

dritter Stufe (LEVI-CIVITA-Tensor). Alle Komponenten dieses Tensors verschwinden, wenn mindestens zwei der Indizes gleich sind. Stellt die Indexfolge ikl in ϵ_{ikl} bzw. ϵ_{ikl} eine gerade Permutation der Zahlenfolge 1, 2, 3 dar, so erhält die entsprechende Tensorkomponente den Wert $|a^{kl}|^{1/2}$ bzw. $|a_{kl}|^{1/2}$. Bei ungerader Permutation hat man entsprechend $-|a^{kl}|^{1/2}$ bzw. $-|a_{kl}|^{1/2}$. $|a_{kl}| \equiv a$ und $|a^{kl}| = 1/a$ sind die aus den ko- und kontravarianten Komponenten des Maßtensors gebilde-

ten Determinanten. Mit Hilfe des LEVI-CIVITA-Tensors läßt sich z. B. der Rotor eines Vektors $(\nabla \times v)$ als $\epsilon_{ikl} \nabla_k v_l$ darstellen. Der letzte Ausdruck ist wegen der Symmetrie von a'_{ml}^k in m, l gleich $\epsilon^{ikl} \partial_k v_l$.

Die Verfasser danken den Freunden der Technischen Hochschule Stuttgart und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung ihrer Arbeiten.

Gitterdeformationen um Zwischengitteratome, Leerstellen, Zwischengitteratom-Paare und Frenkel-Paare in Kupfer

Von K. H. BENNEMANN und L. TEWORDT

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Münster i. W.

(Z. Naturforsch. 15 a, 772–782 [1960]; eingegangen am 4. Juli 1960)

The distortions of the lattice around a number of different point defects in copper are calculated with the help of the electronic digital computer Z 22 using a general method developed by TEWORDT³. In the case of an interstitial which is sited at the center of an elementary cube about 500 atoms and in the case of a vacancy about 50 atoms are treated as discrete particles. The elastic solutions which are joined to the displacements of the discrete particles are determined for an anisotropic continuum. The changes in volume of the crystal arising from the interstitial are found to be 0.911, 1.219 and 1.441 atomic volumes respectively for the MORSE potential V_M and the two BORN-MAYER potentials V_1, V_2 we have used [see Eqs. (25)–(27)]. The corresponding values for the vacancy are -0.441, -0.378 and -0.321 atomic volumes. Further we calculate the relaxation of the lattice around three configurations of interstitial pairs with axes in the (1, 0, 0), (1, 1, 0) and (1, 1, 1) directions considering about 100 atoms as movable in each case. The contributions to the binding energies arising from the potential V_1 turn out to be 0.81, -0.18 and -0.26 eV respectively. This strongly indicates that interstitial pairs can attract one another. Finally the stability of the 10 closest interstitial-vacancy pairs (FRENKEL pairs) is examined. All pairs smaller than 1.5 lattice constants in diameter are found to be unstable, the other pairs are stable and give a discrete spectrum of BORN-MAYER energies. The results are discussed in connection with recent experiments in the field of radiation damage.

Durch verschiedene experimentelle Methoden wie Kaltverformung, Abschrecken und Bestrahlung bei niedrigen Temperaturen mit energiereichen Teilchen (Deuteronen, Elektronen, Neutronen) erzeugt man in Edelmetallen Gitterfehler. Beim Aufwärmen werden diese Fehler durch Erholungsprozesse nach und nach wieder beseitigt. In den letzten Jahren wurde in einer Reihe von Experimenten versucht, diese Erholungsprozesse zu analysieren. Besonders sei hier Bezug genommen auf die von MAGNUSON-PALMER-KOEHLER¹ sowie CORBETT-WALKER-SMITH² ausgeführten Versuche, in denen Kupfer bei etwa 10 °K mit Deuteronen bzw. Elektronen bestrahlt und anschließend die Erholung des Kristalls von den Gitterfehlern in der Temperaturzone 10° bis 65 °K, üblicherweise als Erholungszone 1 bezeichnet, eingehend untersucht wurde. Dabei beobachtete man ein Spektrum von Erholungsprozessen mit dis-

kreten Aktivierungsenergien. Die ersten beim Aufwärmen eintretenden Prozesse besitzen gemeinsame charakteristische Eigenschaften, die darauf hinweisen, daß es sich hier um eine direkte Rekombination von engen FRENKEL-Paaren handelt. Die anschließenden restlichen Erholungen in der Zone 1 sollen in der Rekombination von im Gitter sich frei bewegenden Zwischengitteratomen mit immobilen Leerstellen bestehen. Jedoch ergibt sich aus den Versuchen, daß diese wandernden Zwischengitteratome nur teilweise mit Leerstellen rekombinieren. Man nimmt an, daß der Rest mit anderen Zwischengitteratomen Komplexe bildet, im einfachsten Falle Paare, die schwer beweglich sind und die die Erholung in Zone 1 überleben.

Die bei der Erholung in der Zone 1 sich abspielenden Vorgänge sind grundlegend wichtig und auch der Schlüssel zum Verständnis der Erholungsmecha-

¹ G. D. MAGNUSON, W. PALMER u. J. S. KOEHLER, Phys. Rev. 109, 1990 [1958].

² J. W. CORBETT, R. M. WALKER u. R. B. SMITH, Phys. Rev. 114, 1452 [1959].



nismen in den anschließenden Temperaturzonen. Es ist daher von großem Interesse, durch entsprechende Rechnungen die obige aus den Experimenten entwickelte Deutung der in der Zone 1 auftretenden Erholungsprozesse zu prüfen. Zu diesem Zweck werden in der vorliegenden Arbeit eine Reihe von Konfigurationen enger FRENKEL-Paare sowie Zwischengitteratom-Paare in Kupfer hinsichtlich ihrer Stabilität und ihrer aus den BORN-MAYER-Potentialen resultierenden Bindungsenergie untersucht. Ferner werden, ebenfalls im Hinblick auf die obige Deutung der Erholungsexperimente, die durch isolierte Zwischengitteratome sowie Leerstellen hervorgerufenen Volumenänderungen des Kristalls bestimmt, und zwar erstmals unter Benutzung eines für ein anisotropes elastisches Kontinuum geltenden Verschiebungsfeldes.

Die Gitterverzerrungen um die betrachteten Punktdefekte werden nach einer von einem von uns entwickelten Methode³ aus der Minimumsforderung für die potentielle Energie des Kristalls bestimmt. Der Kristall wird dabei in drei Rechenzonen eingeteilt. In der Zone 1, die aus der näheren Umgebung der Fehlstelle besteht, werden die Gitterionen als diskrete Teilchen mit drei Freiheitsgraden behandelt. Das anschließende restliche Kristallgebiet, Zonen 2 und 3, erfährt bei genügend großer Wahl von Zone 1 nur noch geringe Verzerrungen, die mit Hilfe des für das elastische Kontinuum geltenden Verschiebungsfeldes $\mathbf{s}(\mathbf{x})$ gut beschrieben werden können. $\mathbf{s}(\mathbf{x})$ wird als Entwicklung nach elastischen Lösungen $\mathbf{u}_n(\mathbf{x})$ mit unbestimmten Entwicklungskoeffizienten β_n angesetzt, wobei die \mathbf{u}_n aus dem Fundamentalintegral⁴ der Differentialgleichungen für das anisotrope elastische Kontinuum gewonnen werden. Die Zone 2 vermittelt den Übergang vom atomar behandelten Gebiet 1 zum reinen Kontinuum in der Zone 3 und ist so dick gewählt, daß keine Kräfte von 1 auf 3 wirksam werden. Dadurch wird erreicht, daß sich die Atome der Zone 3 für beliebige (nicht zu große) Entwicklungskoeffizienten β_n der elastischen Lösungen immer im Gleichgewicht befinden. Da wir in dieser Arbeit nur die zwischen nächstbenachbarten Gitterionen wirksamen BORN-MAYER- bzw. MORSE-Potentiale berücksichtigen, besteht die Zone 2 hier aus einer einzigen Schicht von Gitterionen. Aus der Minimumsforderung für die poten-

tielle Energie kann man ein lineares Gleichungssystem gewinnen, dessen Unbekannte die Verschiebungsvektoren \mathbf{v}_i der Gitterionen in Zone 1 und die Entwicklungskoeffizienten β_n der elastischen Lösungen sind. Damit läßt sich die durch den Fehler verursachte Verzerrung des Gitters sukzessive bestimmen: das für den $(j+1)$ -ten Schritt benutzte Gleichungssystem wird aus den bis zum j -ten Schritt einschließlich ermittelten Lagen der Gitterionen aufgestellt. Dabei kann man durch eine zu Beginn der Rechnung getroffene günstige Wahl von Anfangslagen für die Gitterionen eine rasche Konvergenz der Iteration erzielen. Einzelheiten der Methode sind in I beschrieben.

