

Zur Theorie der Edelgasdiffusion in Alkalihalogenid-Kristallen

(Edelgase in Festkörpern. 40. Mitteilung)

H. GAUS

Hahn-Meitner-Institut Berlin-Wannsee, Sektor Kernchemie

(Z. Naturforsch. 23 a, 985—991 [1968]; eingegangen am 28. März 1968)

Nach Messungen anderer Autoren ergibt sich für den Diffusionskoeffizienten eines Edelgases in einem Alkalifluorid oberhalb 350°C im Arrhenius-Diagramm ein geradliniger Verlauf mit einheitlicher Aktivierungsenthalpie. Dagegen zeigen Nichtfluoride einen Hoch- und einen Niedertemperaturbereich mit jeweils geradlinigem Verlauf und höherer Enthalpie in letzterem Bereich. — Zur Deutung dieses Verhaltens wird die Verteilung von Edelgasteilchen im thermodynamischen Gleichgewicht auf Anion-, Kation- und Zwischengitterplätze in einem solchen Kristall mit Schottky-Fehlordnung untersucht. Ferner wird Assoziation der Teilchen betrachtet. Aus der empirischen Verschiebung der genannten Bereiche kann bei Einzeleinbau auf eine Besetzung von Anion-Plätzen im Niedertemperaturbereich geschlossen werden, wobei aber nur die Annahme negativer Dotierung Entropiewerte richtiger Größenordnung ergibt. Bei Assoziation ergeben sich jedoch auch für die vermutete positive Dotierung die richtige Verschiebung und Entropiewerte richtiger Größenordnung, wenn die Teilchen im Niedertemperaturbereich auf Kationplätzen assoziiert sind. Bei den Fluoriden könnte der Einbau auf Anion-Kation-Divakanzien überwiegen. — Wenn die Strahlenschäden nicht ganz ausheilen, also der Kristall insofern nicht im thermodynamischen Gleichgewicht ist, kann die erwähnte Verschiebung auch auf einer Zunahme dieser Schäden beruhen.

Für den Diffusionskoeffizienten eines Edelgases in einem Alkalihalid-Kristall ergibt sich nach neueren Messungen im allgemeinen ein Hoch- und ein Niedertemperaturbereich, in denen sich der Diffusionskoeffizient jeweils durch $D = D_0 \exp(-Q/kT)$ beschreiben lässt¹⁻³. Dabei entspricht dem Niedertemperaturbereich ein größerer Wert der Aktivie-

rungsenthalpie Q (Abb. 1). Unter den untersuchten Substanzen zeigen nur die Fluoride innerhalb des Temperaturbereiches der Messungen eine einheitliche Aktivierungsenthalpie.

Nach Rechnungen von LIDIARD stimmt die Aktivierungsenthalpie der Nichtfluoride im Hochtemperaturteil mit dem theoretischen Wert für Zwischen-gitterdiffusion überein⁴. Diese wurde aus anderen Gründen auch von KALBITZER⁵ angenommen. Der Übergang zu höherer Aktivierungsenthalpie bei tieferen Temperaturen lässt sich durch sogenannte Falten erklären⁶, die zunächst zur Beschreibung der Diffusionskinetik angenommen wurden^{7,8}. Dies entspricht der Annahme, daß die Edelgasteilchen sich auf zwei verschiedenen Platzsorten befinden können⁹.

Nach Messungen von FELIX^{2,3} verschiebt sich die Grenze zwischen den beiden Temperaturbereichen, gegeben durch den Knick der Kurve im Arrhenius-Diagramm, mit zunehmender Bestrahlung zu Werten höherer Temperatur (Abb. 2). Zunehmende Bestrahlung bedeutet zunehmende Anfangskonzentration des gemessenen Edelgases und der anderen

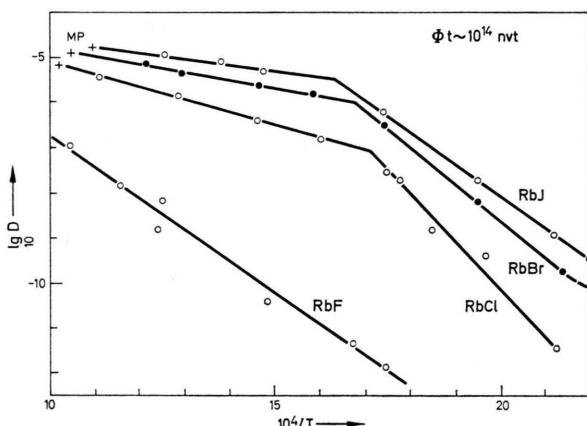


Abb. 1. Diffusionskoeffizient von Krypton in den Rubidiumhaliden nach FELIX³.

¹ A. K. H. RICHTER u. K. E. ZIMEN, Z. Naturforsch. 20 a, 666 [1965].

² F. W. FELIX, Proc. Brit. Ceram. Soc. 15, 273 [1967] und unveröffentlichte Messungen.

