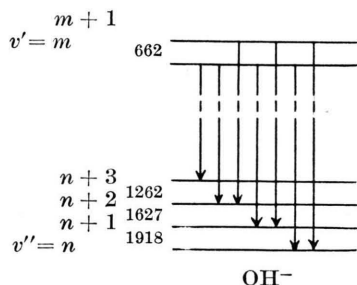


— 0,77 = 2,17 eV]. Dieser Wert ist wohl etwas zuverlässiger als der beim OH<sup>-</sup> erhaltene Wert, da beim OD<sup>-</sup> sowohl im oberen wie im unteren Zustand je eine Schwingung mehr bekannt ist als beim OH<sup>-</sup>. Als gewogenes Mittel dieser beiden Werte ergibt sich für die Elektronenaffinität des Sauerstoffs der Wert

$$E. A. (O) = 0,98 \pm 0,05 \text{ eV.}$$

Es liegen nun noch eine Reihe von anderen Bestimmungen vor, die ebenfalls auf einen niedrigen Wert von E. A. (O) in der Gegend von 1 eV führen.



3. Margrave<sup>7</sup> bestimmt aus den experimentellen Werten für O I bis O IV einen Wert von 0,97 eV für E. A. (O). Einen Hinweis für die Zuverlässigkeit dieser zuerst von Hellmann und Mamotenko<sup>8</sup> vorgeschlagenen Methode kann man in der folgenden Bestimmung der Elektronenaffinität von O<sup>-</sup> sehen. Nimmt man die Formel von Margrave auch für das O<sup>=</sup> in Anspruch, so erhält man einen Wert von

$$E. A. (O^-) = -196 \text{ Kcal/Mol,}$$

während der experimentelle Wert zu -210 Kcal/Mol angegeben wird. Wenn man jedoch, wie Pritchard

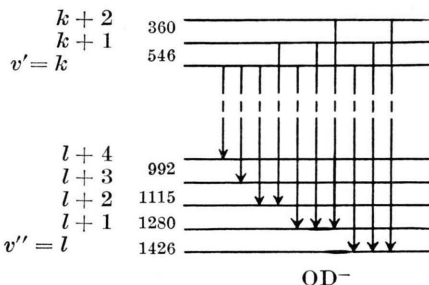


Abb. 2. Schema der OH<sup>-</sup>- und OD<sup>-</sup>-Schwingungsniveaus mit den beobachteten Übergängen.

1. Mit der Methode von Glockler<sup>5</sup>, der die Elektronenaffinität eines Atoms durch quadratische Extrapolation der Ionisierungsspannungen aus isoelektronischen Reihen bestimmt, ergibt sich ein Wert von 0,97 eV. Dabei ist in dieser Reihe die nicht genau bekannte Ionisierungsspannung (I. P.) von Ne<sup>+</sup> aus den I. P.s von F, Na<sup>2+</sup>, Mg<sup>3+</sup> interpoliert<sup>6</sup>.

2. Moiseiwitsch<sup>6</sup> gibt einen Wert von 1,12 eV an, den er mittels des Ritzschen Variationsverfahrens in Verbindung mit einer Extrapolation in isoelektronischen Reihen gewonnen hat.

<sup>5</sup> G. Glockler, Phys. Rev. **46**, 111 [1934].

<sup>6</sup> B. L. Moiseiwitsch, Proc. Phys. Soc. (Lond.) A **67**, 25 [1954].

<sup>7</sup> J. L. Margrave, J. Chem. Phys. **22**, 1937 [1954].

und Skinner<sup>9</sup> es getan haben, den Wert E. A. (O) = 2,2 eV mit zur Bestimmung der Konstanten in der Margraveschen Formel heranzieht, erhält man für E. A. (O<sup>-</sup>) einen Wert von -114 Kcal/Mol, der von dem experimentellen Wert von -210 Kcal/Mol viel stärker abweicht.

