

3. Umgekehrt ähneln die *letzten Glieder der Ceritreihe* wie Samarium und Europium im Adsorptionsverhalten den Yttererden, etwa dem Dysprosium, und können so von den vorangehenden Ceriterden abgetrennt werden.

4. Ähnliche Umstellungen für Yttrium und Samarium finden sich bei von Hevesy<sup>5</sup> und Britton<sup>6</sup> für die basischen Fällungen (eigene Versuche, die dies zu bestätigen scheinen und allgemein Aufschluß über den Zusammenhang zwischen Adsorptionseffekt und basischer Fällung geben sollen, sind noch nicht abgeschlossen).

5. Für die *kernphysikalische Untersuchung* der Yttererden ergeben sich hiernach gute Aussichten einer chemischen Identifizierung, so z. B. im besonders akuten Fall der benachbarten Elemente Erbium und Thulium, die durch das Dazwischentreten von Dysprosium (und wahrscheinlich auch Samarium und Europium) adsorptionsanalytisch gut zu unterscheiden sind.

6. Während so im vorliegenden Adsorptionsfall (bis auf Cassiopeium) die Reihenfolge der Yttererden qualitativ festgelegt gelten darf, zeigen die

<sup>5</sup> G. v. Hevesy, Die seltenen Erden (Springer 1927).

<sup>6</sup> H. T. S. Britton, Journ. chem. Soc. [London] **127**, 2110–20, 2120–41, 2142–47, 2148–59 [1925], Chem. Zbl. **1926** I, 735.

Trenneffekte Streuungen infolge willkürlicher Abgrenzung der Fraktionen und ungenügend reproduzierbarer Versuchsbedingungen. Immerhin soll zur vorläufigen Orientierung in Abb. 2 eine ungefähre Darstellung ihrer Größe versucht werden.

Hierbei ist bei den einzelnen Elementen aufgetragen der Logarithmus bzw. der Zahlenwert des *Elementar-Trenneffektes*  $q = Q^{1/2}$ , der unter der Annahme abgeschätzt ist, daß ein potenziertes chemisches Austauschverfahren<sup>7</sup> mit 10–20-facher Vervielfachung (experimentell durch eigene Versuche der Trennung von Lanthan und Praseodym sowie von Isotopen nachgewiesen) vorliegt. Als Bezugssubstanz dient das Yttrium. Additive Zusammensetzung der Logarithmen und Berücksichtigung der Vervielfachung liefert einen Anhalt für den gesuchten Effekt, wobei die Zulässigkeit dieses Verfahrens zunächst noch dahingestellt bleiben muß.

Die Untersuchung erfreute sich des Interesses von Hrn. Prof. O. Hahn, dem herzlich dafür gedankt sei. Außerdem sind wir Hrn. Dr. Ph. Hoernes von der Auer-A.-G. für die Überlassung hochgereinigter Erdsalze zu Dank verpflichtet. Der eine von uns (R. L.) genoß die Unterstützung durch ein Forschungsstipendium des Reichsforschungsrates.

<sup>7</sup> H. S. Taylor u. H. C. Urey, J. chem. Physics **8**, 429 [1938].

## Über eine Gruppe von Mischphosphoren mit gemischten Aktivatoren

VON PETER BRAUER

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **1**, 70–78 [1946]; eingegangen am 1. Oktober 1945)

Es wird über Messungen an einer Gruppe von Mischphosphoren mit abnormen Eigenschaften — es handelt sich um Erdalkalisulfidphosphore mit Sm als einem, Ce, Pr, Eu, Mn oder Pb als zweitem Aktivator — berichtet. Einige leuchten beim Ausheizen und beim Ausleuchten mit völlig verschiedenen Spektren, indem beim Ausheizen nur das  $\text{Sm}^{+++}$ , beim Ausleuchten nur der andere Aktivator im Spektrum auftritt. Ihre ausheizbare Lichtsumme ist entgegen aller bisherigen Erfahrung kleiner als die ausleuchtbare. Ihre Empfindlichkeit gegen ausleuchtendes bzw. tilgendes Licht ist wesentlich gesteigert. Abweichendes Verhalten eines Gliedes der Gruppe ( $\text{SrS} \cdot \text{Eu-Sm}$ ) wird gedeutet und führt zur Aufklärung des Gesamtverhaltens aller Gruppenglieder, damit aber auch — da das Sm sich durchaus in seiner Wirkung als Killer auffassen läßt — eines Falles von Killerwirkung.

In Fortführung früherer Untersuchungen an Mischphosphoren<sup>1</sup> wird im folgenden über eine Gruppe von Phosphoren berichtet, die in einigen ihrer Eigenschaften erheblich vom bisher Bekann-

ten abweichen. Anstelle der früher untersuchten Oxydphosphore<sup>1</sup> handelt es sich dabei jetzt um *Erdalkalisulfidphosphore*, die gleichzeitig je zwei

„Leuchten und Struktur fester Stoffe“, herausgegeben von R. Tomaschek, München und Berlin 1943. — Die vorliegende Arbeit wurde in ihrem experimentellen Teil im Jahr 1942 ausgeführt.

<sup>1</sup> P. Brauer, Z. Physik **114**, 245 [1939] und Ann. Physik (V) **36**, 97 [1939] sowie P. Brauer, Beitrag zur Frage der Energiespeicherung in Phosphoren, in



bestimmte Aktivatoren enthalten. Besonders merkwürdig ist, daß entsprechende Phosphore mit nur je *einem* der betreffenden Aktivatoren durchaus normales Verhalten zeigen.

