

Einfluß von Neutronenbestrahlung bei 4 °K auf den Schermodul von Kupfer, Aluminium und Platin

HELMUT WENZL *, FRANZ KERSCHER, VEIT FISCHER, KLAUS EHRENSPERGER
und KONSTANTINOS PAPATHANASSOPOULOS **

Physik-Department der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. 26 a, 489—494 [1971]; eingegangen am 20. November 1970)

Herrn Prof. H. Maier-Leibnitz zum 60. Geburtstag gewidmet

The change of the shear modulus of pure polycrystalline Al, Cu and Pt due to reactor neutron irradiation at 4 °K has been studied. The shear modulus was determined by measuring the vibrational frequencies of a helical spring in two different modes (between 50 and 300 Hz) together with internal friction and electrical resistance. Large relative decreases of the shear modulus $\Delta G/G$ per molar fraction c of Frenkel defects were found, namely $\Delta G/G c$ -47 , -39 , -67 for Al, Cu and Pt, respectively. The absolute values are much larger than expected from lattice theory. The effects cannot be explained by a relaxation of the defects.

1. Einleitung

Der Einfluß von Zwischengitteratomen (ZGA) und Leerstellen (LS) auf die elastischen Koeffizienten von Kristallen ist seit langem umstritten.

In einem einfachen Modell von ZENER¹ wurde das Verhältnis der relativen Änderung des Schermoduls $\Delta G/G$ und der relativen Volumenänderung $\Delta V/V$ bei einer Änderung der Temperatur gleichgesetzt mit dem entsprechenden Fehlstelleneffekt $(\Delta G/G)/(\Delta V/V)$ bei konstanter Temperatur.

Für Kupfer, Aluminium, Platin und die meisten anderen Substanzen, die bisher untersucht wurden, gilt $\Delta G/G \approx 5 \Delta V/V$ bei Temperaturänderung. Da für Frenkel-Defekte (gleicher Molenbruch c der Zwischengitteratome und Leerstellen) $\Delta V/V \approx c$ gefunden wurde², sollten die Elastizitätsmoduln beim Einbau von Frenkel-Defekten abnehmen gemäß $\Delta G/G \approx -5 c$. Die meisten Experimente zeigen tatsächlich eine Abnahme, falls Versetzungseffekte

keine Rolle spielen, jedoch in einem weiten Wertebereich, z. B. bei Kupfer³⁻⁸: $-100 < \Delta G/G c < -1$.

Verfeinerte theoretische Berechnungen ergaben ebenfalls kein eindeutiges Ergebnis, selbst beim Vorzeichen der Änderung, mit meist zu kleinen Absolutwerten^{7, 9, 10, 11} $|\Delta G/G c| < 10$.

Deshalb griffen wir dieses Problem nochmals auf, da an der Tieftemperaturbestrahlungsanlage des Forschungsreaktors München die Experimente unter besseren Bedingungen durchgeführt werden konnten als bisher an anderen Stellen: a) Die Frenkel-Defekterzeugung durch energiereiche Neutronen großer Reichweite erlaubt die Verwendung massiver Proben. b) Dosimetrie Probleme bestehen nicht, da gleichzeitig Proben für die Messung des elektrischen Widerstands (als Maß der Frenkel-Defektkonzentration) u. des E -Moduls bestrahlt werden können; außerdem ist der Neutronenfluß relativ auf 1% genau bekannt¹². c) Die Bestrahlungstemperatur von 4 °K liegt tief genug, um einzelne Frenkel-Defekte einzu-

* Zur Zeit: Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., USA.

** Zu Gast vom Κέντρον Πυρηνικών Ερευνών „Δημόκριτος“, Athen.

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. WENZL, Institut für Festkörperforschung, Kernforschungsanlage Jülich, D-5170 Jülich 1, Postfach 365.

¹ C. ZENER, Acta Cryst. 2, 163 [1949].

² H. WENZL, Physical Properties of Point Defects in Cubic Metals, in: Vacancies and Interstitials in Metals, herausgegeben von A. SEEGER, D. SCHUMACHER, W. SCHILLING u. J. DIEHL, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam 1969.

³ H. DIEKAMP u. A. SOSIN, J. Appl. Phys. 27, 1416 [1956].

⁴ D. KÖNIG, J. VÖLKL u. W. SCHILLING, Phys. Stat. Sol. 7, 591 [1964].