³ F. W. FELIX, Phys. Status Solidi, im Erscheinen.

⁴ A. B. LIDIARD u. M. J. NORGETT, wird veröffentlicht.

⁵ S. KALBITZER, Z. Naturforsch. 17 a, 1071 [1962].

⁶ H. GAUS, Z. Naturforsch. 20 a, 1298 [1965].

⁷ D. G. HURST, AECL-1550, Nov. 1962.

⁸ A. McNABB u. P. K. FOSTER, Trans. AIME 227, 618 [1963].

⁹ K. WAGENER, Diskussionsbemerkung, Mai 1964.



durch Kernreaktion entstehenden Produkte sowie der Strahlenschäden.

In der vorliegenden Arbeit soll diskutiert werden, welche Folgerungen sich aus dem beschriebenen Diffusions-Verhalten hinsichtlich des Einbaues der Edelgasteilchen im Gitter bei einfachen Annahmen ziehen lassen. Dabei wird thermodynamisches Gleichgewicht vorausgesetzt.

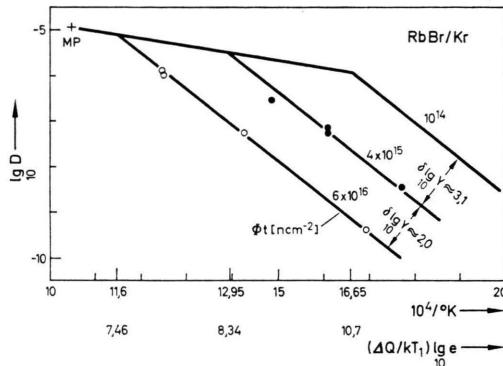
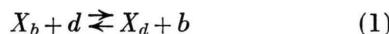


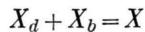
Abb. 2. Verschiebung der Bereiche in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis nach FELIX³. Zusätzlich ist die Zunahme der Y-Teilchen (siehe Text) in Zehnerlogarithmen angegeben und die Werte von $(\Delta Q/kT)_{10} \log e$ für die Knickpunkte. Der Unterschied zwischen letzteren sollte nach Gl. (9) gleich den halben $\delta_{10} \log Y$ -Werten sein. $\Delta Q = 1,28$ eV.

1. Verteilung der Edelgasteilchen bei vorgegebenen Fallen

Wir rechnen zunächst mit vorgegebenen, temperaturunabhängigen Fallen und Diffusionsplätzen. Nur die Teilchen auf den Diffusionsplätzen sollen unmittelbar einen Platzwechsel ausführen können, während die Teilchen in den Fallen zum Transport die Diffusionsplätze passieren müssen. Dem Übergang zwischen Falle (b) und Diffusionsplatz (d) entspricht eine Reaktion



wobei X_d und X_b die Edelgasteilchen auf den betreffenden Plätzen sind. Bezeichnen wir die Konzentrationen der Reaktionspartner der Einfachheit halber mit den gleichen Buchstaben, so folgt mit



aus dem Massenwirkungsgesetz für die Wahrscheinlichkeit w , daß das Teilchen auf einem Diffusionsplatz ist

$$w = \frac{X_d}{X} = \frac{1}{1 + K_1}. \quad (2)$$

Hierbei ist

$$K_1 = (X_b/X_d) = (b/d) \exp(g/kT) = \eta \exp(h/kT), \quad (3)$$

worin g die zum Ablauf der Reaktion (1) von links nach rechts zuzufügende freie Enthalpie ist. Ferner ist h die Enthalpie gemäß $g = h - Ts$, s die Entropie und $\eta = (b/d) \exp(-s/k)$ ein Faktor, der in etwas verallgemeinertem Sinne der Quotient aus Zahl der möglichen Konfigurationen X_b dividiert durch die entsprechende Zahl für X_d ist. Nach Annahme tritt w als Faktor im gemessenen Diffusionskoeffizienten auf, $D = D^* w$. (In⁶ ist $\bar{\mu}_0$, D , D_{eff} für η , D^* , D geschrieben). Um Übereinstimmung mit den Messungen zu erhalten, muß man $\eta \ll 1$ und $h > 0$ annehmen, oder $\eta \gg 1$ und $h < 0$. Der letztere Fall läßt sich auf den ersten zurückführen, indem man w in der Form $w = (1/K_1) w'$ schreibt und den Faktor $(1/K_1)$ zu D^* nimmt, was auf eine Vertauschung der Bezeichnung von d - und b -Platz hinausläuft.

Mit $\eta \ll 1$ und $h > 0$ wird praktisch

$$w = 1 \quad \text{für } T > T_1, \quad (4)$$

$$w = \eta^{-1} \exp(-h/kT) \quad \text{für } T < T_1. \quad (5)$$

Hierbei ist T_1 , die dem Schnittpunkt der (asymptotischen) Geraden des Diagramms entsprechende Temperatur, gegeben durch

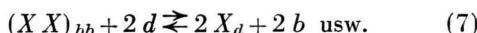
$$\frac{h}{kT_1} = \lg \frac{1}{\eta} = \lg \frac{d}{b} + \frac{s}{k}. \quad (6)$$

Wenn die Absorptionszentren b hauptsächlich durch die Bestrahlung erzeugt werden, ergibt sich also die Verschiebung des Knickes in der beobachteten Weise, wobei wir voraussetzen, daß D^* nicht von b abhängt. Die Stelle des Knickes ist von X unabhängig, sofern nicht b durch X bestimmt ist (siehe Abschn. 3 und 4) ^{9a}.

