

Für den Übergang ins Leitungsband haben wir \mathbf{f} -Erhaltung gefordert. Nun liefern aber gerade die großen \mathbf{f} -Vektoren den eigentlichen Beitrag. Das entspricht der Anregung in Bloch-Funktionen mit den gleichen \mathbf{f} -Vektoren. Soll unser Modell funktionieren, dann muß der zugehörige Leitungsbandbereich an der unteren Bandkante liegen. Denn für Übergänge in energetisch höhere Bereiche des Leitungsbandes wird kaum die nötige Anregungsenergie zur Verfügung stehen. Tatsächlich haben die Leitungsbandfunktionen für ein Überschußelektron in

¹⁷ Dies zeigt sich, wenn man die Bandstruktur nach der Tight Binding-Methode berechnet. Dazu siehe z. B. F. SEITZ, Solid State Physics 1 [1955]; J. R. REITZ, S. 46.

kubisch flächenzentrierten Kristallen genau die geforderte Eigenschaft¹⁷. Die etwas großzügige Festsetzung der Leitungsbandwellenfunktion als Konstante in § 7 hat damit eine gewisse Berechtigung.

Wir danken Herrn Dr. H. STUMPF für die Unterstützung dieser Arbeit, den Herren der experimentellen Arbeitsgruppe im Institut von Herrn Professor PICK an der Technischen Hochschule Stuttgart für wertvolle Diskussionen und Herrn Professor F. BOPP, an dessen Institut wir dieses Thema bearbeitet haben. Ebenso gilt unser Dank der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, auf deren Großrechenanlage TR4 wir die umfangreichen numerischen Rechnungen durchführen konnten, sowie den Herren H. MAIER-BÖTZEL und D. STOCKER für klärende Diskussionen.

Die quantitative Bestimmung von Gitterstörungen aus ihrem Einfluß auf die Zirkularpolarisation des Quarzes

H. BUCHHOLZ

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Berlin

Z. Naturforsch. 21 a, 316—323 [1966]; eingegangen am 1. November 1965

Both lattice defects and color centers (which produce the A-band at $470 \text{ m}\mu$) in irradiated quartz are shown to contribute to the change in the rotation of the plane of polarized light. A quantitative relationship between the concentration of the color centers and the change in the angle of rotation is described. In addition, the relation between the concentration of the lattice defects and the change in rotation is determined and compared to the predictions of theory. To obtain these results an apparatus was constructed, which allows to measure small changes in the angle of rotation. ESR-measurements of irradiated quartz were carried out, too.

The following figures could be derived from these measurements. The oscillator strength of transitions leading to the $470 \text{ m}\mu$ absorption of γ -irradiated quartz is equal to 0.0064. The yield of lattice defects amounts to 74 cm^{-3} (i. e. defects per unit volume and fast neutron dose). The average energy required to produce one lattice defect is found to be equal to 170 eV. The multiplication factor between primary and secondary dislocation is equal to 180.

Es ist seit langem bekannt, daß energiereiche Strahlen Farbzentren (γ -Strahlung) und Gitterdefekte (schnelle Neutronen) in Quarz erzeugen¹⁻³. In einer vorläufigen Mitteilung haben wir bereits berichtet, daß durch diese beiden Arten von Störstellen die Drehung der Ebene des linear polarisierten Lichtes in Quarz verringert wird⁴. Insbesondere wurde auf den Zusammenhang zwischen der Änderung der Zirkularpolarisation und der Dichte des Farbzentrums bei $470 \text{ m}\mu$, das die sogenannte A-Bande im Absorptionsspektrum hervorruft, hingewiesen. Weil die Änderung der Zirkularpolarisation

in verschiedenartiger Weise von der Dosis abhängt, je nachdem ob sie durch das erwähnte Farbzentrum (im folgenden als A-Farbzentrum bezeichnet) oder durch Defektstellen (zu denen die sogenannten C- und E-Farbzentren bei $210 \text{ m}\mu$ bzw. $185 \text{ m}\mu$ beitragen) hervorgerufen wird, ließen sich die Anteile dieser beiden Arten von Störstellen an der Gesamtänderung der Zirkularpolarisation bestimmen.

Im folgenden wird über Versuche zur Aufdeckung des quantitativen Zusammenhangs zwischen der Änderung der Zirkularpolarisation und der absoluten Konzentration der verschiedenen Störstellen berichtet.

¹ E. W. J. MITCHELL u. E. G. S. PAIGE, Phil. Mag. 1, 1085 [1956].

² R. W. DITCHBURN et al., Defects in Crystalline Solids, Bristol Conf., publ. Phys. Soc. 1955, p. 92.

³ W. PRIMAK, Phys. Rev. 110, 1240 [1958].

⁴ H. BUCHHOLZ, Naturwiss. 51, 432 [1964].



tet werden. Zunächst soll dieser Zusammenhang theoretisch abgeleitet werden. Anschließend wird eine experimentelle Überprüfung der Theorie erfolgen, indem einmal die Abnahme der Zirkularpolarisation und andererseits die Dichte der Störstellen gemessen wird. Die Konzentration der A-Farbzentren wird aus der paramagnetischen Resonanzabsorption γ -bestrahlter Quarze abgeleitet. Die Zahl der Gitterdefektstellen pro cm^3 wird aus entsprechenden Untersuchungen mit schnellen Neutronen, die bereits in der Literatur beschrieben worden sind, errechnet. Durch diese vergleichenden Messungen wird gezeigt werden, daß sich aus der Abnahme der Zirkularpolarisation die Konzentration jener Störstellen leicht errechnen läßt. Aus den Meßergebnissen werden einige interessante Größen abgeleitet werden, wie die Ausbeute der Gitterdefekte, der Multiplikationsfaktor zwischen sekundären und primären Verlagerungen von Atomen ins Gitter, die mittlere Energie zur Erzeugung eines Defektes und die Oszillatorstärke für Elektronenübergänge, die das Absorptionspektrum der A-Bande hervorrufen.