⁵ R. C. FOLWEILER u. F. R. BROTZEN, Acta Met. 7, 716 [1959].

⁶ G. ROTH u. V. NAUNDORF, Radiation Effects 2, 187 [1970].

⁷ D. GERLICH, J. HOLDER u. A. V. GRANATO, Phys. Rev. 181, 1220 [1969].

⁸ I. R. TOWNSEND, I. A. DiCARLO, R. L. NIELSEN u. D. STABELL, Acta Met. 17, 425 [1969].

⁹ G. I. DIENES, Phys. Rev. 86, 228 [1952].

¹⁰ F. R. N. NABARRO, Phys. Rev. 87, 665 [1952].

¹¹ M. PISTORIUS u. G. LUDWIG, Jül-Conf-2 (Vol. 2), 558 (Sept. 1969).

¹² K. BÖNING u. H. WENZL, Forschungsreaktor München, Bericht 92 (August 1967).



frieren (Probleme der Korrelation von Fehlstellen infolge des Erzeugungsvorgangs durch Bestrahlung sind in ^{2,13} diskutiert). d) Der Neutronenfluß von rd. $2 \cdot 10^{13}$ n/cm² sec (Energie > 0,1 MeV), der bei 4 °K zur Verfügung steht, ist höher als anderswo, so daß genügend große Fehlstellenkonzentrationen in vernünftiger Zeit erreichbar sind.

Das Metall Kupfer wurde untersucht, weil darüber bereits widersprüchliche experimentelle und theoretische Ergebnisse vorliegen. In Aluminium ist die Fehlstellenverteilung und das „Erholungsverhalten“ besonders einfach. Die elastischen Eigenschaften sind nahezu isotrop. An Platin wurden Mößbauer-Effektmessungen durchgeführt, die große Änderungen des Mößbauer-Lamb-Faktors durch Bestrahlung ergaben ^{2,14}. Dies deutete auf eine starke Änderung der interatomaren Kräfte in der Umgebung von Frenkel-Defekten hin.

2. Experimentelles

In Tab. 1 sind die wichtigsten Kenngrößen der verwendeten Proben dargestellt. Die polykristallinen Proben hatten die Form von Schraubenfedern, deren Eigenfrequenz ein Maß für den Schermodul darstellte (Abb. 1). Am freien Federende war ein Ferritkern befestigt, dessen axiale Bewegung während der Feder-schwingung mittels einer Transformatorenmeßbrücke

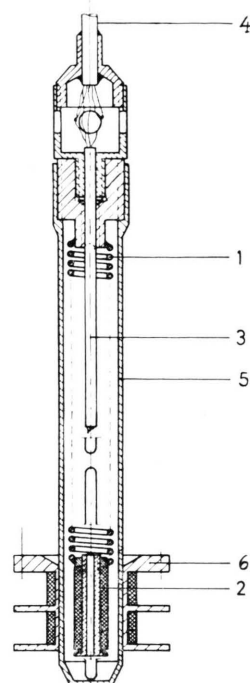


Abb. 1. Probe mit Meß-Spulen. 1: Probe in Form einer Schraubenfeder. 2: Ferrit-Röhrchen als Schwingkörper. 3: Widerstandsprobe und Thermoelement in Sechslöckkapillare aus Degussit. 4: Kapillare mit Zuleitungen. 5: Käfig zum mechanischen Schutz der Probe. 6: Meß-Spulen im Kryostat (bilden den äußeren Zweig einer Philips PT 1200-Meßbrücke).

Tab. 1. Charakterisierung der verwendeten Proben. Nominelle Reinheit: 99,999%. Ferritröhrchen (Abb. 1): Siemens 80 K 1, $6 \times 1,5 \times 15$ mm³, Masse 1,6 g. Federsteigung: 1,5 mm. Drahtdurchmesser: 1 mm. Außendurchmesser der Schraubenfedern: 7,5 mm. 1: Widerstandsprobe. 2: Federmaterial. 3: Nach der ersten Bestrahlung. $Q^{-1} = \delta/\pi$, wobei δ = logarithmisches Dekrement. M: Messung; R: Rechnung.