Die Rechnungen wurden mit Hilfe einer elektronischen Digital-Rechenanlage⁵ durchgeführt. Eine wesentliche Verbesserung gegenüber der früheren Rechentechnik in I besteht darin, daß der gesamte Rechenprozeß von der programmgesteuerten Maschine ausgeführt wird. Nach jedem Iterationsschritt werden die Lösungen des linearen Gleichungssystems tabelliert. Auf diese Weise bekommt man einen Eindruck über den Bewegungsablauf, der bei der Einstellung des Gleichgewichts im Gitter stattfindet. Infolge der vollständigen Automatisierung der Rechnung mit Hilfe der Rechenanlage war es möglich, eine große Anzahl Konfigurationen von FRENKEL-Paaren sowie Zwischengitteratom-Paaren zu untersuchen sowie den Bereich der Zone 1 für isolierte Zwischengitteratome gegenüber früheren Rechnungen^{6, 3} wesentlich zu erweitern.

Bevor die Ergebnisse angegeben werden, sei etwas näher auf die Gewinnung der elastischen Lösungen $\mathbf{u}_n(\mathbf{x})$ aus dem Fundamentalintegral sowie auf die durch $\mathbf{s}(\mathbf{x})$ erzeugte Volumenänderung des Kristalls eingegangen. Aus der FOURIER-Darstellung des Fundamentalintegrals $F_{mq}(\mathbf{x})$,

$$F_{mq}(\mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}) T_{mq}(\mathbf{k}), \quad (1)$$

erhält man unter Benutzung der elastischen Differentialgleichungen

$$c_{ij}^{ql} k_l k_j T_{mq}(\mathbf{k}) = \delta_{im}, \quad (2)$$

worin c_{ij}^{ql} die elastischen Konstanten sind; daraus entsteht

$$T_{mq}(\mathbf{k}) = T_{qm} = T_{mq}^*/D. \quad (3)$$

³ L. TEWORDT, Phys. Rev. **109**, 61 [1958]. Diese Arbeit wird fortan mit I bezeichnet.

⁴ E. KRÖNER, Z. Phys. **136**, 402 [1953].

⁵ Elektronische Digital Rechenanlage Zuse 22, Inst. f. Angewandte Physik, Universität Münster.

⁶ H. B. HUNTINGTON, Phys. Rev. **91**, 1092 [1953].

D ist die Determinante $|c_{ij}^{ql} k_l k_j|$, und T_{mq}^* ist der symmetrische Tensor der Unterdeterminanten von D . $T_{mq}(\mathbf{k})$ ist homogen vom Grade (-2) und läßt sich

daher nach Kugelflächenfunktionen entwickeln. Damit erhält man für das Fundamentalintegral aus (1) nach KRÖNER⁴

$$F_{mq}(\mathbf{x}) = \frac{1}{x} \sum_{l=0}^{\infty} a_l \left[A_{lmq} P_l(\cos \vartheta) + \sum_{n=1}^l (A_{lmq}^n \Phi_l^n(\vartheta, \varphi) + B_{lmq}^n \Psi_l^n(\vartheta, \varphi)) \right]. \quad (4)$$

Die P_l sind LEGENDRE-Polynome, die Φ_l^n und Ψ_l^n sind definiert durch

$$\Phi_l^n(\vartheta, \varphi) = P_l^n(\cos \vartheta) \cos n \varphi, \quad \Psi_l^n(\vartheta, \varphi) = P_l^n(\cos \vartheta) \sin n \varphi, \quad (5)$$

die P_l^n sind die zugeordneten Kugelfunktionen. Für die Koeffizienten in der Entwicklung (4) gilt

$$\begin{aligned} a_0 &= 1/4 \pi, \quad a_2 = -1/8 \pi, \quad a_4 = 3/32 \pi, \\ \left. \begin{array}{l} A_{lmq}^n \\ B_{lmq}^n \end{array} \right\} &= \frac{(2l+1)(l-n)!}{2\pi(l+n)!} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\pi} k^2 T_{mq}(k, \vartheta, \varphi) \left\{ \begin{array}{l} \Phi_l^n \\ \Psi_l^n \end{array} \right\} \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi, \\ A_{lmq} &= \frac{1}{2} A_{lmq}^0. \end{aligned} \quad (6)$$

Die Verschiebungsfelder $\mathbf{u}_n(\mathbf{x})$ in der Entwicklung

$$\mathbf{s}(\mathbf{x}) = \beta_1 \mathbf{u}_1(\mathbf{x}) + \beta_2 \mathbf{u}_2(\mathbf{x}) + \dots \quad (7)$$

denkt man sich durch Multipolkräfte⁷ erzeugt, deren Quelle in $\mathbf{x}=0$, etwa im Defekt, liegt. Allgemein wird die i -te Komponente von $\mathbf{u}_1(\mathbf{x})$ durch

$$u_{1i}(\mathbf{x}) = P_{kj} \frac{\partial}{\partial x_k} F_{ji}(\mathbf{x}) \quad (8)$$

gegeben, wenn P_{kj} die Doppelkraft am Orte $\mathbf{x}=0$ ist; k gibt dabei die Richtung der Achse des Kräftepaars und j die Richtung der Kräfte an. Entsprechend ist

$$u_{2i}(\mathbf{x}) = P_{ljk} \frac{\partial^2}{\partial x_l \partial x_j} F_{ki}(\mathbf{x}) \quad (9)$$

die i -te Komponente der Verschiebung $\mathbf{u}_2(\mathbf{x})$, die von einem allgemeinen Kräftequadrupol P_{ljk} erzeugt wird. Auf analoge Weise erhält man alle höheren Multipolfelder. Es ist zu bemerken, daß für unser Problem nur diejenigen $\mathbf{u}_n(\mathbf{x})$ zu gebrauchen sind, die in den Zonen 2 und 3 sich tatsächlich wie elastische Lösungen verhalten, d. h. die sich nur langsam über Abstände von einer Gitterkonstanten verändern. Für in der Mitte von Elementarwürfeln liegende Zwischengitteratome sowie für Leerstellen sind in Gl. (8) Dipolkräfte ohne Moment zu nehmen, was das Verschiebungsfeld $u_{1i} = P_{kk} \frac{\partial}{\partial x_k} F_{ki}$ liefert; unter Benutzung von Gl. (4) mit $l=0$ bis 5 (2. Näherung) erhält man daraus für das Dipolfeld mit kubischer Symmetrie

$$u_{1i}(\mathbf{x}) = \left(\frac{a}{2} \right)^3 \left[a_1 \frac{x_i}{x^3} + a_2 \frac{x_i^3}{x^5} + a_3 \frac{x_i^5}{x^7} + a_4 \frac{x_i}{x^7} (x_1^2 x_2^2 + x_2^2 x_3^2 + x_3^2 x_1^2) \right]. \quad (10)$$

Durch Anwendung des LAPLACE-Operators erhält man aus Gl. (10) eine weitere Lösung

$$u_{2i}(\mathbf{x}) = \left(\frac{a}{2} \right)^5 \left[b_1 \frac{x_i}{x^5} + b_2 \frac{x_i^3}{x^7} + b_3 \frac{x_i^5}{x^9} + b_4 \frac{x_i}{x^9} (x_1^2 x_2^2 + x_2^2 x_3^2 + x_3^2 x_1^2) \right]. \quad (11)$$

