

# Die Erhöhung der F-Zentrenbildung bei der Röntgen-Bestrahlung von KCl-Kristallen mit Ca-Ionen-Dotierung

Von F. FRÖHLICH

Aus dem Institut für experimentelle Physik der Universität Halle/Saale  
(Z. Naturforsch. 17 a, 327–331 [1962]; eingegangen am 11. März 1962)

Es wird gezeigt, daß sich der zeitliche Verlauf der durch RÖNTGEN-Bestrahlung bei Zimmertemperatur hervorgerufenen F-Zentrenbildung in Ca-dotierten KCl-Kristallen durch einen analytischen Ausdruck darstellen läßt. Dieser stimmt formal mit einem früher für reine Kristalle gefundenen Ausdruck überein, führt jedoch neben den schon in reinen Kristallen wirksamen zwei Arten von Anionen-Leerstellen zur Annahme eines weiteren zusätzlichen Anteiles von Anionen-Leerstellen, deren Konzentration durch den Ca-Ionen-Gehalt bestimmt ist, und zu einer mit dem Ca-Ionen-Gehalt zunehmenden Bildungsrate neuer Leerstellen während der RÖNTGEN-Bestrahlung.

Es ist seit langem bekannt, daß die durch ionisierende Strahlung hervorgerufene F-Zentrenbildung in Alkalihalogenid-Einkristallen stark vergrößert wird durch Dotierung mit zweiwertigen Kationen<sup>1,2</sup>, z. B.  $\text{Ca}^{++}$  oder  $\text{Sr}^{++}$ , die der Schmelze der reinen Ausgangssubstanz als  $\text{CaCl}_2$  bzw.  $\text{SrCl}_2$  zugesetzt werden. Bei atomarem Einbau der zweiwertigen Kationen in den Kristall entsteht dabei aus Neutralitätsgründen eine äquivalente Anzahl Kationenlücken im Gitter. Nach den Massenwirkungsgleichungen der SCHOTTKYSchen Fehlordnungstheorie für die Gleichgewichtskonzentration  $n_A$  und  $n_K$  von Anionen- und Kationenleerstellen

$$n_A \cdot n_K = e^{-E/kT} \quad (1)$$

mit der Bildungsenergie  $E$  für ein Paar isolierter Leerstellen sollte dadurch die Konzentration der Anionenleerstellen mit zunehmender Dotierung verringert werden. Das müßte zu einer Abnahme der erzielbaren F-Zentrenkonzentration führen, was der Erfahrung widerspricht.

Zur Erklärung für die experimentell gefundene Zunahme der F-Zentrenbildung nahm ETZEL<sup>2</sup> an, daß die in erhöhter Konzentration vorliegenden Kationenleerstellen die während der Bestrahlung gebildeten Defektelektronen mit hoher Bildungsrate in V-Zentren binden. Dadurch würde die Rekombination zwischen Elektronen und Defektelektronen vermindert und mithin die Bildungsrate für die F-Zentren erhöht. Inzwischen sind gegen diese Vorstellung von CAFFYN und RIDLEY<sup>3</sup> Bedenken geäußert wor-

den, insbesondere dagegen, daß durch die herabgesetzte Rekombinationswahrscheinlichkeit auch die Sättigungskonzentration der F-Zentren bestimmt sein sollte. Sie nehmen im Gegensatz dazu in Ca-dotierten Kristallen einen Komplex an, der neben dem Ca-Ion und der zugehörigen Kationenleerstelle zusätzlich zwei Doppellücken enthalten soll, die bei Bestrahlung die notwendigen Anionenleerstellen für die F-Zentrenbildung liefern. Ebenso machte RABIN<sup>4</sup> nach Ausdehnungsmessungen an KCl-Kristallen unter der Einwirkung von RÖNTGEN-Strahlung wahrscheinlich, daß in Ca-dotierten KCl-Kristallen von vornherein eine zusätzliche Anzahl von Anionenleerstellen vorhanden ist. Er erhielt nämlich einen gegenüber reinen Kristallen weit größeren „Anfangsbereich“ der Verfärbung, in dem eine hohe F-Zentrenkonzentration bei nur sehr geringer Ausdehnung gebildet wird. Für reine NaCl- und KCl-Kristalle läßt sich der zeitliche Verlauf der durch homogene RÖNTGEN-Verfärbung erzielten F-Zentrenbildung durch einen analytischen Ausdruck darstellen<sup>5,6</sup>, der insbesondere zwei verschiedene Arten von Anionenleerstellen berücksichtigt, die bereits vor der RÖNTGEN-Bestrahlung im Kristall vorhanden sind. Es sollten deshalb Rückschlüsse auf die Leerstellenkonzentration in Kristallen mit zweiwertigen Kationen-Zusätzen möglich sein, wenn sich die F-Zentrenbildung in diesen Kristallen ebenfalls durch einen entsprechenden analytischen Ausdruck darstellen läßt. Im folgenden wird gezeigt, daß dies für Ca-Ionen-dotierte KCl-Kristalle möglich ist.

