

# Die Bildung von Elektronenzentren in polykristallinem Natriumchlorid und Strontiumchlorid durch $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Strahlen

J. G. RABE

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Sektor Strahlenchemie

(Z. Naturforsch. 23 a, 186—190 [1968]; eingegangen am 4. Oktober 1967)

The concentration of electron centers in polycrystalline NaCl und  $\text{SrCl}_2$  has been determined by measuring the amount of hydrogen which is evolved when the irradiated salt is dissolved in an acid aqueous solution containing alcohol.

The time dependence of the formation of electron centers can be described by the same equation as was derived for F-centers in single crystals of NaCl and KCl. Grinding of salt results in the formation of additional negative-ion vacancies in the lattice. Their concentration can be determined from the growth curve of the electron centers. Grinding increased the concentration of negative-ion vacancies by about one order of magnitude.

For polycrystalline  $\text{SrCl}_2$  a growth curve of electron centers similar to that of NaCl is obtained. In annealed samples of  $\text{SrCl}_2$  (750°C) the concentration of electron centers is one to two orders of magnitude lower at the same dose than in samples which have not been annealed.

Durch die Einwirkung ionisierender Strahlung werden Ionenkristalle oft gefärbt, was auf Elektronen und Defektelektronen in Gitterdefekten zurückgeführt wird. Im Falle der Alkalihalogenide werden F-Zentren gebildet, indem Elektronen aus Ionisationsakten in Anionenleerstellen eingefangen werden. Im Gitter eingefangene Elektronen lassen sich quantitativ durch chemische Reaktionen bestimmen, die sie beim Auflösen eines bestrahlten Kristalles auslösen. Kürzlich wurde gezeigt, daß die Menge des Wasserstoffs, die beim Lösen  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -bestrahlter NaCl-Einkristalle pro  $\text{cm}^3$  frei wird, dem Absorptionskoeffizienten im Maximum der F-Bande proportional ist<sup>1</sup>. Als Lösungsmittel diente eine saure wäßrige Lösung von Alkohol, in der pro Elektron eine  $\text{H}_2$ -Molekel entsteht.

Beim Natriumchlorid liegen die Verhältnisse insofern einfach, als die eingefangenen Elektronen hauptsächlich in F-Zentren vorliegen, während kompliziertere Elektronenzentren mit mehreren pro Gitterdefekt eingefangenen Elektronen (M-, N-, R-Zentren) normalerweise eine untergeordnete Rolle spielen. In anderen Kristallen, z. B. Erdalkalihalogeniden, mögen kompliziertere Zentren eine größere Rolle spielen, so daß dann der erzeugte Wasserstoff nicht quantitativ mit der Menge der F-Zentren übereinstimmt.

Die früheren Versuche mit NaCl-Einkristallen wurden nun mit polykristallinem Material weitergeführt. Optische Bestimmung der F-Zentren-Konzentration ist hier nicht möglich, während die che-

mische Methode weiterhin angewendet werden kann. Insbesondere interessierte der Einfluß der mechanischen Vorbehandlung der Proben auf die Konzentration der Elektronenzentren, die nach bestimmten Dosen von  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Strahlung zu beobachten sind. Die mechanische Vorbehandlung erfolgte durch Mahlen des Kochsalzes.

Ferner wurden Versuche mit polykristallinem Strontiumchlorid angestellt und der Einfluß der thermischen Vorbehandlung auf die Bildung von Elektronenzentren unter Bestrahlung untersucht.

Bei allen Versuchen wurde die Konzentration des entwickelten Wasserstoffs beim Lösen der Proben in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit untersucht. Die bei der graphischen Auftragung erhaltenen Kurven werden im folgenden als Bildungskurven der Elektronenzentren bezeichnet.

## Experimentelles

Als Ausgangsmaterial dienten NaCl ultrarein von Merck und  $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  pa. von Riedel de Haën.