Die x_i in (10) und (11) sind die Komponenten des Ortsvektors \mathbf{x} , bezogen auf das Zentrum der Kraftquelle und auf die kubischen Achsen des Gitters. a bedeutet die Gitterkonstante ($a=3,61 \text{ \AA}$ für Kupfer bei 10°K); die x_i sind in Einheiten $\frac{1}{2}a$ einzusetzen. Für die Koeffizienten gilt

$$\begin{aligned} a_1 &= 0,2481, \quad a_2 = 0,1456, \quad a_3 = -0,1061, \quad a_4 = -0,1060, \\ b_1 &= 0,0240, \quad b_2 = 1,0881, \quad b_3 = -2,9700, \quad b_4 = -2,9640. \end{aligned} \quad (12)$$

Die Volumenänderung des Kristalls, die pro Zwischengitteratom bzw. pro Leerstelle hervorgerufen wird, erhält man aus dem Verschiebungsfeld $\mathbf{s}(\mathbf{x})$ auf die folgende Weise: Im unendlichen Kristall erfährt ein durch die geschlossene Oberfläche Σ eingehülltes Gebiet, das einen punktförmigen Defekt

⁷ E. KRÖNER, Kontinuumstheorie der Versetzungen und Eigenspannungen, Springer-Verlag, Berlin 1958.

an einer beliebigen Stelle im Inneren enthält, die Volumenänderung

$$\Delta V^\infty = \int_S \mathbf{s}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{o}. \quad (13)$$

Dazu kommt im endlichen Kristall mit freier Oberfläche Σ' die durch das „image“-Feld⁸, welches für eine spannungsfreie Oberfläche sorgt, hervorgerufene Volumenänderung

$$\Delta V^I = \frac{1}{3K} \int_{\Sigma'} \mathbf{x} \cdot T \cdot d\mathbf{o}, \quad (14)$$

wo

$$T = p_{ij}^{\text{image}} = -p_{ij} = -c_{ij}^{kl} s_{k,l} \text{ und } K = c_{11} + 2c_{12}$$

ist. $s_{k,l}$ bedeutet $\partial s_k / \partial x_l$. Damit beträgt die gesamte durch den Defekt im endlichen Kristall erzeugte Volumenänderung

$$\Delta V = \Delta V^\infty(\Sigma') + \Delta V^I(\Sigma'). \quad (15)$$

Wählt man für Σ' eine Kugeloberfläche und setzt für $\mathbf{s}(\mathbf{x})$ nur das Glied $\beta_1 \mathbf{u}_1$ ein, so erhält man nach einiger Rechnung

$$\Delta V = 2\pi\beta_1 \left\{ 3\gamma \left[\frac{1}{3}a_1' + \frac{1}{5}a_2 + \frac{1}{7}a_3 + \frac{1}{5}a_4' \right] + \frac{4\mu'}{K} \left[\frac{1}{15}a_1' + \frac{1}{35}a_2 + \frac{1}{63}a_3 + \frac{11}{315}a_4' \right] \right\} \Omega, \quad (16)$$

mit

$$a_1' = 0,1951, a_4' = 0,0532, a_2 \text{ und } a_3 \text{ aus Gl. (12)}, \quad (17)$$

und

$$\gamma = 3 \frac{1-\nu}{1+\nu} = \frac{3K+4c_{44}}{3K}; \mu' = c_{11} - c_{12} - 2c_{44}. \quad (18)$$

$\Omega = 2(\frac{1}{2}a)^3$ ist das Atomvolumen. $\mu' = 0$ bedeutet Isotropie; für diesen Fall werden $a_2, a_3, a_4 = 0$, und (16) geht in die Formel von ESHELBY⁸ über:

$$\Delta V = 2\pi\beta_1' \gamma \Omega. \quad (19)$$

Die durch das Glied $\beta_2 \mathbf{u}_2(\mathbf{x})$ hervorgerufene Volumenänderung erweist sich als vernachlässigbar klein gegenüber der aus (16) für $\beta_1 \mathbf{u}_1(\mathbf{x})$ bestimmten und wird daher fortgelassen.

Die aus dem Kontinuumsbereich herrührende elastische Energie ΔW berechnet sich aus

$$\Delta W = \int_{\text{Zone 2, 3}} W d^3x = \frac{1}{2} \int c_{ij}^{kl} s_{k,l} s_{i,j} d^3x. \quad (20)$$

Setzt man für $\mathbf{s}(\mathbf{x})$ nur das Glied $\beta_1 \mathbf{u}_1$ ein, so erhält man nach etwas langwieriger Rechnung

$$\Delta W = \beta_1^2 \frac{4\pi}{R_s^3} A (\frac{1}{2}a)^3 \text{ (eV)}. \quad (21)$$

A ist darin eine Konstante, die etwa gleich 0,9 ist; R_s ist der Abstand des inneren Randes des Kontinuums vom Defekt, also hier der Abschneideradius für die Zone 1. Aus der Rechnung ergibt sich, daß ΔW im Falle des Zwischengitteratoms gegenüber dem aus dem BORN-MAYER- bzw. MORSE-Potential herrührenden Anteil ΔU zur Bildungsenergie des Defektes vernachlässigt werden kann: ΔW wird etwa 1% von ΔU . Zur Bildungsenergie des Defektes kommt ferner noch ein elektronischer Anteil hinzu, der mit ΔE_{el} bezeichnet wird. Dieser kann mit Hilfe der in I abgeleiteten Formel

$$\Delta E_{\text{el}} = -\frac{4}{15} E_F \left(Z - \frac{\Delta V^\infty}{\Omega} \right) \quad (22)$$

abgeschätzt werden. Darin ist $Z = 1$ für ein Zwischengitteratom und $Z = -1$ für eine Leerstelle; $E_F = 5,1$ eV ist die FERMI-Energie in Kupfer.

A. Isoliertes Zwischengitteratom und isolierte Leerstelle

Beim Zwischengitteratom, das hier immer als im Zentrum eines Elementarwürfels des Gitters liegend angenommen wird, haben wir die Zonen 1 und 2 so gewählt, daß sie zusammen etwa 500 Atome umfassen; für das Verschiebungsfeld des anisotropen Kontinuums wird die Entwicklung (7) bis zur 2. Näherung einschließlich,

$$\mathbf{s}(\mathbf{x}) = \beta_1 \mathbf{u}_1(\mathbf{x}) + \beta_2 \mathbf{u}_2(\mathbf{x}), \quad (23)$$

angesetzt, wo \mathbf{u}_1 und \mathbf{u}_2 durch die Gl. (10) bzw. (11) gegeben werden und β_1 und β_2 die dazugehörigen unbestimmten Entwicklungskoeffizienten sind. Um den Einfluß der Anisotropie festzustellen, wird die Rechnung auch mit dem Verschiebungsfeld erster Näherung für das isotrope Kontinuum,

$$\mathbf{s}(\mathbf{x}) = \beta_1 (\frac{1}{2}a)^3 \mathbf{x}/x^3, \quad (24)$$

durchgeführt, das aus (10) für $\mu' = 0$ entsteht. Die Wechselwirkungen der Gitterionen werden durch zentrale Kräfte zwischen nächstbenachbarten Ionen beschrieben, die aus den folgenden drei in der Literatur angegebenen BORN-MAYER- bzw. MORSE-Potentialen für Kupfer gewonnen werden:

$$V_1 = 0,053 \exp[13,9(r_0 - r_{\text{iv}})/r_0] \text{ eV pro Ionenpaar}, \quad (25)$$

⁸ J. D. ESHELBY, Solid State Physics, Bd. 3, S. 79, Hrsg. F. SEITZ u. D. TURNBULL, Academic Press, Inc., New York 1956.

$$V_2 = 0,032 \exp[17(r_0 - r_{iv})/r_0] \text{ eV pro Ionenpaar}, \quad (26)$$

$$V_M = 0,342 [\exp(7,78[r_0 - r_{iv}]/r_0) - 2 \exp(3,89[r_0 - r_{iv}]/r_0)] \text{ eV pro Ionenpaar}. \quad (27)$$

$r_0 = a/\sqrt{2}$ ist der Abstand zwischen nächstbenachbarten Atomen im regulären kubisch-flächenzentrierten Gitter, r_{iv} bedeutet den Abstand zwischen zwei nächstbenachbarten Atomen i und v im deformierten Gitter. V_1 und V_2 sind die BORN-MAYER-Potentiale, die von HUNTINGTON⁶ bzw. HUNTINGTON-SEITZ⁶ angegeben wurden. V_M ist das von GIRIFALCO-WEIZER⁹ hergeleitete MORSE-Potential. Man erhält mit V_1 sowie V_2 für die nähere Umgebung des Zwischengitteratoms etwa die gleiche Deformation des Gitters wie in I, während das MORSE-Potential eine etwas kleinere Gitterverzerrung liefert. Das für ein anisotropes Kontinuum hergeleitete Verschiebungsfeld $\mathbf{s}(\mathbf{x})$ für die Zonen 2 und 3 schließt sich besser an die Zone 1 an als das in I benutzte für ein isotropes Kontinuum geltende Verschiebungsfeld. Im Falle der Leerstelle haben wir die Zonen 1 und 2 so gewählt, daß sie zusammen etwa 50 Atome enthalten; ferner wird das Verschiebungsfeld erster Näherung für das anisotrope elastische Kontinuum angeschlossen, das durch das erste Glied in Gl. (23) gegeben ist.

