

am Ende des Versuches durch die chemische Untersuchung bestimmt worden sind. Das Verhältnis der Volumina von CuCl, KCl und LiCl im zeitlichen Mittel kann nun berechnet werden<sup>6</sup>. Für Versuch A bekommen wir 35:1:1. Unter Berücksichtigung der Leitfähigkeit ergibt sich, daß bei Versuch A nur 95% der gesamten Ladungsmenge durch CuCl überführt wurden.

Versuch	A	B
$\frac{^{65}N}{^{65}N_0} - \frac{^{63}N}{^{63}N_0}$ . . . . .	0,0797	0,0974
$N_{Cu}$ (Mole) . . . . .	0,0168	0,0126
$L_{gem.}$ (Coulomb) . . . . .	48 700	56 500
Korrektionsfaktor . . . . .	0,95	0,95
$L$ nach Korrektion (Coulomb) . . . . .	46 200	53 700
$\Delta w/w$ . . . . .	0,0028	0,0022
Masseneffekt ( $-\mu$ ) . . . . .	0,089	0,070

Tab. 6. Die Berechnung des Masseneffektes.

In Tab. 6 sind die für die  $\mu$ -Berechnung wichtigen Zahlenwerte angegeben. (Für Versuch B wurde im Diaphragma das eutektische Verhältnis zwischen KCl und LiCl bei der Korrektion von  $L$  angenommen.)

Als Mittelwerte der beiden Versuche bekommen wir

$$\mu = -0,080.$$

Nach der früher aufgestellten Regel<sup>1</sup>

$$\mu = -0,15 \left( 1 + \frac{1}{2,1} \frac{m^+}{m^-} \right)^{-1}$$

erhält man mit  $m^+ = 63,6$  und  $m^- = 35,5$  den Wert  $\mu = -0,081$ , der mit unserem Versuchsergebnis in sehr guter Übereinstimmung steht. Auch bei diesem Versuch konnten wir keinen merkbaren Einfluß der Wertigkeit des Kations auf die Größe des Masseneffektes beobachten. Die Unsicherheit unserer  $\mu$ -Bestimmung ist aber groß, weswegen wir das Vorkommen kleinerer Abweichungen von der  $\mu$ -Regel nicht ausschließen können. Innerhalb der Fehlergrenzen ist die Formel für alle bisher gemessenen Salze gültig.

Diese Arbeit ist vom Schwedischen Atomkomitee finanziell unterstützt worden. Herr Professor Dr. N. Ryde hat stets für gute Arbeitsbedingungen an seinem Institut gesorgt. Herr Ziviling, S. Floberg hat bei den Versuchen selbst mitgeholfen und Herr Ziviling, R. Rajgård hat die chemischen Analysen gemacht. Wir möchten allen Beteiligten unseren herzlichen Dank aussprechen.

Der eine von uns (A. L.) hat die Schmelzelektrolyse und die Auswertung, der andere (E. B.) die Isotopenanalysen durchgeführt.

## Quantitative Messungen über den Elementarprozeß der Lichtanregung von Leuchtstoffen durch einzelne $\alpha$ -Teilchen. II

VON IMMANUEL BROSER und CLAUS REUBER \*

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. 9a, 689—693 [1954]; eingegangen am 25. Juni 1954)

Die von einzelnen  $\alpha$ -Teilchen in Kristallphosphoren erregten Lichtblitze werden nach einem indirekten Meßverfahren untersucht. Die verwendete, neue Zählapparatur gestattet die Bestimmung von Zeitkonstante und Gesetz des Abklingvorganges. An ZnS-Cu, ZnS-Ag, ZnS/ZnSe-Ag werden quadratisch-hyperbolische Abklingformen, an druckzerstörtem ZnS-Cu und ZnO exponentielle gefunden. Aus ersteren wird die Wahrscheinlichkeit für den mit Lichtausstrahlung verbundenen Übergang, aus letzteren die Haftstellenkonzentration bestimmt.

Vor einigen Jahren berichteten Broser, Kallmann und Reuber über experimentelle Untersuchungen des zeitlichen Verlaufes der von  $\alpha$ -Teilchen in verschiedenen Leuchtstoffen ausgelösten Lichtblitze<sup>1</sup>. Inzwischen wurden weitere Abkling-

untersuchungen von verschiedenen Autoren durchgeführt, wobei allerdings die Anwendung der Leuchtstoffe im  $\gamma$ -Szintillationszähler im Vordergrund stand. (Zusammenfassende Arbeiten von Hanle<sup>2</sup>, Garlick<sup>3</sup>, Birks<sup>4</sup> und Curran<sup>5</sup>.) Hauptsächlich

\* Diese Arbeit enthält wesentliche Teile der Dissertation von C. Reuber, TU Berlin 1953.

<sup>1</sup> I. Broser, H. Kallmann u. C. Reuber, Z. Naturforschg. 5a, 79 [1950].

<sup>2</sup> W. Hanle, Naturwiss. 8, 176 [1951].

<sup>3</sup> G. F. J. Garlick, in „Progress in Nuclear Physics“ 2, 51 [1952].

