

Die Wärmeleitfähigkeit von  $\gamma$ -bestrahltem LiF

K. GUCKELSDERGER

Service Bassees Temperatures, CEN-Grenoble

K. NEUMAYER

Zentralinstitut für Tieftemperaturforschung, Garching

Manuskript des Vortrags, gehalten auf der

Conference on solid state physics. Froudenstadt Gesellschaft  
 (F.R. Germany), 1-6 April 1974

Zusammenfassung:

Die Wärmeleitfähigkeit von reinem, einkristallinen,  $\gamma$ -bestrahltem LiF wurde im Temperaturbereich von 0,3 - 100 K gemessen. Die durch die Bestrahlung erzeugten F-Zentren streuen die Phononen wie Punktfehler, die zugehörigen Fluoratomc auf Zwischengitterplätzen erscheinen als Aggregate von ca. 10 Å Durchmesser. Bei hoher Bestrahlungsdosis (größer  $10^8$  R) entstehen ausgeheilte Störzonen. Jeder dieser drei Defekte beeinflusst die Wärmeleitung in einem charakteristischen Temperaturbereich und kann so während der Bestrahlung und dem nachfolgenden Ausheilen analysiert werden.

Die Wärmeleitfähigkeit wird in Ionenkristallen ausschließlich von Phononen getragen, d. h. von Schwingungen des periodischen Gitters. Jede Störung der Periodizität ruft deshalb einen Wärmewiderstand hervor. Strahlenschäden sind solche Störungen der Periodizität und seit den Arbeiten von POHL (1960) /1/ oder GEBHARDT (1962) /2/ weiß man, daß die Wärmeleitfähigkeit von z. B. Alkalihalogeniden durch Bestrahlung stark erniedrigt wird.

Wir haben sehr reines (Restverunreinigungen von etwa 1 mol ppm) LiF mit einer Co-60-Quelle bestrahlt und die Änderungen der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Dosis und von der Ausheiltemperatur gemessen.

Im Bild 1 haben wir einige charakteristische Kurven zusammengestellt. Kurve (A) zeigt den typischen Verlauf der Wärmeleitung in Abhängigkeit von der Temperatur von einem reinen, einkristallinen Material bei tiefen Temperaturen d. h. unter 100 K.

Unterhalb der Debyetemperatur ( $\Theta_D = 580$  K) nimmt die Wärmeleitung zu, da die 3-Phononenprozesse aussterben (PETERLS (1929) /3/). Auf der Tieftemperaturseite ( $T \lesssim 4$  K) ist die Wärmeleitung  $k$  proportional  $T^3$  wie man es vom einfachsten Modell her erwartet:

$$k = 1/3 C v \bar{l}$$

CASIMIR (1938) /4/: Die mittlere freie Weglänge der Phononen  $\bar{l}$  ist konstant und etwa gleich der Dimension des Kristalls, sodaß  $k$  proportional der spezifischen Wärme, also im DEBYE-Modell proportional  $T^3$  ist. Die Phononen transportieren die Wärme mit der Schallgeschwindigkeit  $v$  oder der mittleren Gruppengeschwindigkeit der akustischen Phononen. Im mittleren Temperaturbereich beobachtet man ein Maximum der Wärmeleitung, dessen Höhe von der Reinheit und der Perfektion des Kristalls ab-

abhängt und in guten Kristallen bis zu  $300 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  erreichen kann, also etwa 300 mal so viel wie die Wärmeleitung von reinem Kupfer bei Zimmertemperatur.

Im Falle der Kurve (A) beträgt die maximale Wärmeleitfähigkeit etwa  $30 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und ist im wesentlichen durch die Phononenstreuung an den  $\text{Li}^6$  Isotopen begrenzt die als Punktfehler wirken. Der typische symmetrische Aspekt des Maximums bleibt auch dann erhalten, wenn eine geringe Anzahl von chemischen Verunreinigungen, wie etwa 80 mol ppm Mg die sich in fester Lösung befinden, (Kurve B) in den Kristall eingefügt werden. Es kann übrigens gezeigt werden, daß die Punktfehlerstreuung in diesem Falle zu einem großen Teil von der Kationenlücke die das  $\text{Mg}^{2+}$  begleitet, beigetragen wird.