In der Tab. 1 sind die für die drei Potentiale V_1 , V_2 , V_M gewonnenen numerischen Resultate für ein Zwischengitteratom und eine Leerstelle enthalten. Die eingeklammerten ΔV -Werte sind mit $\gamma = 1,5$ statt $\gamma = 1,2$ berechnet, wobei der letztere Wert sich aus den elastischen Konstanten nach Gl. (18) bestimmt. Zum Vergleich sind auch die in I berechneten Volumenänderungen, mit ΔV_T bezeichnet, mit aufgeführt. ΔU für das Zwischengitteratom ist der von der BORN-MAYER- bzw. MORSE-Energie herrührende Anteil zur Bildungsenergie, bezogen auf das reguläre Gitter, in dem das Zwischengitteratom über 6 Bindungen an der Oberfläche angebaut ist. Der elektronische Anteil ΔE_{el} zur Bildungsenergie ist mit Hilfe der Gl. (22) abgeschätzt worden, E_B bedeutet die Gesamtbildungsenergie:

$$E_B = \Delta U + \Delta E_{el}.$$

Ferner werden die Komponenten a_i der Verschiebungen einiger Atome angegeben¹⁰: beim Zwischengitteratom $A(a_1, 0, 0)$, $B(a_2, -a_2, a_2)$, $Y(a_3, 0, a_4)$, $V(a_5, 0, a_6)$, wo A, B, Y, V die Positionen $(1, 0, 0)$, $(1, -1, 1)$, $(2, 0, 1)$, $(3, 0, 2)$ (in Einheiten $\frac{1}{2}a$) relativ zur Fehlstelle haben, und bei der Leerstelle $Y(a_1, 0, a_1)$, $X(a_2, 0, 0)$, wo Y, X die Positionen $(1, 0, 1)$ bzw. $(2, 0, 0)$ bezüglich der Fehlstelle haben.

Potential	Zwischengitteratom			Leerstelle		
	V_M	V_1	V_2	V_M	V_1	V_2
$\Delta V(\Omega)$	0,911	1,219	1,441	-0,441	-0,378	-0,321
anisotrop	(1,092)	(1,471)	(1,751)	(-0,534)	(-0,463)	(-0,388)
$\Delta V(\Omega)$	0,98	1,37	1,65	—	—	—
isotrop	(1,18)	(1,66)	(1,99)			
$\Delta V_T(\Omega)$	—	(1,67)	(2,01)	—	(-0,53)	(-0,45)
ΔU (eV)	3,64	2,37	2,16	—	—	—
ΔE_{el} (eV)	-0,312	0,037	0,280	0,86	0,94	0,99
E_B (eV)	3,32	2,41	2,44	0,86	0,94	0,99
Verschiebungen	a_1	0,192	0,244	0,256	-0,024	-0,021
	a_2	-0,008	-0,017	-0,011	-0,003	-0,002
	a_3	0,032	0,050	0,052	—	—
	a_4	0,038	0,054	0,057	—	—
	a_5	0,012	0,019	0,023	—	—
	a_6	0,010	0,018	0,021	—	—

Tab. 1. Volumenänderungen ΔV des Kristalls in Einheiten $\Omega = 2(a/2)^3$, anisotrop bzw. isotrop bezeichnet das benutzte elastische Verschiebungsfeld, die eingeklammerten ΔV -Werte sind für $\gamma = 1,5$ statt $\gamma = 1,2$ berechnet, ΔV_T nach TEWORDT³; Bildungsenergie $E_B = \Delta U + \Delta E_{el}$ in eV, ΔU resultiert aus V_i , ΔE_{el} aus Gl. (22); Verschiebungen a_i der Gitteratome in Einheiten $a/2$.

⁹ L. A. GIRIFALCO u. V. G. WEIZER, Phys. Rev. 114, 687 [1959].

¹⁰ Die für die verschiedenen Fehler erhaltenen Gitterverzer-

rungen sind explizit in der Diplomarbeit von K. H. BENNEMANN, Münster 1960, angegeben.

B. Zwischengitteratom-Paare

Es wurden drei verschiedene Konfigurationen von Zwischengitteratom-Paaren unter Benutzung des BORN-MAYER-Potentials V_1 [s. Gl. (25)] untersucht; dabei wurden in der Anfangslage die beiden Zwischengitteratome jeweils in die Zentren von Elementarwürfeln des Gitters gelegt. Da wir hier in erster Linie an den Werten für die Bindungsenergien interessiert sind und die elastische Energie bei einer hinreichend großen Zone 1 vernachlässigbar ist, haben wir auf den Anschluß von elastischen Lösungen an die Zone 1 verzichtet. Der aus V_1 resultierende Anteil zur Bindungsenergie wird mit I bezeichnet; er bestimmt sich aus

$$I = \Delta U_{\text{paar}} - 2 \Delta U, \quad (28)$$

wenn ΔU_{paar} die BORN-MAYER-Energie des Paars und ΔU die aus Tab. 1 zu entnehmende BORN-MAYER-Energie des isolierten Zwischengitteratoms bedeuten. Zum Vergleich mit I wird auch die rein kontinuumstheoretisch berechnete Bindungsenergie, I_{elast} , angegeben.

I_{elast} bestimmt sich aus den ungestörten Verschiebungsfeldern, die zu den beiden in Wechselwirkung stehenden Punktdefekten gehören. Nach ESHELBY⁸ gilt allgemein

$$I_{\text{elast}} = - \int_L \mathbf{f}^S \cdot \mathbf{s}^T d^3x. \quad (29)$$

Das Integrationsgebiet L enthält die Defekte, $\mathbf{s}^T(\mathbf{x})$ ist das vom Defekt T erzeugte Verschiebungsfeld, \mathbf{f}^S die Kraftdichte, die zum Defekt S gehört und die die Verschiebung $\mathbf{s}^S(\mathbf{x})$ erzeugt; \mathbf{f}^S genügt daher der elastischen Differentialgleichung

$$P_{i,j,j}^S + f_i^S = 0. \quad (30)$$

Für eine Dipolquelle in $\mathbf{x} = 0$ kann man folgenden Ansatz für f_i^S machen: $f_i^S = -a_{ij} \partial \delta(\mathbf{x}) / \partial x_j$, wo $\delta(\mathbf{x})$ die δ -Funktion ist. Damit erhält man aus (29)

$$I_{\text{elast}} = - \int_L \mathbf{f}^S \cdot \mathbf{s}^T d^3x = a_{ij} \int s_i^T \frac{\partial}{\partial x_j} \delta(\mathbf{x}) d^3x = -a_{ij} s_{i,j}^T(S), \quad (31)$$

wo also $s_{i,j}^T$ an der Stelle S zu bilden ist. Wählt man für beide $\mathbf{s}(\mathbf{x})$ das in Gl. (10) gegebene Feld, welches durch Dipolkräfte ohne Moment erzeugt wird, so sind in a_{ij} nur die Diagonalelemente verschieden von 0, und es entsteht

$$I_{\text{elast}} = -a_{ii} s_{i,i}^T(S). \quad (32)$$

Für diesen Fall bestimmen sich die Konstanten a_{ii} aus

$$a_{ii} = -c_{ij}^{kl} \int_{\Omega_0} \left(\partial_{ij} x_i \frac{\partial}{\partial x_l} - \partial_{il} \delta_{ji} \right) x^2 s_k^S(\mathbf{x}). \quad (33)$$