Proben Nr.	Metall	Hersteller-firma	Windungs-zahl	Federmasse g	Vorbehand-lung (Temperatur)	Eigenfrequenzen Hz						$Q^{-1}/10^{-4}$				Helium-verhältnis
						Grundschiwingung			Oberschwingung			Grund-schwin-gung		Ober-schwin-gung		$\frac{\varrho(300^{\circ}\text{K})}{\varrho(4^{\circ}\text{K})}$
						5°K	300°K		5°K	300°K		5°K	300°K	5°K	300°K	
						M	R	M	M	R	M	5°K	300°K	5°K	300°K	
1	Pt	Sigmund Cohn	38	12,9	2 h bei 1000°C an Luft	57,6	57,4	56,0	175	164	170	3	25	2	20	190 ¹⁾
2	Cu	Johnson Mathey	33	4,6	2 h bei 600°C 10 ⁻⁵ Torr	73,8	73	70,3	238,9	245	227,5	5	11	5	12	1550 ²⁾
3	Al	Heraeus	38	1,6	15 min bei 350°C an Luft	67,6	63,6	64,0	276,8	263,9	262,0	2	5 ³⁾	2	4 ³⁾	1500 ¹⁾
4	Al	Heraeus	38	1,6	dasselbe	64,9	63,6	—	269	263,9	—	2	—	2	—	1500 ¹⁾

¹³ W. SCHILLING, G. BURGER, K. ISEBECK u. H. WENZL, Annealing Stages of the Electrical Resistivity, s. Anm. ².

¹⁴ D. BARB, G. VOGL, W. VOGL u. H. WENZL, Phys. Stat. Sol. **40**, 461 [1970].

(Philips PT 1200) in elektrische Signale umgewandelt wurde, die die Messung der Schwingungsamplitude und Frequenz ermöglichten¹⁵. Zwischen dem Schermodul der Proben, der effektiven Masse des schwingenden Systems $m_{\text{eff}} = m(\text{Ferrit}) + (1/3)m(\text{Feder})$, der Windungszahl n , dem Radius der Feder r_F , dem Radius des Drahtes r und der Zeit pro Schwingung t besteht die Beziehung¹⁵ $G = 16 \pi^2 m_{\text{eff}} n r^3 / r_F^4 t^2$, mit t als Meßgröße. Der Einfluß der Volumenänderung infolge von Bestrahlung oder Temperaturänderung ist vernachlässigbar.

Die Schraubenfeder konnte in Grund- und erster Oberschwingung angeregt werden. Einer Auslenkung des Ferritkerns a um $1 \mu\text{m}$ entsprach einer Scherdehnung ε von etwa $2 \cdot 10^{-7}$. Bei den Messungen wurde der Bereich $20 \mu\text{m} > a > 7 \mu\text{m}$, $4 \cdot 10^{-6} > \varepsilon > 10^{-6}$ für die Grundschiwingung und $0,6 \mu\text{m} > a > 0,2 \mu\text{m}$, $6 \cdot 10^{-7} > \varepsilon > 2 \cdot 10^{-7}$ (bei Aluminium), $1,3 \cdot 10^{-7} > \varepsilon > 0,4 \cdot 10^{-7}$ (bei Platin), $2 \cdot 10^{-7} > \varepsilon > 0,7 \cdot 10^{-7}$ (Kupfer) für die Oberschwingung verwendet. Die statische Scherdehnung in der obersten Windung infolge des Eigengewichtes der Probe betrug rd. $2 \cdot 10^{-5}$.

Durch Messung des logarithmischen Dekrements konnte die innere Reibung bestimmt werden^{2, 16}.

Im Innern der Schraubenfeder befand sich eine drahtförmige Probe des gleichen Materials, an der die Änderung des elektrischen Widerstands mittels der Kompensationsmethode gemessen wurde¹². Damit war eine völlig identische Behandlung der beiden Proben

und eine eindeutige Zuordnung der Änderung des Schermoduls und des elektrischen Widerstandes gewährleistet.

Die Probentemperatur wurde mittels eines Konstantan-Manganin-Thermoelements (Abb. 1) unter Verwendung der Thermospannungstabelle von POWELL¹⁷ gemessen. Die Powell-Tabelle wurde unter Verwendung einiger Eichpunkte den individuellen Thermoelementen angepaßt.

Zur Erzeugung von Frenkel-Defekten wurden die Proben in der Flüssig-Helium-Bestrahlungsanlage des Forschungsreaktors München bestrahlt und danach ohne Aufwärmen in einen aufgesteckten Kryostaten gezogen, der die zur Messung notwendigen Einrichtungen enthielt. Die Temperatur konnte zwischen 4,6 und 350 °K eingestellt werden^{15, 18}.