Diese gute Übereinstimmung zwischen diesen Werten und unserem Wert mag vielleicht zufällig sein. Immerhin sind doch durch die obigen Betrachtungen Hinweise für einen niedrigeren Wert der Elektronenaffinität des Sauerstoffatoms gegeben.

<sup>8</sup> H. Hellmann u. M. Mamotenko, Acta Physicochim. U.S.S.R. **7**, 127 [1937].

<sup>9</sup> H. O. Pritchard u. H. A. Skinner, J. Chem. Phys. **22**, 1936 [1954].

## Bestrahlungsfehlordnung und Diffusionsvorgänge in Edelmetallen

Von A. Seeger

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, und Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **10a**, 251—253 [1955]; eingeg. am 18. Februar 1955)

In der vorliegenden Notiz werden neuere, durch vergleichendes Studium der experimentellen Daten gewonnene Ergebnisse über die durch Bestrahlung fester Körper mit Teilchenstrahlen hervorgerufene Fehlordnung, die Deutung von Erholungserscheinungen nach plastischer Verformung und nach Abschrecken von

Metallen und Legierungen sowie einige theoretische Erkenntnisse über die Aktivierungsenergien von atomaren Fehlstellen in Edelmetallen mitgeteilt. Eine ausführliche Begründung und Darstellung der einzelnen Resultate wird später veröffentlicht werden.

### a) Bestrahlungs-Fehlordnung („radiation — damage“)

Brinkmann<sup>1</sup> hat die Existenz von „Schmelzonen“ („displacement-spikes“) in schweren Elementen, die mit schweren Teilchen bestrahlt worden sind, theoretisch begründet. Die im Temperaturbereich 30°

<sup>1</sup> J. A. Brinkmann, J. Appl. Phys. **25**, 961 [1954].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

bis 50°K beobachtete Erholung des elektrischen Widerstandes von Edelmetallen, die mit 12 MeV-Deuteronen bestrahlt worden waren<sup>2</sup>, ist als eine Umlagerung der Mikrokriställchen in einer solchen aus dem flüssigen Zustand sehr rasch abgeschreckten Schmelzzone zu deuten. Vermutlich sind diese „Umlagerungen“ eng verwandt mit den von Hilsch und Mitarbb.<sup>3</sup> bei sehr tiefen Temperaturen beobachteten Erholungsvorgängen in dünnen Filmen, die bei 4,2°K aufgedampft worden waren.

„Radiation Annealing“ (d. h. die Tatsache, daß die Erhöhung des elektrischen Widerstandes nicht proportional zur gesamten Stärke der Bestrahlung, sondern langsamer wächst) wird dadurch hervorgerufen,

Aus der Differenz der Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion und der Leerstellenwanderung erhält man die Aktivierungsenergie für die Bildung von Leerstellen in Cu zu 0,90 eV. Dies stimmt vorzüglich mit dem aus der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes bei hohen Temperaturen ermittelten Wert überein<sup>8</sup>. Diese experimentellen Ergebnisse sind somit, obwohl an der Grenze der Meßgenauigkeit liegend, als zuverlässig anzusehen und deshalb in Tab. 2 für die Ermittlung der Aktivierungsenergien in Au verwendet worden. Die entsprechenden Aktivierungsenergien bei Ag sind durch Extrapolation aus anelastischen Messungen an Ag-Zn<sup>9</sup> ermittelt worden und deshalb etwas weniger genau als diejenigen von Cu und Au.