Ω_0 bedeutet Integration über die Einheitskugel; da $s_k^S(\mathbf{x})$ homogen vom Grade (-2) in x ist, hängt $x^2 s_k^S(\mathbf{x})$ nur von den Richtungskosinus ab. Wegen der kubischen Symmetrie von $s_k^S(\mathbf{x})$ in den x_i liest man aus (33) ab: $a_{11} = a_{22} = a_{33}$. Man erhält nach einiger Rechnung aus Gl. (31) und Gl. (33) für Kupfer

$$I_{\text{elast}} = -a_{11} \operatorname{div} \mathbf{s}^T(S) = 33,81 \beta^S \beta^T \frac{\Gamma + 0,59 \Sigma}{R^3} \text{ (eV)}. \quad (34)$$

β^S bzw. β^T sind die zum Defekt S und T gehörenden Entwicklungskoeffizienten der Verschiebungsfelder nach \mathbf{u}_1 aus Gl. (10). R ist der Abstand der Defekte, der in Einheiten $\frac{1}{2}a$ in die Formel einzusetzen ist; Γ und Σ sind zwei Funktionen der Richtungskosinus l, m, n des Paarradiusvektors bezüglich der kubischen Gitterachsen:

$$\begin{aligned} \Gamma &= l^4 + m^4 + n^4 - \frac{3}{5}, \\ \Sigma &= l^6 + m^6 + n^6 - \frac{3}{7}. \end{aligned} \quad (35)$$

Die numerischen Ergebnisse für die Bindungsenergien I und I_{elast} der drei betrachteten Zwischengitteratom-Paare sind in der Tab. 2 enthalten. Um Raum zu sparen, haben wir darauf verzichtet, die Verschiebungen der Atome explizit anzugeben¹⁰; wir beschränken uns auf eine summarische Beschreibung der auftretenden Gitterdeformationen.

1) Für die erste betrachtete Konfiguration hat die Paarachse die Richtung (1, 0, 0) bezüglich der kubischen Achsen des Kristalls, und in der Ausgangsposition haben die beiden Zwischengitteratome den Abstand a . Es wurden die Verschiebungen von rd. 180 geeignet gewählten Atomen in der Nachbarschaft des Paars berechnet; es zeigte sich, daß eine Berücksichtigung weiterer Atome die Ergebnisse nur geringfügig beeinflußt. Die beiden Zwischengitteratome wandern in der Rechnung längs der Paarachse auseinander; ihre Verschiebungen aus den Ausgangspositionen sowie die Verschiebungen der benachbarten Atome aus ihren regulären Gitterpositionen werden sehr groß, vergleichbar etwa mit denen beim „crowdion“ (s. I). Die Atome längs der Paarachse ordnen sich fast äquidistant an, das Gitter dehnt sich am meisten in Richtung der Paarachse.

2) Beim Paar i-C hat die Paarachse die Richtung $(1, 1, 0)$, und der Abstand der beiden Zwischengitteratome in der Ausgangsposition beträgt $\sqrt{2}a$. Hier wurden etwa 70 geeignet ausgewählte Atome um das Paar als frei beweglich betrachtet; eine Vergrößerung dieser Anzahl würde den Absolutwert der Bindungsenergie wahrscheinlich etwas erhöhen. Das Paar wandert bei der Rechnung längs der Verbindungsachse etwas auseinander, das Gitter verzerrt sich am stärksten in Richtung der Paarachse. Die Endverschiebungen der Gitteratome erweisen sich als durchweg kleiner als beim ersten Paar. – Bringt man das Paar in eine Ausgangsposition mit Achsenrichtung $(1, 1, 0)$ und Abstand $a/\sqrt{2}$, so erhält man keine neue stabile Paarkonfiguration. In der Rechnung wandert das Paar wieder auseinander, und es stellt sich die zuerst berechnete Deformation des Gitters ein.

3) Das Paar i-A hat die Achsenrichtung $(1, 1, 1)$, und in der Ausgangslage haben die beiden Zwischengitteratome den Abstand $\sqrt{3}a$. In diesem Fall wurden etwa 100 geeignet ausgewählte Atome als frei beweglich behandelt. Auch hier ist zu erwarten, daß eine Berücksichtigung von mehr Atomen den Absolutwert der gefundenen Bindungsenergie etwas erhöhen würde. Wieder wandern die beiden Zwischengitteratome etwas auseinander; die Verschiebungen der Gitteratome aus ihren regulären Positionen sind ungefähr so groß wie beim Paar i-C. – Wie bei der $(1, 1, 0)$ -Konfiguration wurde versucht, das Paar in eine engere Position bei gleicher Paarachse zu bringen. Dazu wurden die beiden Zwischengitteratome bis auf den Abstand $a/\sqrt{2}$ an das dazwischenliegende Gitteratom geshoben. Bei der Rechnung stellen sich energetisch ungünstigere Deformationen des Gitters ein, die instabil sind und die langsam wieder in die für i-A berechnete Gleichgewichtslage des deformierten Gitters übergehen.

BORN-MAYER-Potential	Paarbezeichnung nach KOEHLER et al. ¹	Paarachse	I (eV)	I_{elast} (eV)
V^1	—	$(1, 0, 0)$	0,81	1,223
V^1	i-C	$(1, 1, 0)$	-0,18	-0,113
V_1	i-A	$(1, 1, 1)$	-0,26	-0,138

Tab. 2. BORN-MAYER-Anteil I zur Bindungsenergie von Zwischengitteratom-Paaren nach Gl. (28), kontinuumstheoretische Bindungsenergie I_{elast} nach Gl. (34), Richtungen der Paarachsen bezüglich der kubischen Achsen.

C. Zwischengitteratom-Leerstellen-Paare

Unter Benutzung des BORN-MAYER-Potentials V_1 , Gl. (25), wurden eine Reihe von Zwischengitteratom-Leerstellen-Paaren (FRENKEL-Paaren) untersucht. Wieder haben wir auf den Anschluß von elastischen Lösungen an die Zone 1 verzichtet. Einige dieser Konfigurationen erweisen sich als instabil: das Zwischengitteratom rekombiniert spontan mit der Leerstelle. In der Tab. 3 sind die Ergebnisse über Stabilität oder Instabilität der verschiedenen Paarkonfigurationen sowie die BORN-MAYER-Energien für die stabilen Konfigurationen angegeben.

Im folgenden werden Einzelheiten der Rechnungen mitgeteilt. Das atomar behandelte Gittergebiet um die Paare 1, 2, 4A, 3 besteht aus etwa 100 bis 120 Atomen, was eine völlig ausreichende Genauigkeit liefert. Alle vier Paarkonfigurationen erweisen sich als instabil; die Instabilität von Konfiguration 3 ergab sich bereits in I. Nach der Ausscheidung der Fehler durch Rekombination stellt sich wieder die reguläre Lage des fehlerfreien Gitters ein. Die Rekombinationen erfolgen über Positionswechsel einiger Gitteratome. Bezeichnet man das Zwischengitteratom mit I, die Leerstelle mit V, das Atom mit der Position $(1, 0, 0)$ $\frac{1}{2}a$ relativ zu I mit A, und bedeutet $x \rightarrow y$: das Atom x springt aus der Position x in die Position y , so lassen sich die Rekombinationen folgendermaßen beschreiben:

Paar 1: $I \rightarrow V$; Paar 2: $I \rightarrow V$;

Paar 4A: $A \rightarrow V$, $I \rightarrow A$; Paar 3: $A \rightarrow V$, $I \rightarrow A$.