Bestrahlt man diese Materialien bei Zimmertemperatur mit Gammastrahlen, so ändert sich das Bild völlig. (Kurven C, D und E) Die Kurven werden assymmetrisch und diese Veränderung kann nicht einfach durch eine Erhöhung der Punktfehlerkonzentration erklärt werden.

Weiterhin bemerkt man, daß für eine gegebene Dosis, in diesem Fall  $5 \cdot 10^6$  Rad, der Absolutwert der Leitfähigkeit stark von der Reinheit der Probe abhängt. Im Falle des reinen Kristalls war eine etwa 5 - 6 mal größere Dosis vonnöten um die gleiche Reduzierung der Leitfähigkeit wie im Falle des Mg-dotierten Kristalls zu erreichen.

Bei genauerer Betrachtung stellt man außerdem fest, daß die reine, bestrahlte Probe eine Kurve liefert, die eine andere Struktur besitzt als die der verunreinigten bestrahlten Probe: im Bereich von etwa 15 - 25 K ist eine Einsenkung zu erkennen, die Kurve ist konkav. Diese Einsenkung deutet darauf hin, daß durch die Bestrahlung ein Defekt entstanden ist, dessen Streuquerschnitt sich rapide mit der Frequenz ändert,

also ein resonanzartiges Verhalten zeigt. Aber, ähnliche Einsenkungen wurden im Magnesiumdotiertem LiF von NEUMAYER (1969) /5/ gefunden und eindeutig der Phononenstreuung an ausgedehnten Störzonen zugeordnet. Im Bild (3) ist angedeutet, wie solche Einsenkungen in der Leitfähigkeitskurve entstehen können.

Wenn der Radius eines Einschlusses, der andere elastische Eigenschaften als das Substrat besitzt, etwa  $10^3 - 20^3 \text{ \AA}$  beträgt, so wird man bei genügend tiefen Temperaturen, bei denen die Mehrzahl der Phononen eine Wellenlänge  $\lambda$  besitzt, die sehr viel größer als der Radius  $R$  ist, eine Art RAYLEIGH-Streuung erwarten. Der Streuquerschnitt ist dann proportional zu  $\omega^4$ . Im anderen Grenzfall, bei hohen Temperaturen, wird der Streuquerschnitt dagegen unabhängig von der Phononenwellenlänge und proportional dem geometrischen Querschnitt des Einschlusses sein.

Wir haben den zu beiden Grenzfällen gehörigen Verlauf der Leitfähigkeit berechnet und in die Kurve eingetragen.

Aus der Überlagerung der beiden Beiträge ergibt sich eine gute Anpassung der gemessenen Kurve und man erhält einen zugehörigen 'akustischen' Radius von  $R = a/2 = 15 \text{ \AA}$ . Es ist leicht einzusehen, daß sich die Einsenkung zu niedrigeren Temperaturen verschiebt wenn der Radius des Einschlusses größer wird und daß für kleine Werte von  $R$  die Einsenkung verschwindet. Allgemein sind Einschlüsse von etwa  $5 - 500 \text{ \AA}$  Radius der Messung zugänglich. So weit zur Einführung des Modells.

Im nächsten Bild (3) haben wir eine Reihe von Leitfähigkeitskurven aufgetragen, die für reines LiF nach verschiedenen langer Bestrahlung in der  $\text{Co}^{60}$ -Quelle gemessen wurden. Die ausgerechneten Kurven sind das Ergebnis von Modellrechnungen im Rahmen des CALLAWAY-Modells /6/ für die Wärmeleitung wie sie in /5/ beschrieben wurden.

Man sieht im wesentlichen zwei Effekte:

- i / bei niedrigen Dosen ist die Einsenkung bei etwa 15 - 25 K dominierend
- ii/ bei höheren Dosen ist die Leitfähigkeit auch unterhalb von 1 K erheblich reduziert

Wie am Beispiel der Kurve (E) Fig. 3 zu erkennen ist, kann diese Erniedrigung der Bildung großer Fehler zugeordnet werden: der charakteristische S-förmige Verlauf von  $k(T)$  tritt bei etwa 0,5 K auf, was auf einen Teilchenradius von ca. 300 Å schließen läßt. Zwischen 1 und 2 K beobachtet man den typischen Verlauf  $k \propto T^3$  wie er im geometrischen Streufall erwartet wird.