Stufe	I	II	III	IV	V
Erholungsintervall [°K]	35—45	130—220	220—270	370—470	≥ 500
Aktivierungsenergie [eV]	~ 0,1	0,2—0,5	0,7	1,19	2,09
Auftreten nach Vorbehandlung	Bestrahlung	tritt auf	tritt bei genügend starker Bestrahlung auf	tritt sehr schwach auf	tritt auf
	Plastische Verformung	tritt nicht auf	tritt auf	tritt auf	tritt auf
	Abschrecken	nicht untersucht	tritt auf (bei Au)	tritt auf	nicht untersucht
Prozeß	Umlagerungen in Schmelzonen	Wanderung von Leerstellengruppen	Wanderung von Zwischengitteratomen	Wanderung von einzelnen Leerstellen	Selbstdiffusion

Tab. 1. Die fünf Erholungsstufen des elektrischen Widerstands nach verschiedenen Vorbehandlungen bei Cu.

daß bei schwacher Bestrahlung neben Schmelzonen nur isolierte Frenkel-Fehlstellen gebildet werden. Bei starker Bestrahlung lagern sich jedoch einzelne Leerstellen zu Leerstellengruppen zusammen (s. u.), so daß der Widerstandszuwachs vermindert wird.

#### b) Erholungserscheinungen

Es wurde wiederholt versucht, die Gesamtheit der Erholungserscheinungen nach Bestrahlung, Verformung und Abschrecken zu systematisieren<sup>4</sup>. Am erfolgreichsten in dieser Hinsicht war bis jetzt van Bueren<sup>5</sup>, der zeigen konnte, daß sich die Erholung des elektrischen Widerstandes von Cu in insgesamt fünf Stufen vollzieht. Unsere Deutung für diese fünf Erholungsstufen zusammen mit den Bedingungen für ihr Auftreten geben wir in Tab. 1. Dabei sind auch die Ergebnisse an Legierungen, insbesondere AuCu<sub>3</sub><sup>6</sup>, berücksichtigt worden. Die Erholung der mechanischen Eigenschaften tritt erst bei Stufe V (durch Selbstdiffusion kontrollierte Rekristallisation<sup>7</sup>) auf.

#### c) Theoretische Begründung der aus den Experimenten ermittelten Aktivierungsenergien

Im wesentlichen entsprechen die Werte in Tab. 2 den theoretischen Erwartungen. Nach den Rechnungen von Huntington<sup>10</sup> hätte man für die Wanderung von Zwischengitteratomen eine kleinere Aktivierungsenergie erwartet als in Tab. 1 und 2 angegeben. Die Diskrepanz rührt wohl daher, daß Huntington eine

	Cu	Ag	Au
Bindungsenergie	3,46	2,94	3,85
Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion	2,09	2,00	1,96
Fermi-Energie $\zeta$	7,2	5,6	5,7
Wanderung von Leerstellengruppen (je nach Größe)	0,2—0,5	0,1 <sub>5</sub> —0,3 <sub>5</sub>	0,2—0,5 <sub>5</sub>
Wanderung von Zwischengitteratomen	0,7	0,6	0,7
Wanderung von Leerstellen	1,19	~ 1,2	1,29
Bildung von Leerstellen	0,90	~ 0,8	0,67

Tab. 2. Charakteristische Energien (in eV) der Edelmetalle.

<sup>2</sup> W. G. Cooper, J. S. Koehler u. J. W. Marx, Phys. Rev. **94**, 496 [1954].

<sup>3</sup> R. Hilsch u. W. Buckel, Konferenz über „Defects in Solids“, Bristol 1954.

<sup>4</sup> Siehe z. B. T. Broom, Adv. Physics **3**, 25 [1954]; J. S. Koehler u. F. Seitz, Z. Phys. **138**, 238 [1954].

<sup>5</sup> H. G. van Bueren, 3. Diskussionstagung über Metallplastizität, Stuttgart 1954; Z. Metallkde., demnächst. Herrn Dr. van Bueren habe ich dafür zu danken, daß er seine Resultate mir vor der Veröffentlichung zur Verfügung gestellt hat.

<sup>6</sup> Siehe z. B. J. A. Brinkmann, C. E. Dixon u. C. J. Meehan, Acta Met. **2**, 38 [1954].

<sup>7</sup> W. Boas, Konferenz über „Defects in Solids“, Bristol 1954.