Die übrigen betrachteten FRENKEL-Paare erweisen sich als stabil. Abgesehen vom Paar 10A haben wir bei diesen Konfigurationen nur etwa 30 Atome als verschiebbar behandelt; eine Berücksichtigung von mehr verschiebbaren Atomen würde wegen der geringen Symmetrien dieser Konfigurationen den numerischen Rechenaufwand erheblich vergrößern. Um Raum zu sparen, wurde auch hier auf eine explizite Angabe der Gitterdeformationen verzichtet¹⁰. Summarisch gesprochen finden längs der Paarachsen größere Verschiebungen der Atome in Richtung auf die Leerstellen zu statt, insbesondere wandert das Zwischengitteratom selbst auf die Leerstelle zu.

In Tab. 3 sind auch die „Energien der Rekombination“ für diejenigen Paare angegeben, die nach der Kontinuumstheorie gebunden sind. Diese Energie bestimmt sich aus $E_{\text{rek}} = 0,12 + I_{\text{elast}}$, wo 0,12 eV

die von CORBETT et al.² gemessene Wanderungsenergie für ein Zwischengitteratom und I_{elast} die elastische Wechselwirkungsenergie nach Gl. (34) für die betrachtete Konfiguration ist.

Paarbezeichnung nach CORBETT et al. ²	N	Stabilität der Konfiguration	ΔU_{paar}	E_{rek}
1	(1, 0, 0)	instabil	—	—
2	(1, 1, 1)	instabil	—	—
3	(2, 0, 1)	instabil	—	—
4A	(3, 0, 0)	instabil	—	—
4B	(2, 1, 2)	stabil	2,82	—
5	(3, 1, 1)	stabil	2,91	0,103
6	(3, 0, 2)	stabil	2,94	—
7A	(4, 0, 1)	stabil	2,87	0,090
8	(3, 1, 3)	stabil	2,85	—
10A	(5, 0, 0)	stabil	2,46	0,097

Tab. 3. Stabilität von FRENKEL-Paaren; unter N sind die Positionsvektoren der Leerstelle bezüglich des Zwischengitteratoms und der kubischen Achsen in Einheiten $a/2$ angegeben;
 $\Delta U_{\text{paar}} = \text{BORN-MAYER-Energie nach Potential } V_1$;
 $E_{\text{rek}} = 0,12 + I_{\text{elast}} = \text{Energie der Rekombination}$;
die Energien sind in eV angegeben.

D. Diskussion

Bei der Berechnung der Gitterverzerrungen um die in dieser Arbeit betrachteten Fehler in Kupfer wurden lediglich die zwischen nächstbenachbarten Gitterionen wirksamen BORN-MAYER- bzw. MORSE-Potentiale berücksichtigt. Es ist anzunehmen, daß dies eine genügend gute Näherung darstellt, da diese Potentiale aus sehr steilen Exponentialfunktionen bestehen und demnach die daraus hergeleiteten Kräfte sehr viel stärker mit dem Ionenabstand variieren als andere Kräfte, die etwa von elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Gitterionen oder von den Leitungselektronen herrühren. Den BORN-MAYER- bzw. MORSE-Potentialen zufolge verhalten sich die Gitterionen praktisch wie harte Kugeln. Es kann bis heute noch nicht entschieden werden, welches von den drei in der Literatur angegebenen Potentialen [siehe Gln. (24), (25), (26)] der Wirklichkeit am nächsten kommt; aus diesem Grunde haben wir beim Zwischengitteratom und bei der Leerstelle die Rechnungen mit allen drei Potentialen durchgeführt. Eine weitere Unsicherheit entsteht dadurch, daß die auf halbempirischem Wege nur für Abweichungen von der regulären Gitterstruktur innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Elastizitätstheorie bestimmten Parameter in den Potentialen sich eventuell bei den hier vorkommenden

sehr großen Verzerrungen des Gitters verändern. Einer prinzipiellen Kritik von SEEGER-MANN¹¹ an der von uns benutzten, von TEWORDT³ entwickelten allgemeinen Rechenmethode, wonach beim Anschluß eines elastischen Kontinuums an das atomar behandelte Gittergebiet keine Stabilität zu erreichen wäre, ist folgendes entgegenzuhalten. Entgegen der Vermutung dieser Autoren tritt die elastische Energie bei der Rechenmethode aus I nirgendwo ins Spiel. Wesentlich ist die Einschaltung einer Zone 2 zwischen die rein atomar behandelte Zone 1 und das Kontinuum 3, deren Dicke so gewählt ist, daß keine Kräfte aus dem Gebiet 1 auf das Gebiet 3 wirksam werden. Da außerdem die Verrückungen der Atome in den Zonen 2 und 3 durch dasselbe elastische Verschiebungsfeld $\mathbf{s}(\mathbf{x})$ [s. Gl. (7)] beschrieben werden, befinden sich die Atome in 3 für beliebige Entwicklungskoeffizienten β_n der elastischen Lösungen stets automatisch im Gleichgewicht. Man sieht nun leicht ein, daß beliebig große Kräfte aus 1 auf 2 ins Gleichgewicht gesetzt werden können; denn mit zunehmender Größe der β_n verringert sich der Abstand der Atome in 2 zu den benachbarten Atomen in 3 wegen des Abfalls der elastischen Lösungen $\mathbf{u}_n(\mathbf{x})$ mit mindestens $(1/x)^2$ (x = Abstand vom Defekt), und damit wachsen die Kräfte zwischen diesen Atomen den benutzten Potentialen zufolge exponentiell an. In der Tat lassen die ausgeführten Rechnungen keinen Zweifel daran, daß Stabilität erreicht wurde: die Konvergenz des iterativen Rechenganges wurde so weit getrieben, daß z. B. die Verschiebungen der Atome um das Zwischengitteratom bis auf 5 Dezimalstellen (in Einheiten $\frac{1}{2}a$) genau bestimmt wurden. Nimmt man die Fehlstelle aus dem Gitter heraus, so erhält man bei einer Testrechnung die reguläre Gitterstruktur.

Man darf daher bei gegebenem Potential wohl Zutrauen zu den in dieser Arbeit bestimmten Gitterverzerrungen, BORN-MAYER- bzw. MORSE-Energien und Volumenänderungen haben. Dies gilt insbesondere für das isolierte Zwischengitteratom und die Leerstelle (Ergebnisse in Tab. 1), wo im ersten Fall etwa 500 Atome und im zweiten Fall etwa 50 Atome als diskrete Teilchen behandelt wurden und wo in den elastischen Lösungen die Anisotropie von Kupfer berücksichtigt wurde. Der Radius der Zone 1 beim Zwischengitteratom ist also etwa um eine Gitterkonstante größer als in I. Ein Vergleich der Verschiebungen mit denen in I zeigt, daß diese Vergrö-

¹¹ A. SEEGER u. E. MANN, J. Phys. Chem. Solids **12**, 326 [1960].

ßerung der Zone 1 nur noch einen geringfügigen Einfluß auf diese Verschiebungen hat. Die Verschiebungen der Atome in Zone 2 erweisen sich sowohl beim Zwischengitteratom als auch bei der Leerstelle als so klein, daß die benutzte Beschreibung der Verschiebungen der Atome in den Zonen 2 und 3 durch elastische Lösungen sich nachträglich als gerechtfertigt herausstellt. Es sei noch bemerkt, daß im Falle einer Leerstelle sich sämtliche Atome auf dieselbe zu bewegen, und zwar gilt dies sowohl für die BORN-MAYER-Potentiale wie auch für das MORSE-Potential. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von SEEGER-MANN¹¹ sowie GIRIFALCO-WEIZER¹². Dieser Unterschied ist wohl dadurch zu erklären, daß in diesen beiden Arbeiten sehr viel weniger Freiheitsgrade bei der Relaxation des Gitters zugelassen wurden als bei uns.

