

Über die Erhöhung der Röntgen-Verfärbbarkeit von KCl-Kristallen durch Vorbestrahlung mit ionisierenden Strahlen

Von K. THOMMEN

Aus dem Institut für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn
(Z. Naturforsch. 16 a, 992—1001 [1961]; eingegangen am 19. Juni 1961)

Durch ionisierende Strahlen verfärbte KCl-Kristalle können durch Temperiern bei 200 °C wieder ausgebleicht werden, jedoch zeigen die Kristalle danach eine erhöhte Verfärbbarkeit durch RÖNTGEN-Strahlen. Es wurde die Erzeugung von F-, M- und V-Zentren durch RÖNTGEN-Strahlen nach Vorbestrahlung mit Deuteronen und mit RÖNTGEN-Strahlen und anschließendem thermischen Ausbleichen untersucht. Die Ergebnisse weisen darauf hin, daß zum mindesten ein Teil der bei der Vorbestrahlung erzeugten Leerstellen sich beim Temperiern zu Clustern vereinigt, die ihrerseits erst bei etwa 300 °C mit einer Aktivierungsenergie von $1,97 \pm 0,15$ eV ausheilen.

In Alkalihalogenid-Kristallen können Gitterfehlstellen durch die ionisierende Wirkung energiereicher Strahlung entstehen. Viele der so erzeugten Defekte äußern sich als Farbzentren, die vermöge ihrer charakteristischen optischen Absorption voneinander unterschieden werden können. Übersichten über das umfangreiche Schrifttum geben SEITZ¹ und AMELINCKX².

Die Erzeugung von F-Zentren durch ionisierende Strahlen ist unter einer Reihe von verschiedenen Bedingungen besonders eingehend untersucht worden. Erfolgt die Verfärbung bei Zimmertemperatur, so weist die F-Zentrenerzeugungskurve, das ist die Abhängigkeit der Konzentration der strahlungserzeugten F-Zentren von der Bestrahlungszeit, zwei Abschnitte auf. Im Abschnitt I steigt die F-Zentrenkonzentration anfangs verhältnismäßig rasch an, erreicht aber nach einiger Zeit eine Art Sättigungswert, der für KCl in der Größenordnung von 10^{16} bis 10^{17} F-Zentren·cm⁻³ liegt. Darauf folgt im Abschnitt II ein wesentlich langsamerer und praktisch linearer Anstieg der F-Zentrenkonzentration bis zu einigen 10^{18} F-Zentren·cm⁻³.

Man glaubt, daß im Abschnitt I die F-Zentren vorwiegend aus Leerstellen erzeugt werden, die bereits vor Beginn der Bestrahlung in irgendeiner Form im Kristall vorhanden waren. Dagegen ist die F-Zentrenbildung im Abschnitt II nachweislich mit der Erzeugung neuer Leerstellen verknüpft³. Der dabei wirksame Leerstellen-Erzeugungsmecha-

nismus ist noch nicht genügend verstanden. Vorschläge für mögliche Mechanismen wurden von SEITZ⁴, VARLEY⁵ und MITCHELL, WIEGAND und SMOLUCHOWSKI⁶ gemacht.

In jüngster Zeit gelang es, die F-Zentrenerzeugungskurven durch eine analytische Funktion von der Form

$$c_F(t) = n_0(1 - e^{-b t}) - \left(\frac{a}{c} - n_1\right)(1 - e^{-c t}) + a t \quad (1)$$

darzustellen^{6, 7}. Vernachlässigt man die während der Bestrahlung stattfindenden Bleichprozesse und die Bildung von Aggregat-Farbzentren, so bedeuten:

- n_0 : Anzahl der vor Beginn der Bestrahlung in irgend einer Form im Kristall vorhandenen, statistisch verteilten Leerstellen pro cm³, die in F-Zentren umgewandelt werden können.
- b : Bildungsrate der F-Zentren aus dieser Art von Leerstellen.
- n_1 : Anzahl der in der Nähe von Versetzungen angehäuften Leerstellen pro cm³, aus denen F-Zentren erzeugt werden können.
- c : Bildungsrate der F-Zentren, die aus Leerstellen entstehen, welche in der Nähe von Versetzungen angehäuft sind.
- a : Bildungsrate für die Neuerzeugung von Leerstellen an Versetzungen.

Die Interpretation der Parameter n_0 , n_1 , a , b , c ist noch hypothetisch.

Die F-Zentrenerzeugung im Abschnitt I ist strukturempfindlich. Sie kann durch verschiedene Vorbehandlungen des Kristalls beeinflußt werden:

¹ F. SEITZ, Rev. Mod. Phys. **26**, 7 [1954].

² S. AMELINCKX, Lecture Notes for the International Summer Course on Solid State Physics "Radiation Damage in Solids", held in the Centro di Studi Nucleari di Ispra, Sept. 1960. Wird veröffentlicht in Suppl. Nuovo Cimento.

³ H. RABIN, Phys. Rev. **116**, 1381 [1959].

⁴ F. SEITZ, Rev. Mod. Phys. **26**, 81 [1954].

⁵ J. H. O. VARLEY, J. Nucl. Energy **1**, 130 [1954]; Progr. Nucl. Energy **1**, 672 [1956].

⁶ P. V. MITCHELL, D. A. WIEGAND u. R. SMOLUCHOWSKI, Phys. Rev. **121**, 484 [1961].

⁷ F. FRÖHLICH, Z. Naturforsch. **16 a**, 211 [1961].



1. Erwärmung des Kristalls auf Temperaturen von ca. 450°C und höher und anschließendes rasches Abkühlen (Abschrecken). Dadurch wird nur n_0 erhöht. Dies wird als Einfrieren von thermisch erzeugten Leerstellen gedeutet⁶.

2. Plastische Verformung. Dabei wird n_0 nur wenig, n_1 dagegen wesentlich erhöht. Es wird die Erzeugung von Leerstellen bei der plastischen Deformation infolge des Sich-Schneidens gleitender Versetzungen dafür verantwortlich gemacht⁶.

3. Dotierung des Kristalls mit zweiwertigen Kationen. Eine Analyse der F-Zentrenerzeugungskurven im Sinne von Gl. (1) liegt leider nicht vor. Es hat den Anschein, als würde im wesentlichen n_1 vergrößert³. CRAWFORD und NELSON⁸ schlagen zur Erklärung einen Mechanismus vor, bei dem jede der durch Dotierung induzierten Kationenleerstellen Ausgangspunkt eines radiochemischen Prozesses ist, dessen Endprodukt ein F-Zentrum sein kann.

4. Vorbestrahlung mit ionisierenden Strahlen. Ist die dabei stattfindende Verfärbung nicht sehr stark, so kann sie anschließend optisch ausgebleicht werden. Bei Wiederbestrahlung erhält man nach FRÖHLICH⁷ eine F-Zentrenerzeugungskurve mit höherem n_1 . Nur bei Vorbestrahlung mit sehr großer Intensität soll auch n_0 etwas erhöht werden.