Bei den mitzuteilenden Ergebnissen handelt es sich zunächst um Messungen an dem vom Phosphor nach Vollerregung wieder abgegebenen Licht, also um echte Phosphoreszenz. Gemessen wurde Menge und spektrale Verteilung des Phosphorlichtes.

### Methodisches und Technisches

Die Meßmethode beruht auf folgendem Grundgedanken. Ein Phosphor wird zunächst voll erregt. Nach Abschalten der Erregung wird er veranlaßt, in den unerregten Zustand zurückzukehren, was entweder durch Abklingenlassen bzw. Ausheizen oder durch Bestrahlen mit langwelligem auslöschenden Licht<sup>2</sup> bewirkt werden kann. Dabei leuchtet der Phosphor. Das ausgesandte Licht wird spektral zerlegt und seiner Quantität nach gemessen. Das geschieht beides in einem Spektrographen, vor dessen Spalt ein Stufenfilter gesetzt wurde. Man erhält so Spektrogramme, deren Schwärzung ein Maß für die Licht-Menge, also die Lichtsumme ist. Und zwar kann wegen der spektralen Zerlegung der Lichtsumme jeder ihrer Teile, also auch der auf die einzelnen Aktivatoren entfallenden Teile, getrennt vom anderen bestimmt werden. Um genügende Schwärzung der photographischen Platte zu erhalten, muß der Vorgang oftmals wiederholt werden, weshalb das ganze, soeben beschriebene Verfahren automatisiert werden muß.

Die Apparatur, die das leistet, zeigt — unter Weglassung mehrerer Nebenapparaturen — Abb. 1<sup>3</sup>. Hinzudenken muß man sich vor allem die Schaltuhr, die sämtliche Bewegungen und Vorgänge steuert, soweit diese sich nicht untereinander auslösen. Eine Arbeitsperiode, nach der sich der Gesamt Ablauf wiederholte, dauerte etwa 30 bis 80 sec, je nach Verhalten des Präparates.

Wie früher ausgeführt<sup>4</sup>, erlauben die so erhaltenen Spektrogramme eine exakte Bestimmung der Lichtsumme. Im folgenden wird von dieser Möglichkeit kein sehr weitgehender Gebrauch gemacht.

<sup>2</sup> Wolframbandlampe mit Schott-Glasfilter UG 6 von 2 mm Dicke.

<sup>3</sup> Teilweise genauer beschrieben in P. Brauer, Z. Physik **114**, 245 [1939] und „Beitrag usw.“ in Leuchten und Struktur fester Stoffe, München und Berlin 1943.

<sup>4</sup> P. Brauer, Z. Physik **114**, 245 [1939].

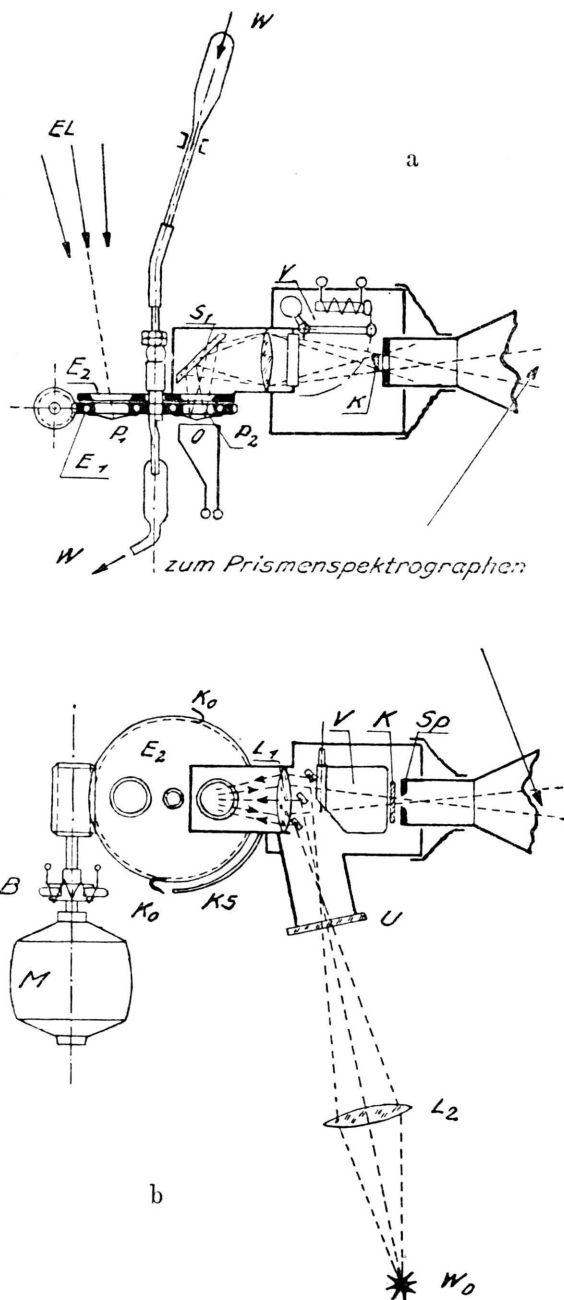


Abb. 1. Apparatur zur Untersuchung von Phosphoren nach der photographisch-spektralen Lichtsummenmethode. a) Aufsicht, b) Grundriß. Es bedeuten: B Bremse,  $E_1$  eine drehbare und  $E_2$  eine feste Scheibe, EL das erregende Licht, K Stufenkeil,  $K_0$  und  $K_S$  Kontaktbürste und Kontaktchiene,  $L_1$   $L_2$  Linsen, M Elektromotor, O Heizofen,  $P_1$   $P_2$  Platinbleche mit Phosphoren,  $S_1$  Spiegel, Sp Spektrographenspalte, U Spektralfilter für das ausleuchtende Licht, V Verschuß, W Woframbandlampe.