3. Meßergebnisse

In Tab. 2 sind die Meßergebnisse an den bestrahlten Proben zusammengestellt. Bei der Bestrahlung entstehen ZGA und LS in gleicher Zahl in möglicherweise unterschiedlicher Konfiguration und mit einer räumlichen Korrelation. Agglomerate gleichartiger Fehlstellen entstehen jedoch hauptsächlich erst beim Erwärmen der Probe als Folge von Diffusionsreaktionen. Wir nehmen an, daß nach

Tab. 2. Ergebnisse der Schermodul- und Restwiderstandsmessungen. Die Bestrahlungen sind bei jeder Probe in der tatsächlichen Reihenfolge aufgeführt. Vor jeder Bestrahlung wurden die Proben bei 350 °K getempert. ΔQ wurde bei 4,6 °K gemessen, ΔG bei rd. 8 °K. $G=3,0$ (Al), 6,4 (Pt) und 5,1 (Cu) in Einheiten von 10^{11} dyn/cm^2 . $\Delta V/V$ berechnet aus den ΔQ -Werten². *: Versetzungsverankerungseffekt wirksam.

Proben-Nr.	Bestr.-Nr.	Dosis 10^{17} n/cm^2	ΔQ $\text{n } \Omega \text{ cm}$	$\frac{\Delta G}{G}$ 10^{-3}	$Q^{-1}(8^\circ\text{K})$ 10^{-4}	$\frac{\Delta V}{V}$ 10^{-5}
1 (Pt)	1	4,0	71,3	— $7,0 \pm 0,4^*$	2	—
„	2	4,1	73,4	— $8,5 \pm 0,4$	2	—
„	3	6,7	118,2	— $12,8 \pm 0,4$	2	—
2 (Cu)	4	0,4	3,4	— $6,2 \pm 0,1^*$	1	0,6
„	5	5,6	42,7	— $6,9 \pm 0,1$	1,5	9
„	6	6,5	50,7	— $7,8 \pm 0,1$	1,5	10,8
3 (Al)	7	4,0	108	— $11,0 \pm 0,2$	2	42
4 (Al)	8	4,0	108	— $10,8 \pm 0,2$	2	42
„	9	2,0	57,5	— $5,5 \pm 0,2$	2	22,5
„	10	0,7	21,5	— $2,1 \pm 0,2$	2	8,4
„	11	3,8	108	—	2	42
„	12	4,3	118	— $11,9 \pm 0,2$	2	45
„	13	4,3	115	— $11,7 \pm 0,2$	2	45
„	14	5,1	140	— $16,2 \pm 0,2$	2	54
„	15	8,4	215,7	— $24,7 \pm 0,5$	2	84
„	16	31,8	585,2	—	—	228
„	17	28,4	552,8	— 51 ± 1	—	216

¹⁵ F. KERSCHER, Dissertation, Technische Hochschule München 1968.

¹⁶ K. EHRENSPERGER, V. FISCHER, J. KERSCHER u. H. WENZL, J. Phys. Chem. Solids **31**, 1835 [1970].

¹⁷ C. L. POWELL, M. D. BUNCH u. R. J. CORRUCINI, Cryogenics **3**, 139 [1961].

¹⁸ R. DOLL, H. MEISSNER, N. RIEHL, W. SCHILLING u. F. SCHMEISSNER, Z. Angew. Phys. **17**, 321 [1964]. — H. MEISSNER, W. SCHILLING u. H. WENZL, EuroNuclear **2**, 277 [1965].

der Bestrahlung bei 4 °K vorwiegend einzelne ZGA und LS vorhanden sind, von denen ein Bruchteil von weniger als 10% eng benachbarte ZGA-LS-Paare darstellen¹³.

Die Erhöhung des Restwiderstands $\Delta\rho$ dient als Maß für die Konzentration c der Frenkel-Defekte: $\Delta\rho = c \rho_F$, wobei ρ_F die Widerstandsänderung pro Einheitskonzentration darstellt, die für Cu, Al und Pt zu jeweils 250, 400 und 600 $\mu\Omega$ cm angenommen wurde².