Bei sehr starker Verfärbung infolge Vorbestrahlung kann der Kristall nicht mehr vollständig optisch ausgebleicht werden. Eine Entfärbung ist jedoch durch Tempern bei hinreichend hoher Temperatur möglich. Es hängt nun offenbar von den thermischen Eigenschaften der durch die Vorbestrahlung erzeugten Defekte einerseits und von der zum Ausbleichen verwendeten Temperatur andererseits ab, ob man nach dem Tempern noch eine erhöhte Farbzentrabbildung erhält oder nicht. LEIVO und SMOLUCHOWSKI⁹ stellten qualitativ eine Beeinflussung der Farbzentrabbildung durch Protonenbestrahlung von KCl-Kristallen fest, wobei das thermische Ausbleichen jedoch während der Bestrahlung bei unbekannter Temperatur erfolgte. Eine systematische Untersuchung der Farbzentrenerzeugungskurven nach dem thermischen Ausbleichen vorbestrahlter Kristalle sollte Aufschlüsse über Art und thermische Stabilität derjenigen Fehlordnungen geben, die für eine erhöhte Farbzentrabbildung als Folge der Vorbestrahlung verantwortlich sind.

In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, unter welchen Bedingungen man noch eine Wirkung der Vorbestrahlung auf die F-, M- und V-Zentrenerzeugungskurven nach dem thermischen Ausbleichen vorbestrahlter KCl-Kristalle beobachtet.

I. Experimentelles

Alle Messungen wurden mit KCl-Einkristallen von $5 \times 6 \times 1 \text{ mm}^3$ gemacht, die von der Firma Dr. K. Korth in Kiel bezogen wurden. Bei allen Bestrahlungen und bei den optischen Messungen wurden die Kristalle so montiert, daß die Strahlen sie in Richtung der kürzesten Kante durchdrangen. Die unbestrahlten Kristalle zeigten im Gebiet $200 \leq \lambda \leq 2500 \text{ m}\mu$ keine selektive Absorption.

a) Vorbestrahlung

Es wurden zwei Arten von Vorbestrahlungen verwendet:

1. 70 kV-RÖNTGEN-Strahlen von der Wo-Antikathode der Röhre MÖD/150 Be der Firma C. H. F. Müller, Hamburg. Der Röhren-Strom betrug 20 mA. Dies entspricht nach Angaben der Herstellerfirma einer Dosisleistung von $3 \cdot 10^5 \text{ r/min}$ am Ort des Kristalls. Der Eigenfilterwert des Austrittsfensters der Röhre entspricht 3 mm Beryllium. Eine weitere Filterung wurde nicht vorgenommen. Um die Inhomogenität der Verfärbung infolge Selbstabschirmung zu verringern, wurden die Kristallplättchen gleich lange von vorne und hinten bestrahlt.

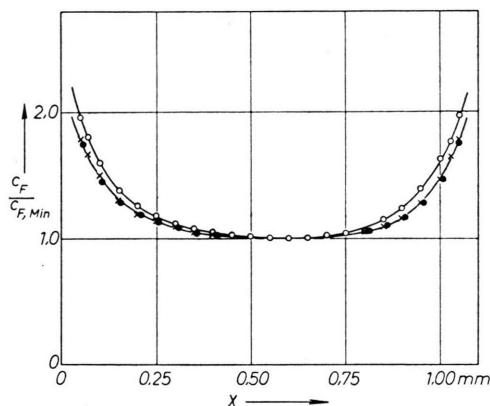


Abb. 1. Relative F-Zentrenkonzentration in einem RÖNTGEN-bestrahlten KCl-Kristall längs der Durchstrahlungsrichtung. ○ = nach 1 min Bestrahlungszeit, × = nach 30 min Bestrahlungszeit, ● = nach 150 min Bestrahlungszeit.

Abb. 1 zeigt die Verteilung der F-Zentren längs der RÖNTGEN-Durchstrahlungsrichtung, gemessen mit einem $0,02 \text{ mm}$ weiten Lichtbündel an einem Kristall von $1,1 \times 1 \times 6 \text{ mm}^3$.

2. Deuteronen von etwa 30 MeV . Die Proben wurden in einer wassergekühlten Al-Halterung im inneren Strahl des Synchrozyklotrons der Universität Bonn be-

⁸ J. H. CRAWFORD jr. u. C. M. NELSON, Phys. Rev. Lett. **5**, 314 [1960].

⁹ W. J. LEIVO u. R. SMOLUCHOWSKI, Phys. Rev. **93**, 415 [1954].

strahlt. Der Auffängerstrom wurde zur Vermeidung einer starken Erwärmung der Kristalle auf $0,1 \mu\text{A}$ gehalten. Trotzdem traten Erwärmungen bis etwa 70°C während der Bestrahlung auf. Da die Reichweite von 30 MeV-Deuteronen in KCl größer als 1 mm ist, darf angenommen werden, daß der größte Teil der Deuteronen die Kristalle vollständig durchdrang. Die mit Deuteronen bestrahlten Proben waren teilweise stark radioaktiv. Sie wurden daher vor der Weiterbehandlung einige Tage im Dunkeln gelagert. Die durch die Vorbestrahlung verursachte Verfärbung wurde bei Zimmertemperatur mit einem PMQ II-Spektralphotometer der Firma Carl Zeiss, Oberkochen, im Wellenlängenbereich $200 - 2500 \mu\text{m}$ gemessen.

b) Thermisches Ausbleichen

Die durch die Vorbestrahlung verursachte Verfärbung wurde durch Tempern in Luftatmosphäre wieder ausgebleicht. Bei 150°C waren die deuteronenvorbestrahlten Kristalle selbst nach mehreren Tagen noch nicht entfärbt. Bei 200°C dagegen war bis auf eine schwache Restabsorption im Gebiet $\lambda < 250 \mu\text{m}$ eine völlige Entfärbung in allen Fällen innerhalb 20 Stunden möglich. Wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt, wurde daher bei allen im folgenden beschriebenen Versuchen die Vorbestrahlungsverfärbung durch 20-stündiges Tempern bei 200°C ausgebleicht. Über die danach verbleibende Restabsorption im Ultravioletten wurde bereits früher berichtet¹⁰. Sie war bei den hier mitgeteilten Versuchen, bei denen Kristalle aus reinerem Ausgangsmaterial verwendet wurden, jedoch geringer.

c) Wiederbestrahlung

Die Wiederbestrahlung nach dem thermischen Ausbleichen der Vorbestrahlungsverfärbung erfolgte auf zwei Arten:

1. Starke Meßbestrahlung: 70 kV-RÖNTGEN-Strahlen von der MöD/150 Be-Röhre, Röhrenstrom 20 mA, keine zusätzliche Filterung. Zur Messung der optischen Absorption wurde die Bestrahlung kurzzeitig unterbrochen. Zwischen den Absorptionsmessungen wurde der Kristall gleich lang von vorne und hinten bestrahlt.

Die starke Meßbestrahlung wurde immer dann verwendet, wenn die Farbzentrererzeugungskurven bis in den Abschnitt II hinein gemessen werden sollten.

2. Schwache Meßbestrahlung: 140 kV-RÖNTGEN-Strahlen von der MöD/150 Be-Röhre, Röhrenstrom 3 mA, Bestrahlungszeit 12 min, einseitige Bestrahlung ohne Unterbrechung, Filterung durch 1 mm KCl. Die durch diese Bestrahlung erzeugte F-Zentrenkonzentration war klein gegenüber der „Sättigungskonzentration“ des Abschnitts I der F-Zentrererzeugungskurve und annähernd proportional deren Anfangssteigung.