Dies ist auch nicht nötig, da die aufgefundenen neuen Effekte sehr grob sind und man die Lichtsummenverhältnisse aus den Spektrogrammen direkt

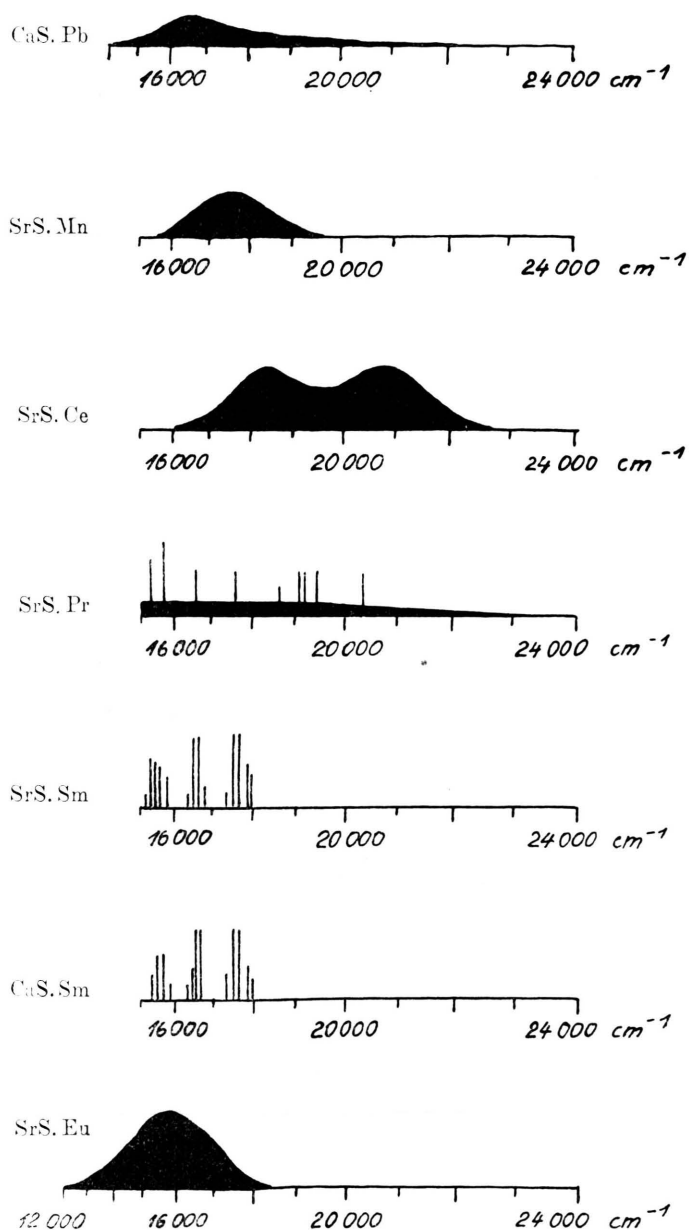


Abb. 2. Spektren einiger Phosphore.

ablesen kann: Betrachtet man ein solches Spektrogramm (Abb. 3 ff.), so bemerkt man unten einen Streifen höchster Intensität. Dort wurde die photo-

graphische Platte von ungeschwächtem Licht getroffen. Der nächst höhere Streifen wurde von etwa  $\frac{1}{3}$  der Intensität getroffen, der nächst höhere von etwa  $\frac{1}{3}$  mal  $\frac{1}{3}$ , also von  $\frac{1}{9}$  usw. Der oberste schmale Streifen entspricht intensitätsmäßig wieder dem untersten. Man erkennt, daß z. B. in Abb. 8 die Lichtsumme Abb. 8a zur Lichtsumme Abb. 8b sich rund wie 1 : 50 verhält.

Um sich in den Spektrogrammen zurecht finden zu können, werden in Abb. 2 die Spektren der einzelnen Aktivatoren in den hier benutzten Grundmaterialien dargestellt. Die Zeichnung beruht auf Spektralaufnahmen. Bei Pr und Sm wurden auch Ergebnisse von R. Tomaschek<sup>5</sup> und H. Evert<sup>6</sup> benutzt. Bei Sm, Pr und wahrscheinlich auch bei Ce handelt es sich um die Spektren der dreiwertigen Ionen, bei Eu, Mn und Pb vermutlich um die der zweiwertigen.

Die Spaltweite des Spektrographen war sehr reichlich gewählt, sie betrug 200  $\mu$  entsprechend rund 50  $\text{cm}^{-1}$ . Dies geschah, um die Linienspektren später zuverlässig ausphotometrieren zu können. Die verwendeten Platten waren im allgemeinen ihrer großen Empfindlichkeit wegen Agfa-ISS-Platten (20/10 DIN), deren bis 6500  $\text{\AA}$  reichende Sensibilisierung meist genügte. Ausnahmsweise wurden jedoch auch andere Platten verwendet.