Eine direkte Abhängigkeit von der Konzentration X ergibt sich, wenn die Edelgasteilchen auf den b -Plätzen assoziieren. Wir betrachten Zweier-Assoziationen als einfaches Beispiel und entsprechend den

^{9a} Anm. bei der Korrektur: Wenn die Diffusion im Niedertemperaturbereich über Vakanzen, also mit einem anderen Mechanismus (D_b) als im Hochtemperaturbereich (D^*) erfolgte, würde im ganzen Bereich $D = w D^* + (1-w) D_b$ gelten. Wegen des scharfen Knickes muß der Übergang ($w \approx 1$) \rightarrow ($w \ll 1$) bei der Temperatur T_1 in einem kleinen ($1/T$)-Intervall stattfinden. Nach den Meßkurven müßte ferner gerade bei dieser Temperatur $D^*(T_1) = D_b(T_1)$ sein, was unwahrscheinlich ist.

beobachteten Assoziationen von Vakanzen¹⁰. Bei der Rechnung berücksichtigen wir, daß bei der Bestrahlung nicht nur das gemessene radioaktive Edelgas (X) aus den Alkali-Kernen, sondern auch um einige Zehner-Potenzen mehr anderes stabiles Edelgas (Y) aus den Halogenid-Kernen entsteht³. Der Einfachheit halber berücksichtigen wir den Unterschied der X - und Y -Teilchen nur hinsichtlich der Unterscheidbarkeit. Dann erhalten wir für die Reaktionen



folgende Gleichgewichtsbeziehungen

$$(X X)_{bb} = (X_d)^2 (\zeta/2) \exp(h/kT),$$

$$(X Y)_{bb} = X_d Y_d \zeta \exp(h/kT),$$

$$(Y Y)_{bb} = (Y_d)^2 (\zeta/2) \exp(h/kT),$$

wobei $\zeta = (b^2/d^2) \exp(-s/k)$

und s die zur zweiten Gleichung gehörende Entropie ist. Die Erhaltungsgleichungen lauten

$$X_d + (X Y)_{bb} + 2(X X)_{bb} = X,$$

$$Y_d + (X Y)_{bb} + 2(Y Y)_{bb} = Y.$$

Für den Niedertemperaturbereich sind X_d und Y_d in diesen Gleichungen zu vernachlässigen; somit kann für diesen Bereich die Aufteilung in die Assoziate aus diesen Gleichungen und der Gleichgewichtsrelation

$$(X X)_{bb} (Y Y)_{bb} = \frac{1}{4} ((X Y)_{bb})^2$$

bestimmt werden.

So ergibt sich an Stelle von (5) und (6)

$$w = \zeta^{-\frac{1}{2}} (X + Y)^{-\frac{1}{2}} \exp(-h/2kT) \text{ für } T < T_1 \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \frac{h}{2kT_1} &= \frac{1}{2} \lg \frac{1}{\zeta} + \frac{1}{2} \lg \frac{1}{X+Y} \\ &= \frac{s}{2k} + \lg \frac{d}{b} + \frac{1}{2} \lg \frac{1}{X+Y}. \end{aligned} \quad (9)$$

Die dem Knick entsprechende gemessene Änderung der Aktivierungsenthalpie ΔQ ist also gleich $h/2$. Bezogen auf diese Enthalpie verschiebt sich der Knick mit dem *halben* Logarithmus der Konzentration $X + Y$, wobei i. allg. X gegen Y zu vernachlässigen ist. Die bisherigen Messungen sind hiermit vereinbar (Abb. 2). Nimmt man an, daß die Assoziation der X - bzw. Y -Teilchen um ein b -Zentrum erfolgt, so muß man in (7) $2b$ durch b ersetzen und

erhält in (9) auch den halben Logarithmus dieser Konzentration.

Verschiebung infolge Zunahme der b -Zentren durch Bestrahlung ist möglich, wenn die Strahlenschäden beim Erhitzen nicht vollständig ausheilen. In diesem Fall erscheint aber das unterschiedliche Verhalten der Fluoride bei gleichen X -Teilchen schwer verständlich. Es ist naheliegend, dies mit dem kleineren Radius des Fluor-Ions in Zusammenhang zu bringen und reguläre Gitterplätze als b -Plätze anzunehmen. Hierzu muß aber auch die Temperaturabhängigkeit der Fehlstellen berücksichtigt werden.