Die schwache Meßbestrahlung wurde stets dann angewendet, wenn ein relatives Maß für die Farbzentrerbildung im Abschnitt I erwünscht war, ohne daß durch die Meßbestrahlung der Fehlordnungszustand des Kristalls irreversibel verändert wurde. Letzteres scheint in

der Tat gewährleistet zu sein. Wird nämlich die durch die schwache Meßbestrahlung hervorgerufene Verfärbung anschließend entweder optisch oder bei 200°C thermisch ausgebleicht, so erhält man bei nochmaliger schwacher Meßbestrahlung für alle Wellenlängen (200 bis $2500 \mu\text{m}$) die gleiche optische Absorption wie das erste Mal. In Testversuchen wurde die schwache Meßbestrahlung in dieser Weise bis zu 13-mal wiederholt. Die optische Absorption im Maximum der F-Bande war innerhalb der Meßfehlergrenze von 2% reproduzierbar.

Die durch die schwache Meßbestrahlung bei der Wellenlänge λ verursachte optische Absorption $S_\lambda = \lg(I_0/I)$ (I_0 = Transmission vor der Bestrahlung, I = Transmission nach der Bestrahlung) wird im folgenden als „Sensibilität“ des Kristalls bei der Wellenlänge λ bezeichnet.

Um die thermische Stabilität der Fehlordnung zu untersuchen, die nach dem thermischen Ausbleichen eines vorbestrahlten Kristalls in ihm als Folge der Vorbestrahlung vorhanden ist, wurde der Kristall nach dem 20-stündigen thermischen Ausbleichen bei 200°C einem isochronalen, pulsierten Temperprozeß (isochronal pulse-annealing = IPA) unterworfen. Abb. 2 zeigt schematisch das Temperaturprogramm. Nach jedem Temperpuls wurde der Kristall einer schwachen RÖNTGEN-Meßbestrahlung unterworfen und die Sensibilität S_λ im Maximum der F-, M- und V-Bande gemessen. Betrachtet man S_λ als Funktion der Temperatur des vorhergegangenen Temperpulses, so erhält man bekanntlich aus dem Funktionsverlauf Aufschlüsse über die thermische Stabilität der Fehlordnung und über eventuell stattfindende Ausheilprozesse.

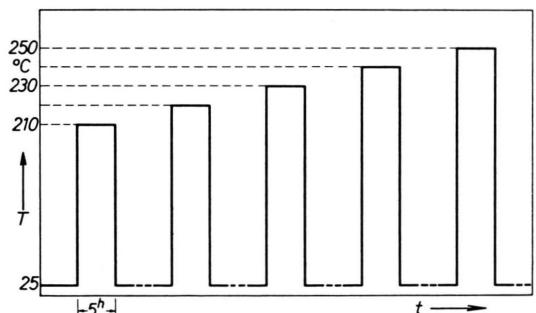


Abb. 2. Temperaturprogramm für isochronales pulsiertes Tempern (schematisch).

Es wurde ferner die Abhängigkeit der Farbzentrererzeugungskurven und der Sensibilität von der Stärke der Vorbestrahlungsverfärbung untersucht. Dabei lag teilweise die optische Absorption im Maximum der F-Bande außerhalb des Meßbereichs des Spektralphotometers. In diesem Fall wurde die optische Absorption in der kurzweligen Flanke der F-Bande gemessen und daraus auf die Absorption im Maximum extrapoliert. Da innerhalb des verfügbaren Meßbereichs [$\lg(I_0/I) \leq 2,5$] keine merklichen Änderungen der Form der F-Bande gefunden werden konnten, wird angenommen, daß die so ermittelten Werte für die Absorption im Maximum der F-Bande innerhalb 10% korrekt sind.

¹⁰ K. THOMMEN, Z. Naturforsch. 15 a, 362 [1960].

II. Meßergebnisse

a) Vorbestrahlung

Das optische Absorptionsspektrum deuteronenvorbestrahlter Kristalle zeigte Banden mit Maxima bei 213 (V_3), 295 (?), 340 (?), 560 (F), 680 (R_1), 735 (R_2), 825 (M) und 995 (N) μm (Abb. 3). Die eingeklammerten Buchstaben sind die üblichen Symbole für die einzelnen Banden.

RÖNTGEN-vorbestrahlte Kristalle zeigten die gleichen Banden, doch waren die R_1 -, R_2 -, M- und N-

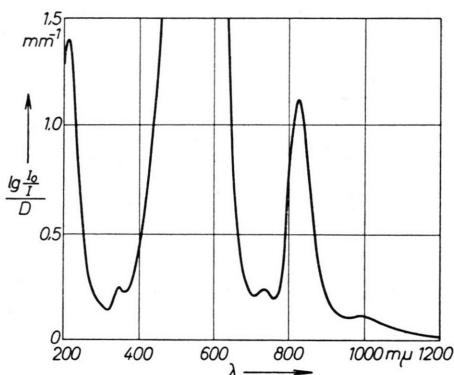


Abb. 3. Optische Absorption eines mit $1 \cdot 10^{14}$ Deuteronen · cm^{-2} bestrahlten KCl-Kristalls. I_0 = Transmission vor der Bestrahlung, I = Transmission nach der Bestrahlung.

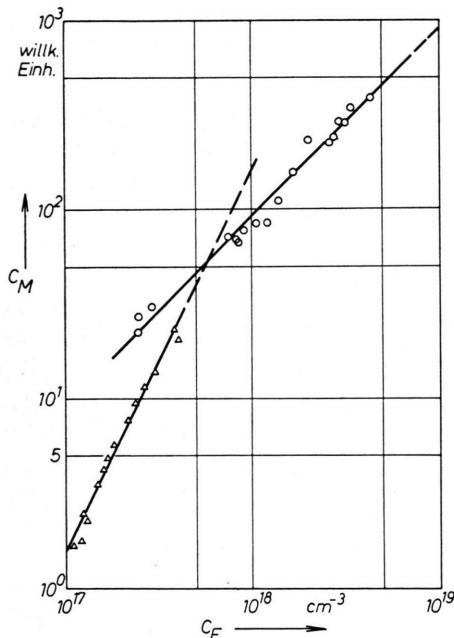


Abb. 4. Beziehung zwischen mittlerer F-Zentrenkonzentration und mittlerer M-Zentrenkonzentration. \circ = Deuteronen-vorbestrahlte Kristalle. \triangle = RÖNTGEN-vorbestrahlte Kristalle.

Banden relativ zur F-Bande weniger stark vertreten.

Sei c_F die mittlere F-Zentrenkonzentration zu einer bestimmten Zeit während der Vorbestrahlung beziehungsweise am Ende der Vorbestrahlung und c_M die gleichzeitige mittlere M-Zentrenkonzentration, so gilt für deuteronenvorbestrahlte Kristalle im Bereich $2 \cdot 10^{17} \leq c_F \leq 4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ annähernd:

$$c_M(t) = k_1 c_F(t),$$

für RÖNTGEN-vorbestrahlte Kristalle im Bereich $1 \cdot 10^{17} \leq c_F \leq 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ dagegen annähernd

$$c_M(t) = k_2 c_F^2(t) \quad (\text{Abb. 4}).$$

Weitere Untersuchungen darüber wurden noch nicht angestellt.

b) Farbzentrenerzeugungskurven

Die F-Zentrenerzeugungskurven unvorbestrahlter Kristalle zeigten bei der starken RÖNTGEN-Meßbestrahlung einen Wendepunkt (Abb. 5). Ein analoger Kurvenverlauf wurde für unvorbehandelte KCl-Kristalle von MITCHELL, WIEGAND und SMOLUCHOWSKI⁶ und von FRÖHLICH⁷ gefunden. Kristalle, die entweder mit Deuteronen oder mit RÖNTGEN-Strahlen vorbestrahlt und anschließend bei 200 °C ther-