Natriumchlorid wurde in einer Retsch-Mörsermühle (Schale und Pistill aus Hartporzellan) etwa 20 Minuten gemahlen und anschließend durch ein Messingprüfsieb 0,063 nach DIN 4188 ( $\sim 200$  mesh) in 2 Fraktionen getrennt. Etwa 60% des Mahlgutes passierte das Sieb und wird im folgenden als „Feine Fraktion“, der auf dem Sieb verbliebene Rest als „Grobe Fraktion“ bezeichnet. Das ohne Vorbehandlung eingesetzte Salz wird „Ungemahlen“ genannt. Die Salzampullen wurden über mit Picein gedichtete Schliffe an ein Vakuumsystem angeschlossen, bei Raumtemperatur über Nacht evakuiert (Enddruck  $< 10^{-5}$  Torr) und anschließend abgeschmolzen.

<sup>1</sup> J. G. RABE, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 71, 108 [1967].



SrCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O wurde in Glasampullen bei 140 °C an einem Vakuumsystem etwa 20 Stunden entwässert (Enddruck < 10<sup>-5</sup> Torr). Zum Tempern des SrCl<sub>2</sub> wurde das Salz in Quarzampullen entwässert und anschließend bis auf 750 °C aufgeheizt. Nach etwa 2 Stunden bei 750 °C wurden die Proben mit 20° pro Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Bestrahlung der durch Aluminiumfolie vor Licht geschützten Ampullen erfolgte in einer Quelle mit zentral angeordnetem <sup>60</sup>Co-Stab. Zur Erzielung homogener Bestrahlung wurden die Ampullen in definierter Position in einer entsprechenden Vorrichtung ständig gedreht. Die Dosis betrug  $1,87 \times 10^5 \text{ r} \cdot \text{h}^{-1}$ .

Die chemische Bestimmung der Elektronenzentren erfolgte, wie früher beschrieben, durch Auflösen des Salzes in einer wäßrigen 0,1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- und 3 molaren C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-Lösung und Messen des dabei erzeugten Wasserstoffs<sup>1</sup>. Auf die Verwendung eines Rührmagneten wurde verzichtet; stattdessen wurde der Lösungsvorgang durch Hin- und Herschwenken der Ampulle um einen horizontalen Schliff beschleunigt. Zum Lösen des bestrahlten SrCl<sub>2</sub> wurde eine salzsaure Lösung verwendet, um das Ausfällen von SrSO<sub>4</sub> zu vermeiden.

## Ergebnisse und Diskussion

### 1. Elektronenzentren in polykristallinem Natriumchlorid

#### a) Die Bildung von Elektronenzentren

Die beim Lösen von <sup>60</sup>Co-γ-bestrahltem NaCl pro Kubikzentimeter entwickelte Wasserstoffmenge ist in Abb. 1 und 2 gegen die Bestrahlungszeit aufgetragen. Die erhaltenen Kurven steigen anfänglich steil an, um dann flacher zu verlaufen; bei längeren

Zeiten besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Wasserstoffmenge und Zeit. In den beiden Ausgangssubstanzen (Ungem. I und II, Abb. 1 und 2) sind die Konzentrationen der Elektronenzentren sehr ähnlich. Die Proben hatten die gleiche Spezifikation, entstammten aber unterschiedlichen Herstellungschargen des Lieferanten.

Deutlich niedriger liegt die Bildungskurve für die natürlichen Einkristalle und die bei ihrer Herstellung durch Tempern ausgeheilten synthetischen Einkristalle.

Beträchtlichen Einfluß auf die Bildung von Elektronenzentren durch Bestrahlen hat die mechanische Zerkleinerung des Ausgangsmaterials durch Mahlen. Die Konzentration von Elektronenzentren im gemahlten Salz ist bei gleichen Bestrahlungsbedingungen im Vergleich zum ungemahlten Salz stark erhöht (Abb. 1 und 2).

Die feine Fraktion unterscheidet sich von der groben Fraktion besonders nach längeren Bestrahlungszeiten durch die höhere Konzentration reaktiver Elektronen. Die stark erhöhte Bildung von Elektronenzentren im gemahlten Salz wird verständlich, wenn die sicherlich beträchtliche Deformation der Kristalle beim Mahlen in Betracht gezogen wird. Von NaCl und KCl-Einkristallen ist nämlich bekannt, daß die Bestrahlung plastisch deformierter Kristalle zu einer erhöhten optischen Absorption in der F-Bande führt<sup>2-6</sup>.