<sup>4</sup> J. B. Birks, Scintillation Counters, London 1953.

<sup>5</sup> S. C. Curran, Luminescence and the Scintillation Counter, London 1953.



wurden dabei Substanzen mit extrem kurzen Abklingzeiten untersucht, da diese wegen der hohen Auflösung der Meßgeräte für die Kernphysik besonders wichtig sind. Das ergab eine Bevorzugung der organischen Leuchtstoffe. Bei den Kristallphosphoren, wie z. B. ZnS, werden in den Arbeiten über den Leuchtmassenzähler meist nur die hohe Energie-Ausbeute bei  $\alpha$ -Teilchen-Anregung, die große Amplitude der Lichtblitze und ihre im Vergleich zu den organischen Leuchtstoffen lange Nachleuchtdauer erwähnt.

Die Untersuchung der Kristallphosphore bei Anregung mit einzelnen  $\alpha$ -Teilchen ist aber für die Physik der Lumineszenz besonders wichtig. Denn mit ihnen erreicht man eine so hohe Erregungsdichte wie mit kaum einer anderen Anregung. Falls es möglich ist, nicht nur die Zeitkonstante, sondern auch das Gesetz des Abklingens zu bestimmen, kann man an Hand von theoretischen Überlegungen wichtige Konstanten der Stoffe ableiten. Außerdem läßt sich dann die Wirkung von willkürlichen Änderungen der Störstellenkonzentration direkt verfolgen.

Aus diesen Gründen wurde die schon früher<sup>1</sup> benutzte Methode der Abklingzeit-Messung so vervollkommen, daß mit ihr eine exakte Entscheidung über die Form des Abklingverlaufes getroffen werden konnte. Über die theoretisch zu erwartenden Abklingformen, die verbesserte Apparatur und die an einigen Leuchtstoffen der Zinkgruppe gewonnenen Ergebnisse soll hier berichtet werden.

### Theoretische Abklingformen

Die Diskussion der Reaktionsgleichungen für die Ladungsträger im Termsystem (Bändermodell) führte Broser und Warminsky<sup>6</sup> auf verschiedene Ausdrücke für das Abklingen der durch einzelne  $\alpha$ -Teilchen in gut aktivierten Leuchtstoffen angeregten Lichtblitze.

Für geringe Haftstellen-Konzentration ergibt sich für den zeitlichen Verlauf des Lichtblitzes:

$$L(t) = \frac{L_0}{(1 + \beta n_0 t)^2} \quad (1)$$

Darin bedeuten  $n_0$  die Anfangsdichte der erregten Elektronen und  $\beta$  den Rekombinations-Koeffizienten für den „strahlenden Übergang“ Leitfähigkeitsband—Aktivator.  $L_0 = \beta(n_0)^2$  ist die Anfangs-Lumineszenz.

In diesem Fall wird also ein quadratisch-hyperbolischer Abkling-Verlauf entstehen. Bei der gegenüber der Abklingzeit kurzen Anregungs-Dauer durch ein einzelnes  $\alpha$ -Teilchen ist  $n_0$  einfach die Dichte der ins Leitfähigkeitsband gehobenen Elektronen. Kennt man diese und hat man die Abkling-Zeitkonstante gemessen, so kann man die Übergangs-Wahrscheinlichkeit  $\beta$  bestimmen.

Betrachtet man Substanzen mit viel Haftstellen (Konzentration  $H$ ), so folgt für den Abklingverlauf:

$$L(t) = L_0 e^{-\delta H t}, \quad (2)$$

worin  $\delta$  der Rekombinations-Koeffizient für den „strahlungslosen Übergang“ Leitfähigkeitsband—Haftstelle ist.

Es besteht prinzipiell auch noch die Möglichkeit, daß das Abklingen hauptsächlich durch Phosphoreszenzvorgänge bestimmt wird. Dann ergibt sich, wie gezeigt werden konnte<sup>7</sup>, für den Abkling-Verlauf:

$$L(t) = \frac{L_0}{1 + \frac{\beta}{H_E k T} n_0 t} \quad (3)$$

mit der Haftstellendichte pro Energieintervall  $H_E$ .

Hier entsteht also das bei Untersuchungen der langsam abklingenden Phosphoreszenz oft gefundene linear-hyperbolische Gesetz.

### Folgerungen für Abkling-Untersuchungen

Nach den Gln. (1), (2) und (3) hat man also bei Abkling-Untersuchungen mit drei verschiedenen Verläufen zu rechnen. Hierbei können auch Abklingkurven, die aus zwei dieser Funktionen zusammengesetzt sind, auftreten, wenn sich während des Abklingens die Voraussetzungen vom einen Fall zum anderen verschieben. Eine Meßmethode für derartige Untersuchungen muß also in der Lage sein, zwischen allen drei Möglichkeiten zu unterscheiden, was insbesondere bei schnellen Vorgängen, wie sie z. B. von  $\alpha$ -Teilchen ausgelöst werden, auf bedeutende experimentelle Schwierigkeiten stoßen kann.