<sup>1</sup> H. HUMMEL, Dissertation, Göttingen 1950, zit. bei F. SEITZ, Rev. Mod. Phys. 26, 7 [1954].

<sup>2</sup> H. W. ETZEL, Phys. Rev. 87, 906 [1952].

<sup>3</sup> J. E. CAFFYN u. B. K. RIDLEY, Proc. Phys. Soc., Lond. 77, 153 [1961].

<sup>4</sup> H. RABIN, Phys. Rev. 116, 1381 [1959].

<sup>5</sup> P. V. MITCHELL, D. A. WIEGAND u. R. SMOLUCHOWSKI, Phys. Rev. 121, 484 [1961].

<sup>6</sup> F. FRÖHLICH, Z. Naturforsch. 16 a, 211 [1961].



In reinen Kristallen wird von den Leerstellen der ersten Art statistische Verteilung im Gitter angenommen. Ihre Konzentration  $n_0$  hängt von der thermischen Vorgeschichte ab, sie kann durch Abschrecken von höherer Temperatur vergrößert werden<sup>5</sup> (Einfrieren der bei erhöhter Temperatur vorliegenden Fehlordnung). Die anderen Leerstellen befinden sich – evtl. in Form größerer Komplexe – in relativ hoher Dichte an Gitterinhomogenitäten (z. B. Versetzungen). Ihre Konzentration  $n_1$  konnte durch plastische Deformation<sup>5</sup>, sowie durch Vorbestrahlung<sup>6, 7</sup> erhöht werden. Der Einfluß von Dotierungen auf diese Leerstellen-Parameter ist bisher noch nicht untersucht worden.

Der Zusammenhang zwischen F-Zentrenkonzentration  $f$  und Bestrahlungszeit  $t$  lautet bei reinen Kristallen:

$$f = n_0(1 - e^{-bt}) + (n_1 - a/c)(1 - e^{-ct}) + at. \quad (2)$$

Dabei bedeuten  $b$  bzw.  $c$  die Bildungsrate für die F-Zentren aus den  $n_0$ - bzw.  $n_1$ -Leerstellen,  $a$  die Bildungsrate für die Neuerzeugung von Leerstellen während der RÖNTGEN-Bestrahlung.

### Experimentelles

Die KCl-Kristalle wurden nach dem NACKEN-KYROPOULOS-Verfahren an Luft aus der Schmelze hergestellt. Die Ca-Dotierung erfolgte durch definierte Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  zum reinen Schmelzgut (Riedel-de Haen KCl, p.A.). Von den der Schmelze zugesetzten Ca-Ionen wird jedoch in den Kristall nur ein Teil eingebaut, der – wie KELTING und WITT<sup>8</sup> gezeigt haben – von der Ziehgeschwindigkeit und der Ca-Ionen-Konzentration der Schmelze abhängt. Deshalb wurde das Ca nachträglich im Einkristall auf komplexometrischem Wege mit Äthylendiamintetraacetat und UV-angeregtem Fluorexon als Indikator bestimmt. Die Titration läßt sich unter Berücksichtigung des in dem verwendeten hochgereinigten Wasser vorliegenden Blindwertes bis herab zu Konzentrationen von  $10^{-5}$  Ca-Ionen pro K-Ion ohne Aufwand mit relativ großer Genauigkeit durchführen, erfordert dazu aber etwa  $1 \text{ cm}^3$  Kristallmaterial. Deshalb sind Abweichungen der Ca-Ionenkonzentration in den bestrahlten Kristallproben, die wegen der zu fordernden Homogenität der Verfärbung sehr dünn (0,17 mm) gespalten werden mußten, von der gemessenen mittleren Konzentration nicht auszuschließen.