2. Einzel-Einbau der Edelgasteilchen im Gitter

Wir betrachten zuerst den Einbau einzelner Edelgasteilchen (X) in einem Ionenkristall C^+A^- ohne Assoziation, wobei wir zunächst nicht zwischen X - und Y -Teilchen unterscheiden. Dabei nehmen wir als mögliche Plätze des X -Teilchens Zwischengitterplatz (Index i), Kation-Gitterplatz (C), Anion-Gitterplatz (A) und Einbau in eine Divakanz (VV)_{CA} an. Dabei braucht, im Hinblick auf die Tunnel-Experimente von MATZKE und DAVIES¹¹, nicht vorausgesetzt werden, daß sich das X -Teilchen im Gleichgewicht geometrisch genau auf einem Gitter- bzw. Zwischen-Gitterpunkt befindet; in der stabilen Konfiguration könnten das X - und die Nachbar teilchen auch ausgelenkt sein, wie es für andere Fälle berechnet wurde¹². Wenn sonst nur Schottky-Fehlordnung berücksichtigt wird, gelten folgende Gleichgewichtsrelationen:

$$V_C V_A = K_s, \quad (10)$$

$$V_C X_i = K_C X_C, \quad (11)$$

$$V_A X_i = K_A X_A, \quad (12)$$

$$k X_i = X_{CA}. \quad (13)$$

Hierbei entspricht z. B. (11) der Besetzung einer Kation-Vakanze durch ein Zwischengitter-Teilchen X_i , wobei $K_C = \zeta_C \exp(-h_C/kT)$ ist mit $h_C > 0$, wenn der vorher freie Gitterplatz zur tieferen Enthalpie gehört (energetisch günstiger ist), und ζ_C der entsprechende Entropiefaktor ist. Bei k steht im Exponenten Enthalpie zum Herausheben des X -Teilchens aus der Divakanz minus Enthalpie erforder-

¹⁰ F. A. KRÖGER, The Chemistry of Imperfect Crystals, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1964, S. 283 ff.

¹¹ H. J. MATZKE u. J. A. DAVIES, J. Appl. Phys. **38**, 805 [1967].

¹² R. A. JOHNSON, Phys. Rev. **134**, A 1329 [1964].

lich zur Bildung der Divakanz $(VV)_{CA}$. Division von (11) durch (12) ergibt

$$\frac{X_C}{X_A} = \frac{K_A}{K_C} \frac{V_C}{V_A}. \quad (14)$$

Multiplikation der genannten Gleichungen ergibt

$$K \cdot X_i^2 = X_C X_A, \quad K = K_s / (K_C K_A) \quad (15)$$

und entspricht der X -Besetzung zweier vorher regulär besetzter Gitterplätze, also einer Änderung des ursprünglichen Gitters wie in (10).

Die Bedingungen für die Erhaltung der X -Teilchen und für die effektive elektrische Neutralität lauten:

$$X_C + X_A + X_i + X_{CA} = X, \quad (16)$$

$$X_C - X_A + V_C - V_A = B. \quad (17)$$

Hierbei ist B durch die Verunreinigung bzw. Dotierung und durch die Umwandlung infolge der Bestrahlung gegeben. Wenn lediglich E_0 zweiwertige Erdalkali-Ionen an Stelle gleichvieler C^+ -Ionen des idealen Kristalles vorhanden sind (in Molen), ist $B = E_0$. Andererseits entstehen die neutralen Edelgasteilchen aus den Halogen-Ionen, die Umwandlung des Alkali-Ions in Edelgas ist dagegen vernachlässigbar³. Ferner wird ein geringerer Teil Alkali-Kerne in Erdalkali-Kerne (E_B) umgewandelt. Also ist

$$B = E - X; \quad E = E_0 + E_B. \quad (18)$$

Die Größe von E_0 bei den benutzten Kristallen ist nicht genau bekannt; es wird angenommen, daß nur bei den stärksten der ausgeführten Bestrahlungen X mit E_0 vergleichbar wird, sonst aber X gegen E_0 zu vernachlässigen ist. Danach ist B positiv, während bei anfangs ideal reinem Kristall B negativ wäre.

Zieht man auf der linken Seite von (16) X_i als Faktor heraus, so folgt mit (11) bis (13)

$$\frac{X_i}{X} = \frac{1}{1+k+V_C/K_C+V_A/K_A}. \quad (19)$$

Hieraus ergibt sich bei bekannten V -Werten X_i , womit sich auch die übrigen X -Anteile bestimmen lassen. Wegen

$$\frac{V_C}{K_C} + \frac{V_A}{K_A} \geq 2 \left(\frac{V_C V_A}{K_C K_A} \right)^{\frac{1}{2}} = 2 \sqrt{K}.$$

gilt allgemein

$$X_i/X \leq 1/(1+k+2\sqrt{K}). \quad (20)$$

Das Gleichheitszeichen gilt genau, wenn $X_A = X_C$ ist.