Inwieweit die bei den drei Berechnungen gemachten Annahmen für die jeweils untersuchten Leuchtstoffe zutreffen, läßt sich prüfen, wenn man nicht nur die Abkling-Zeiten und -Gesetze, sondern auch ihre Abhängigkeit von den verschiedenen Größen untersucht. So sollte bei einem gut aktivierten Leuchtstoff das Abklingen des von einem einzelnen

<sup>6</sup> I. Broser u. R. Warminsky, Z. Naturforschg. **6a**, 85 [1951].

<sup>7</sup> I. Broser u. R. Warminsky, Z. Phys. **133**, 340 [1952].

$\alpha$ -Teilchen erregten Lichtblitzes mit Erhöhung der Haftstellen-Konzentration vom hyperbolischen zum exponentiellen Gesetz übergehen.

### Meß-Methode und -Apparatur

Das von uns benutzte Meßverfahren, bei dem die Multiplier-Ausgangsimpulse durch eine variable Meß-Zeitkonstante willkürlich verändert werden und aus dem Zusammenhang zwischen der Amplitude dieser verformten Impulse und der Größe der Meß-Zeitkonstanten auf die Impuls-Zeitkonstante geschlossen wird, wurde bereits früher<sup>1</sup> ausführlich beschrieben. Die theoretisch errechenbare Abhängigkeit der Impulsamplitude von der Meß-Zeitkonstanten wird durch die Art der Abklingfunktion, die man als Voraussetzung in die Rechnung einführen muß, bestimmt. Die Auswertung von Messungen erfolgt dann einfach durch Vergleich der experimentellen mit den errechneten Zusammenhängen. Hier seien nur die früheren Endformeln und einige Ergänzungen angegeben.

Bei exponentiellen Meß-Impulsen erhält man für die Maximal-Amplitude der verformten Impulse:

$$U'_{\max} = \text{const} \cdot \frac{1}{\alpha} \left( \frac{\varphi/\alpha}{1 - (\varphi/\alpha)} \right) \quad (4)$$

mit  $\varphi$  als Meß-Zeitkonstanten und  $\alpha$  als Zeitkonstanten des Abklingens der Meß-Impulse nach [Gl. (2)]:

$$I' = I_0 \cdot e^{-\alpha t}. \quad (5)$$

Die Auswertung erfolgt zur Eliminierung des unwesentlichen Proportionalitätsfaktors in Gl. (4) aus Wertepaaren nach einer graphischen Methode.

Für quadratisch-hyperbolisch abklingende Meß-impulse [Gl. (1)]:

$$I'' = I_0 \frac{1}{(1 + At)^2} \quad (6)$$

wird

$$U'''_{\max} = \frac{1}{\varphi} (1 + At_{\max})^2 \cdot \text{const}. \quad (7)$$

Dieser aus der Differentialgl. für das Meßzeitkonstantenglied folgende Ausdruck ist für eine direkte Auswertung unbrauchbar, da außer dem gesuchten  $A$  in ihm noch die nicht bekannte Zeit, zu der die Maximal-Amplitude eintritt, steht. Dieses  $t_{\max}$  läßt sich aber durch partielle Integration von Gl. (12) in der früheren Veröffentlichung<sup>1</sup> und darauf folgende Reihenentwicklung mit guter Näherung berechnen und so aus (7) eliminieren. Man erhält dann:

$$U'''_{\max} = \text{const} \cdot \frac{1}{\varphi} \frac{1}{(1 + \sqrt{A/\varphi})^2}. \quad (8)$$

Bei linear-hyperbolischen Meß-Impulsen findet man entsprechend mit

$$I''' = I_0 \cdot \frac{1}{1 + Bt}, \quad (9)$$

$$U'''_{\max} = \text{const} \cdot \frac{1}{\varphi} \frac{1}{1 + \sqrt{B/\varphi}}. \quad (10)$$

Gl. (8) und (10) gestatten dann eine direkte Errechnung der Impuls-Zeitkonstanten  $A$  bzw.  $B$  aus Wertepaaren für verschiedene  $\varphi$ .

Wesentlich verbessert wurde die Apparatur. Diese bestand früher nur aus dem Multiplier, den Schaltelementen für die Variation der Meß-Zeitkonstanten und einem Kathodenstrahl-Oszillographen, auf dessen Bildschirm beobachtet wurde, welche Amplitude von einer festgelegten Impuls-Anzahl je Minute übertroffen wurde. Um exaktere Resultate zu erhalten, mußte man zu einer objektiven Zählmethode greifen. An eine Apparatur hierfür wird man außer den üblichen Forderungen nach Freiheit von nichtlinearen Verzerrungen, damit die Ausgangs-Amplitude der Verstärkereinrichtung proportional der Eingangs-Amplitude ist, und ausreichender Frequenzbandbreite einige weitere durch das Meßverfahren und die speziellen Meßaufgaben bedingte stellen.

