

Röntgenspektroskopische Untersuchung der chemischen Bindung in Oxiden. II

HANS-ULRICH CHUN und GEORG KLEIN *

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforsch. 24 a, 930—937 [1969]; eingegangen am 13. März 1969)

The O—K-spectra of α - and γ -Al₂O₃, β -Ga₂O₃ and In₂O₃ were measured with a high-resolution grating spectrograph using the method of electron excitation. The spectra were corrected for the nonlinear response of the photographic emulsions. A shift of the O—K-emission band edge of γ -Al₂O₃ to lower energy with respect to that of α -Al₂O₃ and a fine structure within all O—K-bands were observed for the first time. The details of the spectra are discussed in relation to the energy level diagrams, crystal structure, and chemical bond of these oxides.

In der vorangehenden Mitteilung zeigten CHUN und HENDEL¹, daß der Typ des O—K-Spektrums und die Wellenlängen aller Linien in den O—K-Spektren einer Reihe von Oxiden deutlich von der Art des untersuchten Oxids abhängen. Bei den Erdalkalioxiden MgO, CaO, SrO, BaO und den Seltenen Erdoxiden Y₂O₃, La₂O₃, Sm₂O₃, Yb₂O₃ mit weitgehend ionischer Metall—Sauerstoffbindung beobachteten sie in den Spektren das Auftreten kurzweiliger K-Satellitenlinien. Sie fanden, daß der Abstand des α_4 -Satelliten von der Hauptlinie $\alpha_{1,2}$ mit steigendem Ionencharakter dieser Bindung zunimmt, und daß andererseits die O—K-Spektren einiger Oxide mit kovalentem Bindungscharakter, wie BeO, NiO und ZnO, keine kurzweiligen Satellitenlinien enthalten.

Ihre Messungen zeigten daher, daß sich Unterschiede der Metall—Sauerstoffbindung in Oxiden mit Hilfe der röntgenspektroskopischen Methode verfolgen lassen, und gaben Anlaß, die Untersuchungen auch auf weitere oxidische Verbindungen auszudehnen. Die vorliegende Arbeit teilt nun die für α - und γ -Al₂O₃, β -Ga₂O₃ und In₂O₃ (C-Typ der Seltenen Erdoxide) erhaltenen Resultate mit.

Meßmethode

Für die Messungen der O—K-Emissionsspektren diente der auch in der vorangehenden Untersuchung¹ verwendete, nach dem Rowland-Prinzip konstruierte Vakuum-Gitterspektrograph. Er enthält als Beugungsgitter eine goldbedampfte Gitterkopie der Fa. Bausch & Lomb mit einem Krümmungsradius R von 2998,3 mm, einer Gitterkonstanten g von 1/1200 mm und einem „blaze“-Winkel von $2^\circ 35'$. Der Glanzwinkel φ für die von der Röntgen-Röhre auf das Gitter einfal-

lende Strahlung wurde zu $2^\circ 36' \pm 2'$ eingestellt. Aus der Gittergleichung $n\lambda = g[\cos \varphi - \cos(\varphi + x/R)]$ (x = Abstand der Spektrallinien von der Linie 0. Ordnung auf dem Fokussierungskreis) ergibt sich mit diesen Daten an der Stelle des O—K-Spektrums 1. Ordnung ($n=1$, $\lambda=23,6$ Å) eine Dispersion $d\lambda/dx$ von 0,244 Å pro mm und mit der für diese Messungen eingestellten Breite des Eintrittspaltes von 20 μ m ein noch auflösbarer Wellenlängenunterschied von 0,055 Å. Dies entspricht einem praktischen Auflösungsvermögen $\lambda/\Delta\lambda$ von 430. Die Spaltbreite des Spektrographen von 20 μ m wurde als Kompromiß zwischen den Anforderungen einer möglichst hohen Auflösung und der Notwendigkeit gewählt, lichtstarke Spektren bei möglichst niedrigen Röhrenbelastungen zu erhalten, um die Präparate zu schonen.

Die untersuchten Oxide waren Handelspräparate (Fluka, Merck) vom Reinheitsgrad $> 99,99\%$ (puriss.); im Falle von γ -Al₂O₃ (Merck) handelte es sich um wasserfreie Tonerde (reinst). Die Kristallstrukturen der Verbindungen bestimmten wir auf Grund der mit einem Zählrohrgoniometer registrierten Bragg-Reflexe und durch einen Vergleich mit den entsprechenden Daten der ASTM-Kartei. Danach lagen die Modifikationen in reiner Form vor; nur γ -Al₂O₃ enthielt einen Anteil von 1,5 Gew.-Proz. α -Al₂O₃, der nach einem Zuzuschmelverfahren durch Vergleich der Intensitätsverhältnisse der Bragg-Reflexe bestimmt wurde. Die zu untersuchenden Oxide wurden in einer Emulsion mit Benzol auf die angeraute Anodenoberfläche der Röntgen-Röhre gebracht. Durch Aufdrücken einer Glasplatte auf das angetrocknete Pulver entstand eine glatte Oberfläche der dünnen Oxidschicht, aus der sich das Benzol verflüchtigte. Eine Bedampfung der Präparatoberfläche mit einer dünnen Kohlenstoffschicht zur Erzeugung einer elektrisch leitenden Oberfläche erwies sich bei den hier untersuchten Präparaten nicht als notwendig. Vor Beginn einer Aufnahme wurde die Leistung der Röntgen-Röhre so langsam gesteigert, daß der Druck in der Röhre stets unter $5 \cdot 10^{-6}$ Torr blieb. Während der Exposition der Filme (SC 5 und SC 7, Kodak Pathé, Vincennes) (im Mittel 2 Stunden) wurden

* Diese Untersuchung wurde im Rahmen der Diplomarbeit von G. KLEIN, Frankfurt a. M. 1969, ausgeführt.