Wenn X gegen B zu vernachlässigen ist, gilt das gleiche für X_C und X_A in (17) und die Anzahl der Schottky-Vakanzen ist wie üblich

$$V_C = V_A = \sqrt{K_s} \text{ für } B^2 \ll 4 K_s, \quad (21)$$

$$V_C = B, \quad V_A = K_s/B \text{ für } B^2 \gg 4 K_s, \quad B > 0. \quad (22)$$

(Für negatives B wäre A und C zu vertauschen und $|B|$ zu schreiben.) Hiermit läßt sich also X_i und z. B. aus (14) auch bestimmen, bei welcher Dotierung im Falle $K_A \ll K_C$ (d. h. $h_A > h_C$) die überwiegende Besetzung der energetisch ungünstigeren C-Stellen bewirkt wird.

Für den Fall, daß X nicht gegen B zu vernachlässigen ist, begnügen wir uns mit folgender Abschätzung: Sieht man X_i vorübergehend als bekannt an, so erhält man aus (17) mit (11), (12) und (10) oder (15) wieder eine quadratische Gleichung für V_C , V_A oder für X_C , X_A . Es ergibt sich für

$$B^2 \ll 4 K_s \left(1 + \frac{X_i}{K_C} \right) \left(1 + \frac{X_i}{K_A} \right), \quad (23)$$

$$\frac{V_C}{K_C} = \frac{X_C}{X_i} = \left(K \frac{K_A + X_i}{K_C + X_i} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (24)$$

$$\frac{V_A}{K_A} = \frac{X_A}{X_i} = \left(K \frac{K_C + X_i}{K_A + X_i} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Die Summe der rechten Seiten ist eine monotone Funktion von X_i , es ist

$$\frac{V_C}{K_C} + \frac{V_A}{K_A} \leq \left(K \frac{K_A}{K_C} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(K \frac{K_C}{K_A} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Mit der Definition von K gilt also nach (19) unter der Voraussetzung (23) als Ergänzung zu (20)

$$\frac{1}{1+k+\sqrt{K_s/K_C}+\sqrt{K_s/K_A}} \leq \frac{X_i}{X}. \quad (25)$$

Das Gleichheitszeichen gilt für $K_A = K_C$, in diesem Fall werden die Schranken in (20) und (25) identisch (ferner gilt es wie gesagt, wenn $X \ll B$ ist).

$$\text{Für } B^2 \gg 4 K_s \left(1 + \frac{X_i}{K_C} \right) \left(1 + \frac{X_i}{K_A} \right), \quad B < 0 \quad (26)$$

$$\text{wird } \frac{X_C}{X_i} = K \frac{X_i + K_A}{|B|}, \quad \frac{X_A}{X_i} = \frac{|B|}{X_i + K_A}. \quad (27, 28)$$

Die entsprechenden Ausdrücke für positives B ergeben sich durch Vertauschen der Indizes C und A. Hiermit und mit (19) lassen sich wieder Approximationen ausrechnen, insbesondere wenn X_C gegen X_A oder umgekehrt zu vernachlässigen ist. Man erhält dann eine quadratische Gleichung für X_C bzw. X_A , oder X_i . Wenn X_i gegen K_A zu vernachlässigen ist, folgt wieder das (22) entsprechende Ergebnis.

Wenn man wie in Abschn. 1 zwischen X - und Y -Teilchen unterscheidet, gelten die vorstehenden Gleichungen für die Y -Teilchen. Man berechnet wie angegeben die Werte von V_C und V_A . Schreibt man dann Gl. (19) mit k^* , K_C^* , K_A^* für die X -Teilchen, so erhält man wegen $X \ll Y$ die Verteilung der X -Teilchen. Es treten Faktoren wie (K_C/K_C^*) auf, die wir mangels Kenntnis numerischer Werte nicht berücksichtigen.

3. Anwendung auf die Meßergebnisse

Die Meßpunkte im Arrhenius-Diagramm liegen im Hochtemperaturbereich und zum Teil auch im Niedertemperaturbereich sehr genau auf einer Geraden. Danach ist zu vermuten, daß in den genannten Bereichen die X -Teilchen sich überwiegend in einer Position befinden und mittels eines bestimmten Mechanismus transportiert werden. Bei Zwischengitterdiffusion muß also nach (20) für die Nichtfluoride im Hochtemperaturbereich $k \ll 1$, $K \ll 1$ gelten. Im Niedertemperaturbereich muß bei Einzeleinfang ein Summand im Nenner von (19) überwiegen. Der Schnittpunkt der asymptotischen Geraden ergibt sich wie in Abschn. 1, indem man den so approximierten Ausdruck (19) gleich eins setzt.

Wenn k im Nenner überwiegt, ergibt sich keine Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis. Die beiden anderen Terme haben, wenn der Übergang von (21) zu (22) innerhalb des Meßbereiches ist, nicht im ganzen Bereich die Form (3) mit einheitlichem h . Dieser Übergang würde sich jedoch im Arrhenius-Diagramm nicht bemerkbar machen, wenn bei der entsprechenden Temperatur der betreffende Term im Nenner von (19) sowieso gegen eins zu vernachlässigen ist.