Zur Ermittlung der Impulsform an Hand von Meßwerten muß die Meß-Zeitkonstante  $\varphi$  über einen möglichst großen Bereich variiert werden können. In ihm muß bei einer größeren Anzahl von Werten gemessen werden: Hat man nämlich nur zwei Meßpunkte, so kann man zwar nach den Gln. (4), (8), (10) Zahlenwerte von  $\alpha$ ,  $A$  und  $B$  erhalten, hat aber keine Möglichkeit zu prüfen, welcher Verlauf wirklich vorliegt. Erst aus mehreren bei verschiedenen Meß-Zeitkonstanten erhaltenen Werten für  $\alpha$ ,  $A$  und  $B$  kann man entscheiden, welche Impulsform vorliegt. Der Variationsbereich, den man zweckmäßig bei konstanter Kapazität des RC-Zeitkonstantengliedes durch Ändern des Widerstandes überstreicht, wird bei kleinen Zeitkonstanten, also großen Widerständen, dadurch eingengt, daß der Meßwiderstand klein gegen den Multiplier-Innenwiderstand sein muß, und bei großen Zeitkonstanten durch die verringerte Amplitude und Dauer der Impulse, die dann nicht mehr richtig verstärkt und angezeit werden.

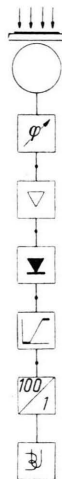


Abb. 1. Blockschaltbild der Meß-Apparatur.

Das Schema der endgültig benutzten Apparatur ist in Abb. 1 dargestellt und sei kurz erläutert. Die von der  $\alpha$ -Strahlung im Leuchtstoff erregten Lichtblitze besitzen bei den verwendeten, pulverförmigen Leuchtstoffen ein Amplitudenspektrum, wie es z. B. von

Broser und Kallmann<sup>8</sup> untersucht wurde. Diese Lichtblitze ergeben am Ausgang des Multipliers die Spannungs-Impulse, die mit Hilfe der variablen Meß-Zeitkonstanten in ihrer Amplitude und Dauer willkürlich verändert werden. Da nach den Gln. (4), (8), (10) aus der Abhängigkeit der Amplitude von der Meß-Zeitkonstanten auf das Abkling-Gesetz der Lichtblitze geschlossen werden kann, braucht im folgenden Teil der Apparatur nur die Amplitude untersucht zu werden. Die Impulse werden hierzu nach der Beeinflussung durch die variable Meß-Zeitkonstante verstärkt.

Bei den verschiedenen Meß-Zeitkonstanten haben die Impulse sehr unterschiedliche Dauer, was eine genaue Zählung und Amplituden-Bestimmung erschweren würde. Deshalb wird ihre Dauer im folgenden Impulsformer egalisiert. Die nun bei allen Meß-Zeitkonstanten gleich schnell abklingenden Impulse werden im Diskriminator ausgemessen.

Die verwendete Photozelle mit Sekundärelektronen-Vervielfacher war vom Typ FS 9-A\*. Der Meß-Zeitkonstanten-Wähler enthielt umschaltbare Widerstände mit Werten von 10 M $\Omega$  bis 0,001 M $\Omega$ , wobei diese Reihe etwa nach dem Faktor 3 unterteilt war. Damit ergaben sich Meß-Zeitkonstanten von  $6,6 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$  bis  $6,7 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$ . Als Verstärker wurde der Breitbandverstärker eines Oszillographen verwendet. Der Impulsformer bestand aus einer Kathodenfolgestufe mit großer Entladezeitkonstanten des Kathodenkreises, deren Ausgangsimpulse exponentiell mit einer Zeitkonstanten abfielen, die für alle vorkommenden Eingangsimpulse gleich war. Als Diskriminator wurde eine kathodengekoppelte Kippschaltung mit 2 Breitband-Pentoden gewählt, deren Ausgangsimpulse rechteckig und von konstanter Amplitude waren.

### Meßergebnisse

Untersucht wurden ein ZnS-Ag, zwei ZnS-Cu, von denen das eine grobkörnig und das andere durch Mörsern stark zerstört<sup>9</sup> war, ein ZnS/ZnSe-Ag und ein ZnO. Bei all diesen Leuchtstoffen lag die Lumineszenz spektral im optimalen Empfindlichkeitsbereich des Multipliers. Zur Anregung wurden die  $\alpha$ -Teilchen eines RaC'-Präparates verwendet.

Die Auswertung der Meßreihen ergab den in Tab. I angegebenen Verlauf des Abklingens der durch  $\alpha$ -Teilchen angeregten Lichtblitze.

Bei allen Untersuchungen wurde auch die Möglichkeit eines linear-hyperbolischen Abfalles nach

den oben angegebenen Formeln geprüft, der jedoch den Meßergebnissen in keinem Fall entsprach.

Quadratisch-hyperbolisch		Exponentiell	
bei ZnS-Ag	mit $A =$ $4,2 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$	bei ZnO	mit $\alpha =$ $2,0 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$
ZnS/ZnSe-Ag	$3,3 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$	ZnS-Cu zerstört **	$2,1 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$
ZnS-Cu grob	$2,7 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$		

Tab. I.