Ferner wird die Temperaturabhängigkeit der Änderung der Zirkularpolarisation untersucht und mit den Ergebnissen entsprechender Versuche über das Verhalten der Farbzentrten verglichen werden.

Theorie

Da der Drehwinkel der Polarisationsebene im Quarz durch die periodische Anordnung der Si- und O-Atome bedingt ist und die Lichtausbreitung über die Hüllenelektronen erfolgt, müssen alle Störungen der periodischen Anordnung, z. B. durch Leerstellen oder Änderung der Elektronenkonfiguration einer Si – O-Bindung (Farbzentrten der A-Bande), den Drehwinkel im Sinne einer Verminderung beeinflussen.

Der Drehwinkel α der Polarisationsebene ergibt sich aus der Phasendifferenz $l(n_1 - n_2)$ gemäß der nachstehenden Beziehung

$$\alpha = 180 \frac{l}{\lambda} (n_1 - n_2), \quad (1)$$

(n_1 außerordentlicher Brechungsindex, n_2 ordentlicher Brechungsindex, l Quarzdicke, λ Lichtwellenlänge).

Die Brechungsindizes der Gl. (1) sind durch die Dispersionsformel mit den optisch schwingungsfähig gebundenen Elektronen und damit auch mit der Zahl der besetzten Gitterplätze verknüpft.

Benutzt man die Dispersionsformel in folgender Form

$$(n^2 - 1)/(n^2 + 2) = N_{\text{Si}} A_{\text{Si}} + N_0 A_0 \quad (2)$$

mit den Abkürzungen

$$A_{\text{Si}} = c_{\text{Si}} \sum_i \frac{f_i}{\omega_i^2 - \omega^2}, \quad A_0 = c_0 \sum_v \frac{f_v}{\omega_v^2 - \omega^2},$$

(N_{Si} bzw. N_0 Dichten der ungestörten Gitterplätze [Zahl der Atome pro cm^3]; c_{Si} , c_0 Normierungskonstanten; f_i , f_v Oszillatorstärken; ω_i , ω_v Eigenfrequenzen) für eine Beschreibung der Lichtbrechung in Quarz, so muß erwähnt werden, daß die Dispersionsformel in dieser Form streng nur in Gasen gültig ist. Die gute Übereinstimmung der gemessenen Brechungsindizes mit den nach der Dispersionstheorie errechneten⁵ rechtfertigt jedoch obigen Ansatz. Gegebenenfalls sind Abweichungen vom experimentellen Verlauf durch Anpassung der Normierungskonstanten korrigierbar. Mit $N = N_{\text{Si}} + N_0$ und $N_0 = 2 N_{\text{Si}}$ sowie $A = \frac{1}{3} (A_{\text{Si}} + A_0)$ ergibt sich eine einfache Beziehung zwischen Brechungsindex und Dichte der ungestörten Gitterplätze.

$$(n^2 - 1)/(n^2 + 2) = N A. \quad (3)$$

In Gl. (1) wird zwischen zwei Brechungsindizes unterschieden, nämlich zwischen n_1 und n_2 . Führt man diese Brechungsindizes in Gl. (3) ein, so entspricht n_1 eine Konstante A_1 und n_2 eine Konstante A_2 ; die Dichte der ungestörten Gitterplätze N bleibt unverändert.

Wird die Besetzung der Gitterplätze verändert (sei es, daß ein Atom versetzt wird, oder daß ein Elektron aus einem Atom entfernt wird), so resultiert daraus eine Drehwinkeländerung gemäß nachstehender Beziehung:

$$\frac{d\alpha}{dN} = \frac{\partial \alpha}{\partial n_1} \frac{dn_1}{dN} + \frac{\partial \alpha}{\partial n_2} \frac{dn_2}{dN}, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dN} &= 180 \frac{l}{\lambda} \left(\frac{dn_1}{dN} - \frac{dn_2}{dN} \right) \\ &= \frac{30}{N} \frac{l}{\lambda} \left(\frac{n_1^4 + n_1^2 - 2}{n_1} - \frac{n_2^4 + n_2^2 - 2}{n_2} \right). \end{aligned} \quad (5)$$

Da die Änderungen von n_1 und n_2 in den hier beschriebenen Experimenten sehr klein sind^{3, 6} und

⁵ R. W. POHL, Optik und Atomphysik, Springer-Verlag, Berlin 1958.

⁶ V. G. ZUBOV u. A. P. GRISHINA, Soviet Phys.-Cryst. 7, 238 [1962].

die Änderung von N in der Größenordnung 10^{-4} liegt, darf entsprechend der geforderten Genauigkeit an Stelle des Differentialausdrückes ein Differenzenausdruck geschrieben werden. Deshalb dürfen auch für n_1 , n_2 und N die Werte des unbestrahlten Quarzes eingesetzt werden.

Mit den Brechungsindizes für $\lambda = 546 \text{ m}\mu^7$

$$n_1 = 1,546 \text{ 1880}, \quad n_2 = 1,546 \text{ 1114}$$

erhält man schließlich

$$\Delta\alpha = 384 l \cdot \Delta N/N. \quad (6)$$

Nach dieser Gleichung kann die Konzentration der Farbzentren der A-Bande (A-Zentren) berechnet werden, wenn die Drehwinkeländerung $\Delta\alpha$ bekannt ist. Für $\Delta N/N$ steht dann die relative Zahl der Si-Gitterplätze, die zu Farbzentren wurden, d. h. N_A/N_{Si} , wobei N_A die Zahl der A-Zentren pro cm^3 bedeutet.