Bei den Präparaten handelt es sich um auf die übliche Weise<sup>7</sup> hergestellte Erdalkalisulfidphosphore. Die Ausgangssubstanzen waren auf das sorgfältigste gereinigt und auf ihre für Phosphore notwendige extreme Reinheit geprüft worden. Die Glühung der Präparate erfolgte 9 min lang in Schwefeldampf von Atmosphärendruck bei etwa 1000°C im elektrischen Ofen. Die Zusammensetzung der Präparate war jeweils 1 g (SrS oder CaS + unwirksamer Füllstoff) + 0,03 g  $\text{CaF}_2$  + (x + y), worin x und y die Aktivatormengen bedeuten, die man in den Abbildungsunterschriften angegeben findet. Weiter sei hier noch bemerkt, daß ein wesentlicher Einfluß des Schmelzmittels, sofern es nur überhaupt wirksam war, nicht erkennbar war.

Bei der Auswahl der Aktivatoren leiteten den Verfasser zwei Tatsachen, deren Kenntnis man R. Tomaschek verdankt: 1. die Energiefortleitung im Phosphor<sup>8</sup> und 2. die Möglichkeit, die Energie-

<sup>7</sup> S. z. B. P. Lenard, F. Schmidt u. R. Tomaschek in Wien-Harms, Handbuch der Experimentalphysik, Leipzig 1928, Bd. 23, I, S. 360.

<sup>5</sup> R. Tomaschek, Ann. Physik (IV) 75, 109 [1924].

<sup>6</sup> H. Evert, Ann. Physik (V) 12, 107 [1932].

<sup>8</sup> R. Tomaschek, S.-B. Ges. Naturwiss. Marburg 63, 128 [1928]; s. a. N. Riehl, Ann. Physik (V) 29, 640 [1937].

aufnahme im Falle der Erregung nach Menge und Spektralgebiet durch Zusatz geeignet absorbierender Aktivatoren zu verändern<sup>9</sup>. Sie veranlaßten R. Tomaschek im Jahre 1941 zu dem Vorschlag, diese bei der Erregung gemachten Erfahrungen auf die Auslöschung zu übertragen. Es gelang so tatsächlich, in SrS·Eu-Sm ein für langwelliges auslöschendes Licht besonders empfindliches System aufzufinden<sup>10</sup>, in welchem offenbar die starke, um 1  $\mu$  liegende Absorption des dreiwertigen Samariumions<sup>11</sup> wirksam war. Fortführung dieser Versuche durch den Verf. führte zur Auffindung der in vorliegender Arbeit untersuchten merkwürdigen Phosphore.

### Normale Phosphore

Eingangs war erwähnt worden, daß sog. einfache Phosphore (ein Aktivator), aus denen man sich den Mischphosphor zusammengesetzt denken kann, normales Verhalten zeigen. So zeigt Abb. 3a das Spektrogramm der ausgeheizten, Abb. 3b dasjenige der ausgeleuchteten Lichtsumme eines SrS·Ce-Phosphors<sup>12</sup>. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden die Aufnahmen Abb. 3, 4 und 5 gleich lang belichtet. Das hat bei Abb. 3 zur Folge, daß nur das Licht, das die Stufen geringster Schwächung des Stufenkeils durchsetzte, die Platte schwärzen konnte. Bei diesem gut ausleuchtbaren Phosphor ist die ausgeleuchtete Lichtsumme kaum merklich kleiner als die ausgeheizte.

Gleichfalls normales Verhalten zeigt der SrS·Sm-Phosphor in Abb. 4, der fast gar nicht bei Zimmertemperatur ausleuchtbar ist, weshalb nur seine Ausheizlichtsumme aufgenommen werden konnte.

### Mischphosphore

Bereitet man nun einen Mischphosphor so, daß man *beide* Aktivatoren in SrS einlagert, und zwar in genau gleicher Menge wie bei den vorigen Prä-

paraten, so erhält man einen Phosphor, der, unter gleichen Bedingungen wie die einfachen Komponentenphosphore untersucht, Lichtsummenspektrogramme nach Abb. 5 ergibt.

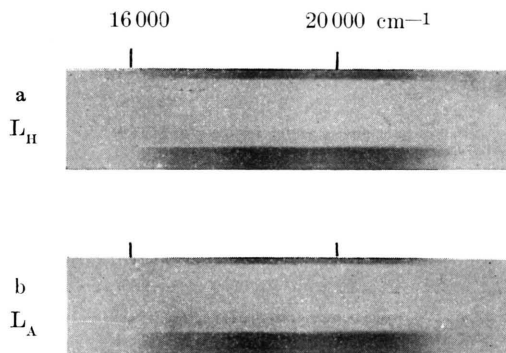


Abb. 3. Lichtsummen von SrS·Ce (0,5 mg Ce; N = 325;  $T_v = 2$  sec).

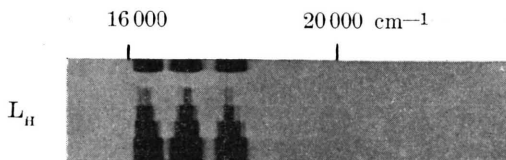


Abb. 4. Lichtsumme von SrS·Sm (0,02 mg Sm; N = 325;  $T_v = 2$  sec).

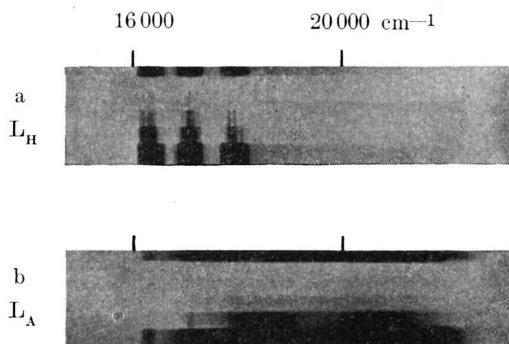


Abb. 5. Lichtsummen von SrS·Ce-Sm (0,5 mg Ce + 0,02 mg Sm; N = 325;  $T_v = 2$  sec).