Die Proben wurden unter möglichst geringer mechanischer Beanspruchung auf einem Probenhalter montiert, der reproduzierbar vor dem Austrittsfenster der

RÖNTGEN-Röhre und in einer dazu entwickelten Probenwechselvorrichtung<sup>9</sup> hinter dem Austrittsspalt des Spektralphotometers (Einstrahl-Gerät mit Photovervielfacher) angeordnet werden konnte. Die Verfärbung erfolgte mit 2 mA/60 kV-Strahlung (Wolfram-Anode) mit 1 mm Aluminium-Filterung bei Zimmertemperatur an getrockneter Luft. Der Betrag der F-Zentrenkonzentration wurde aus der SMAKULA-Formel mit  $f=0,81$  ermittelt. Die Halbwertsbreite der F-Bande war bei der stärksten Ca-Dotierung mit 0,37 eV nur wenig größer als der von PICK<sup>10</sup> für reine Kristalle angegebene Wert 0,36 eV. Der Anteil evtl. dabei gleichzeitig gebildeter Z-Zentren kann also nur sehr gering sein.

### Ergebnisse

In einer Reihe von Experimenten wurden KCl-Einkristalle mit Ca-Ionen-Dotierungen bis zu  $2,1 \cdot 10^{-4}$  Ca-Ionen pro K-Ion mit der angegebenen RÖNTGEN-Strahlung verfärbt. Der zeitliche Verlauf der F-Zentrenbildung bis zu 6 Stunden Bestrahlungszeit ist für vier Kristalle in Abb. 1 dargestellt. Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erhalten:

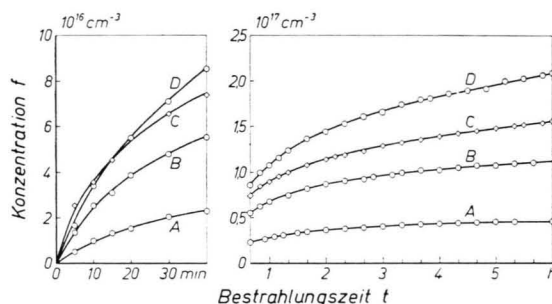


Abb. 1 Zeitlicher Verlauf der F-Zentrenbildung in KCl-Kristallen mit unterschiedlicher Ca-Ionen-Dotierung. Anfangsverlauf bis 40 min in größerem Maßstab dargestellt. Meßwerte als Kreise bzw. Quadrate eingetragen. Ausgezogene Kurven nach Gl. (2) berechnet. Ca-Ionen-Gehalt bei B:  $2,2 \cdot 10^{-5}$ , C:  $4,1 \cdot 10^{-5}$ , D:  $1,63 \cdot 10^{-4}$  Ca-Ionen/K-Ion, A: reiner Kristall<sup>11</sup>.

1. Die Bildungskurven besitzen wie reine Kristalle einen relativ steilen Anfangsverlauf, an den sich bis zu sehr langen Bestrahlungszeiten ein linearer Teil anschließt.

2. Mit wachsendem Ca-Gehalt nimmt die auf den Bereich des steilen Anfangsverlaufes entfallende F-Zentrenkonzentration und der Anstieg des linearen Kurvenanteils zu.

3. Die Bildungskurven lassen sich gemäß Gl. (2) analytisch darstellen.

<sup>7</sup> K. THOMMEN, Z. Naturforsch. **16 a**, 992 [1961].

<sup>8</sup> H. KELTING u. H. WITT, Z. Phys. **126**, 697 [1949].

<sup>9</sup> K.-H. BRAUER u. F. FRÖHLICH, Tagungsbericht „Optik aller

Wellenlängen“ Jena 1958, Akademie-Verlag, Berlin 1959, S. 374.

<sup>10</sup> H. PICK, Nuovo Cim., Suppl. **7**, 498 [1958].