Damit auch Gitterdefekte berechnet werden können, muß in Gl. (6) die Dichteänderung berücksichtigt werden, die sich als Folge der Gitterdefektbildung einstellt³. Diese Korrektur erfolgt gemäß dem aus Gl. (1) zu ersehenden Zusammenhang zwischen Drehwinkel und Quarzdicke. Statt Gl. (4) steht nunmehr

$$d\alpha = \frac{\partial\alpha}{\partial l} dl + \frac{\partial\alpha}{\partial N} dN. \quad (7)$$

Aus Gl. (1) folgt $\frac{\partial\alpha}{\partial l} = \frac{180}{\lambda} (n_1 - n_2) = \frac{\alpha}{l}$

und aus Gl. (6) $\frac{\partial\alpha}{\partial N} = 384 \frac{l}{N}$.

Es sind wieder die Änderungen in α und l so gering, daß ihre Werte vor Bestrahlung eingesetzt werden dürfen und die Differenzenschreibweise erlaubt ist.

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \frac{\Delta l}{l} + \frac{384}{\alpha} \frac{\Delta N}{N} l. \quad (8)$$

$\Delta l/l$ wurde bisher im Bereich kleiner Neutronendosen wegen der experimentellen Schwierigkeiten in der Messung kleiner Dickenänderungen nicht bestimmt. Man kann aber $\Delta l/l$ in Gl. (6) aus Messungen von PRIMAK³ errechnen. Er bestimmte die Dicken- und Drehwinkeländerungen nach Neutronendosen $> 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$. Bildet man aus seinen Ergebnissen den Quotienten $(\Delta\alpha/\alpha)/(\Delta l/l)$ und trägt

⁷ O. SCHÖNROCK, Handbuch der Physik, Band XIX, Kap. 24, Verlag Julius Springer, Berlin 1928.

⁸ W. PRIMAK, Nucl. Sci. Eng. 2, 320 [1957].

ihn gegen die Neutronendosis auf, so führt die Extrapolation nach kleinen Dosen zu folgender Beziehung:

$$\Delta l/l = 0,20 \cdot \Delta\alpha/\alpha. \quad (9)$$

In Gl. (8) eingesetzt ergibt sich

$$\Delta\alpha = 480 (\Delta N/N) l. \quad (10)$$

Wir schätzen den Fehler in Gl. (10), der durch die Extrapolationsmethode hinsichtlich der Bestimmung von $\Delta l/l$ besteht, auf $\pm 10\%$ ein.

Indem in Gl. (4) nach N differenziert wird, wird vorausgesetzt, daß wie in N (Zahl ungestörter Gitterplätze), also auch in dN (Zahl versetzter Gitteratome), die Verteilung N_{Si}/N_0 wie $1/2$ ist. Das ist auch zu erwarten¹. Die rechnerische Berücksichtigung der einzelnen Beiträge von Si und O zur Drehwinkeländerung ist unbefriedigend, weil dann die Konstanten A_1 , A_2 nicht mehr eliminierbar sind. Somit besteht wie für die Farbzentren der A-Bande auch für die Gitterdefekte eine einfache Beziehung zwischen ihrer Zahl und der experimentell zu beobachtenden Drehwinkeländerung.

Experimentelles

Die Bestrahlungen wurden im Berliner Experimentier-Reaktor und mit der γ -Strahlung einer Co-60-Quelle durchgeführt. Zur Neutronendosis wurden alle Neutronen gezählt, die fähig sind, im Quarz Gitterdefekte zu erzeugen. Der entsprechende Neutronenfluß heißt Damage-Fluß Φ ^{8, *}. Er ergibt sich gemäß Gl. (11) aus dem differentiellen Neutronenfluß durch Integration über zwei Energiedekaden.

$$\Phi = \int_{E_1}^{E_2} \frac{\Theta}{E} dE = \Theta \ln 100 = 4,6 \cdot \Theta. \quad (11)$$

Der Fluß epithermischer Neutronen, die einem logarithmischen Energieintervall $(E \dots eE)$ entstammen, heißt Resonanzfluß Θ . Nach⁹ beträgt er am Bestrahlungsort $0,95 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$.

Es errechnet sich ein Damage-Fluß von

$$\Phi = 4,4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}.$$

Die γ -Dosisleistung im Reaktor betrug $1,3 \cdot 10^7 \text{ r/h}$ und bei den Bestrahlungen mit den reinen γ -Strahlen einer Co-60-Quelle $4 \cdot 10^5 \text{ r/h}$ und $1,1 \cdot 10^6 \text{ r/h}$.

Zur Messung der Zirkularpolarisation wurde eine Apparatur entwickelt, die es gestattet, Drehwinkel mit einer Genauigkeit von $\pm 0,001^\circ$ zu messen. Diese hohe

* Für die früher mitgeteilten Ergebnisse⁴ wurde eine andere Flußdefinition benutzt.

⁹ H. BUCHHOLZ u. K. WASSERROTH HMI-B 20 [1961].

Genauigkeit wurde mit einem Verfahren erhalten, nach dem im Polarisimeter mit Hilfe des magnetooptischen Effektes die Ebene des polarisierten Lichtes in ihrer räumlichen Lage moduliert wird, wodurch am Ausgang des Analysators eine periodisch schwankende Lichtintensität erhalten wird^{10, 11}. Das durchtretende Licht wurde photoelektrisch registriert und die Grundschwingung des elektrischen Signals verstärkt. Phasengleichheit zwischen Modulationsamplitude und elektrischem Signal sowie verschwindende Grundschwingung des letzteren kennzeichnen nach diesem Verfahren den Abgleichpunkt. Die Wellenlänge des linear polarisierten Lichtes betrug 546 m μ .

Die optischen Spektren wurden an denselben Proben gemessen, an denen auch die Drehwinkel bestimmt wurden. Von besonderem Interesse war die Absorption an der Stelle der A-Bande (470 m μ). Der Absorptionskoeffizient wurde mit dem Zeiss-Spektralphotometer RPQ 20A gemessen.