<sup>8</sup> C. J. Meehan u. R. R. Eggleston, Acta Met. **2**, 680 [1954].

<sup>9</sup> A. S. Nowick u. R. J. Sladek, Acta Met. **1**, 131 [1953].

<sup>10</sup> H. B. Huntington, Phys. Rev. **91**, 1092 [1953].

zwischen der „interstitial“- und „intersticial“-Anordnung liegende Energieschwelle nicht berücksichtigt hat.

Ferner erscheint es auf den ersten Blick überraschend, daß die Bildungsenergie von Gitterlücken in Cu größer als in Au ist, obwohl für die Bindungsenergie das Umgekehrte gilt. Die Zahlenwerte für die Bildungsenergie lassen sich mit Hilfe eines von Fumi<sup>11</sup> vorgeschlagenen Modells verstehen: Eine Gitterlücke wirkt als negative Ladung, die durch ein Ausweichen der Leitfähigkeits-

<sup>11</sup> F. Fumi, 10. Solvay-Konferenz für Physik über „Les électrons dans les métaux“, Brüssel 1954.

## Die Unmöglichkeit der Selbstlokalisierung von Elektronen im störstellenfreien Kristallgitter

Von H. Haken

Institut für Theoretische Physik der Universität  
Erlangen

(Z. Naturforsch. **10a**, 253–254 [1955]; eingeg. am 3. März 1955)

Daß Elektronen in Kristallen an verschiedenen Sorten von Störstellen lokalisierte, stationäre Zustände einnehmen können, ist wohl bekannt. Bei der theoretischen Behandlung des Verhaltens von Elektronen in einem *störstellenfreien* Kristall, dessen Atome als ruhend oder auch als schwingend gedacht werden, wurde verschiedentlich ebenfalls die Möglichkeit ins Auge gefaßt, daß Elektronen an irgendwelchen willkürlichen Gitterpunkten einen stationären Zustand einnehmen. Hier wurde einmal die Vorstellung entwickelt, daß ein einzelnes Elektron in einem schwingungsfähigen polaren Kristall (bzw. Kontinuum) das umgebende Medium polarisiert, wodurch ein Potentialtopf entsteht, in dem das Elektron gebunden wird<sup>1, 2</sup>. Zum andern wurde in einer kürzlich erschienenen Arbeit von Plaskett<sup>3</sup> bei der Untersuchung von Elektronen mit Coulombscher Wechselwirkung in einem ruhenden Kristall (Kontinuum) die Anschauung vertreten, daß hier einige Elektronen lokalisierte, stationäre Zustände einnehmen können.

Nachdem nun schon von Wonsowski<sup>4</sup> für das Mehrelektronenproblem mit Coulombscher Wechselwirkung im ruhenden Gitter und vom Verfasser<sup>5</sup> für ein Elektron im schwingenden Gitter<sup>6</sup> bewiesen worden ist, daß es hier keine lokalisierten, stationären

Elektronen abgeschirmt werden muß. Die dadurch bewirkte Erhöhung der Energie des Elektronengases wird teilweise durch eine Entspannung des Elektronengases infolge der Vergrößerung des Kristallvolumens bei Bildung einer Schottky-Fehlstelle kompensiert. Vorläufige Rechnungen haben für den „elektronischen“ Beitrag zur Fehlstellenenergie etwa  $0,1_3 \zeta$  ( $\zeta$  = Fermi-Energie) ergeben. Zusammen mit der Änderung der Rumpf-Wechselwirkung in der Umgebung der Leerstelle (van der Waals'sche Kräfte, Überlappungskräfte) kommt man ziemlich genau auf die in Tab. 2 angegebenen Werte für die Bildungsenergie von Leerstellen in Cu und Au.