¹ H.-U. CHUN u. D. HENDEL, Z. Naturforsch. 22 a, 1401 [1967].

die Präparate mit einem Röhrenstrom von 1–4 mA, je nach Art des untersuchten Oxids, bei einer Spannung von 2,2 kV belastet. Die Größe der von den Elektronen getroffenen Präparatoberfläche betrug $1 \times 10 \text{ mm}^2$ (Strichfokus). Die auf dem Brennfleck dem Elektronenbeschuß ausgesetzten Präparate untersuchten wir anschließend röntgenographisch, um eine möglicherweise während des Versuches erfolgte Umwandlung der Substanzen feststellen zu können.

Die Entwicklung der Filme (5 min) geschah bei $17,5^\circ \text{C}$ mit Kodak-Röntgen-Entwickler D-19 b, der im Verhältnis 1 : 3 verdünnt wurde. Größere Entwicklungstemperaturen als 20°C und höhere Konzentrationen führten zu starker Grundschieberbildung auf den Filmen.

Zur Wellenlängenbestimmung der Komponenten in den O–K-Spektren verwendeten wir wie in der vorangehenden Untersuchung die Zn-L $_{\alpha 1,2}$ und Zn-L $_{\beta 1}$ -Linien 2. Ordnung mit den Wellenlängewerten 1. Ordnung nach TYRÉN² ($L_{\alpha 1,2}$: $12,257 \pm 0,002 \text{ \AA}$; $L_{\beta 1}$: $11,985 \pm 0,002 \text{ \AA}$) als Referenzlinien, wobei das Verfahren gegenüber den früheren Messungen etwas abgeändert wurde. Das Zn–L-Spektrum 2. Ordnung exponierten wir bei den zur Wellenlängenermittlung bestimmten Aufnahmen jetzt direkt über das vorher aufgenommene O–K-Spektrum. Eine Zinkoberfläche ist stets von einer dünnen Oxidschicht belegt; die in dieser Schicht entstehende, störende O–K-Strahlung mußte daher bei der Aufnahme des Zn–L-Spektrums von dem Film ferngehalten werden. Deshalb filterten wir die während der Aufnahme des Referenzspektrums erzeugte Strahlung (15 mA, 5,5 kV, 3 Stunden) mit einer Aluminiumfolie von $11 \mu\text{m}$ Dicke, die die O–K-Strahlung vollständig absorbierte und von der Zn–L-Strahlung noch etwa 8% hindurchließ.

Die Photometerkurven der photographischen Aufnahmen geben wegen der Nichtlinearität der Schwärzungs-Intensitätsbeziehungen den Intensitätsverlauf in den Spektren nicht richtig wieder. Da bei den vorliegenden Messungen für den Vergleich der Spektren auch die relativen Intensitäten in den O–K-Emissionsbanden herangezogen werden sollten, rechneten wir die ursprünglichen Photometerkurven mit Hilfe der nach der Methode zweier Expositionen^{3,4} erhaltenen Schwärzungskurven in Intensitätskurven um. Bei der Ausführung dieses Korrekturverfahrens ergab sich, daß sich die Schwärzungskurven für beide verwendete Emulsionen am besten durch transformierte Schwärzungskurven⁵ vom Typ $W = \log(10^S - 1) = \alpha + \gamma \log(I \cdot t^p)$ (S : photographische Schwärzung, $I \cdot t$: Belichtungsprodukt, p : Schwarzschild-Exponent, α und γ : Konstanten) mit $p=1$ darstellen lassen. Die untere Grenze des in $\log(I \cdot t)$ linearen Bereiches liegt nahe dem W -Wert des Grundschiebers ($S=0,02$), die obere Grenze W_{max} ($>1,2$ für den SC 5-Film) wurde bei den Messungen in keinem Falle erreicht. Für den Gradationskoeffizien-

ten γ ergaben sich für den SC 5-Film Werte zwischen 1,1 und 1,3, für den SC 7-Film Werte zwischen 0,82 und 0,93.

Meßergebnisse

Die Abb. 1–3 zeigen die Intensitätskurven der O–K-Spektren der Oxide α - und γ -Al $_2$ O $_3$, β -Ga $_2$ O $_3$ und C-In $_2$ O $_3$, die als Mittel aus jeweils 12 Einzelkurven erhalten wurden. Ihre Ordinatenwerte geben die relativen Intensitäten, bezogen auf die Maxima der Kurven, wieder. Eine Korrektur der Linienfor-

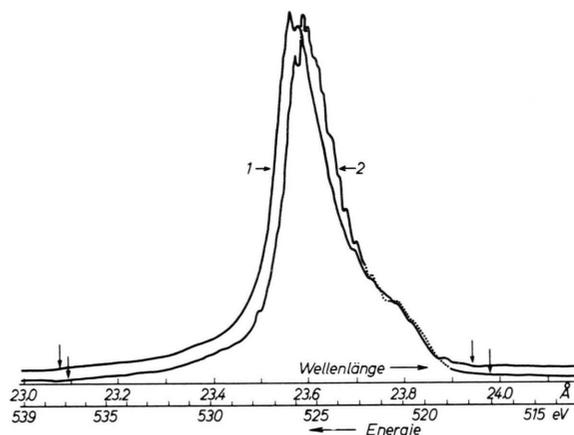


Abb. 1. O–K-Emissionsbande von α -Al $_2$ O $_3$ (1) und γ -Al $_2$ O $_3$ (2). Ordinate: Intensität in willkürlichen Einheiten. \downarrow : Begrenzung der in Tab. 1 angegebenen Gesamtbreiten.

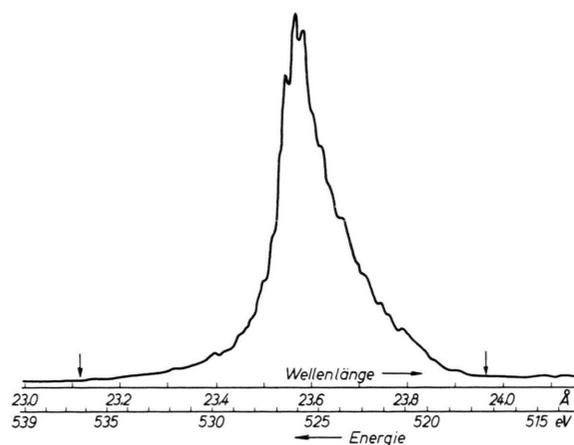


Abb. 2. O–K-Emissionsbande von β -Ga $_2$ O $_3$. Ordinate: Intensität in willkürlichen Einheiten. \downarrow : Begrenzung der in Tab. 1 angegebenen Gesamtbreite.