Im Falle der beiden Konfigurationen i-C und i-A für Zwischengitteratom-Paare (Ergebnisse in Tab. 2), in denen 70 bzw. 100 Atome als frei verschiebbar behandelt wurden, ist zu erwarten, daß eine beim Anschluß von elastischen Lösungen eintretende weitere Relaxation des Gitters eine Erhöhung der Absolutwerte der BORN-MAYER-Anteile zur Bindungsenergie gegenüber den hier erhaltenen Werten bringen würde. Überraschend ist, daß die BORN-MAYER-Anteile zur Bindungsenergie denselben Gang mit der Richtung der Paarachse zeigen wie die rein kontinuumstheoretisch gewonnenen Bindungsenergien, die zum Vergleich in Tab. 2 mit angegeben worden sind. Die in Tab. 3 enthaltenen Aussagen über Stabilität oder Instabilität von FRENKEL-Paaren sind als zuverlässig anzusehen; jedoch liegen die für die stabilen Paare erhaltenen BORN-MAYER-Energien, mit Ausnahme des Paares 10A, sicherlich viel zu hoch, da jeweils die Relaxation von nur verhältnismäßig wenigen Atomen (etwa 30) betrachtet wurde. Wegen der geringen Symmetrien dieser Paarkonfigurationen würde eine Berücksichtigung von mehr verschiebbaren Atomen einen erheblich größeren numerischen Aufwand zur Folge haben. Die erhaltenen Werte für die BORN-MAYER-Energien der stabilen Paare können jedoch als erster Hinweis dafür angesehen werden, daß ein diskretes Spektrum für die Bindungsenergien dieser Paare zu erwarten ist.

Die in Tab. 1 angegebenen elektronischen Anteile zur Bindungsenergie, berechnet nach der aus I entnommenen Gl. (22), sind nur als grobe Abschätzungen zu betrachten. Es sind quantenmechanische Be-

rechnungen dieser elektronischen Anteile für die betrachteten Defekte, also auch für die Zwischengitteratom- und FRENKEL-Paare, geplant, bei denen die in dieser Arbeit bestimmten Gitterverzerrungen¹⁰ als Grundlage dienen sollen.

Es sollen nun die gewonnenen Resultate im Zusammenhang mit den experimentellen Ergebnissen, besonders hinsichtlich der aus den Experimenten von MAGNUSON-PALMER-KOehler¹ sowie CORBETT-WALKER-SMITH² entwickelten Deutung der Erholungsmechanismen, diskutiert werden. Der detaillierten Analyse dieser Experimente zufolge sollen die ersten drei Prozesse im Erholungsspektrum, fortan nach steigender Temperatur geordnet mit α , β , γ bezeichnet, in der Rekombination von eng gebundenen FRENKEL-Paaren bestehen. Dabei stellt man sich vor, daß bei α die Rekombinationen der am engsten gebundenen, bei β die Rekombinationen von etwas weniger dicht liegenden, und bei γ schließlich die Rekombinationen der restlichen gebundenen FRENKEL-Paare stattfinden. Von CORBETT et al.² wurden Rekombinationsenergien von 0,05, 0,085 und 0,095 eV für die drei Prozesse α , β , γ gemessen. Aus Tab. 3 erkennt man, daß FRENKEL-Paare mit einem kleineren Durchmesser als $1,5 \text{ \AA}$ spontan re kombinieren und Paare mit größerem Durchmesser stabil sind. Für die nach der Kontinuumstheorie gebundenen Paare haben wir die aus $E_{\text{rek}} = 0,12 + I_{\text{elast}}$ berechneten Rekombinationsenergien angegeben, wo 0,12 eV die Wanderungsenergie für ein Zwischengitteratom nach CORBETT et al.² und I_{elast} die elastische Wechselwirkungsenergie nach Gl. (34) ist. Die Werte für die BORN-MAYER-Energien der stabilen Paare weisen, wie bereits oben bemerkt, ebenfalls darauf hin, daß ein diskretes Spektrum von Aktivierungsenergien für diese Paare vorliegt; jedoch sind diese Werte noch viel zu ungenau, als daß eine Zuordnung zu den experimentell gewonnenen Aktivierungsenergien für die Prozesse α , β , γ sinnvoll wäre, ganz abgesehen davon, daß die elektronischen Anteile zur Bildungsenergie noch nicht berücksichtigt wurden. Lediglich das Paar 10A wurde mit größerer Genauigkeit berechnet; da es nur noch schwach gebunden ist und einen Durchmesser von $2,5 \text{ \AA}$ hat, darf man $2,5 \text{ \AA}$ als untere Grenze für den sogenannten kritischen Radius r_c ansehen. r_c ist dabei als Radius einer Kugel um eine Leerstelle definiert, in-

¹² L. A. GIRIFALCO U. V. G. WEIZER, J. Phys. Chem. Solids **12**, 260 [1960].

nerhalb deren noch Zwischengitteratome im Mittel an die Leerstelle gebunden werden. Wenn also ein wanderndes Zwischengitteratom näher als r_c an die Leerstelle gerät, so wird es im Mittel mit dieser rekombinieren. Ist nun der Abstand des Zwischengitteratoms von der Leerstelle, r_i , größer als r_c , so gilt für die Wahrscheinlichkeit, daß das Paar beim Aufwärmen auseinander wandert¹³: $P_w = 1 - r_c/r_i$. Für P_w wurde 0,35 gemessen¹. Daraus bestimmt man unter Zuhilfenahme der oben gewonnenen unteren Grenze für r_c , die gleich $2,5 a$ ist, eine untere Grenze für r_i von etwa $3,9 a$. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den Experimenten, wonach nur wenige Sprünge des Zwischengitteratoms bei der Rekombination eines FRENKEL-Paares erforderlich sind.

Weiter unterstützen unsere Ergebnisse für die Zwischengitteratom-Paare (s. Tab. 2) die auf Grund der Experimente gebildete Meinung, daß eine Hauptsbildung von Zwischengitteratomen möglich ist und wegen der geringen Beweglichkeit dieser Komplexe nach der Erholungszone 1 ein Schaden zurückbleibt. Es wurden hier zwar nur die aus den BORN-MAYER-Potentialen resultierenden Anteile zur Bindungsenergie berechnet, jedoch darf man wohl annehmen, daß die elektronischen Beiträge die gefundene Bindungstendenz bei den Paaren i-A und i-C nur noch verstärkt. Wie man leicht einsieht, ist es auch möglich, größere stabile Komplexe durch Anlagerung weiterer Zwischengitteratome an ein bestehendes stabiles Paar zu bilden, wobei diese größeren Komplexe stabiler sein können als die Paare, da in ihnen ein Zwischengitteratom mehrfach gebunden sein kann. Ein Beispiel dafür sind drei hintereinander in (1, 1, 1)-Richtung liegende Zwischengitteratome. Es ist daher durchaus möglich, daß die hier erhaltenen Bindungsenergien von etwa 0,2 eV pro Paar dazu führen, daß höhere Komplexe erst in der Erholungszone 3 aufgelöst werden, wie es nach den Experimenten¹⁴ vermutet wird.

Im folgenden sollen auch die in Tab. 1 enthaltenen Volumenänderungen pro Zwischengitteratom und pro Leerstelle zur Prüfung der bei der Deutung der Erholungsexperimente benutzten Modelle heran-

gezogen werden. Der durch die Bestrahlung mit energiereichen Teilchen erzeugte Schaden wird üblicherweise durch die „Konzentration“ f angegeben, wo f das Verhältnis der aus ihren regulären Gitterplätzen herausgeschlagenen Atome zur Gesamtzahl der Atome im Gitter ist. Diese Fehlerkonzentration f kann sowohl aus der einfachen „displacement“-Theorie¹⁵, dann als f_{theor} bezeichnet, als auch aus experimentellen Daten unter Zuhilfenahme der in Tab. 1 angegebenen theoretisch bestimmten Volumenänderungen ermittelt werden, dann mit f_{exp} bezeichnet. Zwischen diesen beiden auf verschiedenen Wegen berechneten f -Werten bestehen noch ziemliche Diskrepanzen, die sich jedoch bei Benutzung der neuen ΔV -Werte aus Tab. 1 gegenüber älteren Werten nach TEWORDT³, HUNTINGTON⁶ und SEEGER-MANN¹¹ verringern. Wir nehmen also an, daß die bei der Bestrahlung mit Deuteronen, Elektronen oder Neutronen erzeugten Gitterfehler vorwiegend aus FRENKEL-Paaren bestehen, in denen das Zwischengitteratom jeweils im Zentrum eines Elementarwürfels des Gitters liegt. Im einzelnen geben die Experimente dann folgendes Bild. Aus der SIMMONS-schen Messung¹⁶ der Volumendilatation $\Delta V'/V'$ gewint man für FRENKEL-Paare mit Hilfe der Gleichung