Wir entnehmen Abb. 5 folgende Tatsachen: a) die ausgeheizte Lichtsumme  $L_H$  zeigt nur das Sm-Spektrum, die ausgeleuchtete Lichtsumme  $L_A$  nur das Ce-Spektrum<sup>13</sup>, b) die ausgeleuchtete Lichtsumme

<sup>13</sup> Die schwach angedeuteten Sm<sup>+++</sup>-Linien im Ausleuchtspektrogramm sind darauf zurückzuführen, daß die Aufnahme bei Zimmertemperatur erfolgte, bei der das Sm-Leuchten bereits merklich abklingt. Bei den folgenden Beispielen fehlt aber dieser Schönheitsfehler gänzlich.

<sup>9</sup> R. Tomaschek, Ann. Physik (IV) **75**, 109 [1924], S. 120; s. a. Rothschild, Physik. Z. **35**, 557 [1934], **37**, 757 [1936] sowie auch N. Riehl, Das Licht **11**, 179 [1941].

<sup>10</sup> R. Tomaschek, P. Brauer u. O. Deuschlein, noch unveröffentlicht.

<sup>11</sup> H. Gobrecht, Ann. Physik (V) **28**, 736 [1937] sowie G. Rosenthal, Physik. Z. **40**, 508 [1939].

<sup>12</sup> In den Abb. 3 bis 12 bedeutet:  $L_H$  ausgeheizte Lichtsumme,  $L_A$  ausgeleuchtete Lichtsumme, N Zahl der zur Herstellung der Aufnahme gemachten Wiederholungen,  $T_v$  Vorabklingzeit, d. h. Zeit zwischen Erregungsschluß und Beginn des Austreibens der Lichtsumme.



ist größer als die ausgeheizte des Mischphosphors oder ausgeleuchtete des einfachen Ce-Phosphors (Abb. 3) und die ausgeheizte Lichtsumme ist kleiner als die des einfachen Sm-Phosphors (Abb. 4).

Entsprechendes Verhalten konnte an Mischphosphoren festgestellt werden, die außer mit Sm statt mit Ce mit Mn (Abb. 6) oder Pr (Abb. 7) aktiviert waren.

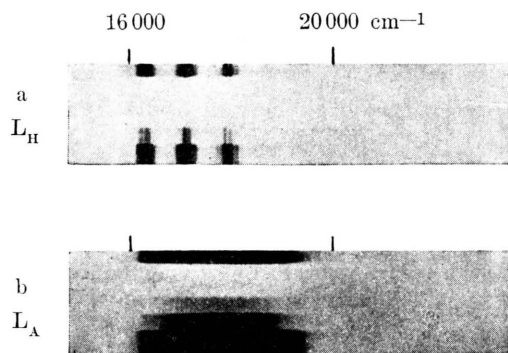


Abb. 6. Lichtsummen von SrS · Mn-Sm (0,2 mg Mn + 0,04 mg Sm;  $N=157$ ;  $T_v=2$  sec).

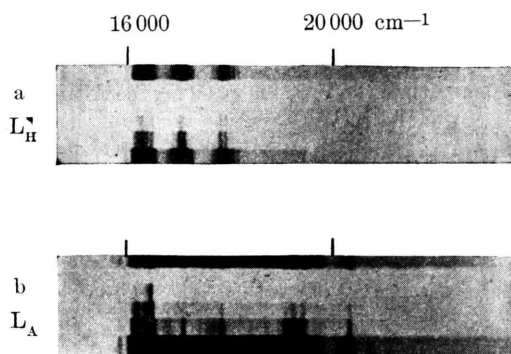


Abb. 7. Lichtsummen von SrS · Pr-Sm (0,4 mg Pr + 0,006 mg Sm;  $N=362$ ;  $T_v=2$  sec).

Da die genannten Ergebnisse im stärksten Gegensatz zur bisherigen Erfahrung stehen, wurden zu ihrer weiteren Sicherstellung noch einige Versuche angeschlossen. Denkt man bei a) doch sofort im Hinblick auf das im vorigen Abschnitt von den normalen Phosphoren Mitgeteilte an die Möglichkeit, daß in Wirklichkeit kein Mischphosphor, sondern ein Phosphorgemisch oder daß ein Mehrbandenphosphor im Lenardschen Sinne vorliegt, bei denen ja jede Bande ihre eigene Lichtsumme hat. Dann würde also *nach* völligem Ausleuchten, während dessen, wie Abb. 5 zeigt, kein Sm zu sehen ist, die Sm-Lichtsumme vielleicht noch vorhanden sein

und sich nachträglich ausheizen lassen, oder umgekehrt. Alle Beobachtungen ergaben jedoch folgendes — wir erläutern es am SrS · Mn-Sm: wird der erregte Phosphor durch Bestrahlen mit langwelligem Licht zum Ausstrahlen eines Teils seiner Lichtsumme über das Mn-Spektrum veranlaßt, so vermindert sich die ausheizbare Lichtsumme mit Sm-Spektrum um einen offenbar entsprechenden Betrag und umgekehrt. Daraus muß geschlossen werden, daß beim Ausleuchten und Ausheizen das gleiche Energiereservoir geleert wird.