In fast allen Fällen beobachtete man eine verhältnismäßig große Abnahme des Schermoduls mit der Restwiderstandszunahme, eine „Aufweichung“ des Kristalls, der in wenigen Fällen eine schwache Zunahme überlagert war, die sich aber bei genügend großer Bestrahlungsdosis nicht mehr bemerkbar machte. Bei Platin, Kupfer und Aluminium betrug die entsprechende relative Schermodulzunahme jeweils maximal $1,5 \cdot 10^{-3}$, $6,7 \cdot 10^{-3}$ und $3 \cdot 10^{-3}$. Die Kupfer- und Platinproben wurden nach der ersten Bestrahlung nur bis 350 °K erwärmt, so daß genügend Fehlstellen übrigblieben, um den Versetzungseffekt für alle folgenden Experimente zu eliminieren. Bei Aluminium war nach einigen Bestrahlungs- und Temperzyklen der Versetzungseffekt ebenfalls verschwunden.

Besonderes Gewicht kommt dem Verhältnis von Schermodul- zu entsprechender Widerstandsänderung zu. Es ist eine spezifische Größe für die Fehlstellen, unabhängig von der Fehlstellenkonzentration, solange die Eigenschaftsänderungen linear von der Konzentration abhängen. Gemäß Tab. 2 ist dieses Verhältnis nahezu konstant. Die schwache Abnahme von $\Delta G/\Delta\rho$ mit wachsender Dosis läßt sich

auf die entsprechende Abnahme des Anteils der „eng benachbarten“ ZGA-LS-Paare zurückführen, die besonders stark zur Modulerniedrigung beitragen².

Die Rückbildung der Eigenschaftsänderungen beim Erwärmen der Proben wurde bereits anderswo dargestellt und wird hier nicht weiter besprochen².

In Tab. 3 sind alle bekannten experimentellen Ergebnisse zusammengestellt. Die Werte für Kupfer streuen stark. Die in dieser Arbeit dargelegten Meßergebnisse scheinen jedoch zum ersten Mal verlässliche Zahlenwerte für das Verhältnis von Schermodul- zu Widerstandsänderung für Frenkel-Defekte zu liefern. Bisher war uns keine Messung nach Bestrahlung unterhalb Stufe I ($T < 30$ °K) bekannt, bei der die Modulmessung nicht durch systematische Fehler verfälscht sein konnte, und in der gleichzeitig der elektrische Widerstand als Maß der Frenkel-Defektkonzentration gemessen wurde. Qualitativ besteht jedoch Übereinstimmung, daß sich der Scher- und der Dehnungsmodul durch Bestrahlung in Kupfer, Aluminium und Platin sehr viel stärker erniedrigt als im Zener-Modell. Die Messung an LiF liefert verhältnismäßig kleine Werte für $(\Delta E/E)/(\Delta V/V)$, kann aber nicht als repräsentativ für Metalle angesehen werden.

4. Diskussion

Die „elastische Suszeptibilität“ der Fehlstellen, definiert durch die Änderung des Elastizitätsmoduls, $\chi \equiv \Delta G$, enthält mehrere Beiträge:

a) Versetzungsverankerung durch Fehlstellen führt zu einer Erhöhung des Moduls^{4, 6, 19}. Dieser Effekt tritt bei uns nur in wenigen Fällen in Er-

Tab. 3. Zusammenstellung der bekannten Meßergebnisse. + : Keine gleichzeitige Messung von ΔG und $\Delta\rho$. \times : Systematische Fehler infolge Instabilität der Schwingungsmoden der verwendeten plättchenförmigen Proben nicht ausgeschlossen.

Sub-	Bestrahlungsart	Bestr.-Temp. °K	$\Delta\rho N_{0h}$ n Ω cm	$\Delta G/G$	α/eV	$\frac{\Delta G/G}{\Delta V/V}$	Bemerkung Literatur
Cu	β	120	50	-74 ± 15	-280 ± 60	—	\times , ⁶
Cu	α	30	350	-126	-480	—	$+$, $+$, ⁴
Cu	β	77	4	-137 ± 60	-520 ± 250	—	\times , $+$, ³
Cu	p	12	60	-13 ± 3	-49 ± 12	—	$+$, ⁸
Cu	n	4,6	50	-39 ± 3	-150 ± 10	-72	diese Arbeit
Al	n	4,6	585	-47 ± 3	-140 ± 10	-24	diese Arbeit
Pt	n	4,6	118	-67 ± 3	-400 ± 20	—	diese Arbeit
LiF	n	330	—	—	—	$-1,8$	⁷
Al	Abschrecken	297	2,2	$-5,7$	-17	—	⁵