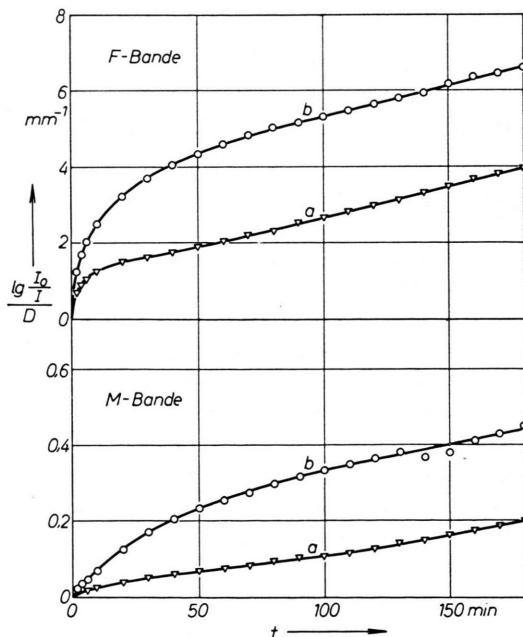


Abb. 5. F- und M-Zentrenerzeugungskurven von KCl-Kristallen. (a) = unvorbestrahl., (b) = RÖNTGEN-vorbestrahl. bis $7 \cdot 10^{17}$ F-Zentren · cm^{-3} (Mittelwert). I_0 = Transmission vor der RÖNTGEN-Meßbestrahlung, $I = I(t)$ = Transmission nach t min RÖNTGEN-Meßbestrahlung, D = Kristalldicke.

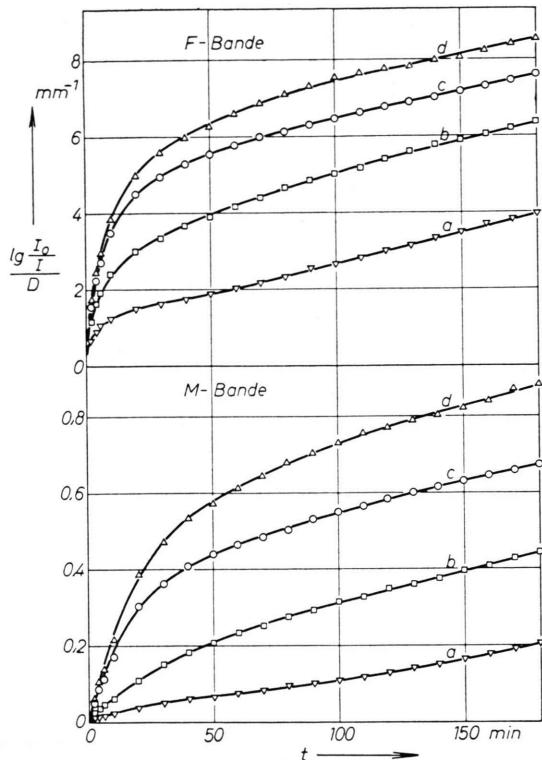


Abb. 6. F- und M-Zentrenrezeugungskurven von KCl-Kristallen. (a) = unvorbestrahl., (b) = Deuteronen-vorbestrahl. bis $4 \cdot 10^{17}$ F-Zentren $\cdot \text{cm}^{-3}$ (Mittelwert), (c) = Deuteronen-vorbestrahl. bis $15 \cdot 10^{17}$ F-Zentren $\cdot \text{cm}^{-3}$ (Mittelwert), (d) = Deuteronen-vorbestrahl. bis $24 \cdot 10^{17}$ F-Zentren $\cdot \text{cm}^{-3}$ (Mittelwert).

misch ausgebleicht worden waren, zeigten bei Wiederbestrahlung mit der starken RÖNTGEN-Meßbestrahlung eine erhöhte F-Zentrenbildung in Abschnitt I. Die Bildungsrate im Abschnitt II hingegen blieb innerhalb der Meßgenauigkeit unverändert (Abb. 5 und 6), [Mittlere F-Zentrenkonzentration $c_F [\text{cm}^{-3}] = 1,1 \cdot 10^{17} \lg(I_0/I)/D$]. Eine quantitative Analyse der hier mitgeteilten Meßkurven im Sinne der Gl.(1) ist zwar, wie gezeigt werden konnte, möglich, erscheint aber in Anbetracht der Inhomogenität der Verfärbung nicht als sinnvoll. Es ist jedoch qualitativ erkennbar, daß die Vorbestrahlung in allen Fällen zu einer Erhöhung von n_1 führte. Ob auch eine Erhöhung von n_0 stattfand, ist unsicher.

Vorbestrahlte und anschließend bei 200°C ausgebliche Kristalle zeigten auch eine erhöhte M-Zentrenbildung bei Wiederbestrahlung (Abb. 5 und Abb. 6). In enger Anlehnung an die entsprechenden F-Zentrenrezeugungskurven werden auch die zusätzlich erzeugten M-Zentren vorwiegend im Abschnitt I gebildet.

Im Ultravioletten entstand bei starker RÖNTGEN-Meßbestrahlung unvorbestrahlter Kristalle eine Absorptionsbande, deren Maximum zu Beginn der Bestrahlung bei $230 \text{ m}\mu$ lag, sich aber mit zunehmender Bestrahlungszeit nach kürzeren Wellenlängen hin verschob (Abb. 7 a). Für sehr lange Bestrahlungszeiten wurde für das Bandenmaximum eine Endlage bei $213 \text{ m}\mu$ gefunden. Offensichtlich hat man es hier mit einer Überlagerung von mindestens zwei Teilbändern zu tun, die verschieden schnell wachsen. Es wird angenommen, daß es sich um die V_2 -Bande ($233 \text{ m}\mu$) und die V_3 -Bande ($212 \text{ m}\mu$) handelt. Die Absorption bei $205 \text{ m}\mu$ sollte dann vorwiegend das Verhalten der V_3 -Bande, die Absorption bei $250 \text{ m}\mu$ im wesentlichen das Verhalten der V_2 -Bande widerspiegeln. Danach wuchs die V_3 -Bande bei der starken RÖNTGEN-Meßbestrahlung annähernd proportional der F-Bande, die V_2 -Bande dagegen erreichte nach 70 min einen Sättigungswert.