Der Verdacht könnte ausgesprochen werden, daß die Ursache dafür, ob über das eine oder das andere Spektrum emittiert wird, einfach in der verschiedenen Temperatur beim Ausheizen und Ausleuchten zu suchen sei, mit anderen Worten: daß ein SrS · Ce-Sm-Phosphor nur deshalb beim Ausleuchten das Ce-Spektrum zeigt, weil dieses bei Zimmertemperatur immer ausgesandt würde, beim Ausheizen aber das Sm-Spektrum, weil dies bei erhöhter Temperatur immer ausgesandt würde. Daß dies nicht zutrifft, zeigt die folgende Beobachtung: Ein auf einem Heizblech auf erhöhter Temperatur befindlicher und deshalb stark das Sm-Spektrum emittierender SrS · Ce-Sm-Phosphor leuchtet bei Bestrahlung mit ausleuchtendem Licht zusätzlich grün mit dem Ce-Spektrum auf. Also auch bei erhöhter Temperatur verlaufen Ausheizen und Ausleuchten nebeneinander mit ihren eigenen, charakteristischen Spektren.

Es kann also als sicher gelten, daß in den genannten Phosphoren Systeme vorliegen, bei denen von einer Gültigkeit zum mindesten von zweien an einfachen Phosphoren aufgefundenen und bisher nicht wesentlich eingeschränkten Grundgesetzen der Phosphoreszenz keine Rede mehr sein kann. Das eine dieser von P. Lenard 1909 aufgefundenen Gesetze sagt aus<sup>14</sup>, daß das Emissionsspektrum eines Phosphors beim Ausheizen und Ausleuchten — von in erster Näherung zu vernachlässigenden Temperaturverschiebungen abgesehen — identisch ist. Andernfalls wäre auf Grund der bisher allgemein angewendeten Lichtsummen-Meßmethoden am spektral unzerlegten Emissionslicht das Auffinden bzw. Aussprechen der zweiten Gesetzmäßigkeit unmöglich bzw. sinnlos gewesen, daß nämlich die maximal einem erregten Phosphor

<sup>14</sup> P. Lenard, Verh. Naturwiss.-Medizin. Ver. Heidelberg, N.F. 10, 14 [1909]; s. Teil II: „Es zeigte sich..., daß das rote Licht vollkommen gleich wirkt mit einer Erhitzung der Phosphore“.

zu entnehmende Lichtsumme durch Ausheizen zu gewinnen, und daß die durch Ausleuchten zu erhaltende immer kleiner sei<sup>15</sup>. Wie man sieht, verliert damit auch die ausgeheizte Lichtsumme als Maß für den Erregungszustand<sup>16</sup> ebenso wie der Begriff der Tilgung als Fehlbetrag der ausgeleuchteten gegenüber der ausgeheizten Lichtsumme allen Sinn.

### Sonderfälle

Ein hiervon etwas abweichendes Bild zeigen SrS- und CaS-Phosphore, die neben Sm statt Ce usw. Eu enthalten. Die Abb. 8 läßt folgendes erkennen: Beim Ausleuchten tritt immer nur eine breite rote Bande auf, die, wie der Vergleich mit einfachen SrS.Eu- oder CaS.Eu-Phosphoren lehrt, dem Europium, und zwar wahrscheinlich dem  $\text{Eu}^{++}$  zuzuschreiben ist. Insoweit entspricht das Verhalten dem der vorgenannten Phosphore. Beim Ausheizen eines SrS.Eu-Sm-Phosphors ist dagegen gleichfalls nur das  $\text{Eu}^{++}$ -Spektrum zu sehen, das  $\text{Sm}^{+++}$ -Spektrum fehlt völlig<sup>17</sup>.

Durch geeignete Abstimmung der Aktivator-mengen kann man Phosphore präparieren, deren ausleuchtbare Lichtsumme sehr groß, deren ausheizbare jedoch verschwindend klein ist. Abb. 8 zeigt noch nicht das maximal Erreichbare; doch entnimmt man dieser Abbildung, daß beim Ausleuchten etwa  $L_A/L_H = 50$ -mal soviel Licht herauskommt wie beim Ausheizen, was in Anbetracht der

Tatsache, daß diese Zahl bei anderen Phosphoren immer kleiner als Eins gefunden wurde, doch bemerkenswert ist. Dabei wurde durch gesonderte Versuche nachgewiesen, daß dieser Effekt nicht durch Temperaturverschiebung der spektralen Lage der roten Bande oder durch Auftreten einer anderen Emission vorgetäuscht wurde.

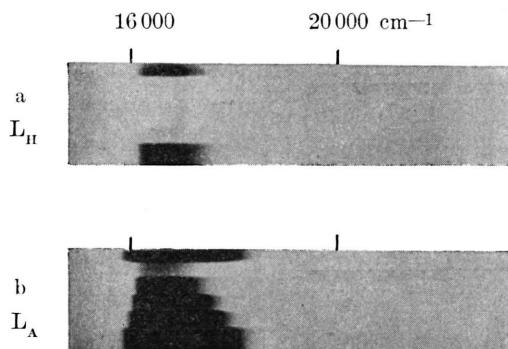


Abb. 8. Lichtsummen von SrS.Eu-Sm (0,8 mg Eu + 0,01 mg Sm;  $N = 117$ ;  $T_v = 2$  sec).

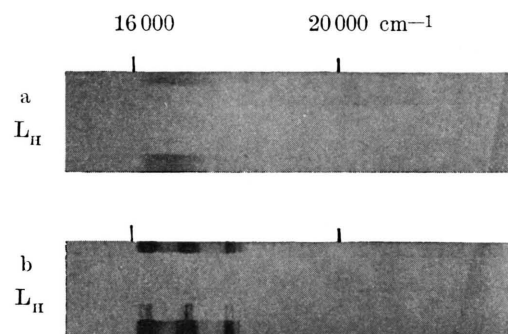


Abb. 9. Teillichtsummen von SrS.Eu-Sm bei Sm-Überschuß ( $N = 456$ ;  $T = 2$  sec). a) Erregung mit 5461 Å; b) „Gelbe Vorwelle“ bei Erregung mit ungefiltertem Quecksilberlicht.