² F. TYRÉN, Arkiv Mat. Astron. Fysik **25 A**, No. 32 [1937].

³ D. H. TOMBOULIAN, Handbuch der Physik, herausgeg. von S. FLÜGGE, Springer-Verlag, Berlin 1957, Vol. 30, p. 269.

⁴ M. DORST, Exp. Techn. Phys. **12**, 343 [1964].

⁵ E. V. ANGERER u. G. JOOS, Wissenschaftliche Photographie, 7. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig 1959.

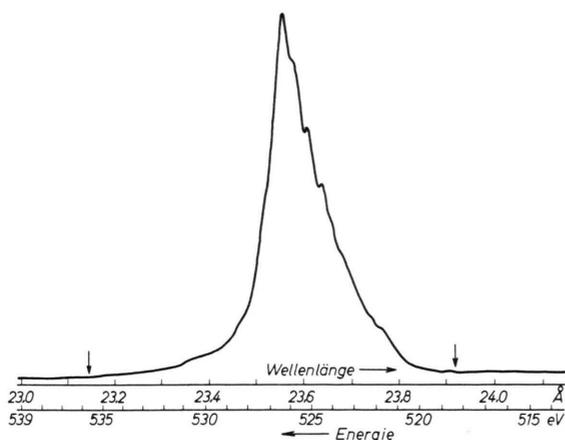


Abb. 3. O-K-Emissionsbande von C-In₂O₃. Ordinate: Intensität in willkürlichen Einheiten. ↓: Begrenzung der in Tab. 1. angegebenen Gesamtbreite.

men bezüglich der Fensterkurve des Spektrographen führten wir nicht durch. Die röntgenographische Untersuchung von γ -Al₂O₃ zeigte, daß sich diese Modifikation während des Elektronenbeschusses für die Dauer einer Messung zu etwa 1 Gew.-Proz. in die Korund-Phase umwandelte. Der Gesamtanteil der α -Phase in der γ -Phase von Al₂O₃ betrug nach einem Versuch, den ursprünglich schon vorhandenen Gehalt an α -Al₂O₃ eingerechnet, maximal 2,5 Gew.-Proz. Dieser Anteil zeigte noch keinen Einfluß auf das O-K-Spektrum der kubischen Modifikation. An den anderen untersuchten Oxiden α -Al₂O₃, β -Ga₂O₃ und C-In₂O₃ beobachteten wir mit der röntgenographischen Methode keine Veränderungen. Außer den Spektren der genannten Oxide versuchten wir noch, die Spektren von je einer weiteren Modifikation von Ga₂O₃ und In₂O₃ aufzunehmen, die beide mit α -Al₂O₃ isomorph sind. Die röntgenographische Untersuchung zeigte jedoch, daß sich α -Ga₂O₃ bei einer Brennfleckbelastung von nur 2,2 W weitgehend zu β -Ga₂O₃ umwandelte und daß das rhomboedrische In₂O₃⁶ unter diesen Bedingungen ebenfalls nicht erhalten blieb.

Die gemessenen Wellenlängenwerte der Maxima der intensitätsstärksten Komponenten in den Spektren von α - und γ -Al₂O₃, β -Ga₂O₃ und C-In₂O₃ sind in Tab. 1 zusammen mit ihren entsprechenden Quantenenergien, sowie den Halbwertsbreiten, 5%-Brei-

ten, Gesamtbreiten und Asymmetrieindizes (Verhältnis des langwelligen zum kurzwelligem Teil der Halbwertsbreite, bezogen auf die Position des Maximums der Bande) der O-K-Banden angegeben.

Die in Tab. 1 angegebenen Größen konnten bis auf die Gesamtbreiten sehr genau bestimmt werden. Für letztere muß ein Fehler von ± 2 eV angenommen werden, da die Schnittpunkte der Intensitätskurven mit dem Untergrund nur sehr ungenau festzulegen waren.

In den O-K-Spektren von β -Ga₂O₃ und C-In₂O₃ tritt im Gegensatz zu den beiden Modifikationen von Al₂O₃ auf der langwelligen Seite der Hauptbande in großem Abstand von ihr ein Satellit auf, dessen Intensität etwa 1% derjenigen des Maximums der Hauptbande beträgt. Wegen der geringen Intensität konnte aber lediglich seine spektrale Lage und keine detailliertere Struktur dieses Satelliten bestimmt werden. Für β -Ga₂O₃ liegt dieser Satellit bei $24,35 \pm 0,05$ Å ($509,2 \pm 1$ eV) und für C-In₂O₃ bei $24,20 \pm 0,05$ Å ($512,3 \pm 1$ eV).

Diskussion der Meßergebnisse

Die Betrachtung der in den Abb. 1–3 wiedergegebenen O-K-Spektren und der Vergleich der in Tab. 1 verzeichneten Daten zeigen, daß alle Spektren in ihrer allgemeinen Form weitgehend übereinstimmen, daß aber merkliche Unterschiede in der Gestalt der Feinstruktur des Maximums und des langwelligen Teils der Banden auftreten. Diese Unterschiede sind selbst bei den beiden Modifikationen von Al₂O₃ deutlich festzustellen, für die die in Tab. 1 angegebenen Daten, mit Ausnahme der peak-Wellenlängen und Asymmetrieindizes, innerhalb der Fehlergrenzen identisch sind. Vergleicht man weiter die spektralen Lagen der beiden O-K-Banden von Al₂O₃ miteinander, so zeigen die Werte für die intensitätsstärkste Komponente im Maximum der Bande nach Tab. 1 eine Verschiebung der Bande von γ -Al₂O₃ um 0,65 eV zu kleineren Energien an. Da in den Maxima aber insgesamt mehrere Komponenten auftreten, ist diese Festlegung der Bandenverschiebung etwas willkürlich. Sie läßt sich besser durch die Lagen der Kanten auf der kurzwelligen Seite der Emissionsbanden kennzeichnen, die als die Wendepunkte im kurzwelligen Anstieg dieser Banden definiert sind. Mit dieser Definition der spektralen Lage ergibt sich eine Verschiebung der O-K-Bande von γ -Al₂O₃ von $0,50 \pm 0,16$ eV zu kleineren

⁶ Die rhomboedrische Modifikation von In₂O₃ (Korund-Typ) wurde erst kürzlich dargestellt und beschrieben: A. N. CHRISTENSEN, Acta Chem. Scand. **21**, 1046 [1967]. Eine Probe dieser Substanz wurde uns freundlicherweise von Herrn Dr. CHRISTENSEN zur Verfügung gestellt.