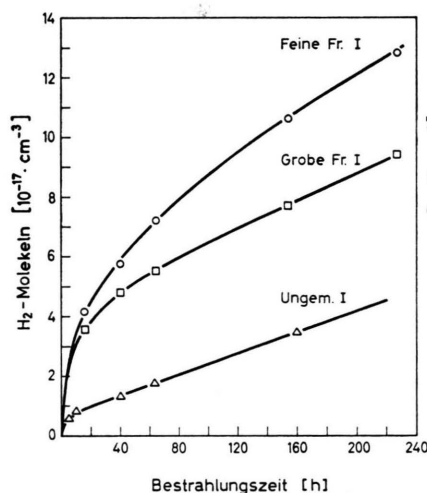


Abb. 1.

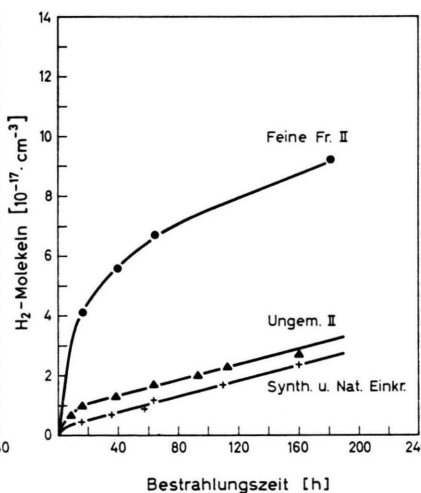


Abb. 2.

Abb. 1 und 2. Die Bildung von Elektronenzentren in polykristallinem NaCl in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit. Die ausgezogenen Kurven wurden nach Gl. (1) mit den Parametern der Tab. 1 errechnet.

<sup>2</sup> A. S. NOWICK, Phys. Rev. **111**, 16 [1958].

<sup>3</sup> W. A. SIBLEY, Phys. Rev. **133**, A 1176 [1964].

<sup>4</sup> R. CHANG, Phys. Rev. **138**, A 839 [1965].

<sup>5</sup> F. FRÖHLICH u. P. GRAU, Phys. Stat. Sol. **8**, 917 [1965].

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

## b) Die Parameter der Bildungskurven

Von SMOLUCHOWSKI und Mitarb.<sup>6,7</sup> sowie FRÖHLICH und Mitarb.<sup>8,9</sup> sind Bildungskurven der F-Zentren in KCl und NaCl-Einkristallen analysiert worden. Es werden zwei Typen von Anionenleerstellen unterschieden, aus denen durch Elektroneneinfang F-Zentren gebildet werden. Sie unterscheiden sich durch ihre Verteilung im Gitter und durch ihren Wirkungsquerschnitt beim Elektroneneinfang. Die entsprechenden F-Zentren konnten durch getrennte Thermolumineszenzpeaks nebeneinander nachgewiesen werden<sup>10</sup>.

Die Bildungskurven der Abb. 1 und 2 lassen sich nun ebenfalls durch einen solchen analytischen Ausdruck beschreiben, so daß Rückschlüsse auf den Einfluß des Mahlens auf die Anionenleerstellenkonzentration gezogen werden können. Wird der Bleichprozeß vernachlässigt, der darin besteht, daß ein Teil bereits erzeugter Elektronenzentren durch Bestrahlung wieder ionisiert werden<sup>9</sup>, so ist die Konzentration der Elektronenzentren nach Bestrahlungszeit  $t^{6-9}$ :

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

Dabei bedeuten:

- $n_0$  die Konzentration der im Kristall bereits vor der Bestrahlung statistisch verteilten Anionenleerstellen und  $b$  die Bildungsrate von Elektronenzentren aus diesen Leerstellen unter Bestrahlung;  
 $n_1$  die Konzentration in hoher Dichte lokalisierter Anionenleerstellen (in der Nähe von Gitterstö-

rungen, wie z. B. Versetzungen) vor der Bestrahlung und  $c$  die Bildungsrate von Elektronenzentren aus diesen Leerstellen;

- $a$  die Bildung neuer durch Bestrahlung erzeugter Anionenleerstellen.