Den am stärksten bestrahlten Kristall haben wir anschließend ausgeheilt. Die experimentellen Ergebnisse sind im Bild 4 aufgetragen. Man sieht, daß für Ausheiztemperaturen bis 300 °C nur eine schwache Änderung des Allgemeinbildes eintritt. Ab etwa 350 °C erholt sich die Leitfähigkeit rasch.

Aus den numerischen Rechnungen im Rahmen des vorhin beschriebenen Modells haben wir folgendes Bild für Strahlendefekte mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeit gewonnen: (vgl. Bild 5)

- 1/ Es entstehen Punktfehler, deren Anzahl proportional der Wurzel aus der Gesamtdosis oder der Bestrahlungszeit wächst.
- 2/ Es entstehen ausgedehnte Störzentren von konstantem Radius deren Anzahl ebenfalls proportional der Wurzel aus der Bestrahlungszeit wächst und deren 'akustischer' Radius etwa 5 Å beträgt. Eine Sättigungsdichte von  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  bei etwa  $10^9$  Rad ist nicht auszuschließen.
- 3/ Eine große Anzahl von Versetzungen begleitet das Erscheinen dieser ausgedehnten Störzonen.
- 4/ Bei höheren Dosen ( $> 10^7$  Rad) entstehen wenig zahlreiche

( $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ) aber sehr ausgedehnte Störzonen mit etwa 300 Å akustischem Radius.

- 5/ Beim Tempern (Bild 6) vergrößert sich der akustische Radius von 5 auf 8 Å. Die Anzahl der Störzonen vermindert sich rasch zwischen 350 und 400 °C ähnlich wie die von CAGNON (1966) /7/ gemessene Änderung der Fließspannung.

Wir wissen nicht genau, welche Punktdefektaggregate entstehen und warum sie eine wohldefinierte Größe haben. Größenordnungsmäßig jedenfalls stimmt ihre Ausdehnung mit den Beobachtungen von PEISL, SPALT und WAIDELICH (1966) /8/ und SPALT 1970 /9/ überein die Defektaggregate mit Hilfe von diffuser Röntgenstreuung beobachten und als Aggregate von Fluor-Zwischengitteratomen interpretieren. Große, planare ZGA-Aggregate von etwa 100 - 1000 Å Ausdehnung werden bei hohen Strahlendosen direkt im Elektronenmikroskop beobachtet. (HOBBS, HUGHES & POOLEY (1972) /10/)

Identifizieren wir unsere Störzonen mit ZGA-Aggregaten, so erhalten wir aus dem Koeffizienten  $\lambda \cdot \lambda_0$  für den Streuquerschnitt der F-Zentren i. W. den Phononenstreuquerschnitt einer Fluorlücke. Damit wären alle auftretenden Defekte in der Wärmeleitung identifiziert: die F-Zentren als Punktdefekte und die F-Komplementzentren als ZGA-Aggregate.

Alle Modelle für die F-Zentren-Bildung durch ionisierende Strahlung gehen von der Annahme aus, daß in der II Stufe der Kolorierung eine unerschöpfliche Senke für die Gegenzentren existiert sonst würden die hochbeweglichen ZG-Atome sofort wieder mit den gebildeten Lücken rekombinieren. Diese Stufe II der F-Zentrenbildung erstreckt sich <sup>w. Li<sup>+</sup></sup> mindestens von  $5 \cdot 10^{17}$  bis  $10^{19}$  F-Zentren/cm<sup>3</sup>. Aus der Tatsache, daß bereits bei der niedrigsten Bestrahlungsdosis von  $0,8 \cdot 10^6$  Rad ( $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  F-Zentren) Aggregate entstehen, die etwa 30 bis 50 Zwischengitteratome enthalten kann man folgern, daß diese ZGA-Aggregate sehr wirkungsvolle Gegenzentrensenken darstellen. Das Produkt aus der Aggregatdichte und der Zahl der Gitterplätze - die in den

Aggregaten verfügbar sind - wenn man die Bildung von  $\text{LiF}_2$ -Komplexen annimmt - ist erstaunlich genau gleich der Anzahl der gebildeten F-Zentren.