Vorbestrahlte und anschließend bei 200°C getemperte Kristalle zeigten bei Wiederbestrahlung eine verstärkte V-Zentrenbildung (Abb. 7 b und 7 c). Die V_3 -Bande wuchs dabei wiederum annähernd proportional der F-Bande. Das Verhalten der V_2 -Bande kann wegen der starken V_3 -Bande nur ungenau beurteilt werden. Es darf jedoch als sicher gelten, daß bei deuteronenvorbestrahlten Kristallen auch eine verstärkte V_2 -Zentrenbildung auftrat.

c) Sensibilität

1. Abhängigkeit von der Vorbestrahlungsverfärbung. Die in Kapitel I definierte Sensibilität S_λ nach schwacher RÖNTGEN-Meßbestrahlung wurde für $\lambda = 560 \text{ m}\mu$ (F-Bande) nach verschiedenen langer RÖNTGEN-Vorbestrahlung und thermischem Ausbleichen bei 200°C gemessen. Solange die Konzentration der vorbestrahlungserzeugten F-Zentren kleiner als $1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ war, das heißt, solange man sich bei der Vorbestrahlung noch im Abschnitt I der F-Zentrenrezeugungskurve befand, resultierte nur ein geringer Anstieg der Sensibilität. Erst als die Vorbestrahlung bis in den Abschnitt II hineinreichte, setzte eine merkliche Vergrößerung der Sensibilität ein (Abb. 8 a). Dies weist bereits darauf hin, daß die verstärkte Farbzentrenbildung infolge Vorbestrahlung eng mit der Neuerzeugung von Leerstellen verknüpft ist. Noch deutlicher kommt dies zum Ausdruck, wenn man die Erhöhung der Sensibilität nach RÖNTGEN-Vorbestrahlung und anschließendem Tempern bei 200°C als Funktion der Vorbestrahlungszeit

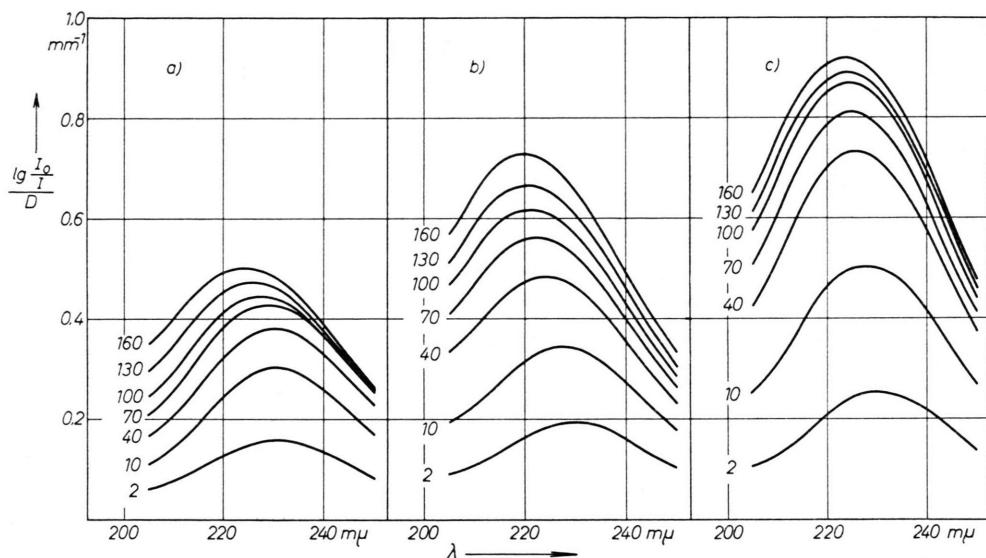


Abb. 7. Wachstum der V-Bande bei RÖNTGEN-Bestrahlung von KCl-Kristallen, a = unvorbestrahlte; b = RÖNTGEN-vorbestrahlte bis $7 \cdot 10^{17}$ F-Zentren $\cdot \text{cm}^{-3}$ (Mittelwert); c = Deuteronen-vorbestrahlte bis $24 \cdot 10^{17}$ F-Zentren $\cdot \text{cm}^{-3}$ (Mittelwert). Die den Kurven zugeordneten Zahlen geben die RÖNTGEN-Bestrahlungszeit in Minuten an.

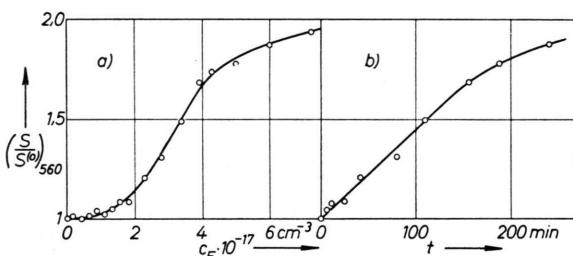


Abb. 8 a. Abhängigkeit der Sensibilität eines RÖNTGEN-vorbestrahlten KCl-Kristalls von der mittleren Konzentration der durch RÖNTGEN-Vorbestrahlung erzeugten F-Zentren.
($S^{(0)}$) = Sensibilität des unvorbestrahlten Kristalls.)

Abb. 8 b. Abhängigkeit der Sensibilität eines RÖNTGEN-vorbestrahlten KCl-Kristalls von der RÖNTGEN-Vorbestrahlungszeit.

betrachtet (Abb. 8 b). Für nicht zu große Vorbestrahlungszeiten ($t < 160$ min) ergab sich eine lineare Abhängigkeit der Sensibilität von der Vorbestrahlungszeit und damit nach Gl. (1) auch von der Konzentration der durch die Vorbestrahlung neu erzeugten Leerstellen. Für größere Vorbestrahlungszeiten ($t > 160$ min) bzw. stärkere Vorbestrahlungsverfärbung blieb der Zusammenhang zwischen Sensibilität und Vorbestrahlungszeit nicht mehr linear. Die Sensibilität zeigte eine Tendenz zur Sättigung.

Die Abhängigkeit der Sensibilität S_{560} von der Vorbestrahlungsverfärbung wurde auch für deuteronenvorbestrahlte und anschließend bei 200°C aus-

gebleichte Kristalle untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, daß für die Sensibilität bei sehr starker Vorbestrahlungsverfärbung ($c_F > 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) in der Tat ein Sättigungswert existiert (Abb. 9). Den 17 Meßpunkten in Abb. 9 entsprechen 17 verschiedene Kristalle. Da deren Sensibilität in unvorbestrahltem Zustand etwas voneinander verschieden war, ist in Abb. 9 die Sensibilität nach der Vorbestrahlung auf den Mittelwert $\bar{S}^{(0)}$ der Sensibilität vor der Vorbestrahlung bezogen.

2. Thermische Stabilität. Für einen deuteronenvorbestrahlten und anschließend bei 200°C ausgebleichten Kristall wurde das Verhalten der Sensibili-

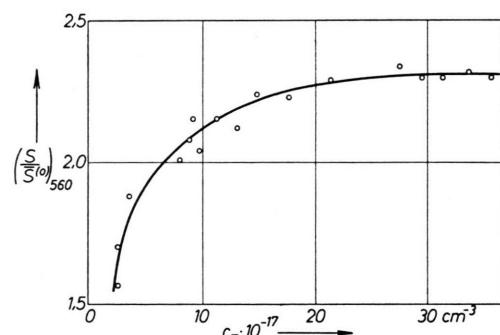


Abb. 9. Abhängigkeit der Sensibilität Deuteronen-vorbestrahlter KCl-Kristalle von der mittleren Konzentration der durch Deuteronen-Vorbestrahlung erzeugten F-Zentren.
($\bar{S}^{(0)}$) = Mittelwert der Sensibilität der unvorbestrahlten Kristalle.)

tät im Maximum der F-, M- und V-Bande bei einem IPA untersucht, wie es im Kapitel I beschrieben wurde. Bei allen drei Banden blieb die Sensibilität, als Funktion der Temperatur des vorhergehenden Temperpulses betrachtet, bis 250°C praktisch konstant, nahm dann im Bereich $250\text{--}350^{\circ}\text{C}$ auf den Wert des unvorbestrahlten Kristalls ab und blieb anschließend wiederum konstant (Abb. 10). Ein vorbestrahlter Kristall, der nach einem derartigen IPA der starken RÖNTGEN-Meßbestrahlung ausgesetzt wurde, zeigte die gleichen Farbzentrenerzeugungskurven wie ein unvorbestrahlter Kristall.