<sup>15</sup> P. Lenard, Heidelb. Akad. 1912 A, 5. Abhandlung.

<sup>16</sup> P. Lenard, Heidelb. Akad. 1913 A, 19. Abhandlung.

<sup>17</sup> Das ist allerdings nur bei geeigneter Zusammensetzung (0,8 mg Eu + 0,01 mg Sm) der Fall. Enthält der Phosphor wesentlich mehr Sm (etwa 0,1 mg Eu + 0,05 mg Sm), so tritt beim Ausheizen ein Teil der Lichtsumme mit  $\text{Sm}^{+++}$ -Spektrum auf. Da diese Teillichtsumme schon bei geringerer Temperaturerhöhung ausgetrieben wird („gelbe Vorwelle“), läßt sie sich experimentell isolieren dadurch, daß der Verschluß V (Abb. 1) im geeigneten Zeitpunkt von der Schaltuhr geschlossen wird. Sie ist in Abb. 9b zu sehen. Bei Eu-Überschuß (z. B. 0,8 mg Eu + 0,005 mg Sm) entsteht entsprechend eine „rote Vorwelle“. Dieser Umstand, vielmehr aber noch die weiter unten zu besprechende Tatsache, daß die  $\text{Sm}^{+++}$ -Teillichtsumme bei genügend langwelliger Erregung, außerhalb nämlich der SrS.Sm-Erregungsgebiete, gar nicht auftritt, beweisen, daß es sich hierbei um unabhängig vom Mischphosphor funktionierenden Sm-Phosphor, also um eine vermeidbare Störung handelt. Entsprechendes gilt bei Eu-Überschuß. Die Untersuchung ist jedoch ohne die hier angewandte Lichtsummen-Meßmethode mit spektraler Zerlegung sehr erschwert, da bei höherer Temperatur die rote  $\text{Eu}^{+++}$ -Bande sich nach Gelb verschiebt (s. z. B. Abb. 10) und dann ebenso gelb aussieht wie das  $\text{Sm}^{+++}$ -Leuchten.

### Besondere Ergebnisse bei spektral ausgewählter Erregung

Wichtig erschien die Beantwortung der Frage, was geschieht, wenn der Mischphosphor an einer Erregungsbande, die nur einer aktivierenden Komponente zugehört, erregt wird. Deshalb wurden zunächst Erregungsverteilungen gemessen, und zwar auf die übliche Weise, indem das Licht einer Unterwasserfunkenstrecke von einem spaltlosen Quarzspektralapparat zerlegt und das Spektrum auf dem ausheizbar und ausleuchtbar angebrachten Phosphor entworfen wurde. Einige Er-

gebnisse zeigt Abb. 11; und man sieht, daß es im Falle des SrS.Eu-Sm tatsächlich möglich ist, die eben gestellte Frage zu beantworten, da die längstwelligen Erregungsbande im SrS.Eu-Sm offenbar dem SrS.Eu allein zukommt. In ihr läßt sich mit der gelbgrünen Hg-Linie (5461 Å), ja sogar mit den beiden gelben Hg-Linien (5770/5791 Å) erregen<sup>18</sup>.

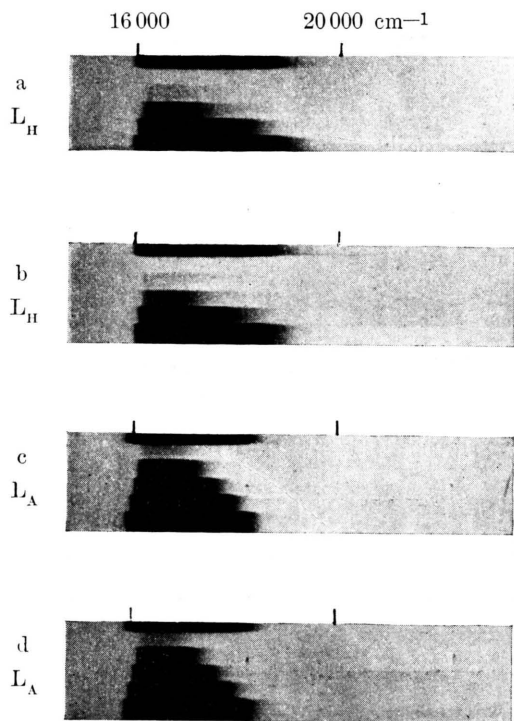


Abb. 10. Lichtsummen von SrS.Eu-Sm. (0,1 mg Eu + 0,05 mg Sm;  $N=117$ ;  $T_v=2$  sec). a) und c) Erregung mit 5461 Å; b) und d) Erregung mit ungefiltertem Quecksilberlicht.