Diese Ergebnisse stimmen gut mit den früher hier<sup>1</sup> an den gleichen Stoffen erhaltenen überein, insbesondere wenn man berücksichtigt, daß damals erstens in der Auswertung ohne Rücksicht auf die Physik des Leuchtens von zwei Meßwerten ausgehend nur die exponentielle Möglichkeit geprüft wurde und zweitens die Meßergebnisse bedingt durch die visuelle Methode weit weniger genau waren. Daß bei den normalen, gut aktivierten Zinksulfiden ein quadratisch-hyperbolisches Abklingen gefunden wurde, entspricht durchaus den theoretischen Erwartungen. Ein Hinweis darauf, daß kein exponentielles Gesetz vorliegt, findet sich in der Bemerkung von Bittmann, Furst und Kallmann<sup>10</sup>, daß bei einer Darstellung der Abklingkurven von anorganischen Leuchtstoffen, speziell Zinksulfid, aus einer Summe von exponentiellen Funktionen einige Zeiten unter  $1 \mu\text{sec}$ , aber auch viel längere auftreten. In den zusammenfassenden Berichten von Garlick<sup>3</sup> und Birks<sup>4</sup> finden sich keinerlei Angaben über das Abklinggesetz; in den Leuchtstoff-Tabellen ist dort meist eine Abklingzeit — exponentiell gedacht — von  $10 \mu\text{sec}$  genannt, was weit über dem wahren Wert liegt.

Eine gute Bestätigung der Vorstellungen von Broser und Reichardt<sup>9</sup> über die Erhöhung der Haftstellen-Dichte bei der Druckzerstörung ist die Feststellung, daß das Abklingen beim druckzerstörten ZnS-Cu exponentiell ist.

ZnO nimmt nach verschiedenen Untersuchungen, z. B. denen von Schleede und Bartels<sup>11</sup>, den anderen Zink-Kristallphosphoren gegenüber eine Son-

<sup>8</sup> I. Broser u. H. Kallmann, Ann. Phys., Lpz. **3**, 317; **4**, 61 [1948].

\* Für die freundliche Überlassung eines der ersten Muster danken wir der Fernseh GmbH., Darmstadt.

<sup>9</sup> I. Broser u. W. Reichardt, Z. Phys. **134**, 222 [1953].

\*\* Für die Überlassung des 14 Stdn. gemahlten ZnS-Cu, dessen mittlere Korngröße bei  $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$

Durchmesser und dessen Druckzerstörungsgrad<sup>9</sup> bei 10 liegt, sei Herrn Dr. W. Reichardt auch an dieser Stelle gedankt.

<sup>10</sup> L. Bittmann, M. Furst u. H. Kallmann, Phys. Rev. **87**, 83 [1952].

<sup>11</sup> A. Schleede u. B. Bartels, Z. techn. Phys. **19**, 364 [1938].



derstellung ein. Die von diesen Autoren veröffentlichten Oszillogramme machen bei Anregung mit 20- $\mu$ sec-Impulsen von 25-kV-Elektronenstrahlen eine Abklingzeit von 3  $\mu$ sec wahrscheinlich, doch dürfte dieser Wert nur eine obere Grenze darstellen, da die Auflösung der Apparatur bei 1  $\mu$ sec gelegen hat. Außerdem läßt die nachträgliche Ausmessung der veröffentlichten Oszillogramme kaum einen Schluß auf das Abklinggesetz zu.

#### Diskussion im Hinblick auf die Physik der Leuchtstoffe

Die experimentelle Feststellung, daß die gut aktivierten und nicht zerstörten Zinksulfide quadratisch-hyperbolisch abklingende  $\alpha$ -Szintillationen zeigen, ermöglicht eine Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit  $\beta$ . Nach Gl. (1) und (6) ist die Zeitkonstante des Abklingens:

$$A = \beta n_0. \quad (16)$$

Hierin ist  $n_0$  die von  $\alpha$ -Teilchen erzeugte Erregungsdichte, die man aus der Energie des  $\alpha$ -Teilchens und dem erregten Volumen bestimmen kann. Das erregte Volumen ergibt sich aus der Tatsache, daß ein  $\alpha$ -Teilchen um seine Bahn einen Erregungskanal, der durch primäre Elektronen von etwa 1000 eV gebildet wird, schafft. Dieser Kanal hat einen Radius von etwa  $3 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>12</sup>. Die Länge der Bahn und damit des Kanals entspricht der Reichweite der  $\alpha$ -Strahlen von RaC', die bei einer Energie von 7,68 MeV in ZnS  $2,2 \cdot 10^{-3}$  cm beträgt, was man aus Angaben von Riezler<sup>13</sup> für Luft erhalten kann. So ist das erregte Volumen etwa  $62 \cdot 10^{-15}$  cm<sup>3</sup> groß.

<sup>12</sup> H. W. Leverenz, J. Opt. Soc. Amer. **27**, 25 [1937].

<sup>13</sup> W. Riezler, Einführung in die Kernphysik, Berlin 1950.