$$f(\Delta V_I + \Delta V_V) = \Delta V'/V' \quad (36)$$

das f_{exp} , wenn man die in Tab. 1 enthaltenen Volumenänderungen pro Zwischengitteratom und pro Leerstelle, ΔV_I bzw. ΔV_V , in Einheiten von Atomvolumen einsetzt. In Tab. 4 sind die auf die Versuchsbedingungen von COOPER-KOEHLER-MARX¹⁷ umgerechneten Werte für f_{exp} angegeben und zum Vergleich damit die dazugehörigen Werte für f_{theor} . Mit Hilfe von f_{exp} und der durch die Fehler erzeugten experimentellen spezifischen Widerstandserhöhung $\Delta \rho$ läßt sich $\Delta \rho(1\%)$, die spezifische Widerstandserhöhung pro Atomprozent FRENKEL-Paare, für das COOPER-KOEHLER-MARX-Experiment bestimmen. Benutzt man diesen $\Delta \rho(1\%)$ -Wert in Verbindung mit den experimentellen $\Delta \rho$ -Werten von CORBETT et al.¹⁸ sowie BLEWITT et al.¹⁹, so kann man für diese Experimente f -Werte gewinnen, die in

¹³ R. C. FLETCHER u. W. L. BROWN, Phys. Rev. **92**, 585 [1953].

¹⁴ J. A. BRINKMAN u. C. J. MEECHAN, Phys. Rev. **103**, 1193 [1956].

¹⁵ F. SEITZ u. J. S. KOEHLER, Advances in Solid State Physics, Bd. 2, S. 305 [1956].

¹⁶ R. O. SIMMONS u. R. W. BALLUFFI, Phys. Rev. **109**, 1142 [1958].

¹⁷ H. G. COOPER, J. S. KOEHLER u. J. W. MARX, Phys. Rev. **97**, 599 [1955].

¹⁸ J. W. CORBETT, J. M. DENNEY, M. D. FISKE u. R. M. WALKER, Phys. Rev. **108**, 954 [1957].

¹⁹ siehe Anm. ¹⁵.

Tab. 4 ebenfalls angegeben und mit f_{exp} bezeichnet werden. Auch hier kann man den Vergleich mit den Werten für f_{theor} durchführen.

Experiment	f_{theor}	Poten-	f_{exp}	f_{exp}^6	f_{exp}^3	f_{exp}^{11}
COOPER ¹⁷ et al.: Deu- 10^{-3} . tronen- beschuß	5,00	V_M V_1 V_2	1,850 1,210 0,907	0,464	0,855 0,651	0,924
CORBETT ¹⁸ et al.: Elek- 10^{-6} . tronen- beschuß	7,21	V_M V_1 V_2	7,26 4,75 3,56	1,82	3,34 2,54	3,60
BLEWITT ¹⁹ et al.: Neu- 10^{-5} . tronen- bestrahlung	9,45	V_M V_1 V_2	4,02 2,63 1,96	1,01	1,84 1,41	2,00

Tab. 4. f_{theor} nach der displacement-Theorie¹⁵; f_{exp} mit Hilfe der theoretischen Volumenänderungen pro FRENKEL-Paar nach Tab. 1, HUNTINGTON⁶, TEWORDT³ und SEEGER-MANN¹¹ bestimmt.

Man entnimmt der Tab. 4, daß in allen Fällen f_{theor} größer als f_{exp} ist. Dies beruht wahrscheinlich darauf, daß schon während der Bestrahlung infolge der damit verbundenen Bewegung des Gitters spontane Rekombinationen enger FRENKEL-Paare erfolgen. Man sieht ferner, daß bei Elektronenbeschuß die beste Übereinstimmung zwischen f_{exp} und f_{theor} erreicht wird. Der Grund dafür ist wohl darin zu suchen, daß die zur Auswertung der Experimente benutzte Voraussetzung einer Rekombination von FRENKEL-Paaren bei Elektronenbeschuß am besten erfüllt ist. In den beiden anderen Experimenten können sich bereits störende Nebenprozesse, wie Haufenbildungen von Zwischengitteratomen, bemerkbar machen.

Im folgenden wollen wir auch die in Tab. 1 angegebenen Werte für die Bildungsenergien E_B zur Analyse der Erholungsexperimente benutzen, obwohl sie weit weniger zuverlässig sind als die Werte für die Volumenänderungen, ΔV . In Versuchen von OVERHAUSER²⁰, MEECHAN-SOSIN²¹ und BLEWITT et al.²² wurde das Verhältnis χ der bei der Erholung in Zone 1 pro Mol frei werdenden Energie zur dazugehörigen spezifischen Widerstandsniedrigung $\Delta \varrho$ gemessen. Daraus lassen sich unter

Benutzung unserer der Tab. 1 entnommenen theoretischen Werte 3,34, 3,43 und 4,19 eV für die Bildungsenergie eines FRENKEL-Paares bezüglich der drei Potentiale V_1 , V_2 , V_M die $\Delta \varrho(1\%)$ -Werte bestimmen, die in Tab. 5 angegeben sind. Die plausibelsten theoretischen Werte für $\Delta \varrho(1\%)$ liegen etwa bei $3 \mu\Omega$ cm, was durch die aus dem COOPER-KOEHLER-MARX-Experiment unter Benutzung unserer Volumenänderungen ermittelten Werte von 1,80,

Experiment	χ_{cal} $\text{g} \mu \Omega \text{cm}$	Potential	$\Delta \varrho(1\%)$ $\mu \Omega \text{cm}$
OVERHAUSER ²⁰ : Deuteronenbeschuß bei 90°K , Erholungs- zone 120 bis 250°K	1,7	V_M	9,45
		V_1	7,27
		V_2	7,99
MEECHAN-SOSIN ²¹ : Elektronenbeschuß bei 10°K , Erholungs- zone 20 bis 60°K	5,4	V_M	2,87
		V_1	2,29
		V_2	2,36
BLEWITT et al. ²² : Neutronen- bestrahlung bei 10°K , Erholungszone 20 bis 60°K	3,0	V_M	5,16
		V_1	4,14
		V_2	4,24

Tab. 5. χ =Verhältnis der in Erholungszone 1 frei werdenden Energie zur spez. Widerstanderniedrigung; $\Delta \varrho(1\%)$ =spez. Widerstandserhöhung pro Atomprozent FRENKEL-Paare, berechnet aus χ und den theoretischen Bildungsenergien nach Tab. 1.

2,32 und 1,41 $\mu\Omega$ cm bezüglich der drei Potentiale V_1 , V_2 , V_M unterstützt wird. Man erkennt aus Tab. 5, daß die für Elektronenbeschuß gewonnenen $\Delta \varrho(1\%)$ -Werte hiermit am besten übereinstimmen. Dies entspricht den Verhältnissen in Tab. 4. Die zu hohen Werte für die Versuche von OVERHAUSER und BLEWITT et al. können dadurch erklärt werden, daß sich hier bereits eine Haufenbildung von Zwischengitteratomen bemerkbar macht.

Abschließend ist zu sagen, daß die Ergebnisse unserer Rechnungen in allen Punkten die aus den Experimenten gewonnene Deutung der Erholungsprozesse unterstützen.

An dieser Stelle möchten wir den Herren Professoren F. SEITZ und J. S. KOEHLER (Urbana, Illinois) für die Anregung zu diesen Untersuchungen danken. Wesentliche Unterstützung erfuhren wir durch Herrn Professor H. BITTEL, der uns die elektronische Rechenmaschine zur Verfügung stellte, und Herrn Dr. K. WOHLFAHRT, der uns bei der Programmierung half.

²⁰ A. W. OVERHAUSER, Phys. Rev. **94**, 1551 [1954].

²¹ C. J. MEECHAN u. A. SOSIN, Phys. Rev. **113**, 422 [1959].

²² T. H. BLEWITT, R. R. COLTMAN, T. S. NOGGLE u. D. K. HOLMES, Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II, 1, 130 [1956].