Ca-Ionen/K-Ion		$a$	$b$	$c$	$n_1$	$n_0$	$n_{Ca}$	$a/n_{Ca}$
in Schmelze	im Kristall	( $10^{16} \text{ h}^{-1}$ )	( $\text{h}^{-1}$ )	( $\text{h}^{-1}$ )	( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ )	( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )	( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ )	
$1 \cdot 10^{-3}$	$1,63 \cdot 10^{-4}$	1,18	9,20	1,13	1,09	1,48	0,81	0,146
$5 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$	1,07	7,00	1,07	1,01	1,92	0,73	0,147
$2 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	0,85 <sub>3</sub>	11,00	1,23	0,76 <sub>7</sub>	2,20	0,48 <sub>7</sub>	0,175
$6 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,45 <sub>6</sub>	4,80	1,02	0,58 <sub>9</sub>	2,28	0,30 <sub>9</sub>	0,148
reiner Kristall		< 0,05	3,86	0,6	0,33 <sub>5</sub>	1,32	—	—
reiner Kristall		< 0,05	3,68	1,00	0,32 <sub>2</sub>	1,60	—	—

Tab. 1.

4. Bei reinen Kristallen<sup>11</sup> ist der Anstieg der linear verlaufenden Verfärbungskurve bei den verwendeten RÖNTGEN-Intensitäten verschwindend klein.

Bei der Auswertung der Meßkurven nach Gl. (2) erhält man aus dem Anstieg bei genügend großen Zeiten sofort mit hoher Genauigkeit den Parameter  $a$ . Damit läßt sich der lineare Anteil  $at$  abtrennen und der verbleibende Sättigungsverlauf durch logarithmische Darstellung über der Bestrahlungszeit in zwei  $e$ -Funktionen aufspalten. Die daraus zunächst graphisch bestimmten Parameter wurden dann noch so lange um geringe Beträge verändert, bis der mit ihnen nach Gl. (2) berechnete Verlauf die geringste Abweichung von den experimentellen Werten ergibt. In Tab. 1 sind in Spalte 3 – 7 die so erhaltenen Parameter zusammengestellt, mit denen auch die vier ausgezogenen Kurven in Abb. 1 berechnet wurden. Sie zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Verlauf.

Da Gl. (2) den durch die RÖNTGEN-Strahlung selbst bedingten Bleichprozeß nicht berücksichtigt, werden die wirklichen Konzentrationen und die wirkliche Bildungsrate etwas höher als die hier angegebenen  $n_0$ ,  $n_1$ - und  $a$ -Werte liegen. Bei den mitgeteilten Ergebnissen kommt es jedoch vor allem auf das gegenseitige Verhältnis dieser Werte in den verschiedenen Kristallen an. Deshalb wurde hier auf die sehr umständliche Ermittlung der Bleichparameter verzichtet.

In allen dotierten Kristallen existiert danach ein vom Ca-Gehalt relativ unabhängiger F-Zentrenanteil aus Leerstellen, deren Konzentration etwa mit dem  $n_0$ -Wert reiner Kristalle übereinstimmt und die auch mit einer großen Bildungsrate  $b$  wie in reinen Kristallen mit Elektronen besetzt werden. Weiterhin wird ein F-Zentrenanteil gefunden aus Leerstellen, deren Konzentration mit zunehmendem Ca-Gehalt ansteigt und die mit einer Rate  $c$  in F-Zentren um-

gewandelt werden wie bei reinen Kristallen die  $n_1$ -Leerstellen. Deshalb wurden diese Bezeichnungen auch hier beibehalten.

Eine lineare Extrapolation des  $n_1$ -Wertes auf die Ca-Dotierung 0 aus den Werten für „reine“ Kristalle ( $3,6 \cdot 10^{-6}$  Ca-Ionen/K-Ion) und dem am geringsten dotierten Kristall ( $2,2 \cdot 10^{-5}$  Ca-Ionen/K-Ion) liefert eine Konzentration  $n_{1,\text{rein}} = 0,28 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Das würde nach der hier diskutierten Modellvorstellung in Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen<sup>6</sup> bedeuten, daß schon in reinen Kristallen eine Anzahl von Leerstellen mit „ $n_1$ -Eigenschaften“ vorhanden ist, die ohne Mitwirkung von Ca-Ionen an anderen Störstellen im Gitter entstanden sind. Sie werden wahrscheinlich, wie bereits früher angenommen<sup>6</sup>, durch plastische Deformation bei der thermischen und mechanischen Vorbehandlung der Kristalle an Versetzungen gebildet. Diese zur F-Zentrenbildung beitragenden Leerstellen sind also auch in dotierten Kristallen vorhanden und werden hier in der Konzentration  $n_1$  erfaßt gemeinsam mit den durch die Ca-Ionen-Dotierung bedingten Leerstellen.