Es wurde gefunden, daß die Drehwinkeländerung bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von mehreren Wochen praktisch nicht abnimmt. Bei höherer Temperatur ist jedoch wegen Ausheilung der Gitterstörungen eine Verringerung der Drehwinkeländerung zu erwarten, denn, wie bekannt ist^{1, 12, 13}, nimmt die Konzentration der A-Zentren oberhalb 150 °C deutlich mit der Zeit ab. Es wurde daher die Temperaturabhängigkeit der Drehwinkeländerung γ -bestrahlter Quarze untersucht, indem $\Delta\alpha$ einmal bei isothermer Ausheilung als Funktion der Ausheilzeit und einmal bei isochroner Ausheilung als Funktion der Ausheiltemperatur gemessen wurde. Zu jeder Messung der Drehwinkeländerung wurde auch die Absorptionsstärke an der Stelle der A-Bande bestimmt. Die isotherme Ausheilung wurde bei 200 °C durchgeführt, die isochrone Ausheilung begann bei 150 °C. Bei letzterer wurde die Temperatur in Schritten von 25 °C zu je 60 min Dauer bis 300 °C erhöht. — Gitterdefekte sind erst bei

bedeutend höheren Temperaturen (≈ 600 °C) ausheilbar^{1, 3, 12, 14}.

Die paramagnetische Absorption der A-Zentren wurde mit dem EPR-Spektrometer X 12 der AEG untersucht. Dieses Gerät arbeitet in der üblichen Art mit Doppelmodulation, so daß das Spektrum als Ableitung der Absorption nach der Feldstärke erhalten wird. Da in erster Linie die Gesamtabsorption interessierte und nicht das Auflösungsvermögen, wurden die Messungen bei Raumtemperatur vorgenommen. Durch Vergleich mit der bekannten Absorption einer DPPH-Probe ergab sich die gesuchte Konzentration an paramagnetischen Zentren. Durch Ausheizung wurde geprüft, daß es sich bei dem ausgewerteten Spektrum um die paramagnetische Absorption der Farbzentren der A-Bande handelte.

Ergebnisse

Die Drehwinkeländerung als Funktion der Dosis

Im linken Teil von Abb. 1 zeigt Kurve b den Verlauf der Drehwinkeländerung in Abhängigkeit der γ -Dosis für Bestrahlungen mit γ -Quanten einer Co-60-Quelle. Die Drehwinkeländerung nimmt mit der γ -Dosis zunächst rasch zu und strebt dann gegen einen konstanten Wert. Wie aus der Abbildung zu ersehen ist, wird die erreichte Drehwinkeländerung auch von einer um den Faktor 3 erhöhten γ -Dosisleistung nicht beeinflußt. Nach einer γ -Dosis von $1 \cdot 10^9$ r wurde die Bestrahlung im Reaktor fortgesetzt. Die Drehwinkeländerung nimmt mit steigender Neutronendosis erneut rasch zu, schließlich ergibt sich ein Verlauf, bei dem $\Delta\alpha$ linear mit der Neutronendosis wächst. Der bei Neutronenbestrahlung

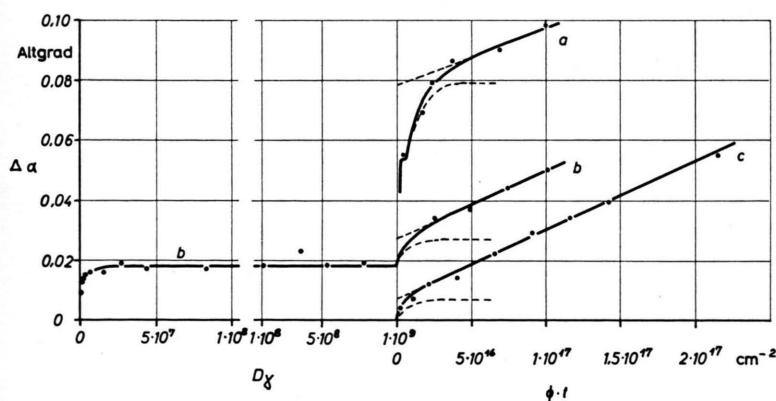


Abb. 1. Die Drehwinkeländerungen von Quarzen nach Bestrahlung, Ausgangsdrehwinkel 127°. Linkes Teilbild: Bestrahlungen an einer Co-60-Quelle mit $D l_\gamma = 4 \cdot 10^5$ r/h bis $3 \cdot 10^8$ r; $D l_\gamma = 1,1 \cdot 10^6$ r/h oberhalb $3 \cdot 10^8$ r. Rechtes Teilbild: Bestrahlungen im Reaktor.

¹⁰ V. J. KUDRYAVTSEV, Sakharnaya Prom. **27**, 14 [1953].

¹¹ A. C. HARDY, P. J. FOPIANO u. M. B. TRAGESER, U. S. Pat. 2,974,561 [1961].

¹² C. M. NELSON u. J. H. CRAWFORD, Phys. Chem. Solids **13**, 296 [1960].

¹³ M. LEVY u. F. H. O. VARLEY, Proc. Phys. Soc. London **B 68**, 223 [1955].

¹⁴ M. WITTELS, Phys. Rev. **89**, 656 [1953].

erhaltene Verlauf lässt sich, wie gestrichelt angedeutet ist, analysieren. Man erhält zwei Anteile, von denen der eine eine Gerade und der andere eine zu einem Grenzwert führende Kurve darstellt. Die Kurven a und c wurden an Quarzen erhalten, die vor ihrer Neutronenbestrahlung nicht mit γ -Quanten bestrahlt waren. Wie man sieht, lässt sich hier die gleiche Kurvenanalyse durchführen, wie schon bei Kurve b besprochen wurde. Interessant erscheint, daß die Grenzwerte der gestrichelt gezeichneten Kurven verschieden sind ($0,012^\circ$; $0,027^\circ$; $0,079^\circ$), während die Geraden konstante Neigung aufweisen.