Diese Parameter der Bildungskurven wurden in Anlehnung an das von FRÖHLICH angegebene Verfahren aus den experimentellen Werten ermittelt<sup>11</sup>. Sie sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die in Abb. 1 und 2 dargestellten Bildungskurven wurden mit den Parametern der Tab. 1 nach Gl. (1) berechnet. Berechnete Kurven und Meßpunkte stimmen gut überein.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, wird durch die mechanische Zerkleinerung des Salzes die Gesamtkonzentration der Anionenleerstellen ( $n_0 + n_1$ ) um etwa eine Größenordnung erhöht. Daß davon der größere Teil in der Nähe von Gitterstörungen lokalisiert ist ( $n_1$ -Typ), stimmt qualitativ mit Beobachtungen an plastisch deformierten KCl-Einkristallen überein<sup>5,6</sup>. In der aus der gleichen Mahlung stammenden feinen Fraktion ist die Gesamtkonzentration der Anionenleerstellen ( $n_0 + n_1$ ) größer als in der groben Fraktion. Die Konzentration der Anionenleerstellen ist also von der Partikelgröße des Salzes abhängig. Dafür sind verschiedene Erklärungen denkbar:

1. Die kleineren Kriställchen der feinen Fraktion sind durch das Mahlen stärker oder häufiger deformiert worden als die Partikel der gröberen Fraktion. Wie aus Untersuchungen von KCl-Einkristallen be-

Probe	$n_0$ ( $10^{-17} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	$n_1$ ( $10^{-17} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	$n_0 + n_1$ ( $10^{-17} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	$a$ ( $10^{-16} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ )	$c$ ( $\text{h}^{-1}$ )	$b^*$ ( $\text{h}^{-1}$ )
Ungem. I			0,6**	0,15		
Feine Fr. I	2,35	4,82	7,17	0,31	0,026	~ 0,26
Grobe Fr. I	2,01	2,48	4,49	0,24	0,055	~ 0,55
Ungem. II			0,8**	0,13		
Feine Fr. II	2,20	3,82	6,02	0,20	0,039	~ 0,39
Einkristalle			0,3**	0,13		

\* Für die Bestimmung der  $b$ -Werte lagen nicht genügend Meßpunkte bei kurzen Bestrahlungszeiten vor; sie wurden zehnmal so groß wie  $c$  angenommen<sup>6, 8, 11</sup>.

\*\* Dieser Wert ist  $n_0 + [n_1 - (a/c)] \approx n_0 + n_1$  und wurde durch Extrapolation des linearen Teils der Bildungskurven (Abb. 1 u. 2) auf die Zeit  $t = 0$  erhalten [s. a. Gl. (1)].

Tab. 1. Parameter der Bildung von Elektronenzentren in NaCl.

<sup>7</sup> P. V. MITCHELL, D. A. WIEGAND u. R. SMOLUCHOWSKI, Phys. Rev. **117**, 441 [1960].

<sup>8</sup> F. FRÖHLICH, Z. Naturforsch. **16a**, 211 [1961].

<sup>9</sup> F. FRÖHLICH, Z. Naturforsch. **16a**, 1100 [1961].

<sup>10</sup> S. C. JAIN u. P. C. MEHENDRU, Phys. Rev. **140**, A 957 [1965].

<sup>11</sup> F. FRÖHLICH u. S. ALTRICHTER, Ann. Phys. **17**, 143 [1966].

kannt ist, nimmt die Konzentration der Anionenleerstellen mit stärkerer Deformation zu<sup>5-7</sup>.

2. Die Kristalloberfläche ist die eingreifendste Gitterstörung eines Kristalls. In ihrer Nähe mögen Anionenleerstellen vom  $n_1$ -Typ in hoher örtlicher Dichte lokalisiert sein, so daß die  $n_1$ -Leerstellkonzentration auch von der spezifischen Oberfläche des Salzes abhängig ist. Auffallend ist, daß die Konzentrationen  $n_0$  der vor der Bestrahlung vorhandenen und statistisch verteilten Leerstellen in der feinen und groben Fraktion praktisch identisch sind, während die Konzentration  $n_1$  der an Versetzungen lokalisierten Anionenleerstellen in der feinen Fraktion annähernd doppelt so groß ist wie in der groben Fraktion.

Die Bildungsrate  $a$  neuer durch Bestrahlung erzeugter Anionenleerstellen ändert sich durch Mahlen des Salzes vergleichsweise geringfügig. Eine Erniedrigung der Bildungsrate  $a$ , wie sie für KCl-Einkristalle nach plastischer Deformation gefunden wurde<sup>6</sup>, tritt hier nicht ein<sup>3,4,12</sup>.