Verbindung	$\lambda_{\text{Max.}}^{\text{a}}$	Halbwertsbreite ^b eV	5%-Breite ^c eV	Gesamtbreite ^d eV	Asymmetrieindex ^e
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	23,562 526,19	2,83	11,7	19,4	2,33
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	23,591 525,54	2,76	11,4	19,8	1,73
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	23,565 526,12	2,49	10,9	18,7	2,06
C-In ₂ O ₃	23,554 526,37	2,72	9,4	17,1	2,83

Tab. 1. Wellenlängen, Halbwertsbreiten, 5%-Breiten, Gesamtbreiten und Asymmetrieindizes der O—K-Banden von Oxiden.

^a Obere Werte in Å-, untere Werte in eV-Einheiten, Fehler des Mittelwertes: $\pm 0,004$ Å bzw. $\pm 0,09$ eV.^b Fehler des Mittelwertes: $\pm 0,09$ eV.^c Breite bei 5% der Intensität des jeweiligen Maximums, Fehler des Mittelwertes: $\pm 0,2$ eV.^d Fehler des Mittelwertes: ± 2 eV.^e Fehler des Mittelwertes: $\pm 0,14$.

Energien^{6a}. Die 5%-Breiten und die Gesamtbreiten nehmen in der Reihenfolge Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 ab, während für die anderen Daten keine Regelmäßigkeit der Reihenfolge zu beobachten ist.

Die in Tab. 1 angegebenen Meßergebnisse können für die beiden Aluminiumoxide mit den von einigen anderen Autoren gemessenen Werten verglichen werden. Tab. 2 gibt deshalb eine Gegenüberstellung der bisher veröffentlichten Daten für die O—K-Spektren von Al_2O_3 .

Autor	Modifikation	peak-Wellenlänge Å	Halbwertsbreite eV	Gesamtbreite eV
O'BRYAN u. SKINNER ⁷	nicht angegeben	—	4,0	21,0
TYRÉN ⁸	nicht angegeben	23,576	—	—
FISCHER ⁹	nicht angegeben	23,594	3,6	9,5
FOMICHEV ¹⁰	anodisch oxydierte Al-Platte (amorphes Al_2O_3)	—	—	20,0
eigene Messungen	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	23,562	2,8	19,6
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	23,591	2,8	19,6

Tab. 2. Peak-Wellenlängen, Halbwertsbreiten und Gesamtbreiten des O—K-Spektrums von Al_2O_3 nach Messungen verschiedener Autoren.

^{6a} Aus den uns während der Drucklegung der vorliegenden Arbeit bekannt gewordenen Messungen von LÄUGER (K. LÄUGER, Dissertation, München 1968) geht hervor, daß sich auch die kurzwellige Kante der Al—K β -Bande beim Übergang von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ um etwa 0,4 eV zu kleineren Energien verschiebt und daß die Al—K β -Bande von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ebenfalls zwei deutlich ausgeprägte Maxima im Abstand von 2,1 eV enthält.

Leider geht aus fast allen Arbeiten der anderen Autoren nicht hervor, welche Modifikation von Al_2O_3 untersucht wurde, nur FOMICHEV¹⁰ machte darüber Angaben. Trotzdem lassen sich an Hand der Tabelle einige Vergleiche anstellen. Die Betrachtung der Halbwertsbreiten in Tab. 2 zeigt, daß die Werte aus unseren Messungen am niedrigsten liegen, was auf die geringste apparative Verbreiterung im Falle unserer Spektren schließen läßt. Da aber auch unsere Spektren hinsichtlich der Fensterkurve des Spektrographen nicht korrigiert wurden, stellt unser Wert für die Halbwertsbreite der O—K-Bande von Al_2O_3 mit 2,8 eV eine obere Grenze für die natürliche Halbwertsbreite dieser Bande dar. Die für die Gesamtbreiten der Banden angegebenen Werte stimmen, abgesehen von FISCHERS⁹ erheblich abweichendem Wert*, recht gut miteinander überein, wenn man den in diesen Daten enthaltenen großen Fehler berücksichtigt. Die von uns beobachtete Feinstruktur in den O—K-Spektren der Aluminiumoxide wurde von den anderen Autoren nicht registriert, da das Auflösungsvermögen ihrer Spektrographen für dieses Spektralgebiet dazu nicht ausreichte, wie der Vergleich der von ihnen angegebenen apparativen Daten ergibt.

Die Betrachtung der peak-Wellenlängen in Tab. 2 zeigt, daß der von FISCHER⁹ angegebene Wert fast

⁷ H. M. O'BRYAN u. H. W. B. SKINNER, Proc. Roy. Soc. London **A 176**, 229 [1940].⁸ F. TYRÉN, Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis Ser. IV, **12**, No. 1 [1940].⁹ D. W. FISCHER, J. Chem. Phys. **42**, 3814 [1965].¹⁰ V. A. FOMICHEV, Soviet Phys.-Solid State **8**, 2312 [1967].* Diese Abweichung beruht darauf, daß Fischers Wert⁹ für die Gesamtbreite nur den Teil der Bande einschließt, der merkliche Impulsraten über dem Untergrund ergibt.