Vermindert man die bei der Auswertung nach Gl. (2) erhaltenen  $n_1$ -Werte (Tab. 1, Spalte 6) um den durch Extrapolation gefundenen Wert  $n_{1,\text{rein}}$  ideal Ca-freier Kristalle, so ergeben sich die Leerstellenkonzentrationen  $n_{Ca}$  (Tab. 1, Spalte 7), die unmittelbar auf die Ca-Ionen-Dotierung zurückzuführen sind. Sie sind in Abb. 2 in Abhängigkeit von der Ca-Ionen-Konzentration dargestellt. Die zunächst lineare Zunahme von  $n_{Ca}$  nimmt mit steigender Ca-Ionen-Konzentration ab. Bei Anwendung der für reine Kristalle gültigen Gl. (2) auf die F-Zentrenbildung in Ca-dotierten Kristallen hat man mithin den Parameter  $n_1$  zu ersetzen nach

$$n_1 = n_{1,\text{rein}} + n_{Ca} \quad (3)$$

<sup>11</sup> Die Bezeichnung „reiner Kristall“ wird für Schmelzflusseinkristalle aus p.A.-KCl ohne zusätzliche Dotierung ge-

braucht. Bei ihnen ergab die Analyse  $3,6 \cdot 10^{-6}$  Ca-Ionen pro K-Ion.



Bemerkenswert ist, daß die  $n_{Ca}$ -Werte die gleiche Abhängigkeit von der Ca-Dotierung zeigen, wie der Ratenparameter  $a$  für die Neubildung von Leerstellen. Dies erkennt man, ohne im einzelnen den hier von der Genauigkeit der chemischen Analyse abhängigen funktionalen Zusammenhang zwischen  $a$  bzw.  $n_{Ca}$  und dem Ca-Ionengehalt ermitteln zu müssen, aus dem Verhältnis  $a/n_{Ca}$  (vgl. Tab. 1, Spalte 9), das im Rahmen der Meßgenauigkeit für dotierte Kristalle einen konstanten Wert besitzt. Das läßt sich am einfachsten verstehen, wenn für die Bildung beider Leerstellenarten gemeinsame Quellen angenommen werden, und zwar die gestörten Gitterbereiche in der unmittelbaren Umgebung der eingebauten Ca-Ionen. Die Anzahl dieser Gitterbereiche

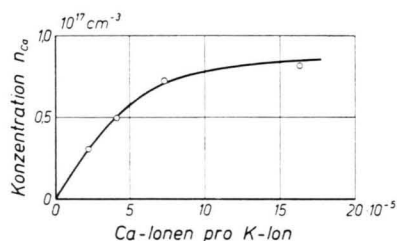


Abb. 2. Abhängigkeit der Anionenleerstellenkonzentration  $n_{Ca}$  von dem analytisch ermittelten Ca-Ionen-Gehalt im Kristall.

Ca-Ionen/K-Ion im Kristall	$at$ in $10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$\Delta n_1 + \Delta n_0$ in $10^{16} \text{ cm}^{-3}$
$2,2 \cdot 10^{-5}$	2,74	1,04
$1,63 \cdot 10^{-4}$	7,05	0,93 <sub>5</sub>

und damit die Konzentration  $n_{Ca}$  und der Wert von  $a$  werden dann wie zu fordern durch den Ca-Ionen-gehalt bestimmt.

Die während der Bestrahlung gebildeten  $a$ -Leerstellen werden nach Bleichung der F-Zentren mit weißem Licht bei Zimmertemperatur zum großen Teil wieder abgebaut. Bei erneuter Verfärbung mit gleichen RÖNTGEN-Dosen ergibt sich aus deren Analyse nach Gl. (2) zwar auch eine Vergrößerung der wirksamen Leerstellenkonzentration wie bei reinen Kristallen<sup>7, 12</sup>, aber die mit hoher Genauigkeit angebbare Summe  $\Delta n_1 + \Delta n_0$  der verbliebenen zusätzlichen Leerstellen ist viel kleiner als der Wert  $at$  der vorhergehenden Bestrahlung. Für zwei verschiedene Kristalle sind die entsprechenden Werte in Tab. 2 zusammengestellt.

## Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion

Der zeitliche Verlauf der F-Zentrenbildung in Ca-dotierten KCl-Kristallen läßt sich durch einen zu reinen Kristallen völlig analogen analytischen Ausdruck darstellen. Er besteht aus drei Gliedern. Das erste Glied stellt den F-Zentrenanteil aus Anionenleerstellen dar, die in reinen und dotierten Kristallen derselben Vorbehandlung etwa in gleicher Konzentration  $n_0$  vorhanden sind und, am schnellsten mit Elektronen besetzt, schon nach kurzer Bestrahlungszeit zu einem Sättigungswert führen. Das zweite Glied stellt den F-Zentrenanteil dar aus Anionenleerstellen mit der Konzentration  $n_1$ , die sich aus einem schon in reinen Kristallen vorhandenen Anteil  $n_{1, \text{rein}}$  und einem mit der Ca-Ionen-Dotierung zunehmenden Anteil  $n_{Ca}$  additiv zusammensetzt, vgl. Gl. (3). Diese Leerstellen werden wesentlich langsamer mit Elektronen besetzt und ergeben deshalb erst bei höheren Bestrahlungszeiten einen Sättigungswert. Das dritte Glied berücksichtigt den F-Zentrenanteil aus Leerstellen, die während der RÖNTGEN-Bestrahlung mit einer vom Ca-Ionen-Gehalt in gleicher Weise wie  $n_{Ca}$  abhängigen zeitlich konstanten Rate  $a$  gebildet werden.

Die Ausdehnung des steilen Anfangsteiles der Bildungskurven wird vor allem durch die mit zunehmendem Ca-Gehalt ansteigende Konzentration der  $n_1$ -Leerstellen bestimmt. Der Anstieg zu Beginn der Bestrahlung dagegen hängt neben  $n_1$  auch von den am schnellsten mit Elektronen zu besetzenden  $n_0$ -Leerstellen ab. So verläuft z. B. in Abb. 1 (linkes Teilbild) bis zu 15 min die Bildungskurve C ( $n_0 = 2,20 \cdot 10^{16}$ ,  $n_1 = 0,76_7 \cdot 10^{17}$ ) oberhalb von D ( $n_0 = 1,48 \cdot 10^{16}$ ,  $n_1 = 1,09 \cdot 10^{17}$ ). Erst bei längeren Bestrahlungszeiten „überholt“ D infolge seines größeren  $n_1$ -Wertes den Verlauf von C. Der Ca-Ionenbedingte Anteil  $n_{Ca}$  insbesondere dürfte bei RABIN<sup>4</sup> zu der gegenüber reinen Kristallen weit intensiveren F-Zentrenbildung unter nur geringer Längenzunahme geführt haben und von ETZEL<sup>13</sup> mit Hilfe von UV-Licht in F-Zentren umgewandelt worden sein.

Eine eingehende Deutung erfordert noch weiteres experimentelles Material, vor allem auch über die Verteilung der Ca-Ionen im Gitter. Wie vorstehend schon erwähnt, bezieht sich die analytisch ermittelte Konzentration der Ca-Ionen auf einen notwendig größeren Kristallbereich. Wichtig wäre, Auskunft

<sup>12</sup> F. FRÖHLICH, Z. Naturforschg. **16 a**, 1100 [1961].

<sup>13</sup> H. W. ETZEL, zitiert bei RABIN<sup>4</sup>.

darüber zu erhalten, ob in submikroskopischen Bereichen inhomogene Verteilungen vorliegen können und ob besonders die Umgebung von Versetzungen durch eine höhere Ca-Ionen-Konzentration ausgezeichnet ist. Einen aussichtsreichen Weg, diese Fragen zu beantworten, bietet die kürzlich von BETHGE<sup>14</sup> und Mitarbeitern entwickelte elektronenmikroskopische Methode, die den Einfluß von Verunreinigungen auf den Kristallabbau an Stufen atomarer Höhe zu untersuchen gestattet. Nach den bisherigen Ergebnissen an Ca-dotierten Kristallen scheint für geringe Konzentrationen gesichert, daß besonders entlang von Kleinwinkelkorngrenzen ein bevorzugter Einbau stattfindet.