Die vermutete Sättigungskonzentration von etwa  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  Aggregaten ist nicht unverträglich mit der Annahme, daß die ZGA-Aggregate um Restunreinheiten kondensiert werden.

Literatur:

- / 1/ POHL R.O., Phys. Rev. 118, 6, p 1499 (1960)
- / 2/ GEBHARDT W., J. Phys. Chem. Solids 23, p 1123 (1962)
- / 3/ PEIERLS R.E., Ann. Physik 3, p 1055 (1929)
- / 4/ CASIMIR H.B.G., Physica 5, p 495 (1938)
- / 5/ NEUMAYER K., J. Low Temp. Physics 1, 2, p 77 (1969)
- / 6/ CALLAWAY J., Phys. Rev., 113, p 1046 (1959)
- / 7/ CAGNON M., X<sup>e</sup> Colloque de Métallurgie, p 79 (1966)
- / 8/ PEISI H., SPALT H., WAIDELICH W., phys. stat. solidi 23, K75, (1967)
- / 9/ SPALT H., Z. angew. Physik, 29, 4, p 269 (1970)
- /10/ HOBBS W.L., HUGES A.E., POOLEY D., Proc. Roy. Soc. (London)  
A 332, p 167 (1972)

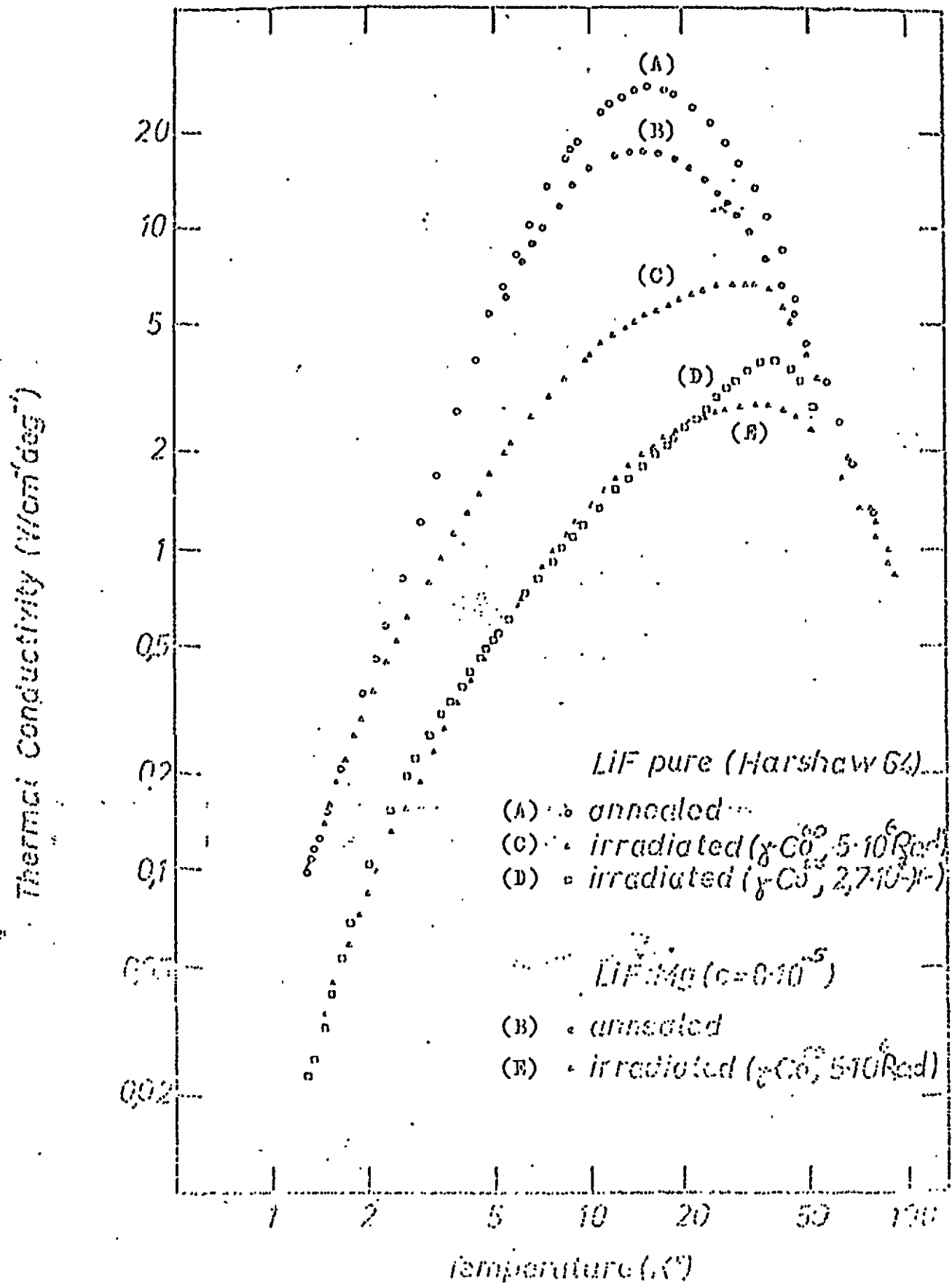
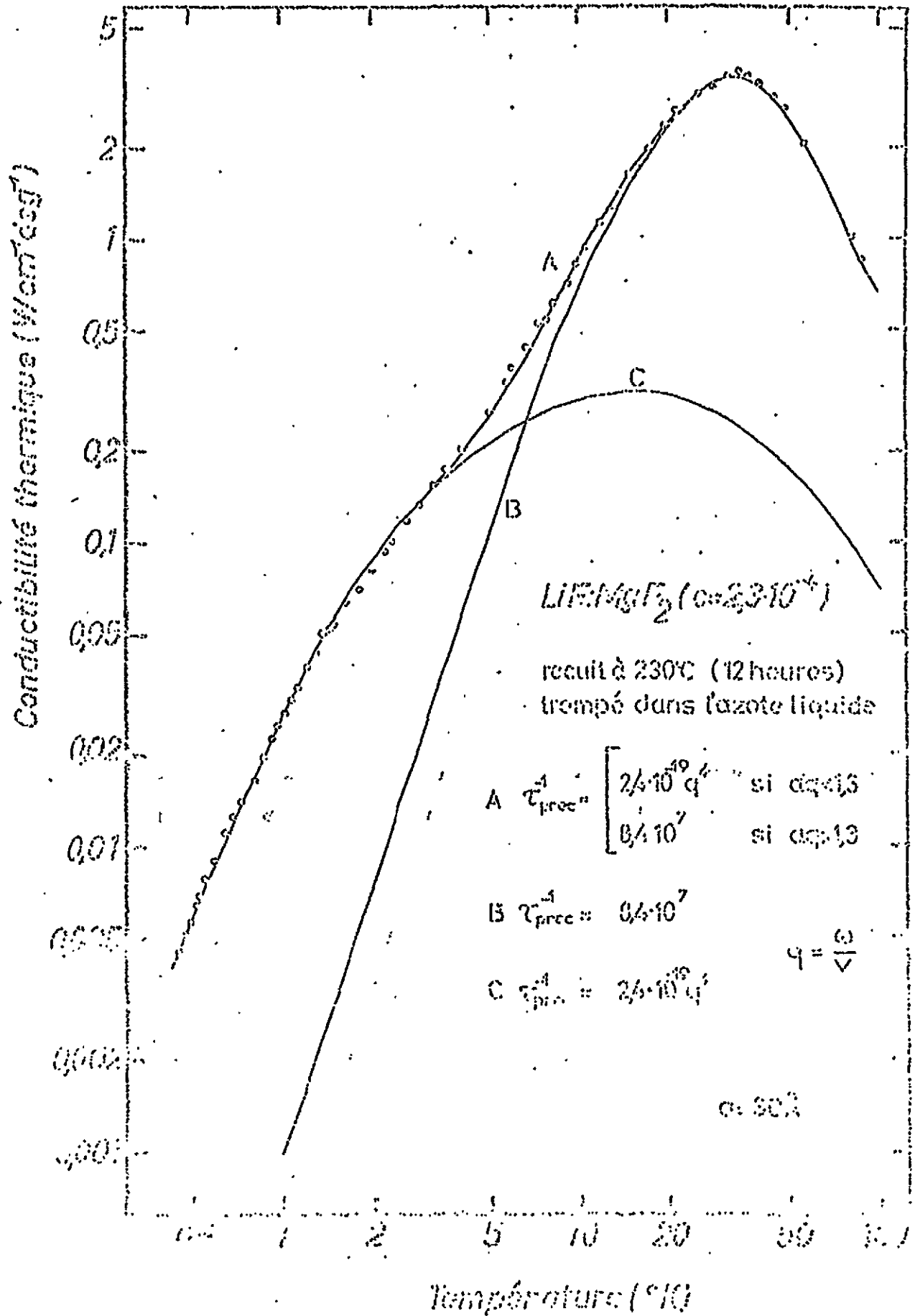
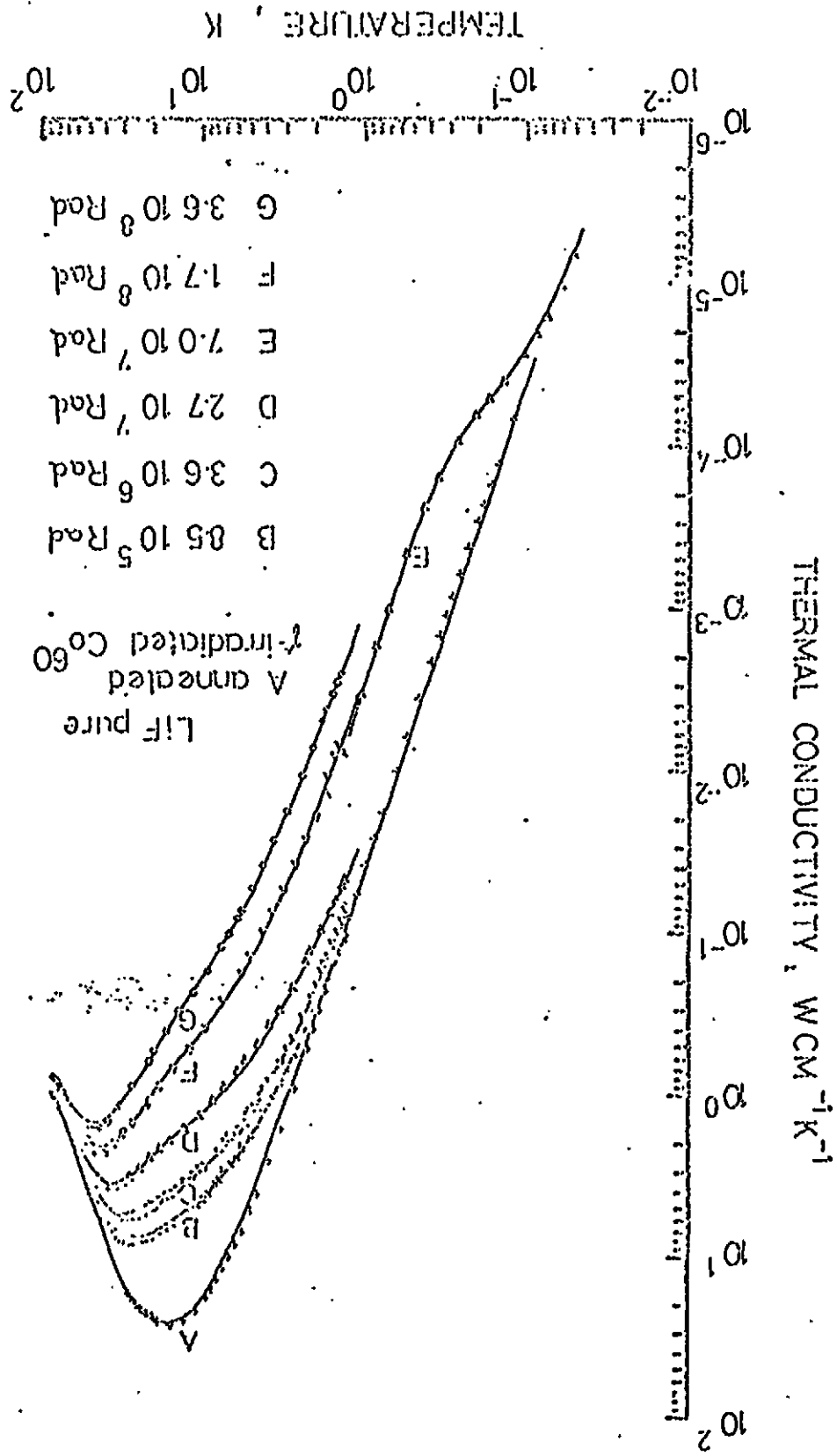
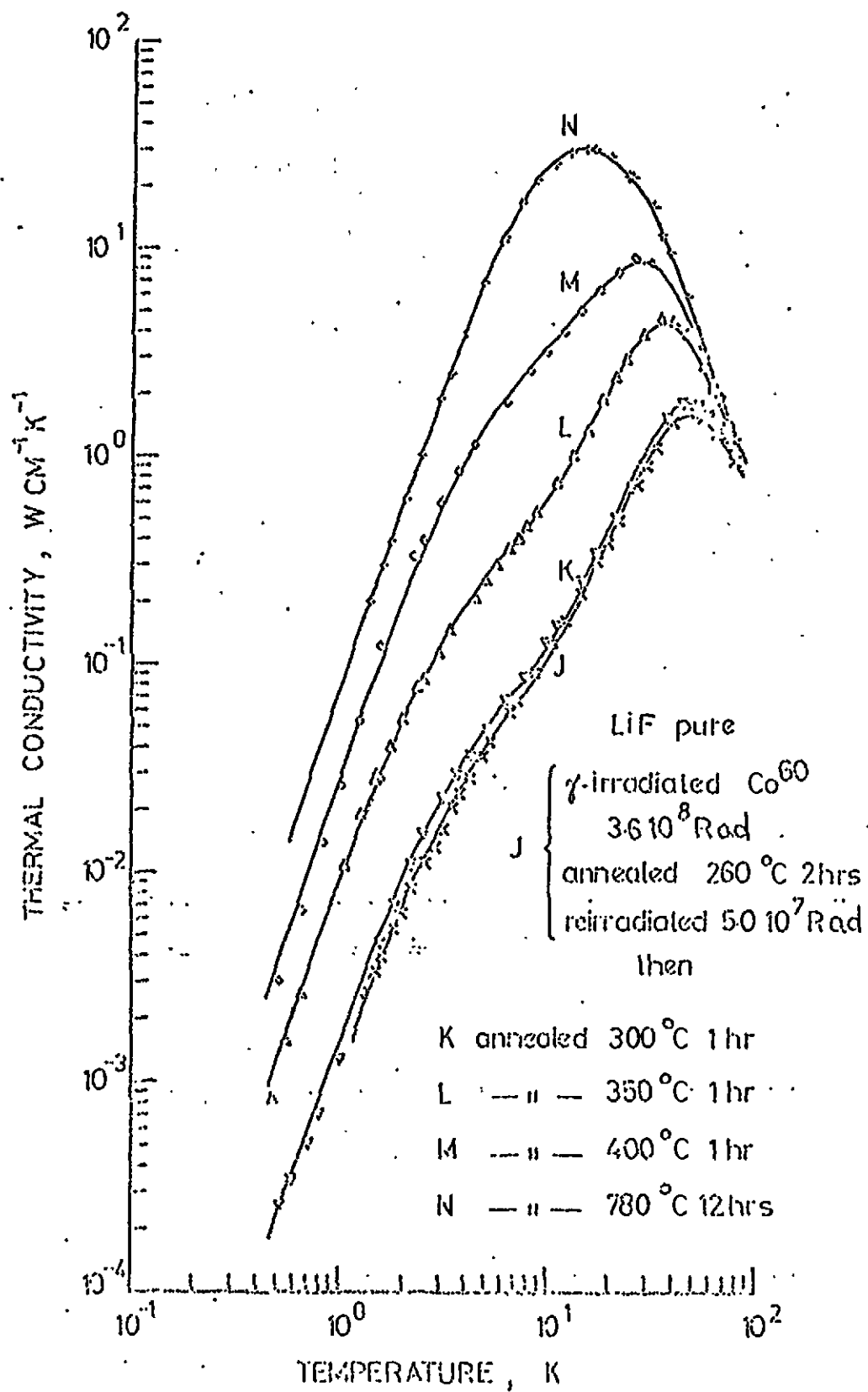