mit dem von uns für γ - Al_2O_3 gefundenen identisch ist, während der von TYRÉN⁸ gemessene zwischen unseren Werten für α - und γ - Al_2O_3 liegt. Aus den Unterschieden der peak-Wellenlängen für die O-K-Banden verschiedener Aluminiumoxide ergibt sich somit die Möglichkeit, bei Vorliegen von Präparaten unbekannter Struktur Aussagen über die Struktur des vorliegenden Al_2O_3 zu machen. Die Anwendung der röntgenspektroskopischen Methode kann besonders dann von Vorteil sein, wenn es sich bei den Präparaten um dünne Schichten handelt, deren Strukturuntersuchung mit der röntgenographischen Methode sehr schwierig ist. Eine mögliche Umwandlung labiler Strukturen beim Beschuß der Präparate mit großen Elektronenströmen muß dabei allerdings in Betracht gezogen werden, so daß die Methode der Röntgen-Fluoreszenzanregung vorteilhafter wäre, die eine weitgehend zerstörungsfreie Untersuchung der Proben gestattet. Wegen der geringen Fluoreszenz-ausbeute bei der Anregung der Röntgen-Spektren sehr leichter Elemente ist allerdings die Intensität der Strahlung zu gering, um Spektren so hoher Auflösung erhalten zu können, wie sie mit der Methode der Elektronenanregung gewonnen werden können.

Beziehungen zwischen den O-K-Spektren, der chemischen Bindung, der Struktur des Valenzbandes und der Kristallstruktur

CHUN und HENDEL¹ zeigten, daß in den O-K-Spektren von Oxiden mit weitgehend ionischer Metall-Sauerstoffbindung, wie bei den Erdalkalioxiden und den Seltenen Erdoxiden, intensive kurzwellige Satelliten auftreten, die in den Spektren der Oxide mit mehr kovalenter Bindung, wie BeO , NiO und ZnO , nicht enthalten sind. Die O-K-Spektren von α - und γ - Al_2O_3 , β - Ga_2O_3 und $\text{C-In}_2\text{O}_3$ zeigen ebenfalls keine kurzwelligen Satellitenlinien. Dies weist auf einen kovalenten Charakter der Metall-Sauerstoffbindung in diesen Oxiden hin. Außerdem wurde bei den Oxiden mit kovalenter Bindung auf der langwelligen Seite der Hauptlinie eine Schulter beobachtet, die auch in den Spektren der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Oxide auftritt, was einen weiteren Hinweis auf den kovalenten Charakter der Bindung in diesen Oxiden gibt. Das Vorliegen einer weitgehend kovalenten Bindung folgt auch aus den Paulingschen Werten für den Ionencharakter dieser Verbindungen ($\approx 60\%$) auf Grund der Elektronegativitätsdifferenzen der Bindungspartner.

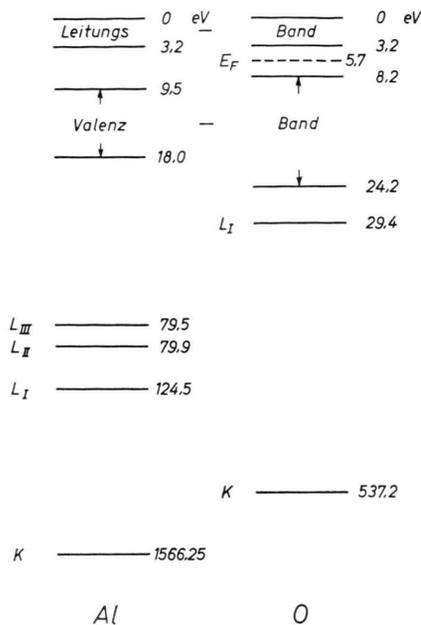


Abb. 4. Energieniveaus von Al und O in Al_2O_3 nach FOMICHEV¹⁰. E_F = Fermi-Niveau.

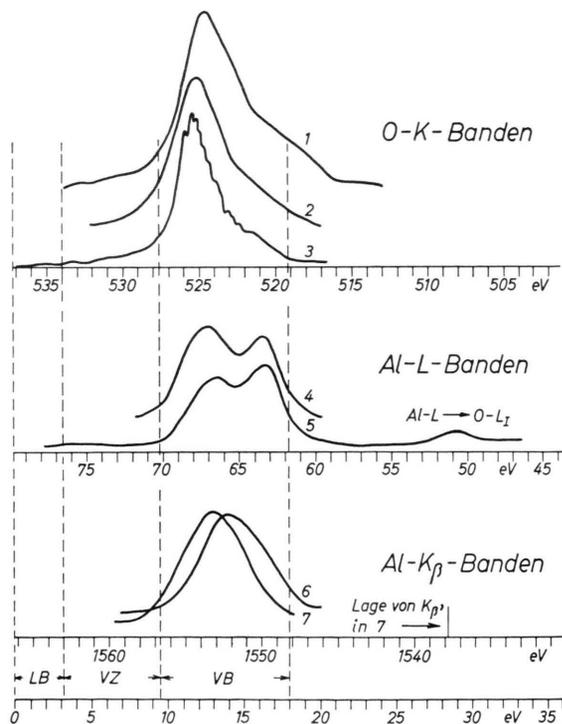


Abb. 5. Lagen der O-K-, Al-L- und Al- K_{β} -Emissionsbanden im Valenzband von Al_2O_3 . 1: amorphes Al_2O_3 ¹⁰, 2: amorphes Al_2O_3 ¹¹, 3: γ - Al_2O_3 (vorliegende Arbeit), 4: γ - Al_2O_3 ¹⁴, 5: amorphes Al_2O_3 ¹⁰, 6: amorphes Al_2O_3 ¹³, 7: amorphes Al_2O_3 ¹¹; LB = Leitungsband, VZ = verbotene Zone, VB = Valenzband, Bandgrenzen nach FOMICHEV¹⁰, für VZ und VB bezogen auf Al in Al_2O_3 .

Im folgenden soll nun eine Deutung der langwelligen Schulter im Zusammenhang mit der Natur der Bindung und der Struktur des Valenzbandes in diesen Oxiden gegeben werden.