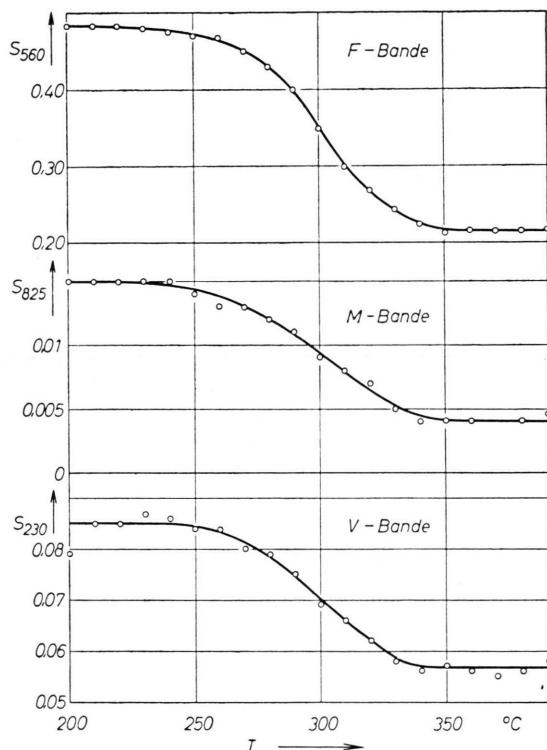


Abb. 10. Verhalten der Sensibilität eines Deuteronenvorbestrahlten KCl-Kristalls bei isochromalem pulsiertem Temperiern.

Das Ausheilen der Sensibilitätserhöhung bei IPA wurde für deuteronenvorbestrahlte Kristalle mit verschieden starker Vorbestrahlungsverfärbung gemessen. Die Dauer der Temperpulse betrug bei diesen Messungen ausnahmsweise nur 1 Stunde. Es ergab sich, daß die Sensibilitätserhöhung unabhängig von der Stärke der Vorbestrahlungsverfärbung stets in demselben Temperaturbereich ausheilte. Abb. 11 zeigt die Temperatur T_0 , bei der die Sensibilitäts-

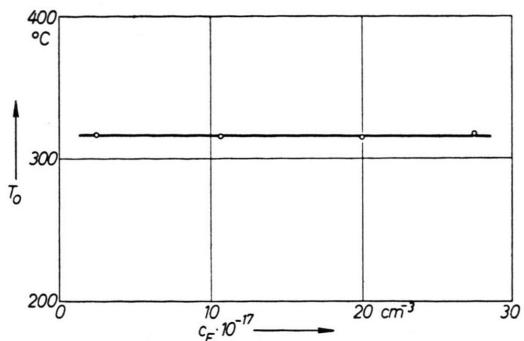


Abb. 11. Halbwertstemperatur T_0 als Funktion der mittleren Konzentration der durch Deuteronen-Vorbestrahlung erzeugten F-Zentren.

erhöhung ΔS auf den halben Wert abgenommen hat, als Funktion der mittleren Konzentration der durch die Vorbestrahlung erzeugten F-Zentren.

Die Form der Ausheilkurven (Abb. 10) weist darauf hin, daß bei dem IPA ein Ausheilprozeß mit definierter Aktivierungsenergie stattfand. Diese Aktivierungsenergie wurde nach einem von BRINKMAN und MEECHAN¹¹ angegebenen Verfahren bestimmt, bei dem die Meßwerte eines IPA mit denen einer isothermen Ausheilkurve kombiniert werden. Abb. 12 zeigt das Verhalten der Sensibilität S_{560} beim isothermen Temperiern bei 295°C .

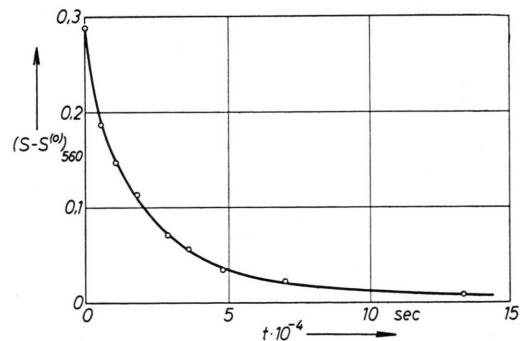


Abb. 12. Ausheilen der Sensibilitätserhöhung eines Deuteronenvorbestrahlten KCl-Kristalls bei isothermem Temperiern bei 295°C .

Für die Aktivierungsenergie ergab sich ein Wert von $1,97 \pm 0,15$ eV.

Das thermische Verhalten der Sensibilität RÖNTGEN-vorbestrahlter Kristalle wurde im wesentlichen gleich dem deuteronenvorbestrahlter Proben gefunden (Abb. 13). Der Ausheilprozeß setzte jedoch bei etwas tieferer Temperatur ein. Der Unterschied der Ausheiltemperaturen von Deuteronen- und RÖNTGEN-vorbestrahlten Kristallen beträgt 6,5%, wenn die Temperaturen in $^{\circ}\text{K}$ gemessen werden. Da die Ak-

¹¹ I. A. BRINKMAN u. C. I. MEECHAN, Phys. Rev. **103**, 1193 [1956].

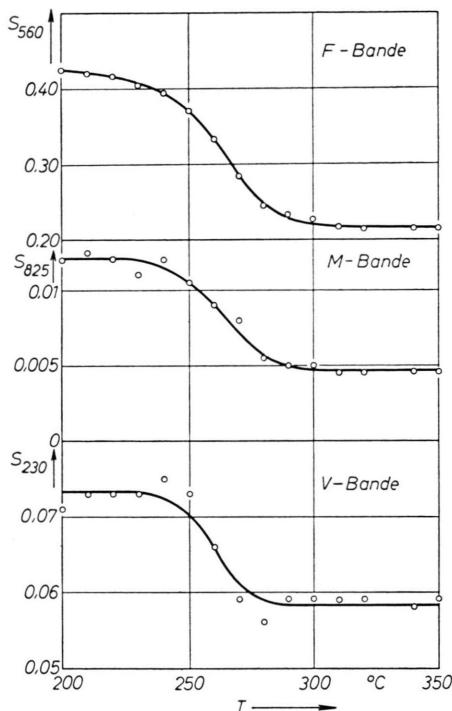


Abb. 13. Verhalten der Sensibilität eines RÖNTGEN-vorbestrahlten KCl-Kristalls bei isochromalem pulsiertem Tempern.

tivierungsenergie nur auf 8% genau bestimmt werden konnte, wurde von einer eigenen Bestimmung der Aktivierungsenergie des Ausheilprozesses für RÖNTGEN-vorbestrahlte Kristalle abgesehen.

III. Zusammenfassung der Meßergebnisse

Der Diskussion sei zugunsten einer besseren Übersicht eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Meßergebnisse dieser Arbeit vorangestellt.

1. Die Wirkung einer Vorbestrahlung mit ionisierenden Strahlen auf die Farbzentrenerzeugungskurven von KCl-Kristallen bei Wiederbestrahlung läßt sich auch nach thermischem Ausbleichen der Vorbestrahlungsverfärbung feststellen, wenn die Ausbleichtemperatur kleiner als 300 °C gewählt wird.