Die Verunreinigung E_0 ist, wie gesagt, nicht genau bekannt; nach den Messungen von KALBITZER⁵ wird $E_0 \approx 3 \cdot 10^{-6}$ angenommen. Mit den von SÜPTITZ und TELTOW¹³ angegebenen Werten für Schottky-Defekte wird für KCl $VK_s = 3 \cdot 10^{-6}$ für $10^4/T = 12$. Hiernach könnte innerhalb des ganzen Meßbereiches (22) gelten. Mit dem angegebenen Wert von E_0 ist $X < E_0$. Hiermit ergibt sich die Verschiebung des Knickes in der richtigen Richtung nur, wenn in (19) der A-Term überwiegt, was nur bei $K_A \ll K_C$ möglich ist. Damit gilt für den Niedertemperaturbereich

mit

$$K_A/K_s = \exp [-(\Delta Q/kT) + (\Delta S/k)],$$

$$\lg w = \lg \frac{X_i}{X} = \lg B - \frac{\Delta Q}{kT} + \frac{\Delta S}{k}, \quad (29)$$

wobei $\Delta Q = h_A - h_s > 0$ sein muß. Ferner ist

$$\lg B = \lg (E_0 - X) = \lg E_0 - \frac{X}{E_0} - \frac{X^2}{E_0} - \dots .$$

Aus (29) folgt, daß für extrem kleine Werte von X keine merkliche Verschiebung des Knickes mehr erfolgt, was experimentell auch gefunden wurde³. Bei KCl liegt dieser Maximalwert von $(1/T_1)$ nach den Messungen von FELIX bei $(10^4/T) = 15 \text{ }^{\circ}\text{K}^{-1}$. Für diesen Wert von T folgt mit dem gemessenen $\Delta Q = 2,12 \text{ eV}$ durch Nullsetzen von (29)

$$\Delta S/k = 36 + \lg (1/E_0) = 40 \text{ bis } 50,$$

was zu groß erscheint. Dasselbe ergibt sich, wenn die Verunreinigung 10^{-1} -mal geringer wäre, so daß der Übergang von (21) zu (22) innerhalb des Meßbereiches liegt, und wenn im Hochtemperaturteil $X_i/X \approx 1$ gelten soll.

Für einige andere Systeme ergeben sich nach Messungen von FELIX^{2,3} folgende Werte für ΔQ und für

$$\Delta Q/kT_1 = \lg (D_0^{\text{Niedertemp.}}/D_0^{\text{Hochtemp.}})$$

System	ΔQ [eV]	$\Delta Q/kT_1$
Ar/KCl	2,13	36
Ar/KBr	1,44	26
Ar/KJ	0,67	9,5
Kr/RbCl	1,48	31
Kr/RbBr	1,28	25
Kr/RbJ	1,10	21

Das obige Ergebnis legt es nahe, B negativ anzunehmen. Das wäre der Fall, wenn E_0 positiv kleiner als X ($\sim 10^{-9}$ bei 1 Std. Bestrahlung) oder sogar negativ wäre. Dies könnte durch größere Reinheit des Kristalls oder durch zusätzliche mehrwertige negative Ionen bewirkt sein. Der Übergang von (21) zu (22) mit negativem B bzw. der von (24) zu (27), (28) könnte innerhalb oder außerhalb des Meßbereiches liegen, jedenfalls würden im Niedertemperaturbereich die großen B entsprechenden Gleichungen gelten. Dabei ergibt sich die richtige Knickverschiebung wieder nur bei einem Überwiegen des A-Terms in (19); dann wird mit

$$K_A = \exp [-(\Delta Q/kT) + (\Delta S/k)]$$

$$\lg w = \lg \frac{X_i}{X} = -\lg |B| - \frac{\Delta Q}{kT} + \frac{\Delta S}{k}, \quad (30)$$

¹³ P. SÜPTITZ u. J. TELTOW, Phys. Status Solidi **23**, 9 [1967].

wobei nun $\Delta Q = h_A$ ist, entsprechend ΔS . Wie oben ergibt sich nun

$$\frac{\Delta S}{k} = 36 - \lg \frac{1}{|B|} \approx 11,$$

wenn man für $|B|$ denjenigen X -Wert einsetzt, bei dem (von größerem X kommend) die Verschiebung aufhört ($X \approx 10^{-11}$). Das Aufhören der Verschiebung würde bei negativ größerem E_0 auf $X \ll E_0$; bei extrem kleinem E_0 auf dem Übergang zu den B -unabhängigen Lösungen (24) im Niedertemperaturbereich beruhen. In letzterem Falle würde ΔQ in diesem Bereich um $h_s/2$ geringer werden.

Unter der Voraussetzung von Einzeleinbau kann also aus der Verschiebungsrichtung des Knickes auf eine Besetzung der Anion-Plätze geschlossen werden.