FOMICHEV¹⁰ hat unter der Voraussetzung, daß das Leitungsband von Al_2O_3 in der Nähe der Al- und der O-Atome identisch ist, aus Röntgen-Emissions- und Absorptionsspektren beider Atomarten ein Energieniveauschema abgeleitet, wie es in Abb. 4 wiedergegeben ist. Aus diesem Diagramm läßt sich die relative Lage der einzelnen Energieniveaus beider Atomarten, z. B. die Energiedifferenz zwischen den K-Niveaus von Al und O in Al_2O_3 , entnehmen. Mit Hilfe dieses Diagramms kann man alle „letzten Linien“ der Röntgen-Emissionsspektren von Al_2O_3 , die Aufschluß über Zustandsdichten und Symmetriecharakter im Valenzband geben, nämlich die $\text{Al}-\text{K}_{\beta}$ -, $\text{Al}-\text{L}_{\text{II, III}}$ - und $\text{O}-\text{K}$ -Emissionsbande, auf einer gemeinsamen Skala anordnen, die ihre relativen energetischen Lagen wiedergibt. In Abb. 5 sind auf diese Weise die $\text{O}-\text{K}$ -Spektren von Al_2O_3 nach FISCHER und BAUN¹¹, FOMICHEV¹⁰, die $\text{O}-\text{K}$ -Bande von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aus Abb. 1, die $\text{Al}-\text{K}_{\beta}$ -Bande nach FISCHER, BAUN^{11, 12} und NORDFORS¹³, sowie die $\text{Al}-\text{L}_{\text{II, III}}$ -Banden nach FOMICHEV¹⁰ und WIECH¹⁴ einander zugeordnet. Aus dem Vergleich der Lagen dieser Banden auf der gemeinsamen Skala findet man nun folgende Übereinstimmungen zwischen den Komponenten der Banden:

1. Der intensive, hochenergetische Teil des $\text{O}-\text{K}$ -Spektrums fällt etwa mit dem kurzwelligen Maximum der $\text{Al}-\text{L}_{\text{II, III}}$ -Bande zusammen.
2. Das Maximum der $\text{Al}-\text{K}_{\beta}$ -Bande befindet sich zwischen dem höherenergetischen Maximum und dem Sattel der $\text{Al}-\text{L}_{\text{II, III}}$ -Bande.
3. Das zweite, niederenergetische Maximum des $\text{Al}-\text{L}_{\text{II, III}}$ -Spektrums fällt mit der langwelligen Schulter des $\text{O}-\text{K}$ -Spektrums zusammen.
4. Die $\text{Al}-\text{L}_{\text{II, III}}$ - und $\text{Al}-\text{K}_{\beta}$ -Banden besitzen im Abstand von etwa 15 eV auf der langwelligen Seite einen schwachen Satelliten, der in der entsprechenden Lage der $\text{O}-\text{K}$ -Bande nicht zu sehen ist.

FOMICHEV¹⁰ nimmt an, daß der unter 4. erwähnte $\text{Al}-\text{L}$ -Satellit durch einen Übergang $\text{Al}-\text{L}_{\text{II, III}} \rightarrow \text{O}-\text{L}_I$, also durch den Übergang eines $\text{O}-2s$ -Elektrons in ein $2p$ -Niveau des Al-Atoms hervorgerufen

wird. Der Satellit K_{β}' auf der langwelligen Seite der $\text{Al}-\text{K}_{\beta}$ -Bande wird durch einen Übergang $\text{Al}-\text{K} \rightarrow \text{O}-\text{L}_I$, also durch den Übergang eines $\text{O}-2s$ -Elektrons in das $1s$ -Niveau des Al-Atoms hervorgerufen¹⁵. Ein Satellit, der dem Übergang $\text{O}-\text{K} \rightarrow \text{O}-\text{L}_I$ entsprechen würde, wird dagegen im $\text{O}-\text{K}$ -Spektrum von Al_2O_3 nicht beobachtet, was auf die Gültigkeit der Auswahlregeln im Falle von Übergängen zwischen Niveaus eines Atoms hinweist, die einen Übergang mit $\Delta l=0$ verbieten. Das Verbot für solche Übergänge, die im Niveauschema eines Atoms nicht erlaubt sind, würde, wenn die Deutung des K_{β}' -Satelliten durch einen $\text{Al}-\text{K} \rightarrow \text{O}-\text{L}_I$ -Übergang zutrifft, für diesen Kreuzübergang dagegen aufgehoben sein. Nach O'BRYAN und SKINNER⁷ kann die Wellenfunktion der Valenzelektronen im Gitter in der Nähe der Al- und der O-Atome verschiedenen Symmetriecharakter annehmen. Die Wellenfunktion eines Elektrons, die in der Nähe des O-Atoms in eine $2s$ -Funktion übergeht, kann danach in der Nähe des Al-Atoms einen gewissen p -Charakter annehmen, wodurch die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang dieses Elektrons auf das $1s$ -Niveau von Al hinreichend groß werden kann.

Der Vergleich der Kurven in Abb. 5 zeigt nun, daß die Lage der langwelligen Schulter im $\text{O}-\text{K}$ -Spektrum von Al_2O_3 recht genau mit der Position des niederenergetischen Maximums der $\text{Al}-\text{L}_{\text{II, III}}$ -Bande übereinstimmt und daß sich auch die $\text{Al}-\text{K}_{\beta}$ -Bande weitgehend mit der langwelligen Schulter im $\text{O}-\text{K}$ -Spektrum überlagert. Daraus geht hervor, daß die Wellenfunktionen des Valenzbandes, die in der Nähe des Al-Atoms s - bzw. p -Charakter haben, in der Nähe des O-Atoms p -Charakter annehmen können und daß somit der Übergang von Elektronen, die durch diese Wellenfunktionen beschrieben werden, zur K-Schale des O-Atoms möglich wird. Die langwellige Schulter im $\text{O}-\text{K}$ -Spektrum läßt sich danach, vereinfacht dargestellt, durch einen Übergang von $\text{Al}-3s, p$ -Elektronen zur K-Schale des O-Atoms deuten.

Aus der Übereinstimmung der Position des höherenergetischen Maximums in der $\text{Al}-\text{L}_{\text{II, III}}$ -Bande mit der des Maximums der $\text{O}-\text{K}$ -Bande kann der Schluß gezogen werden, daß diese Banden die Energieverteilung von Valenzelektronen wiedergeben, die durch Wellenfunktionen mit p -Charakter

¹¹ D. W. FISCHER u. W. L. BAUN, J. Appl. Phys. **36**, 534 [1965].