¹⁹ A. SOSIN, s. Anm. ².

scheinung und ist im Endergebnis (Tab. 3) vernachlässigbar.

b) Falls kristallographisch äquivalente Fehlstellenorientierungen unter der Wirkung der angelegten Spannung energetisch aufspalten, können sich die Fehlstellen umverteilen (Relaxation). Die entsprechende Zusatzdehnung führt zu einer Erniedrigung des Moduls. Diese Änderung entspricht einer „paraelastischen“ Suszeptibilität. Zur Abschätzung des Maximalwerts von χ_p nehmen wir an, daß bei der Meßtemperatur (8 °K) alle vorhandenen Fehlstellen sehr schnell relaxieren (Produkt aus Kreisfrequenz ω der elastischen Wechsellspannung und der Relaxationszeit $\tau \ll 1$). Als Fehlstellenanisotropie verwenden wir die des ZGA in Cu mit einem Anisotropiefaktor²⁰ $\Delta p \approx 1$ eV. Dann ergibt sich für Kupfer als Beispiel in linearer Näherung (noch keine Sättigung der Orientierung):

$$\frac{\chi_p(\omega, T)}{Gc} \approx \frac{\chi_p(0, T)}{Gc} \approx \frac{-6 \cdot 10^{-2} (\Delta p)^2}{G v_0 k T} \approx -20. \quad (1)$$

v_0 stellt das Atomvolumen, k die Boltzmann-Konstante dar. Ein erheblicher Teil des Meßeffects wäre demnach durch eine Fehlstellenrelaxation bedingt. Diese paraelastische Suszeptibilität scheint jedoch hier weit überschätzt worden zu sein, da eine Relaxation von Fehlstellen bei so tiefer Temperatur im Widerspruch zu Abschätzungen über Aktivierungsenergien steht und da die entsprechende $1/T$ -Abhängigkeit der E -Modulerniedrigung gemäß Gl. (1) bisher nicht nachgewiesen werden konnte. Deshalb nehmen wir an, daß Relaxationseffekte bei weitem nicht ausreichen, um die große Erniedrigung des Moduls zu erklären.

c) Die Erniedrigung des Schermoduls scheint somit im wesentlichen durch eine Änderung der interatomaren Kräfte hervorgerufen zu sein. Sie entspricht einer „dielastischen“ Suszeptibilität $\chi_d \approx \Delta G$, die durch die elastische Polarisierbarkeit der Fehlstellen $\alpha = \chi_d \cdot v_0 / c = \Delta G \cdot Q_F \cdot v_0 / \Delta Q$ darstellbar ist²¹, in Analogie zur elektrischen Polarisierbarkeit in der Theorie der Dielektrika. Im Vergleich mit der elastischen Polarisierbarkeit von Fremdatomen in Metallen²¹ ($\alpha \approx -1$ eV) erkennt man, daß die Polarisierbarkeit von Frenkel-Defekten ($\alpha \approx -100$ eV) außerordentlich groß ist (Tab. 2, 3).

In mehreren Untersuchungen wurde versucht, die gemessenen α -Werte auf mehr elementare Größen, nämlich die Änderung der interatomaren Kräfte zurückzuführen. Dabei wurden jeweils bestimmte Modelle der Struktur von ZGA und LS zugrundegelegt.

In dichtgepackten metallischen Substanzen sind die Elastizitätsmoduln im wesentlichen durch die abstoßende Wechselwirkung der abgeschlossenen Ionenschalen bedingt, die außerordentlich rasch mit sinkendem Abstand ansteigt. Deshalb erwartet man eigentlich beim einfachen Einzwängen eines zusätzlichen Atoms, des Zwischengitteratoms, einen starken Anstieg des Moduls, bei der Bildung einer Leerstelle eine schwache Abnahme. Von Dienes wurde ein derartiges Modell unter vereinfachenden Annahmen durchgerechnet⁹ (Born-Mayer-Potential, Fehlstellen „verschmiert“ über das Volumen der Probe). Es ergab sich eine Zunahme der Moduln für Frenkel-Defekte, $\Delta G/Gc \approx 9$, in Widerspruch zum Experiment.