Bei den Fluoriden ist nach den Rechnungen von LIDIARD und NORGET⁴ zu schließen, daß im ganzen Meßbereich $X_i/X \ll 1$ ist. Nach (25) muß also auch im Hochtemperaturbereich einer der Summanden des Nenners größer als eins sein. Nun ist nach Rechnungen von BOSWARVA und LIDIARD¹⁴ bei den Fluoriden der Radius der V_A -Stelle merklich kleiner als bei den Nichtfluoriden, während der Radius der V_C -Stelle etwa gleich groß ist. (Es ergibt sich für die Radien von V_C - und V_A -Stellen bei den Fluoriden der gleiche Betrag, so daß $K_A = K_C$ zu erwarten ist, im Gegensatz zu $K_A \ll K_C$ bei den Nichtfluoriden.) Für gleiches X -Teilchen und gleiche Zwischengitter-Energie ergibt sich also keine leicht erkennbare Bevorzugung von A- und C-Stelle gegenüber den Nichtfluoriden. Jedoch erscheint es wahrscheinlich, daß k gegenüber den Nichtfluoriden vergrößert ist, infolge größerer Assoziationsenthalpie bei Assoziation von V_C und V_A wegen des kleineren Gitterabstandes bei den Fluoriden. Die höhere Aktivierungsenthalpie entspricht dann dem Herausheben aus der Divakanz (bzw. einem anderen Diffusionsmechanismus). Um wenigstens einen groben Anhalt für Enthalpie und Entropie von k zu erhalten (bei Annahme von nachfolgender Zwischengitterdiffusion), bilden wir die Differenz der Fluorid-Werte (Q, D_0) zu den Werten der betreffenden Chloride, Hochtemperaturbereich (als Approximation für die Zwischengitterwerte der Fluoride):

	$Q - Q(\text{Cl})$ [eV]	$\lg(D_0/D_0(\text{Cl}))$
Ar/KF	1,48	12,5
Kr/RbF	0,82	5,83

Die Größenordnung der rechts stehenden Werte entspricht eher der Entropie-Änderung eines Einzelüberganges, während die entsprechenden Werte bei den Niedertemperatur-Bereichen der Nicht-Fluoride noch einen von den Platzzahlen herrührenden Anteil enthalten dürften.

4. Assoziation beim Einbau im Gitter

Wir betrachten nun Zweier-Assoziationen der X -Teilchen in der eingefangenen Phase, wobei wir wieder nicht zwischen X - und Y -Teilchen unterscheiden. Um möglichst in Analogie zu Abschn. 2 zu bleiben, stellen wir die entsprechenden Gleichgewichtsrelationen in bezug auf einzelne Zwischengitterteilchen und assoziierte V -Stellen auf:

$$(VV)_{CC} (VV)_{AA} = L_s, \quad (31)$$

$$(VV)_{CC} X_i^2 = L_C (XX)_{CC}, \quad (32)$$

$$(VV)_{AA} X_i^2 = L_A (XX)_{AA}, \quad (33)$$

$$X_i^2 = L_{CA} (XX)_{CA}. \quad (34)$$

Wir nehmen nun an, daß für die X -Teilchen auf Gitterplätzen die Assoziation so überwiegt, daß wir die Nichtassoziierten vernachlässigen können. Das bedeutet praktisch, daß die Assoziationsenthalpie ein merklicher Teil der Enthalpiedifferenz zur eingefangenen Phase ist. Nur für CA-Divakanz nehmen wir auch einzelne Teilchen an, da dies rechnerisch keine Schwierigkeit macht. Dann gilt

$$2(XX)_{CC} + 2(XX)_{AA} + 2(XX)_{CA} + X_i(1+k) = X, \quad (35)$$

$$(XX)_{CC} - (XX)_{AA} + (VV)_{CC} - (VV)_{AA} = B/2. \quad (36)$$

Gegenüber (19) ergibt sich nun bei bekannten V -Werten aus (32) bis (35) eine quadratische Gleichung für X_i

$$X_i^2 M + X_i(1+k) = X,$$

$$\text{wobei } M = 2 \left(\frac{(VV)_{CC}}{L_C} + \frac{(VV)_{AA}}{L_A} + \frac{1}{L_{CA}} \right). \quad (37)$$

Ein Term für Assoziation auf i-Plätzen läßt sich in M noch zufügen. Wenn $X \ll B$, d. h. die Dotierung (Verunreinigung) vor der Bestrahlung überwiegt, ergibt sich wie im vorigen Abschnitt

$$(VV)_{CC} = (VV)_{AA} = \sqrt{L_s} \quad \text{für } B^2 \ll L_s \quad (38)$$

¹⁴ I. M. BOSWARVA u. A. B. LIDIARD, Phil. Mag. **16**, 805 [1967].

$$(VV)_{CC} = B/2, \\ (VV)_{AA} = 2L_s/B \quad \text{für } B^2 \gg L_s, B > 0. \quad (39)$$