Der stark ansteigende Teil der Kurve a enthält bei kleiner Dosis eine Stufe, die in Abb. 2 noch einmal in einem fünfmal größeren Abszissenmaßstab dargestellt ist. Wie man aus Abb. 2 entnehmen kann, beträgt im Beginn der Stufe die Dosis der γ -Komponente der Reaktorstrahlung etwa $1 \cdot 10^7$ r. Den

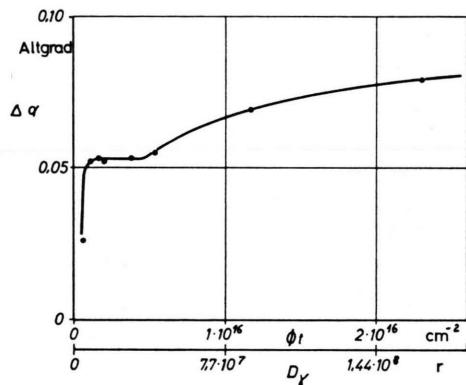


Abb. 2. Die Drehwinkeländerung gemäß Kurve a Abb. 1 im anderen Maßstab.

gleichen Wert erhält man für den γ -bestrahlten Quarz, s. linker Teil Kurve b, Abb. 1, wenn man die Dosis bestimmt, oberhalb der $\Delta\alpha$ konstant bleibt.

Die Zahl der paramagnetischen Zentren

Das ESR-Spektrum wurde von einem γ -bestrahlten Quarz aufgenommen, an dem nach einer Dosis von $6.5 \cdot 10^8$ r eine Drehwinkeländerung von $0,053^\circ$ gemessen wurde. Um die Absorptionsfläche zu erhalten, wurde das Spektrum mit Hilfe des Rechners SIEMENS 2002 zunächst mathematisch formuliert und dann integriert. Die sonst üblichen Auswerteverfahren, wie z. B. zeichnerische Integration oder Bestimmung der Gesamtabsorption aus der Lage der Extrema sowie Drehmomentenmethode¹⁵ waren bei dem vorliegenden Spektrum ungeeignet wegen der komplizierten Form des Spektrums. Von der erhaltenen Absorptionsfläche wurde die des thermisch gebleichten Quarzes abgezogen. Die verbleibende Fläche ist der Zahl der A-Zentren proportional. Durch Vergleich mit der Absorptionsfläche des DPPH ergab sich die Zahl der paramagnetischen Zentren zu $4,0 \cdot 10^{18} \pm 30\%$.

Die Ausheilung der Drehwinkeländerung

In Abb. 3 und 4 sind die Ergebnisse isochroner und isothermer Ausheilung dargestellt. Die Ausgangswerte der Drehwinkeländerungen wurden durch γ -Strahlung mit jeweils der gleichen Dosis erzeugt. Um alle Kurven miteinander vergleichen zu können, wurden die Drehwinkeländerungen vor der Ausheilung jeweils gleich 100% gesetzt. Die

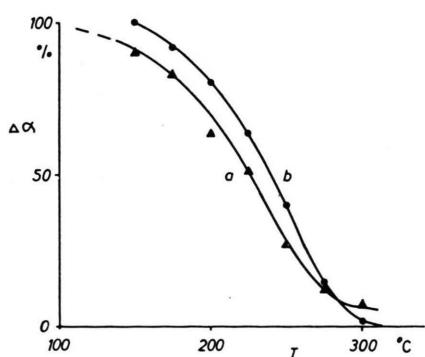


Abb. 3. Die isochrone Ausheilung der Drehwinkeländerung zweier Quarze. Zeit konstanter Temperatur 60 min; Kurve a ▲ und b ●, vgl. Abb. 4.

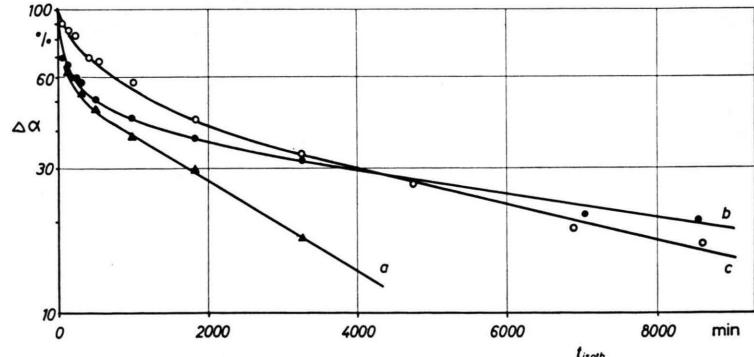


Abb. 4. Die isotherme Ausheilung der Drehwinkeländerung zweier Quarze. Kurve a und b vgl. Abb. 3; Kurve c ○ wurde vom gleichen Quarz erhalten wie Kurve b ●, jedoch durch Neutronenbestrahlung zusätzliche Gitterdefekte; Temperatur 200 °C.

¹⁵ V. R. BURGESS, J. Sci. Instr. 38, 98 [1961].

Kurven a in Abb. 3 und 4 sind das Ergebnis der Ausheilexperimente an Quarz a und die Kurven b die des Quarzes b. Es ist zu erkennen, daß die Drehwinkeländerungen beider Quarze unterschiedlich temperaturabhängig sind. Bei isothermer Ausheilung nimmt der Logarithmus der Drehwinkeländerung oberhalb einer gewissen Ausheilzeit linear mit der Ausheilzeit ab. Das läßt einen Ausheilprozeß erster Ordnung vermuten. Aus dem Verlauf der Kurven a und b in Abb. 4 lassen sich durch Kurvenanalyse mehrere Geraden erhalten, so daß der gesamte Verlauf durch eine Überlagerung mehrerer Geraden darstellbar ist. Demnach tragen zur Ausheilung mehrere Prozesse bei.