Aus der Energie des  $\alpha$ -Teilchens erhält man bei einer Lichtausbeute von 25%<sup>14</sup> und einer mittleren Energie der ausgestrahlten Lichtquanten von ca. 2,4 eV die Gesamtzahl der erregten Elektronen zu  $N = 8 \cdot 10^5$ . Das ergibt für die Übergangswahrscheinlichkeit, wenn man für  $A$  aus den Messungen  $3 \cdot 10^6$  sec<sup>-1</sup> setzt:

$$\beta = \frac{A}{n_0} = \frac{AV}{N} = 2 \cdot 10^{-13} \text{ sec}^{-1} \text{ cm}^3. \quad (17)$$

Diese Methode der Abschätzung der Übergangswahrscheinlichkeit aus den Abklingmessungen ergibt also einen Wert, wie er nach Angaben in der Literatur als guter Mittelwert bekannt ist, was die Grundlagen der Überlegungen über den Abklingmechanismus weitgehend bestätigt.

Aus dem exponentiellen Abklingen von druckzerstörtem ZnS-Cu kann man unter Verwendung des Wertes für die Übergangswahrscheinlichkeit und der zu  $2 \cdot 10^6$  sec<sup>-1</sup> gemessenen Zeitkonstanten nach Gl. (2) und (5) eine Abschätzung für die Haftstellenkonzentration erhalten, wenn man noch vereinfachend annimmt, daß  $\beta \approx \delta$  ist<sup>6,15</sup>. Es wird aus

$$\alpha = \delta H = \beta H = 2 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}, \quad (18)$$

$$H = 10^{19} \text{ cm}^{-3}. \quad (19)$$

Der errechnete Wert gilt für den Druckzerstörungsgrad 10 und stimmt gut mit den Angaben von Broser und Reichardt<sup>9</sup> überein, aus denen man  $H = 1,2 \cdot 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> entnehmen kann.

Herrn Prof. Dr. E. Ruska danken wir auch an dieser Stelle für stete Unterstützung und fördernde Diskussionen.

<sup>14</sup> I. Broser, H. Kallmann u. U. M. Martius, Z. Naturforschg. **4a**, 204 [1949].

<sup>15</sup> J. T. Randall u. M. H. F. Wilkins, Proc. Roy. Soc. A **184**, 390 [1945].

# Über eine neue Phasenumwandlung im System Zn-Sb\*

Von Hermann Bruns\*\* und Günter Lautz

Institut für technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforschg. 9a, 694—695 [1954]; eingeg. am 23. Juni 1954)

Im binären Legierungssystem Zn-Sb wird bei einer Sb-Konzentration von 57,7 Gew.-% im Temperaturgebiet zwischen  $-10^{\circ}$  und  $-20^{\circ}\text{C}$  eine Widerstands-Temperatur-Anomalie beobachtet, die sich als Phasenumwandlung der intermediären Kristallart  $\beta\text{-Zn}_3\text{Sb}_2$  deuten läßt.

Bei der Untersuchung der elektrischen Eigenschaften binärer Legierungen des Systems Zn-Sb konnten wir neben der bekannten halbleitenden Verbindung  $\text{ZnSb}^1$  weitere intermediäre Kristallarten mit besonderen elektrischen Eigenschaften auffinden. So bestimmt sich das  $\text{Zn}_3\text{Sb}_2$  wenigstens in zwei verschiedenen Modifikationen wie ein Halbleiter, während sich die dritte unterhalb  $405^{\circ}\text{C}$  stabile Phase metallisch verhält<sup>2</sup>. Bei den Proben, deren Bruttozusammensetzung der Verbindung  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  entspricht, beobachteten wir ferner eine Widerstands-Temperatur-Anomalie, über die im folgenden berichtet werden soll.

Als Ausgangssubstanzen wurden Zink mit 99,995 % Zn von den Unterharzer Hüttenwerken, Oker, und Antimon mit 99,96 % Sb von Johnson-Matthey, London, benutzt. Die Legierungen selbst wurden im hochgereinigten Wasserstoffstrom in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegeln in einem Platinrohrföfen zusammengeschmolzen. Der Temperaturverlauf konnte mit Hilfe eines Thermoelementes über den Heizstrom des Ofens in reproduzierbarer Weise geregelt werden. Nach einer Anheizzeit von  $1\frac{1}{2}$  Stdn. wurden die flüssigen Legierungen einige Min. gerührt und im Verlauf von 3 Stdn. auf  $300^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden die Schiffchen langsam zum kalten Ofenende geschoben und herausgenommen. Die Proben erwiesen sich nach Ausweis chemischer und metallographischer Analysenmethoden als vollständig homogen. Testversuche ergaben, daß die Abkühlgeschwindigkeit keinen Einfluß auf den beobachteten Widerstands-Temperatur-Verlauf ausübte. Daher wurde auf eine nachträgliche Wärmebehandlung verzichtet. Ein Teil der Proben wurde auch in hochevakuierten abgeschmolzenen Quarzröhren hergestellt, die wir 5 Tage bei  $950^{\circ}\text{C}$  homogenisieren ließen. Besondere Sorgfalt wurde darauf verwandt, daß bei den Messungen durch die Kontakte oder die Temperaturbäder keinerlei Verunreinigungen in die Legierungen hineingetragen werden konnten. Nähere Einzelheiten hierzu sind ebenso wie die benutzten Meßverfahren an anderer Stelle ausführlich beschrieben<sup>2,3</sup>. Alle Widerstandswerte wurden mit dem fünfstufigen Dießelhorst-Kompensator bestimmt.