Ludwig und Pistorius entwickelten eine wesentlich besser fundierte Gittertheorie zur Berechnung von¹¹ α . Demzufolge kann die Änderung des Schermoduls folgendermaßen dargestellt werden:

$$\Delta G/Gc = -b \Delta V/v_0 + \Delta \Phi + R. \quad (2)$$

$\Delta V/v_0$ stellt die relative Volumenänderung pro Fehlstelle dar (der Faktor b hat die Größenordnung 1), v_0 das Atomvolumen. Dieser Anteil beruht auf einer Änderung der „Federdichte“ und wurde bei Dienes vernachlässigt. Experimentell gilt für Frenkel-Defekte² $\Delta V/v_0 \approx 2$, so daß das erste Glied in Gl. (2) gegenüber dem Meßeffect (Tab. 2) vernachlässigbar ist. $\Delta \Phi$ beruht auf der Änderung der Kopplungsparameter, hauptsächlich im Kerngebiet der Fehlstelle, R wird durch zusätzliche Atomverschiebungen, im wesentlichen im Kerngebiet der Fehlstelle, hervorgerufen, die auf der Aufhebung der Translationssymmetrie durch die Fehlstellen beruhen. Die Modellrechnung auf der Basis der JOHNSON-ZGA-Modelle²² zeigt, daß die Zusatzverschiebungen R wesentlich zur Moduländerung beitragen. In der Berechnung von Dienes und auch in der Zener-Analogie (siehe Einleitung) fehlt dieser Beitrag. Das Zener-Modell erscheint auch deshalb unrealistisch, weil die Wirkung der Fehlstellen in Analogie zu den

²⁰ A. SEEGER, E. MANN u. R. V. JAN, J. Phys. Chem. Solids **23**, 639 [1962].

²¹ E. KRÖNER, Phys. Kondens. Materie **2**, 262 [1964], in: Theory of Defects, Herausg. B. GRUBER, Academia, Prag 1966.

²² R. A. JOHNSON, Phys. Rev. **134**, A 1329 [1964].

anharmonischen Effekten eines Kristalls betrachtet wird, in dem keine großen Atomverrückungen, wie sie in der Umgebung von ZGA aber vorkommen, berücksichtigt sind. Zum Vergleich mit den experimentellen Werten berechneten wir den isotropen Schermodul anhand der Beziehung²³ $G = (1/5) (\bar{C}_{11} - \bar{C}_{12} + 3 \bar{C}_{44})$ mit den kubisch gemittelten Moduln \bar{C}_{11} , \bar{C}_{12} , \bar{C}_{44} (ungeordnete ZGA-Hanteln) aus den Werten in¹¹. Man erhält für Leerstellen $\Delta G/G c \approx -3$, für Zwischengitteratome $-5 < \Delta G/G c < 0$. Die bisher besprochenen Modellrechnungen liefern offensichtlich viel zu kleine Absolutwerte für α , teilweise sogar ein falsches Vorzeichen.

MELNGEILIS²⁴ berechnete α , indem er die Fehlstellen als elastische Einschlüsse in einem elastischen Kontinuum betrachtete. Beim Anlegen einer äußeren Spannung werden diese Einschlüsse deformiert. Dies führt zu zusätzlichen Dehnungen und damit

einer Erniedrigung des Moduls. Für Kupfer erhält man als relative Änderung des Moduls bei uniaxialer Verformung $\Delta Y/Y \approx -100 c$, von derselben Größenordnung wie der experimentelle Wert. Es ist plausibel, daß sich in diesem Modell auch der Schermodul ähnlich verhält.

Trotz aller Einwände, die gegen dieses einfache Kontinuummodell vorzubringen sind^{2, 11}, scheint es doch als einziges dem experimentellen Tatbestand gerecht zu werden. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß das Kerngebiet der Fehlstellen, insbesondere der ZGA und der engbenachbarten ZGA-LS-Paare, atomistisch vielleicht doch nicht so wohldefiniert ist wie in den Gittertheorien angenommen wurde.

Der experimentelle Tatbestand scheint somit geklärt zu sein, das tiefere Verständnis für die große Aufweichung des Gitters durch Frenkel-Defekte steht jedoch noch aus.

²³ G. LEIBFRIED, Z. Physik **135**, 23 [1953]. — A. SEEGER u. E. MANN, J. Phys. Chem. Solids **23**, 639 [1962].

²⁴ J. MELNGAILIS, Phys. Stat. Sol. **16**, 247 [1966].