Diese Vermutung wird auch durch die Beobachtung gestützt, daß zusätzliche Gitterdefekte die einmal gefundene Temperaturabhängigkeit von $\Delta\alpha$ verändern. Man erkennt das durch Vergleich der Kurven b und c in Abb. 4. Kurve b wurde erhalten, indem Quarz b bestrahlt und ausgeheizt wurde. Kurve c wurde erhalten, indem der Quarz b zunächst mit Neutronen bestrahlt wurde (Dosis $5,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), wodurch zusätzlich Gitterdefekte gebildet wurden. Die gleichfalls gebildeten A-Zentren wurden thermisch gebleicht. Anschließend wurde Quarz b wie auch bei den vorangegangenen Experimenten mit γ -Quanten bestrahlt und dann ausgeheizt.

Diskussion

Der Zusammenhang zwischen optischer Absorption und Drehwinkeländerung

In Abb. 5 ist die Drehwinkeländerung γ -bestrahlter Quarze (verschiedene Dosen) gegen den Absorptionskoeffizienten bei $470 \text{ m}\mu$ (Max. der A-Bande) aufgetragen. Alle Punkte liegen auf einer Geraden. Das bedeutet, daß die Drehwinkeländerung durch A-Zentren verursacht wird, denn die Konzentration der A-Zentren ist dem Absorptionskoeffizienten bei $470 \text{ m}\mu$ proportional.

Bestimmt man für neutronenbestrahlte Quarze mit Hilfe der schon besprochenen Kurvenanalyse zu jeder gemessenen Drehwinkeländerung den Anteil, dessen Verlauf zu einem Grenzwert führt und trägt diesen Anteil gegen den gleichfalls bestimmten Absorptionskoeffizienten bei $470 \text{ m}\mu$ auf, so liegen diese Punkte auf der gleichen Geraden in Abb. 5. Damit ist bewiesen, daß die gestrichelt gezeichneten und zu Grenzwerten führenden Kurven in Abb. 1

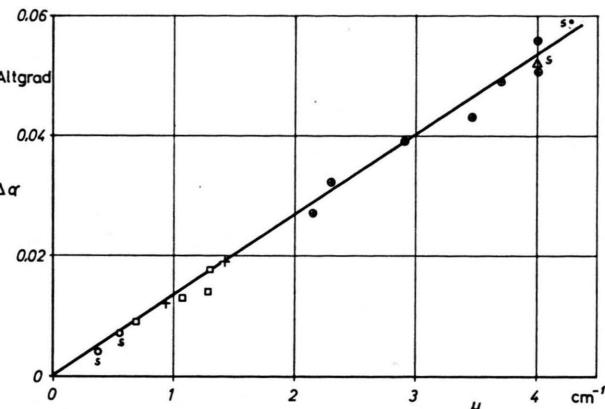


Abb. 5. Die Drehwinkeländerungen γ -bestrahlter und neutronenbestrahlter Quarze gemäß der zum Grenzwert führenden Teilkurve, gegen den Absorptionskoeffizienten bei $470 \text{ m}\mu$. Gleiche Symbole entsprechen gleichen Quarzen, \oplus bei Ausheilung gewonnen.

den Anteil der A-Zentren an der Drehwinkeländerung beschreiben. Der geradlinige Anstieg der Drehwinkeländerung wird der Bildung von Gitterdefekten durch Neutronen zugeschrieben. Er ist für alle Quarze gleich. Ferner enthält Abb. 5 Messungen aus den schon beschriebenen Ausheilexperimenten. Auch diese liegen gut auf der Geraden. Die Konzentration der A-Zentren nimmt daher bei der Ausheilung γ -bestrahlter Quarze in gleicher Weise ab wie die Drehwinkeländerung.

Durch diese Ergebnisse wird der bei Neutronenbestrahlung typische Verlauf der Drehwinkeländerung z. B. gemäß Kurve a in Abb. 1 verständlich: die γ -Komponente der Reaktorstrahlung bildet A-Zentren, und zwar steigt die Konzentration bis 10^7 r an und bleibt dann konstant. Wie bekannt ist^{2, 16}, bilden Al-Atome, die im Gitter auf Plätzen des Siliciums als Verunreinigung sitzen, A-Zentren, wenn zwischen Al und dem benachbarten O-Atom ein Loch gefangen wird. Das abgelöste Elektron wird an anderer Stelle angelagert. Ebenso ist auch die Rekombination eines freien Elektrons mit dem Loch eines Al-Atoms (A-Zentrum) möglich, wodurch ein A-Zentrum verschwindet. Es ist anzunehmen, daß oberhalb 10^7 r die Konzentration der A-Zentren konstant bleibt, weil zwischen Bildung und Vernichtung von A-Zentren Gleichgewicht besteht. Werden durch Bestrahlung mit Neutronen Gitterstörungen gebildet, an die sich leicht Elektronen anlagern können, so entstehen aus weiteren auf Gitterplätzen sitzenden

¹⁶ J. H. E. GRIFFITHS et al., Defects in Crystalline Solids, Bristol Conf., publ. Phys. Soc. 1955, p. 81.

Al-Atomen durch Elektronenabgabe A-Zentren. Die Konzentration der A-Zentren steigt daher erneut an. Die Bildungsgeschwindigkeit der A-Zentren wird durch die der Gitterdefekte bestimmt. Sie ist vergleichsweise gering zu der bei γ -Bestrahlung. Dadurch entsteht im Verlauf der Drehwinkeländerung eine Stufe, s. Abb. 2. Schließlich nähert sich auch bei Neutronenbestrahlung die Konzentration der A-Zentren einem Grenzwert, der durch die Konzentration der Gitter-Al-Atome gegeben ist.