Nach dem Zustandsschaubild des Systems Zn-Sb von Takei<sup>4</sup> existieren in dem Konzentrationsbereich zwischen 40 und 50 Gew.-% Zn die intermediären Kristallarten  $\text{Zn}_3\text{Sb}_2$  und  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ . Dabei treten das  $\text{Zn}_3\text{Sb}_2$  in drei und das  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  in zwei verschiedenen Modifikationen auf. Wird die Schmelze wie bei der vorliegenden Untersuchung nicht mit ZnSb-Kristallen geimpft, so bildet sich bei der Abkühlung primär  $\text{Zn}_3\text{Sb}_2$ , dessen  $\eta$ -Phase bei 40—44 Gew.-% Zn peritektisch mit der Restschmelze zu  $\gamma\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  bei  $563^{\circ}\text{C}$  reagiert, das bei der weiteren Abkühlung eine Umwandlung in  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  erfährt. Daß diese Verbindung sich auch in der Konzentrationsabhängigkeit der differentiellen Thermokraft bemerkbar macht, können wir nach unseren neuesten Messungen als sicher ansehen<sup>2</sup>. Doch ist die Deutung aller Beobachtungen durch die Mischkristallbildung sehr erschwert.

Abb. 1 zeigt einige Widerstands-Temperaturkurven von Legierungen, deren Bruttozusammensetzung der nachfolgenden Tab. 1 zu entnehmen ist.

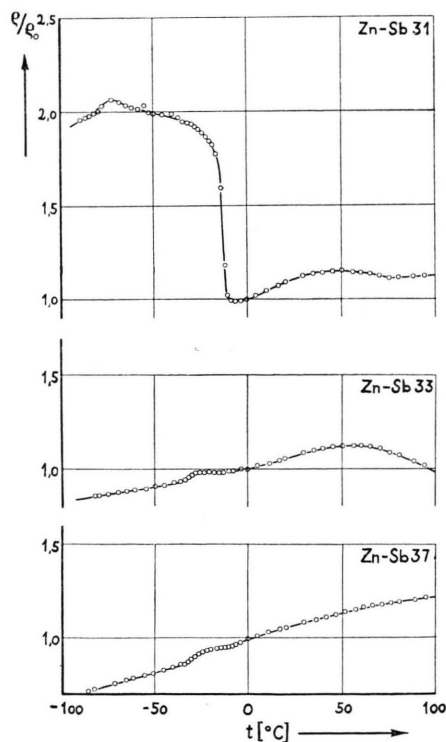


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes verschiedener Zn-Sb-Legierungen zwischen  $-90^{\circ}\text{C}$  und  $+100^{\circ}\text{C}$ .  $R_0$ =Widerstand bei  $0^{\circ}\text{C}$ .

\* VI. Mitteilung von E. Justi, M. Kohler, G. Lautz u. Mitarb. über den Leitungsmechanismus intermetallischer Verbindungen.

\*\* Jetzt Düsseldorf, Zimmerstraße 19/29.

<sup>1</sup> I. V. Mochan, J. Tech. Phys. USSR 18, 1485 [1948]; E. D. Devyatkov, Yu. Maslakovets u.

L. S. Stilbans, J. Tech. Phys. USSR. 22, 129 [1952].

<sup>2</sup> H. Bruns u. G. Lautz, Abhandl. der Braunsch. Wiss. Ges. 6 [1954], im Druck.

<sup>3</sup> E. Justi u. G. Lautz, Z. Naturforschg. 7a, 191, 602 [1952]; J. Appel, Z. Naturforschg. 9a, 265 [1954].

<sup>4</sup> T. Takei, Sci. Rep. Tôhoku Univ. 16, 1031 [1927].

Bei der Probe Zn-Sb 31 ist unterhalb  $-10^{\circ}\text{C}$  ein starker Widerstandsanstieg zu beobachten, während bei den beiden anderen Proben nur ein mehr oder weniger starker Buckel in den Kurven in Erscheinung tritt. Die Probe Zn-Sb 31 fällt ihrer Zusammensetzung nach in das Homogenitätsgebiet des  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ . Demgegenüber entsprechen die beiden anderen Substanzen

Probe Nr.	Gew.-% Sb	Herstellungsart
31	57,7	Im Wasserstoffstrom
33	64,7	Im Wasserstoffstrom
37	65,0	Im abgeschmolzenen Quarzrohr

Tab. 1.

nahezu der halbleitenden Verbindung  $\text{ZnSb}$ . Messungen an anderen Legierungen, deren Sb-Konzentration zwischen 58 und 65 Gew.-% liegt, zeigen, daß bei den Proben 33 und 37 noch ganz geringe Anteile  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  vorliegen, die sich durch die leichte Welle in den Kurven der Abb. 1 bemerkbar machen und im Falle des Zn-Sb 37 die Ursache für eine so große Inhomogenität sind, daß das halbleiterähnliche Verhalten des ZnSb durch starke Fehlordnung vollständig unterdrückt wird.