BILD 1.







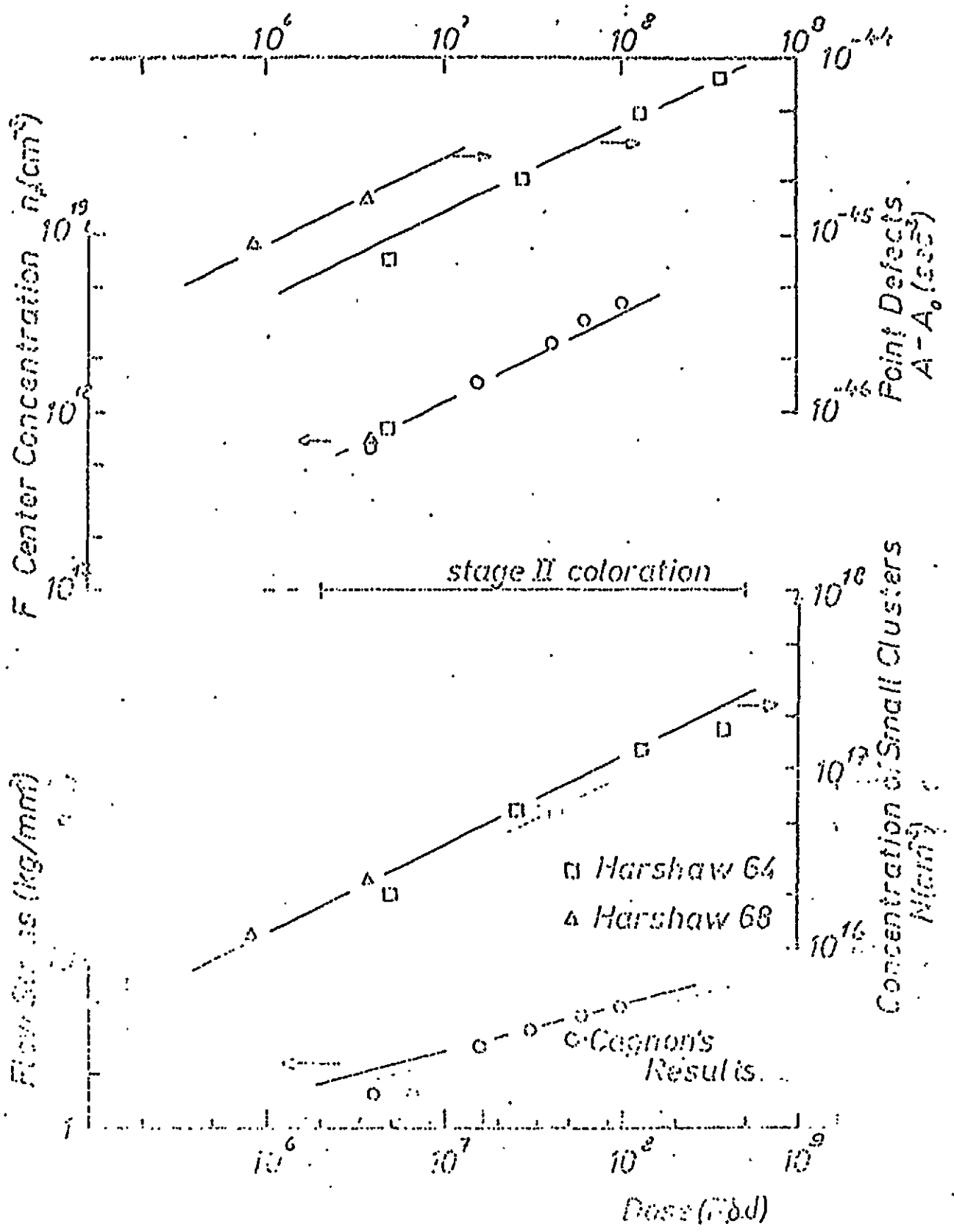


BILD 5



9 0118