Die Bildungsrate  $c$  von Elektronenzentren aus  $n_1$ -Anionenleerstellen scheint mit steigender  $n_1$ -Konzentration kleiner zu werden.

## 2. Elektronenzentren in polykristallinem SrCl<sub>2</sub>

### a) Die Bildung von Elektronenzentren

In den Erdalkalihalogeniden werden durch ionisierende Strahlen wie in den Alkalihalogeniden Farbzentren gebildet. Optische Untersuchungen von Farbzentren sind in dieser Stoffklasse vor allem mit CaF<sub>2</sub>-Einkristallen durchgeführt worden<sup>13</sup>. Erdalkalichloride sind u. a. wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften und der damit verbundenen Schwierigkeit der Herstellung von Einkristallen bisher nur wenig untersucht worden. In SrCl<sub>2</sub>-Einkristallen sind Farbzentren durch Einwandern von Elektronen in einem elektrischen Feld von 40 V · cm<sup>-1</sup> bei 600 °C<sup>14</sup> und durch additive Verfärbung sowie  $\gamma$ -Bestrahlung erhalten worden<sup>15</sup>. Bei additiver und Strahlungsverfärbung wurde nur eine Absorptionsbande bei 3780 Å beobachtet.

Ein direkter chemischer Nachweis von Elektronenzentren in SrCl<sub>2</sub> ist wie beim NaCl durch Bestimmen des beim Auflösen bestrahlter Kristalle

entwickelten Wasserstoffs möglich. In Abb. 3 ist die Menge des pro Kubikzentimeter bestrahlten SrCl<sub>2</sub> beim Lösen erzeugten Wasserstoffs gegen die Bestrahlungszeit aufgetragen. Die Kurven 1 und 2 wurden mit Proben erhalten, die unter nominell

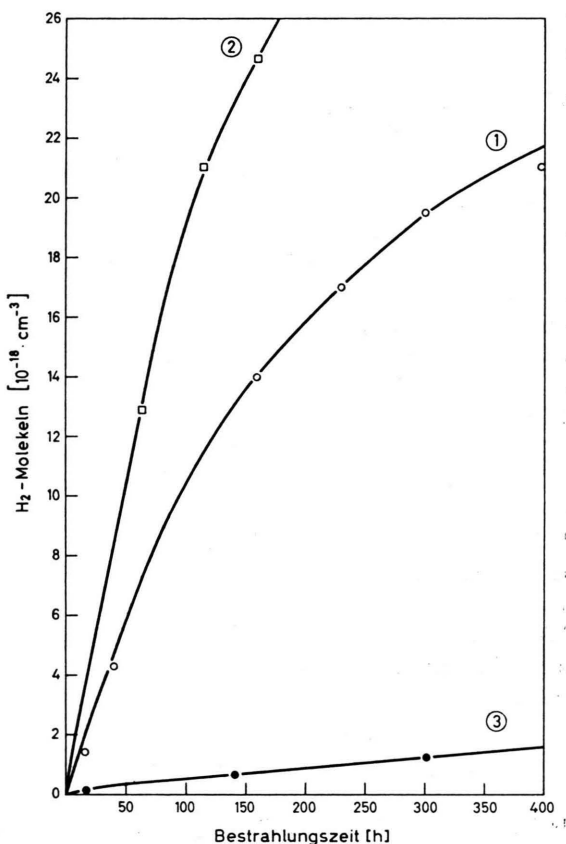


Abb. 3. Die Bildung von Elektronenzentren in polykristallinem SrCl<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit. Kurve 1 und 2: SrCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O bei 140 °C im Vakuum entwässert. (Die Proben der Kurve 1 wurden in einem anderen Ofen erhitzt als die Proben der Kurve 2.) Kurve 3: SrCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O entwässert, anschließend bei 750 °C getempert und mit 20 °C pro Stunde abgekühlt.

gleichen Bedingungen der Temperatur (140 °C) entwässert worden waren. Da sie jedoch in verschiedenen Öfen aufgeheizt wurden, ist es möglich, daß die mangelnde Reproduzierbarkeit auf unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten beruht. Einen gewaltigen Einfluß der thermischen Vorbehandlung des Salzes auf die Konzentration der Elektronen-

<sup>12</sup> E. ABRAMSON u. M. E. CASPARI, Phys. Rev. **129**, 536 [1963].