Das bedeutet aber auch eine hohe Konzentration der damit verbundenen  $a$ - und  $n_{Ca}$ -Leerstellen in der Umgebung der Kleinwinkelkorngrenzen und mithin eine gegenüber statistischer Verteilung ( $n_0$ -Leerstellen) geringere Bildungsgeschwindigkeit für F-Zentren, da diese durch die begrenzte Anzahl der bei der RÖNTGEN-Bestrahlung entstehenden freien Elektronen bestimmt ist<sup>5</sup>. Es ist deshalb gut zu verstehen, daß für die F-Zentrenbildung aus  $a$ - und  $n_{Ca}$ -Leerstellen die gleiche Bildungsrate  $c$  gefunden wurde wie bei  $n_1$ -Leerstellen reiner Kristalle, die ja ebenfalls in hoher Konzentration in der Nachbarschaft von Versetzungen vorliegen sollen<sup>5, 6</sup>.

Von wesentlichem Einfluß auf die Verfärbung sind sicher — wie kürzlich von ROLFE<sup>15</sup> sowie von ETZEL<sup>16</sup> und Mitarbeitern gezeigt wurde — die OH-Ionen in NaCl- und KCl-Kristallen, die nach dem KYROPOULOS-Verfahren an Luft aus der Schmelze gezogen werden. Insbesondere deutet die bei Ca-dotier-

ten Kristallen nur im UV (und nicht im IR) verschwindende OH-Bande auf einen Assoziierungsvorgang mit den eingebauten OH-Ionen hin, der möglicherweise Leerstellenpaare oder direkt Anionen-leerstellen mit einer zu  $n_{Ca}$  vergleichbaren Konzentration liefern könnte (spezielles Modell z. B. in<sup>3</sup>). Wegen  $a/n_{Ca} = \text{const}$  ist es naheliegend, für die mit der Rate  $a$  erfolgende Leerstellenbildung während der Bestrahlung die gleichen wirksamen Störstellen (Gitterbereiche in der Umgebung der Ca-Ionen) anzunehmen. Als spezieller Mechanismus dazu könnte die von CRAWFORD und NELSON<sup>17</sup> vorgeschlagene Bildung von Anionenleerstellen durch Relaxierung eines Cl-Atoms in eine der durch den Ca-Ionen-Zusatz bedingten Kationenleerstellen herangezogen werden. Das Cl-Atom entsteht dabei durch Einfang eines Defektelektrons aus einem Cl-Ion. Die bei diesem Prozeß gebildete Anionenleerstelle sollte, besonders wenn sie in unmittelbarer Umgebung des Cl-Atoms verbleibt, nur wenig stabil sein, was mit dem gefundenen schnellen Abbau der bei Bestrahlung gebildeten Leerstellen nach der Bleichung in Einklang stünde und die konstanten und im Vergleich zur Gesamtzahl der eingebauten Ca-Ionen relativ geringen  $a$ -Werte verständlich machen würde.

Herrn Prof. Dr. W. MESSERSCHMIDT danke ich sehr für die stete Förderung dieser Arbeit, ebenso Herrn Prof. Dr. H. BETHGE für zahlreiche wertvolle Diskussionen und vielfältige Unterstützung während der Arbeit. Herrn Dipl.-Chem. J. SIEMROTH, Inst. f. anorg. Chemie der Universität Halle, danke ich für die sorgfältige Durchführung der Analysen und Herrn cand. phys. P. GRAU für seine Hilfe bei der rechnerischen Auswertung der Meßkurven.

<sup>14</sup> H. BETHGE, Proc. Eur. Reg. Conf. on Electron Microscopy, Delft 1960, Vol. I, S. 257; Kongr.-Ber. Symposium Reinstoffe in Wissenschaft und Technik, Dresden 1961 (erscheint im Akademie-Verlag Berlin).

<sup>15</sup> J. ROLFE, Phys. Rev. Lett. 1, 56 [1958].

<sup>16</sup> H. W. ETZEL u. D. A. PATTERSON, Phys. Rev. 112, 1112 [1958]. — H. W. ETZEL u. J. G. ALLARD, Phys. Rev. Lett. 2, 452 [1959].

<sup>17</sup> J. H. CRAWFORD u. C. M. NELSON, Phys. Rev. Lett. 5, 314 [1960].