Entsprechend den Meßergebnissen betrachten wir nur die einfachen (asymptotischen) Lösungen

$$X_i/X = 1/(1+k) \quad \text{für } XM \ll (1+k)^2, \quad (40)$$

$$X_i/X = 1/(XM)^{\frac{1}{2}} \quad \text{für } XM \gg (1+k)^2 \quad (41)$$

und nehmen an, daß im Niedertemperaturbereich gegebenenfalls in der letzten Gleichung ein Term von M in (37) überwiegt. Bei einem Überwiegen des C-Terme wird, wenn (39) gilt,

$$\lg w = \lg \frac{X_i}{X} = \frac{1}{2} \left(\lg \frac{1}{X} + \log \frac{1}{B} \right) - \frac{\Delta Q}{kT} + \frac{\Delta S}{k}, \quad (42)$$

wobei die beiden letzten Terme gleich dem halben $\lg L_C$ sind. Hiermit ergibt sich die Knickverschiebung in der gemessenen Richtung, wenn B gar nicht oder nur geringfügig von X abhängt. Ferner ergibt sich mit $E_0 = 3 \cdot 10^{-6}$ und $X = 10^{-11}$ für KCl wie in Abschn. 3

$$\Delta S/k = 36 - \frac{1}{2} (\lg(1/X) + \lg(1/E_0)) = 17.$$

Wenn die V -Stellen überwiegend nicht-assoziiert sind, ist in (36) $(VV)_{CC}$ durch $V_C/2$ zu ersetzen, entsprechend für V_A . Gemäß

$$V_C^2 = l_C (VV)_{CC}$$

ist in diesem Fall nach (37) bei Überwiegen des C-Terme und Gültigkeit von (22)

$$M = 2V_C^2/(l_C l_C) = 2B^2/l_C l_C.$$

Hiermit wird

$$\lg w = \lg \frac{X_i}{X} = \frac{1}{2} \lg \frac{1}{X} + \lg \frac{1}{B} - \frac{1}{2} \lg 2 - \frac{\Delta Q}{kT} + \frac{\Delta S}{k}, \quad (43)$$

wobei die letzten beiden Terme nun gleich $\lg(l_C l_C)$ sind. Mit den obigen Werten ergibt sich

$$\frac{\Delta S}{k} = 36 + \frac{1}{2} \lg 2 - \frac{1}{2} \lg \frac{1}{X} - \lg \frac{1}{E_0} = 11.$$

Die Terme der Konzentrationen treten also mit dem richtigen Vorzeichen auf. Man sieht leicht, daß dies bei $B > 0$ für B nur bei Überwiegen des C-Terme in (37) der Fall ist. Jedoch ergibt sich für alle drei Terme die richtige Knickverschiebung. Für

$X \rightarrow 0$ tritt kein Übergang von (40) zu (41) auf. Der experimentell gefundene Grenzwert für den Niedertemperaturast könnte jedoch auf Einzelabsorption beruhen. Nach (32) und (11) ist das gemessene ΔQ bei Gültigkeit von (42)

$$\Delta Q = h_C + \frac{1}{2} (h_a(X_C) - h_a(V_C)),$$

bei Gültigkeit von (43)

$$\Delta Q = h_C + \frac{1}{2} h_a(X_C).$$

Hierbei ist h_a die Assoziationsenthalpie zweier X_C -Stellen bzw. die zweier V_C -Stellen. Entsprechendes gilt für ΔS . – Die Abhängigkeit von X infolge der Assoziation bezieht sich auf die bei der Messung jeweils vorhandene Anzahl X - bzw. Summe von X - und Y -Teilchen (9), die durch das Herausdiffundieren abnimmt. Diese Änderung würde sich experimentell bei möglichst vollständiger Gasabgabe bemerkbar machen, was am hiesigen Institut z. Zt. untersucht wird. Dagegen bezieht sich die in B enthaltene Abhängigkeit von X bzw. Y auf die umgewandelten Kerne, also auf die Anfangskonzentration.

Schlußbemerkung

Nach obigem erscheint es am wahrscheinlichsten, daß die eingefangene Phase überwiegend aus assoziierten Teilchen auf Kation-Plätzen besteht. Dies entspricht der Beobachtung von MATZKE¹⁵, daß eine Erhöhung der Kation-Fehlstellen durch Dotierung eine Erhöhung des Einfanges bewirkt. Offensichtlich entsprechen die Meßergebnisse¹⁵ dem Niedertemperaturbereich. Jedoch wird keine Änderung des D_0 -Wertes mit der Dotierung erwähnt, wie sie gemäß (42, 43) auftreten sollte. Eine solche Messung der D_0 -Werte des Niedertemperaturbereiches bzw. der Knickverschiebung in Abhängigkeit von bekannter Dotierung wäre wünschenswert. Auch die genaueren Messungen über die Verschiebung des Knickes in Abhängigkeit von der Konzentration, die am hiesigen Institut im Gange sind, könnten zu endgültiger Klärung beitragen.

Herrn Dr. FELIX danke ich für die Mitteilung der Meßergebnisse, verschiedene Hinweise und Diskussionen.

¹⁵ H. J. MATZKE, Z. Naturforsch. **22a**, 507 [1967].