¹² W. L. BAUN u. D. W. FISCHER, Advances X-Ray Analysis **8**, 371 [1965].

¹³ B. NORDFORS, Arkiv Fysik **10**, 279 [1956].

¹⁴ G. WIECH, Z. Phys. **193**, 490 [1966].

¹⁵ V. I. NEFEDOV, J. Structural Chem. **8**, 612 [1967].

in der Nähe der O-Atome und mit s-Charakter in der Nähe der Al-Atome beschrieben werden können.

Der Deutung des langwelligen Teils im O-K-Spektrum von Al_2O_3 folgend, nehmen wir an, daß die entsprechende Komponente im Spektrum der anderen untersuchten Oxide ebenfalls durch Übergänge von Valenzelektronen des Metallatoms zur K-Schale des Sauerstoffatoms entsteht. Nur bei den rein ionischen Verbindungen befinden sich alle Valenzelektronen bei den O-Atomen; die entsprechenden s,p-Valenzorbitale des Metallions müssen also leer sein, so daß von ihnen aus keine Übergänge zur O-K-Schale beobachtbar sind. Deshalb ist für die ionischen Verbindungen keine langwellige Schulter im O-K-Spektrum zu erwarten, und sie wird in den Spektren der Erdalkalioxide CaO , SrO , BaO auch tatsächlich nicht beobachtet¹. Mit zunehmendem Kovalenzcharakter der Metall-Sauerstoffbindung füllen sich die s- und p-Valenzorbitale des Metallions auf und die O-K-Spektren zeigen eine mehr oder weniger ausgeprägte langwellige Komponente. Sie tritt bei allen in dieser Arbeit und den von CHUN und HENDEL¹ untersuchten Oxiden auf, mit Ausnahme der erwähnten Erdalkalioxide.

Zur Erklärung der intensitätsschwachen, langwelligen Satelliten in den O-K-Spektren von Ga_2O_3 und In_2O_3 ist die Beobachtung von Interesse, daß ein Satellit dieser Art in den O-K-Spektren der beiden Al_2O_3 -Modifikationen fehlt. Im Gegensatz zu einem Al-Atom besitzen die Ga- und In-Atome unterhalb der Valenzelektronenniveaus eine abgeschlossene d-Schale, für die die Bindungsenergien nach BEARDEN und BURR¹⁶ 17,4 eV ($\text{Ga}-\text{M}_{\text{IV},\text{V}}$) und 16,2 eV ($\text{In}-\text{N}_{\text{IV},\text{V}}$) betragen. Die Energien der Valenzelektronen ($\text{Ga}-\text{N}_{\text{I}}$, $-\text{N}_{\text{II,III}}$ und $\text{In}-\text{O}_{\text{I}}$, $-\text{O}_{\text{II,III}}$) sind nur ungenau bekannt; sie sind aber klein gegen die Energien der Ga-3d- und In-4d-Elektronen, so daß diese in erster Näherung auch den Abstand der d-Niveaus von den entsprechenden Valenzelektronenniveaus, bzw. den Valenzbändern in den Oxiden, wiedergeben. Die Abstände der Satelliten von den Maxima der O-K-Banden betragen für Ga_2O_3 16,9 eV und für In_2O_3 14,1 eV und liegen in der Größenordnung der $\text{Ga}-\text{M}_{\text{IV},\text{V}}$ - bzw. $\text{In}-\text{N}_{\text{IV},\text{V}}$ -Energien. Deshalb ist die Annahme begründet, daß diese langwelligen Satelliten durch Über-

gänge zwischen dem O-K-Niveau und dem obersten d-Niveau des Metallatoms ($\text{Ga}-\text{M}_{\text{IV},\text{V}}$, $\text{In}-\text{N}_{\text{IV},\text{V}}$) entstehen. Die sehr geringe Intensität der Satelliten zeigt jedoch, daß sich die entsprechenden Wellenfunktionen nur wenig überlappen. Diese Deutung der langwelligen Satelliten in den O-K-Spektren von Ga_2O_3 und In_2O_3 wird durch die Beobachtung von WIECH¹⁷ unterstützt, der in der Reihe der P- $\text{L}_{\text{II,III}}$ -Banden von BP, AlP, GaP und InP auf der langwelligen Seite der $\text{L}_{\text{II,III}}$ -Bande einen intensitätsschwachen Satelliten feststellte, der ebenfalls nur bei den beiden letzteren Phosphiden auftritt und vom höherenergetischen Maximum des Valenzbandes etwa den gleichen Abstand wie bei den Oxiden besitzt.

Die O-K-Spektren von α - und γ - Al_2O_3 (Abb. 1) zeigen große Unterschiede in der Feinstruktur, insbesondere in der Anzahl der Komponenten des Bandenmaximums. Das Maximum der O-K-Bande von α - Al_2O_3 enthält zwei, das von γ - Al_2O_3 mindestens drei Komponenten. Diese Differenzen zwischen den O-K-Spektren lassen sich auf die unterschiedlichen Kristallstrukturen der Verbindungen zurückführen, denn zwischen der Anzahl der Komponenten des Maximums im O-K-Spektrum und der Zahl voneinander verschiedener Metall-Sauerstoffbindungs-längen besteht ein auffälliger Zusammenhang. Nach NEWNHAM und DE HAAN¹⁸ liegen im Kristallgitter von α - Al_2O_3 (Korund) zwei verschiedene Al-O-Bindungslängen vor. Für γ - Al_2O_3 (Spinell-Typ) ist die Zahl unterschiedlicher Bindungslängen nicht bekannt, doch treten bei β - In_2S_3 , das im gleichen Strukturtyp kristallisiert, nach STEIGMANN, SUTHERLAND und GOODYEAR¹⁹ drei voneinander verschiedene Gruppen von In-S-Bindungslängen auf, so daß man für γ - Al_2O_3 ebenfalls eine größere Anzahl verschiedener Bindungslängen als für α - Al_2O_3 annehmen kann. Im β - Ga_2O_3 können die Ga-O-Bindungslängen zu drei Gruppen zusammengefaßt werden, deren Mittelwerte sich um einige Hundertstel Å-Einheiten unterscheiden²⁰, dagegen weichen die In-O-Bindungslängen im C- In_2O_3 kaum voneinander ab²¹. Im O-K-Spektrum von β - Ga_2O_3 (Abb. 2) beobachtet man drei deutlich ausgeprägte Komponenten im Maximum der Bande, während bei C- In_2O_3 das Maximum nicht aufgespalten ist. Die Erklärung

¹⁶ J. A. BEARDEN u. A. F. BURR, Rev. Mod. Phys. **39**, 125 [1967].