<sup>13</sup> J. H. SCHULMANN u. W. D. COMPTON, Color Centers in Solids, The Macmillan Co., New York 1963.

<sup>14</sup> E. MOLLWO, Nachr. Götting. Ges. (2) **II** 1, 79 [1934].

<sup>15</sup> F. K. FONG u. P. N. YOCOM, J. Chem. Phys. **41**, 1383 [1964].

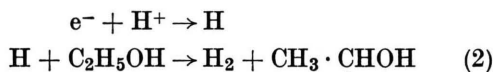


zentren läßt der Vergleich mit Kurve 3 erkennen. Diese Proben wurden nach Entwässern bei 140 °C anschließend noch bei 750 °C getempert. Während die Konzentrationen der Elektronenzentren im getemperten SrCl<sub>2</sub> von der gleichen Größenordnung sind wie die in gemahlenem NaCl, enthalten die lediglich entwässerten Proben um etwa den Faktor zwanzig höhere Konzentrationen.

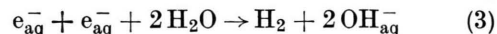
#### b) Gitterstörungen und Bildungskurve

Der ähnliche Verlauf der Bildungskurven der Elektronenzentren in NaCl und SrCl<sub>2</sub> läßt darauf schließen, daß im SrCl<sub>2</sub> anfänglich ebenfalls Elektronenzentren an bereits vor der Bestrahlung im Gitter vorhandenen Störungen gebildet werden. Diese Elektronenzentren werden mit hoher Bildungsrate erzeugt, während nach längeren Bestrahlungszeiten die Bildung weiterer Elektronenzentren durch die relativ niedrige Bildungsrate neuer durch Bestrahlung entstehender Defekte bestimmt ist.

Aus der beim Lösen entwickelten Wasserstoffmenge läßt sich die Konzentration der Anionenleerstellen nicht ableiten, da unbekannt ist, ob es sich bei den Elektronenzentren in SrCl<sub>2</sub> um den F-Zentren der Alkalihalogenide analoge Zentren handelt. Die Wasserstoffkonzentration dürfte ein unterer Wert für die Konzentration der Elektronenzentren sein, da beim Auflösen des Salzes pro F-Zentrum nach



eine Wasserstoffmolekel entwickelt wird<sup>1</sup>, für kompliziertere Zentren mit mehreren dicht benachbarten Elektronen jedoch auch die Reaktion der sehr schnell hydratisierten Elektronen miteinander nach



denkbar ist, bei der zwei Elektronen zur Bildung einer Wasserstoffmolekel notwendig sind.

Es ist bekannt, daß analog zum Ca<sup>++</sup> dotierten NaCl<sup>16</sup> in Na<sup>+</sup> dotiertem CaF<sub>2</sub> die Bildung von Elektronenzentren unter Bestrahlung erhöht ist<sup>17</sup>. Darauf läßt sich die ungewöhnlich hohe Konzentration der Elektronenzentren im vorliegenden Fall nicht zurückführen, da in getemperten Proben diese Konzentration sehr viel kleiner ist (vgl. Kurven 1 und 2 mit 3). Die unterschiedlichen Konzentrationen der Elektronenzentren lassen sich mit der von der thermischen Vorbehandlung abhängigen Konzentration von strukturellen (nichtchemischen) Gitterdefekten des SrCl<sub>2</sub> erklären. Die Gitterumlagerung vom rhombischen SrCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O zum kubischen SrCl<sub>2</sub> wird unter milden Entwässerungsbedingungen mit großer Fehlordnung erfolgen, während nach anschließendem Tempern (750 °C) und langsamem Abkühlen die strukturellen Gitterdefekte weitgehend ausgeheilt sein werden.

Herrn Prof. Dr. A. HENGLEIN danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bewilligung eines Stipendiums sowie die Gewährung von Personal- und Sachmitteln.

<sup>16</sup> H. W. ETZEL, Phys. Rev. 87, 906 [1952].

<sup>17</sup> J. H. SCHULMANN, R. J. GINTHER u. R. D. KIRK, J. Chem. Phys. 20, 1966 [1952].