Elektronenzustände gibt, soll in der vorliegenden Note dieser Beweis unter noch wesentlich allgemeineren Voraussetzungen erbracht werden. Der Hamilton-Operator, den wir für  $n$  Elektronen ansetzen, darf abstands-, geschwindigkeits- und spinabhängige Wechselwirkungen zwischen den Elektronen enthalten. Ferner darf das gitterperiodische Potential durch *harmonische* Schwingungen verändert werden. Mit den Elektronenimpulsen  $p_i$ , den Elektronenkoordinaten  $r_i$  und den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren  $b_\lambda^*$ ,  $b_\lambda$  für die Schallquanten der Gitterwellen mit den Ausbreitungsvektoren  $w_\lambda$  lautet der Hamilton-Operator<sup>7</sup>:

$$H(p_i, r_i; b_\lambda^* b_\lambda; b_\lambda e^{i w_\lambda r_i}, b_\lambda^* e^{-i w_\lambda r_i}). \quad (1)$$

Der Hamilton-Operator bleibt unverändert bei einer simultanen Verschiebung der Elektronen um einen Gittervektor  $a$ :  $r_i \rightarrow r_i + a$  und der gleichzeitigen Verschiebung des Schwingungszustandes um  $a$ :

$$b_\lambda \rightarrow b_\lambda e^{-i w_\lambda a}, \quad b_\lambda^* \rightarrow b_\lambda^* e^{i w_\lambda a}. \quad (2)$$

Wie wir früher<sup>7</sup> zeigten, haben die exakten stationären Lösungen von (1) die Form

$$\psi_{\mathfrak{R}} = e^{-i \mathfrak{R} \cdot \sum_{(v)} e^{-i(w_1 r_1 + \dots + w_N r_N)} U_{(v)}(\mathfrak{R}, r_i - r_j) \Phi_{(v)}; \quad (3)$$

$\mathfrak{R}$  ist darin ein Wellenzahlvektor,  $\mathfrak{R}$  die Schwerpunktskoordinate der Elektronen. Die Summation erstreckt sich über alle Schallquantenbesetzungszahlen

$$(v) = v_1, \dots, v_N.$$

$U_{(v)}$  ist in  $\mathfrak{R}$  gitterperiodisch und kann noch in beliebiger Weise von den Relativkoordinaten der Elektronen abhängen.  $\Phi_{(v)}$  kennzeichnet den Schwingungszustand

[1952], deutsch in Fortschr. Phys. **1**, 239 [1954]. Hier auch Zitate früherer Arbeiten.

<sup>5</sup> H. Haken, „Zusatzbemerkungen“ in W. Schottky, Halbleiterprobleme, Braunschweig 1954, S. 72, Fußnote 8.

<sup>6</sup> Eine Kritik am Polaronenbegriff in den Pekarschen Fassungen findet sich ferner bei H. Fröhlich, Adv. Phys. **3**, 325 [1954] und G. Höhler, Z. Naturforsch. **9a**, 801 [1954].

<sup>7</sup> Eine genauere Diskussion dieses Hamilton-Operators findet sich bei H. Haken, Z. Naturforsch. **9a**, 228 [1954].

<sup>1</sup> L. D. Landau, Sowj. Phys. **3**, 664 [1933]; J. J. Markham u. F. Seitz, Phys. Rev. **74**, 1014 [1948]; N. F. Mott u. R. W. Gurney, Electric Processes in Ionic Crystals, Oxford 1940; S. J. Pekar, Uspechi Fiz. Nauk **50**, 197 [1953], deutsch in Fortschr. Phys. **1**, 367 [1954]. Hier eine Reihe weiterer Zitate.

<sup>2</sup> Nach Pekar<sup>1</sup> kann dieses Gebilde: Elektron + Potentialtopf („Polaron“) unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes verschoben werden. Der von Pekar<sup>1</sup> ferner entwickelte Begriff der „Polaronenwelle“ wird von der im folgenden gegebenen Kritik nicht berührt.

<sup>3</sup> J. S. Plaskett, Phil. Mag. **45**, 1255 [1954].

<sup>4</sup> S. W. Wonsowski, Uspechi Fiz. Nauk, S. 289