2. Die Wirkung der Vorbestrahlung auf die F-Zentrenerzeugungskurve besteht in einer erhöhten F-Zentrenbildung in Abschnitt I. Die F-Zentrenbildung in Abschnitt II bleibt unbeeinflußt. Die Erhöhung der F-Zentrenbildung in Abschnitt I wird von einer verstärkten M- und V-Zentrenbildung begleitet.

3. Die erhöhte Farbzentrenerzeugung bei der Wiederbestrahlung ist mit der Erzeugung von neuen Leerstellen durch die Vorbestrahlung verknüpft.

4. Die Wirkung einer Vorbestrahlung kann durch Temperiern bei 300 °C oder höherer Temperatur wieder beseitigt werden. Der Ausheilprozeß ist durch eine Aktivierungsenergie von $1,97 \pm 0,15$ eV gekennzeichnet.

5. Zwischen RÖNTGEN- und Deuteronen-vorbestrahlten Kristallen bestehen hinsichtlich der Farbzentrenerzeugung bei Wiederbestrahlung keine wesentlichen Unterschiede.

Die Diskussion von Punkt 5 erfolgt in Kapitel IV, Abschnitt a. Eine eindeutige Interpretation von Punkt 1 bis 4 ist nur bei einer genauen Kenntnis der Ausheilvorgänge in bestrahlten Kristallen möglich. Letztere ist jedoch sehr unvollständig. Ziel der Diskussion der Punkte 1 bis 4 ist es daher, durch Vergleich der Resultate dieser Arbeit mit einschlägigen Ergebnissen anderer Autoren die bestehenden Vorstellungen über die Ausheilprozesse in Alkali-halogenidkristallen zu festigen und zu erweitern. Dies geschieht in Kapitel IV, Abschnitt b.

IV. Diskussion

a) Zur Ursache der erhöhten Farbzentrenerzeugung nach Deuteronen-Vorbestrahlung

Es wurde gezeigt, daß die erhöhte F-Zentrenbildung in vorbestrahlten Kristallen mit der Erzeugung neuer Leerstellen durch die Vorbestrahlung zusammenhängt (Abb. 8 a und 8 b). 30 MeV-Deuteronen können Leerstellen auf zwei Arten erzeugen:

1. Durch elastische Stoßprozesse zwischen Deuteronen und den Kristallionen sowie dadurch ausgelöste Kaskadenprozesse. Dabei werden sowohl Leerstellen als auch Zwischengitteratome erzeugt.

2. Durch Elektronenanregung vermöge der elektrischen Ladung der Deuteronen. Die Sekundärprozesse entsprechen denen bei der Erzeugung von Leerstellen durch RÖNTGEN-Strahlen.

Die weitgehende Übereinstimmung der Eigenschaften Deuteronen- und RÖNTGEN-vorbestrahlter Kristalle weist bereits darauf hin, daß die für die erhöhte Farbzentrenerzeugung in deuteronen-vorbestrahlten Kristallen verantwortlichen Defekte zum mindesten teilweise durch die ionisierende Wirkung der Deuteronen entstanden sind. Wie die folgende Betrachtung zeigt, werden sie sogar überwiegend durch die ionisierende Wirkung erzeugt:

In einem Kristall wurden durch Beschuß mit $1 \cdot 10^{14}$ Deuteronen $\cdot \text{cm}^{-2}$ von ca. 30 MeV $2,7 \cdot 10^{18}$ F-Zentren $\cdot \text{cm}^{-3}$ gebildet. Nach dem thermischen Ausbleichen wurden bei der Wiederbestrahlung mit RÖNTGEN-Strahlen in Abschnitt I $5 \cdot 10^{17}$ F-Zentren $\cdot \text{cm}^{-3}$ mehr erzeugt als in einem unvorbestrahlten Kristall. Nach der einfachen Theorie der Strahlenschäden¹² erzeugen $1 \cdot 10^{14}$ Deuteronen $\cdot \text{cm}^{-2}$ von 30 MeV höchstens $1,5 \cdot 10^{16}$ FRENKEL-Defekte $\cdot \text{cm}^{-3}$ in KCl. (Die zur Erzeugung eines FRENKEL-Defekts notwendige Verlagerungsenergie wurde zu 25 eV angenommen.) Die Zahl der FRENKEL-Defekte erscheint daher zu klein, um für die zusätzliche Erzeugung von $5 \cdot 10^{17}$ F-Zentren $\cdot \text{cm}^{-3}$ bei der Wiederbestrahlung einen wesentlichen Beitrag leisten zu können.

b) Zur Art der Fehlordnung in vorbestrahlten Kristallen

Es werden durch die Vorbestrahlung neue Leerstellen erzeugt, von denen die meisten durch Elektronen- oder Defektelektroneneinfang als Farbzentrren sichtbar werden. Ein großer Teil der Anion-Leerstellen ist in Form von isolierten Leerstellen (F-Zentren), ein geringerer Teil in Form kleinerer Leerstellenaggregate (M-, R-, N-Zentren) vorhanden. Das Schicksal der wahrscheinlich gleichzeitig gebildeten Kation-Leerstellen ist noch ungewiß. Man nimmt an, daß sie zum Aufbau der V₂- und V₃-Zentren beitragen. Die Existenz größerer Leerstellenaggregate, die sich nicht als Farbzentrren äußern, kann nicht ausgeschlossen werden. Wenn die neu erzeugten Leerstellen an Versetzungen entstanden sind, so ist auch die Versetzungssstruktur nicht unerheblich verändert worden. Abschätzungen zeigen¹³, daß zur Erzeugung von 10^{18} Leerstellen die Stufenkomponenten der Versetzungen mindestens 10^3 Atomabstände klettern müssen.

Durch das Tempern bei 200 °C werden die Farbzentrren zerstört. Aufschlüsse über den Fehlordnungszustand nach dem thermischen Ausbleichen müssen daher aus anderen, mehr indirekten Informationen erhalten werden.

Einen ersten Hinweis vermögen die F-Zentren-erzeugungskurven vorbestrahlter Kristalle zu geben. Die zusätzlich erzeugten F-Zentren werden alle in Abschnitt I gebildet (Abb. 5 und 6), wobei der

Verlauf der F-Zentrenerzeugungskurven analog dem bei plastisch deformierten Kristallen ist⁶. Es wird daher vermutet, daß die Fehlordnung in vorbestrahlten Kristallen nach dem thermischen Ausbleichen der Farbzentrren ähnlich der in plastisch deformierten Kristallen ist. Den beiden Vorbehandlungen ist nach der heutigen Auffassung die Erzeugung von lokal angehäuften Leerstellen gemeinsam. Es sei jedoch betont, daß unsere Kenntnisse von den Vorgängen sowohl bei der Bestrahlung als auch bei der plastischen Deformation unvollständig sind und daß daher alle Schlußfolgerungen, die man aus einem Vergleich dieser beiden Vorbehandlungen zieht, einen gewissen Grad von Unsicherheit an sich haben. Mit diesem Vorbehalt sei die Hypothese aufgestellt, daß die erhöhte Farbzentrrenbildung in vorbestrahlten und bei 200 °C ausgebleichten KCl-Kristallen auf Leerstellen zurückzuführen ist, die nach dem Tempern in einer vorerst noch nicht bekannten Form im Kristall zurückgeblieben sind. Sie sollten jedoch nur einen Teil der insgesamt durch die Vorbestrahlung erzeugten Leerstellen bilden, da der Sättigungswert des Abschnitts I der F-Zentrenerzeugungskurve eines wiederbestrahlten Kristalls stets kleiner ist als die Konzentration der durch die Vorbestrahlung erzeugten F-Zentren. Eine Bestätigung dieser Interpretation bilden die Messungen von KOBAYASHI über das Ausheilen der Dichteänderung protonenbestrahlter NaCl-Kristalle¹⁴. Sie zeigen, daß gleichzeitig mit dem Verschwinden der Farbzentrren beim thermischen Ausbleichen nur ein Teil der durch die Vorbestrahlung hervorgerufenen Dichteänderung ausheilt. Die Deutung ist, daß das Verschwinden der Farbzentrren beim thermischen Ausbleichen mit einem Wandern der Leerstellen verbunden ist, als dessen Folge ein Teil der Leerstellen verschwindet, der andere Teil sich jedoch zu größeren Leerstellenclustern zusammenlagert. Diese von KOBAYASHI gegebene Interpretation enthält somit auch eine Aussage, in welcher Form die nicht-ausgeheilten Leerstellen im Kristall zurückgeblieben sind. Die Berechtigung dieser Aussage sei kurz erläutert:

Die Existenz von Leerstellenclustern wurde bei neutronenbestrahltem LiF in direkter Weise durch RÖNTGEN-Kleinwinkelstreuung nachgewiesen^{15, 16}.

¹² F. SEITZ u. J. S. KOEHLER, Solid State Physics, Vol. 2, Acad. Press Inc., London 1956.

¹³ F. SEITZ, Rev. Mod. Phys. **26**, 81 [1954].

¹⁴ K. KOBAYASHI, Phys. Rev. **107**, 41 [1957].

¹⁵ R. SMALLMAN u. B. WILLIS, Phil. Mag. **2**, 1018 [1957].

¹⁶ M. LAMBERT, Rapport C.E.A. n. 180 [1959] C.E.N. Saclay (France).

Bei den anderen Alkalihalogeniden wurde auf ihr Vorhandensein von mehreren Autoren in indirekter Weise geschlossen. So weisen Untersuchungen von ETZEL und ALLARD¹⁷ und von HERSH¹⁸ auf die Bildung von Leerstellenclustern beim optischen Ausbleichen vorbestrahlter Kristalle hin. Auch aus Messungen an plastisch deformierten Kristallen wird auf die Bildung von Leerstellenclustern geschlossen^{19–21}. Es darf daher als sehr wahrscheinlich gelten, daß größere Aggregate von Leerstellen unter gewissen Bedingungen in Alkalihalogenidkristallen existent sind.

Hohe Konzentrationen isolierter Leerstellen in lokalisierten Bereichen des Kristalls, wie sie durch die Vorbestrahlung höchstwahrscheinlich erzeugt werden, bilden ohne Zweifel eine günstige Voraussetzung für die Entstehung von Clustern. Es ist also sinnvoll zu schließen, daß nach dem thermischen Ausbleichen vorbestrahlter KCl-Kristalle bei 200 °C ein Teil der vorbestrahlungserzeugten Leerstellen in Form von Leerstellenclustern vorhanden ist. Bei Wiederbestrahlung können diese aufgebrochen werden und zur Bildung zusätzlicher Farbzentren (vorwiegend F-, M- und V₃-Zentren) führen. Wie die in dieser Arbeit durchgeföhrten isochronalen Temperprozesse zeigen, sind die Leerstellencluster bei 200 °C stabil und heilen erst im Bereich von 250 bis 350 °C mit einer Aktivierungsenergie von 2 eV aus.

Es sei darauf hingewiesen, daß die hier versuchte Interpretation des Ausheilens vorbestrahlungserzeugter Leerstellen in KCl in gewissem Sinne eine Analogie zu der Deutung der Ausheilvorgänge in bestrahlten oder kaltbearbeiteten Metallen darstellt.

¹⁷ H. W. ETZEL u. J. B. ALLARD, Phys. Rev. **116**, 885 [1959].

¹⁸ H. N. HERSH, J. Chem. Phys. **30**, 790 [1959]; siehe auch ².

¹⁹ F. SEITZ, Phys. Rev. **80**, 239 [1950].

²⁰ W. H. VAUGHAN, W. J. LEIVO u. R. SMOLUCHOWSKI, Phys. Rev. **110**, 652 [1958].

²¹ G. CHIAROTTI, Phys. Rev. **107**, 381 [1957].

²² A. K. SEEGER, Proc. of the 2nd United Nations Internat. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. **6**, 250 [1958].

²³ J. SILCOX u. P. B. HIRSCH, Phil. Mag. **4**, 1356 [1959].

²⁴ R. S. BARNES u. D. J. MAZEY, Phil. Mag. **5**, 1247 [1960].

In Kupfer zum Beispiel findet bei etwa 130 °C ein Ausheilprozeß mit einer Aktivierungsenergie von 1,2 eV statt (stage IV), der dem Ausheilen von Leerstellen zugeschrieben wird²². Ihm folgt ein weiterer, letzter Ausheilprozeß bei etwa 350 °C (stage V), verbunden mit einer Aktivierungsenergie von 2,1 eV, in dem ausgedehntere Fehlordnungen ausheilen, die wahrscheinlich durch Koagulation von Punktdefekten entstanden sind^{23, 24}. Das Ausheilen dieser Defekte geschieht in Kupfer mit der Aktivierungsenergie für Selbstdiffusion. LIDIARD²⁵ wies darauf hin, daß in Alkalihalogeniden Selbstdiffusion auch durch Wandern von neutralen Leerstellenpaaren erfolgen kann. Für die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion in KCl mittels Leerstellenpaaren ergibt sich auf Grund theoretischer Berechnungen von FUMI und TOSI²⁶ und von DIENES²⁷ ein Wert von 1,84 eV²⁸. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit gemessenen Wert. FUMI und TOSI²⁶ und LAURANCE²⁹ wiesen jedoch darauf hin, daß der von DIENES berechnete Wert von 0,38 eV für die Wanderungsenergie eines Leerstellenpaars zu niedrig sein könnte. Die in dieser Arbeit gemessene Aktivierungsenergie wäre mit Werten bis zu 0,7 eV für die Wanderungsenergie eines Leerstellenpaars verträglich.

Anm. b. d. Korr.: In jüngster Zeit von THARMALINGAM und LIDIARD³⁰ durchgeföhrte Rechnungen ergaben, daß die Aktivierungsenergie für die Wanderung von Leerstellenpaaren sogar größer als die Aktivierungsenergie für die Wanderung von isolierten Anionenleerstellen sein kann.

Herrn Prof. W. RIEZLER danke ich für sein fördern des Interesse, Herrn Doz. Dr. G. PASSOTH für anregende Diskussionen.

²⁵ A. B. LIDIARD, J. Phys. Chem. Solids **6**, 298 [1958].

²⁶ F. G. FUMI u. M. P. TOSI, Nuovo Cim. **7**, 95 [1958].

²⁷ G. J. DIENES, J. Chem. Phys. **16**, 620 [1948].

²⁸ J. A. MORRISON u. R. RUDHAM, J. Phys. Chem. Solids **6**, 402 [1958].

²⁹ N. LAURANCE, Phys. Rev. **120**, 57 [1960].

³⁰ K. THARMALINGAM u. A. B. LIDIARD, wird veröffentlicht in Phil. Mag. — Herrn Dr. LIDIARD bin ich für die Übersendung einer Kopie des Manuskripts vor der Veröffentlichung zu Dank verpflichtet.