In Abb. 2 ist der Widerstands-Temperaturverlauf des Zn-Sb 31 zwischen  $-20^{\circ}\text{C}$  und  $+20^{\circ}\text{C}$  noch einmal für den Fall einer sehr langsamen Abkühlung und Wiedererwärmung dargestellt worden, wobei die Temperatur etwa innerhalb 10 Minuten um  $1^{\circ}$  geändert wurde. Dabei beobachtet man einen Hystereseeffekt,

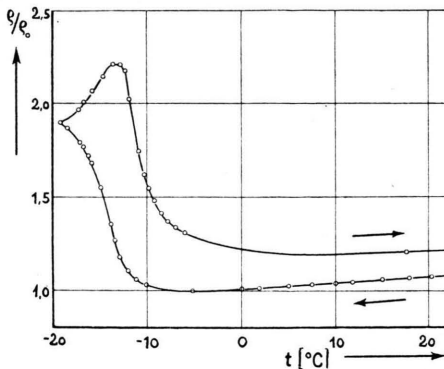


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes des  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  zwischen  $-20^{\circ}$  und  $+20^{\circ}\text{C}$ .  $\rho_0$  = Widerstand bei  $0^{\circ}\text{C}$ .

der die Deutung dieser Widerstandsanomalie als Phasenumwandlung sehr nahe legt. Akzeptieren wir diese Arbeitshypothese, so muß die bei der Abkühlung neu entstehende Phase einen größeren spezifischen Wider-

stand haben als die bei Raumtemperatur stabile Modifikation. Wir können dabei die Widerstandsänderung als Maß für die Phasenumwandlung ansehen. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist stark temperaturabhängig und kann so zu einer Verschiebung der Maxima des Widerstandes beim Aufwärmen und Abkühlen Anlaß geben. Wird die Temperatur von  $-20^{\circ}\text{C}$  an gesteigert, so bildet sich noch bis zu  $-12^{\circ}\text{C}$  die bei tiefer Temperatur stabile Phase. Oberhalb  $-12^{\circ}\text{C}$  wird die Umwandlung wieder rückläufig. Natürlich überlagert sich dieser Umwandlung noch eine Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der reinen Phasen, doch dürfte deren einwandfreie Separierung sehr schwierig sein, da bei annähernd aufgefüllten Brillouin-Zonen kleine, röntgenographisch nicht mehr erfaßbare Anteile der zweiten Phase wesentliche Änderungen der elektrischen Eigenschaften bedingen können. Daß die beiden Kurvenäste bei  $+20^{\circ}\text{C}$  noch einen Abstand von etwa 10% haben, kann mit zeitlichen Relaxationsphänomenen zusammenhängen. Tatsächlich beobachtet man nach einigen Wochen wieder die Widerstandswerte der Abkühlkurve.

Mit diesen Beobachtungen ist der Übergang des  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  unterhalb Raumtemperatur in eine neue Phase als sehr wahrscheinlich anzusehen. Inwieweit der Mechanismus der Umwandlung zweiphasig durch eine Änderung der Gitterstruktur oder einphasig mit Hystereseeerscheinungen nur als Ordnungs-Unordnungs-Phänomen zu deuten ist, können wir erst nach Abschluß der bereits begonnenen röntgenographischen Untersuchungen entscheiden. Auch scheint uns eine Aussage über den Leitungstyp der bei tiefen Temperaturen stabilen  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ -Phase verfrüht.

Die vorliegenden Ergebnisse sind auch für die praktische Verwendung von Zn-Sb-Legierungen nicht ohne Bedeutung. Nach den Angaben von Telkes<sup>5</sup> wären die Proben mit einer Sb-Konzentration zwischen 40 und 70 Gew.-% für die thermoelektrische Stromerzeugung oder die elektrothermische Kühlung wegen ihrer hohen effektiven Thermokraft<sup>6</sup> besonders geeignet. Die bei etwa  $-15^{\circ}\text{C}$  eintretende Phasenumwandlung wird zumindest einen Teil dieser Legierungen für den letztgenannten Zweck unbrauchbar machen, da eine Widerstandserhöhung bei annähernd konstanter Wärmeleitfähigkeit mit einer vermehrten Produktion von Joulescher Wärme verknüpft ist, die die maximal mögliche Temperatursenkung herabsetzt<sup>6</sup>.

Abschließend möchten wir Herrn Prof. Dr. E. Justi für die Anregung zu dieser Arbeit und die Möglichkeit ihrer experimentellen Durchführung im Institut für technische Physik herzlich danken. Unser besonderer Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung zahlreicher Apparate zur Herstellung und metallographischen Untersuchung der Legierungen.

<sup>5</sup> M. Telkes, U.S.A. Patent Nr. 2 229 482 und 2 366 881.

<sup>6</sup> E. Justi, Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus fester Stoffe, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1948.