¹⁷ G. WIECH, Z. Phys. **216**, 472 [1968].

¹⁸ R. E. NEWNHAM u. Y. M. DE HAAN, Z. Krist. **117**, 235 [1962].

¹⁹ G. A. STEIGMANN, H. H. SUTHERLAND u. J. GOODYEAR, Acta Cryst. **19**, 967 [1963].

²⁰ S. GELLER, J. Chem. Phys. **33**, 676 [1960].

²¹ M. MAREZIO, Acta Cryst. **20**, 723 [1966].

für diesen Zusammenhang zwischen der Zahl der Gruppen von Bindungslängen und der der Feinstrukturkomponenten in den Maxima der O – K-Spektren kann darin liegen, daß den verschiedenen Bindungslängen MO-Wellenfunktionen unterschiedlicher Energien zugrunde liegen, deren Differenzen sich in der Feinstruktur der Spektren äußern. Die eingehende Begründung dieser Annahme kann jedoch erst eine

theoretische Berechnung der Feinstruktur auf der Basis der MO-Theorie liefern.

Herrn Professor Dr. H. HARTMANN danken wir für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Unterstützung dieser Untersuchung im Rahmen eines Forschungsprogramms: Chemische Bindung in Oxiden, Nitriden und Carbiden.

Zur Lumineszenzschädigung von ZnS/Cu

R. GRASSER und A. SCHARMANN

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

Herrn Prof. Dr. H. GOBRECHT zum 60. Geburtstag gewidmet

(Z. Naturforsch. **24 a**, 937–942 [1969]; eingegangen am 19. März 1969)

The resistance to radiation damage of the blue and green emission bands of ZnS/Cu is found to vary with mass, energy and dose of incident ions. The experimental results are discussed with Schön's kinetic model and our proposed model for luminescent centers in ZnS.

Das interessanteste Ziel der Untersuchungen über die Einwirkung energiereicher Strahlung auf Leuchtstoffe ist ein tieferes Verständnis der bei der Wechselwirkung von Strahlung mit Materie ablaufenden elementaren Prozesse, hier insbesondere der Anregungs-, Leucht- und Schädigungsmechanismen. Der Vorteil dieser Untersuchungen ist die gezielte Beeinflussung bestimmter Leuchtstoffeigenschaften. Alle bisherigen Experimente zeigen, daß die Anregung der Lumineszenz der kristallinen Leuchtstoffe durch energiereiche Strahlung ein komplexer Prozeß ist. Bei Anregung mit schweren Teilchen beobachtet man fast immer nur eine Schädigung der Lumineszenz. Ionen erzeugen eine sehr hohe Fehlstellendichte im Kristall. Der Zerstörungsverlauf kann berechnet werden, wenn man annimmt, daß angeregte Elektronen über die durch Bestrahlung erzeugten Störstellen strahlungslos mit Löchern im Valenzband rekombinieren. Neben der Erzeugung tiefer Haftstellen für strahlungslose Übergänge kann man grundsätzlich auch eine Neubildung von Leuchtzentren und speicherfähigen Haftstellen erwarten. Welcher von den drei prinzipiell möglichen Bildungsprozessen – Beeinflussung der Leuchtzentren, Bildung tiefer Haftstellen für strahlungslose Übergänge, Erzeugung speicherfähiger Haftstellen – für die beobachtete Lumineszenzänderung maßgeblich ist, hängt von der einwirkenden Strahlung, den Festkörpereigenschaften und der Vorgeschichte des untersuchten Leuchtstoffes ab.

Bei Einwirkung energiereicher Strahlung auf Mehrbandenphosphore findet man meist eine unterschiedliche Schädigung der einzelnen Lumineszenzbanden^{2, 3}. Dieser experimentelle Befund kann entweder durch eine verschiedene Schädigungsempfindlichkeit der Einzelbanden oder durch Neubildung von entsprechenden Lumineszenzcentren erklärt werden. Unsere hier vorliegenden Untersuchungen an ZnS/Cu-Leuchtstoffen bei Anregung mit Ionen sollen zeigen, daß bei etwa gleich starker Anregung die unterschiedliche Zerstörung der Banden durch deren verschiedene Schädigungsempfindlichkeit verursacht wird.

Meßanordnung

Die Ionen wurden in einer Penningschen Quelle erzeugt, mit einer Spannung von 2 kV extrahiert und in einem magnetischen Sektorfeld (30°) monochromatisiert. Nach Fokussierung mit einer elektrostatischen Linse wurden sie zwischen Absaugelektrode und drehbaren Probenträger nachbeschleunigt. Die Ionenenergie war zwischen 2 keV und 30 keV variabel. Der Ionenstrom wurde vor und nach jeder Bestrahlung mit einem Faraday-Käfig gemessen. Das Lumineszenzlicht wurde über einen im Strahlengang durchbohrten Spiegel mit Hilfe eines PSEV (RCA 931 A) und eines Lichtpunkt-Linienschreibers (Hartmann & Braun, Typ RLt 4 N) registriert¹. Die Schädigungskurven der Lumineszenz bei Einstrahlung mit 1 MeV-Protonen wurden mit einer früher angegebenen Anordnung gemessen². Unter-

¹ G. DÖLL, Dissertation, Universität Gießen 1960.

² R. GRASSER u. A. SCHARMANN, Z. Phys. **189**, 339 [1966].