Die Konzentration der A-Zentren

Der für die paramagnetische Messung verwendete Quarz zeigte nach γ -Bestrahlung eine Drehwinkeländerung von $0,053^\circ$. Mit Gl. (6) wird die Konzentration der A-Zentren erhalten, indem man $\Delta\alpha = 0,053^\circ$, $l = 0,5$ cm und $N_{\text{Si}} = 2,60 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ einsetzt. Es ergibt sich $N_A = 7,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Aus den ESR-Spektren wurden $4,0 \cdot 10^{18}$ A-Zentren mit einem Fehler von $\pm 30\%$ gefunden. Mit dem benutzten Quarzvolumen von $0,72 \text{ cm}^3$ errechnet sich eine Zentrenkonzentration von $(5,6 \pm 1,7) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Der Vergleich zeigt Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenze. Es ist also möglich, die Zentren der A-Bande aus ihrem Einfluß auf die Zirkularpolarisation zu bestimmen. Indem Gl. (6) umgestellt wird, erhält man für einen 0,5 cm dicken Quarz die nachstehende Beziehung zwischen der Konzentration der A-Zentren und der Drehwinkeländerung:

$$N_A = 1,35 \cdot 10^{20} \Delta\alpha. \quad (13)$$

Die Oszillatorkröße für die der A-Bande entsprechenden Übergänge

Der Absorptionskoeffizient im Maximum einer Absorptionsbande μ_{max} ist bekanntlich der Konzentration der lichtabsorbierenden Zentren proportional. In einer diesbezüglichen Beziehung, die von DEXTER¹⁷ für feste Medien angegeben wird, ergibt sich mit der Halbwertsbreite der A-Bande von 1,65 eV Gl. (14).

$$N_A f_A = 1,16 \cdot 10^{16} \mu_{\text{max}}. \quad (14)$$

Hier bedeutet f_A die Oszillatorkröße für Elektronenübergänge bei $470 \text{ m}\mu$. Sie ist bisher nicht experimentell bestimmt worden, weil die Konzentration der A-Zentren N_A nicht bekannt war. Mit Gl. (13) gelingt es, N_A zu eliminieren, indem N_A durch

¹⁷ D. L. DEXTER, Phys. Rev. **101**, 48 [1956].

¹⁸ E. G. S. PAIGE, Phil. Mag. **2**, 864 [1957].

$1,35 \cdot 10^{20} \Delta\alpha$ ersetzt wird. Man erhält dann eine Beziehung zwischen der unbekannten Oszillatorkröße f_A und den genannten Größen μ_{max} und $\Delta\alpha$

$$f_A = 0,86 \cdot 10^{-4} \mu_{\text{max}} / \Delta\alpha. \quad (15)$$

Aus Abb. 5 wird $\mu_{\text{max}} / \Delta\alpha = 75$ bestimmt, und damit errechnet sich

$$f_A = 0,0064.$$

Dieses Ergebnis stimmt gut mit einer Abschätzung überein¹⁸, nach der $f_A = 0,01$ erhalten wurde.

Die Defektausbeute bei Neutronenbestrahlung

Bildet man zwischen der Gesamt-Drehwinkeländerung und dem Anteil gemäß des Verlaufs der gestrichelt gezeichneten Kurve, s. Abb. 1, die Differenz und trägt diese gegen die Neutronendosis auf, erhält man eine Gerade. Für alle Quarze hat die Gerade denselben Anstieg. Sie stellt den Anteil der Drehwinkeländerung dar, der durch die schnellen Neutronen geleistet wird. Dieser Anteil wird Gitterdefekten zugeschrieben. Die Gerade gibt eine Beziehung zwischen der korrigierten Drehwinkeländerung $\Delta\alpha_n$ und der Neutronendosis Φt .

$$\Delta\alpha_n = 2,27 \cdot 10^{-19} \Phi t. \quad (16)$$

Wird diese Beziehung mit Gl. (10) verglichen, so läßt sich $\Delta N / \Phi t$, die „Defektausbeute“, bestimmen. N , die Zahl der Gitterplätze pro cm^3 , ist gleich $7,8 \cdot 10^{22}$, $l = 0,5$ cm.

$$\Delta\alpha = 480 \frac{\Delta N}{N} 0,5 = 2,27 \cdot 10^{-19} \Phi t \rightarrow \frac{\Delta N}{\Phi t} = 74 \text{ cm}^{-1}. \quad (17)$$

Nach MITCHELL und PAIGE¹ setzen sich die durch Neutronen gebildeten Gitterdefekte aus Si- und O-Leerstellen zusammen. Für die minimal und maximal mögliche Defektausbeute wird folgender Ausdruck angegeben:

$$\Delta N / \Phi t = 123 \dots 179 \text{ cm}^{-1}. \quad (18)$$

WEISSMANN und NAKAJIMA¹⁹ beobachteten nach Neutronenbestrahlungen mit Hilfe elektronenmikroskopischer Untersuchungsmethoden eine Clusterbildung in Quarz. Sie glauben, daß herausgeschlagene Si-Gitteratome im Zwischengitter Cluster bilden. Aus Clusterzahl und -volumen errechneten sie eine relative Dichteänderung und die Konzentration der Git-

¹⁹ S. WEISSMANN u. K. NAKAJIMA, J. Appl. Phys. **34**, 611 [1963].

terdefekte. Daraus lässt sich für die Defektausbeute folgende Beziehung ableiten:

$$\frac{\Delta N}{\Phi t} = 1,6 \cdot 10^{23} \frac{\Delta \varrho / \varrho}{\Phi t}. \quad (19)$$

Die relative Dichteänderung $\Delta \varrho / \varrho$ pro Neutronendosis entnimmt man den sehr genauen Messungen von PRIMAK³ zu $5,1 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2$. Als Defektausbeute ergibt sich somit

$$\Delta N / \Phi t = 82 \text{ cm}^{-1}. \quad (20)$$

Gute Übereinstimmung herrscht zwischen unserem Ergebnis und der nach dem Clustermodell errechneten Defektausbeute.

Die mittlere Energie zur Erzeugung eines Defektes

Dividiert man die pro cm^3 und Neutronendosis absorbierte Energie durch die Defektausbeute, so erhält man die mittlere Energie zur Erzeugung eines Defektes. Die pro cm^3 absorbierte Neutronenenergie ε ergibt sich aus der Zahl der Neutronenstöße pro cm^3 und dem mittleren Energieverlust pro Stoß.

$$\varepsilon = N \int_0^\infty \sigma(E) \cdot \Phi(E) \cdot t \cdot \bar{E} \cdot dE, \quad (21)$$

$\sigma(E)$ energieabhängiger Stoßquerschnitt²⁰, t Bestrahlungszeit, \bar{E} mittlere pro Stoß übertragene Energie.

Die Integration darf praktisch zwischen 0 und ∞ ausgeführt werden, ferner werden unelastische Streuungen vernachlässigt. Für \bar{E} erhält man

$$\bar{E} = \frac{1}{2} E_{\max} f(E) \approx (E/M) \cdot f(E) \quad (22)$$

mit

$$f(E) = 1 - \int_0^\pi \frac{2\pi}{\sigma(E)} \sigma(E, \Theta) \cos \Theta \sin \Theta d\Theta, \quad (23)$$

E_{\max} max. übertragene Energie, M Atomgewicht, $\sigma(E, \Theta)$ differentieller Stoßquerschnitt²¹.

$f(E)$ wurde für Si und O bei verschiedenen Energien berechnet. Der differentielle Neutronenfluß zeigt im Core des BER folgende Energieabhängigkeit^{22, 23}

$$\Phi(E) dE = \begin{cases} (\Theta/E) dE & \text{für } E = 0,4 \dots 2 \cdot 10^6 \text{ eV}, \\ 2,5 \cdot 10^{-6} \Theta \exp\{-0,8 E/10^6\} dE & \text{für } E > 2 \cdot 10^6 \text{ eV}. \end{cases} \quad (24)$$

Damit lässt sich ε aus Gl. (21) berechnen; unter Benutzung der Definition des Damage-Flusses Gl. (11) wird erhalten

²⁰ D. J. HUGHES et al., BNL 325.

²¹ M. D. GOLDBERG et al., BNL 400, Vol. I.

²² H. GAUS, interner HMI-Bericht [1959].

²³ M. MÜLLER u. E. RÖSSLE, persönliche Mitteilung.

$$\frac{\varepsilon}{\Phi t} = 1,26 \cdot 10^6 \text{ eV/cm}. \quad (25)$$

Die Energie zur Erzeugung eines Defektes ergibt sich hiermit zu

$$\frac{\varepsilon / (\Phi t)}{\Delta N / (\Phi t)} = \frac{\varepsilon}{\Delta N} = \frac{1,26 \cdot 10^6}{74} = 170 \text{ eV}. \quad (26)$$

Die Multiplikation primärer Verlagerungen

Zur primären Defektausbeute sollen alle primär durch Neutronenstoß versetzten Gitteratome beitragen. Dann wird der Multiplikationsfaktor als Quotient der gesamten zur primären Defektausbeute erhalten.

Wegen der überwiegend elastischen Stöße zwischen Neutronen und Gitteratomen werden pro Stoß alle Energien zwischen Null und der maximal möglichen mit gleicher Wahrscheinlichkeit übertragen. Wenn a der Bruchteil der maximal übertragbaren Energie und E_v die minimale Verlagerungsenergie sind, so ist $(aE - E_v)/(aE)$ der Bruchteil der gestoßenen Gitteratome im Energieintervall $E_v \dots aE$. Ihre durch Neutronen der Energie $E \dots E + dE$ erzeugte Dichte wird aus Gl. (27) erhalten

$$N(E) = \Sigma \cdot \Phi(E) \cdot t \cdot \frac{aE - E_v}{aE} \cdot dE. \quad (27)$$

$\Sigma = 0,26 \text{ cm}^{-1}$ ist der makroskopische Wirkungsquerschnitt; er wird als energieunabhängig angenommen. Die Gesamtzahl N ergibt sich durch Integration in den Grenzen E_v/a und E_M , wobei E_M praktisch gleich $2 \cdot 10^6 \text{ eV}$ ist. In diesem Bereich ist

$$\Phi(E) = \Theta/E = \Phi/(4,6 \cdot E).$$

Die Integration liefert wegen $E_v \ll aE_M$

$$\frac{N}{\Phi t} = \frac{\Sigma}{4,6} \left(\ln \frac{aE_M}{E_v} - 1 \right). \quad (28)$$

Unter der Annahme $E_v = 100 \text{ eV}$ ergibt sich mit $a = 0,16$

$$N / (\Phi t) = 0,41 \text{ cm}^{-1} \quad (29)$$

und damit ein Multiplikationsfaktor von

$$74/0,41 = 180. \quad (30)$$

Nachwort

Herrn Prof. HENGLEIN danke ich für Diskussionen und Förderung der Arbeit. Der Firma Schmidt & Hagensch und Herrn Dr. KERNCHEN bin ich für die Hilfe beim Bau des lichtelektrischen Polarimeters zu Dank verpflichtet. Ferner möchte ich Herrn Dr. WASSERROTH sowie den Herren Dr. SCHNEIDER und Dipl.-Phys. PLATO, AEG, für Diskussionen und Hilfe danken.