Ein SrS.Eu-Sm-Phosphor wurde also nach der eingangs geschilderten photographisch-spektralen Lichtsummenmethode untersucht, und zwar bei Erregung einmal mit dem gesamten sichtbaren und ultravioletten Hg-Spektrum, das andere Mal nur mit der Linie 5461 Å, welche durch ein Zeiß-Monochromatfilter B isoliert wurde. Das Ergebnis zeigt Abb. 10a bis d. Die ausgeleuchteten Lichtsummen unterscheiden sich fast gar nicht. Bei den

<sup>18</sup> Es wurde folgendes interessante Temperaturverhalten dieser langwelligen Erregbarkeit festgestellt: Bei  $-196^\circ\text{C}$  findet beim Mischphosphor SrS.Eu-Sm dort keine Aufspeicherung mehr statt, obgleich dies beim reinen SrS.Eu-Phosphor der Fall ist. Das schwache Leuchten während der Erregung bleibt indes erhalten.

ausgeheizten Lichtsummen fehlt hingegen bei Erregung mit der grünen Linie das Sm-Spektrum. Das Auftreten bzw. Nichtauftreten dieser Sm-Linien wurde noch genauer untersucht, indem die störende Eu-Lichtsumme, die beim Ausheizen später ausgesandt wird, durch rechtzeitiges Verschließen des Verschlusses V (Abb. 1) weggeschnitten wurde. So entstand Abb. 9. Es entspricht — bis auf die bei Abb. 9 größere Belichtungszeit und die weggeschnittene Eu-Lichtsumme — die Abb. 9a der Abb. 10a sowie die Abb. 9b der Abb. 10b. Man sieht, daß die grüne Hg-Linie tatsächlich das Sm im SrS nicht zu erregen in der Lage ist.

Die Versuche zeigen also: Der SrS.Eu-Sm-Phosphor behält auch bei Erregung in seiner längstwelligen Erregungsbande alle seine abnormen Eigenschaften bei, insbesondere die erhöhte Empfindlichkeit gegen ausleuchtendes Licht und ein Verhältnis von ausgeleuchteter zu ausgeheizter Lichtsumme  $L_A/L_H \gg 1$ . Diese Eigenschaften sind aber nur durch das Sm hervorgerufen, welches also wirksam ist, ohne daß es als SrS.Sm-Phosphor direkt erregt wurde; es ist ja auch spektroskopisch nicht mehr im Phosphorlicht nachweisbar.

Dies gibt zunächst eine Erklärung für das abweichende Verhalten dieses Phosphors von den vorigen in bezug auf das Spektrum beim Ausheizen: das zum Erregen ausreichende, also im Phosphor nachher höchstens zur Verfügung stehende Lichtquant der gelben Hg-Linien ist nicht nur zu klein, um den SrS.Sm-Phosphor anzuregen, sondern reicht auch nicht aus, um das  $\text{Sm}^{+++}$  zum Leuchten anzuregen, wie ein Blick auf Abb. 2 lehrt.

Man erkennt, daß das System SrS.Eu-Sm im Grunde keine Ausnahme bildet, sondern sich vollständig in das Gesamtbild einfügt. Seine scheinbare Sonderstellung war für uns deshalb besonders wertvoll, weil sie uns die Wirkungsweise des Sm näher erkennen läßt: Offenbar kommt es hierbei auf eine Anregung des  $\text{Sm}-4f^5\ ^6\text{P-Termes}^{19}$ , von dem die leuchtenden Übergänge ausgehen, gar nicht an. Das  $\text{Sm}^{+++}$  besitzt<sup>19</sup> aber u. a. noch einen tieferen Term ( $4f^5\ ^6\text{F}$ ), zu dem vom Grundterm ( $^6\text{H}$ ) lediglich starke Übergänge in *Absorption* führen. Diese liegen etwa zwischen 0,9 und 1,6  $\mu$ , also im Unsichtbaren, und gerade in dem Spektralbereich, in dem das ausleuchtende Licht auf den Phosphor einwirkt.

<sup>19</sup> H. Gobrecht, Ann. Physik (V) 28, 673 [1937]. S. 688.

## Theoretisches

Die Erscheinungen lassen sich einheitlich deuten. Im Ausgangszustand, das heißt nach Abschalten des erregenden Lichtes, befinden sich an durch Einbau von Sm und Ce (bzw. Pr, Mn oder Eu) charakterisierten Störstellen ausgelöste Elektronen in lockeren Bindungen an Haftstellen („Anlagerungsterme“). Dies ist aber nur eine der Speichermöglichkeiten. Nach W. Schottky<sup>20</sup> können die Elektronen an den während oder nach der Erregung positiv umgeladenen Störstellen<sup>21</sup> mit Aktivatorionen, den Leuchtstellen, gebunden werden, die dadurch zu Wartestellen werden. Von den besetzten Haft- wie den Wartestellen können die Elektronen nach den Spaltzeiten  $\tau_H$  bzw.  $\tau_E$  thermisch wieder abgespalten werden, an den Wartestellen können sie jedoch auch nach einer Verzögerungszeit  $\vartheta$  mit den dortigen Defektelektronen rekombinieren, wobei die Energie durch Leuchten des Aktivatorions ausgesandt wird. Es sei  $n_H$  die Gesamtzahl der Haftstellen,  $n_{H-}$  die Zahl der mit Elektronen besetzten Haftstellen,  $E_H$  deren Haftenergie und  $\tau_H$  ihre Haftzeit bis zur thermischen Wiederablösung. Die entsprechenden Größen für die Sm-Störstellen mögen  $n_{ESm}$ ,  $n_{W Sm}$ ,  $E_{ESm}$  und  $\tau_{ESm}$ , für die Ce-Störstellen  $n_{ECe}$ ,  $n_{W Ce}$ ,  $E_{ECe}$  und  $\tau_{ECe}$  heißen. Bei dem sehr langsamen Abklingen können wir ohne zu große Vernachlässigung den Zustand in einem kleinen aber endlichen Beobachtungsabschnitt als stationär ansehen. Das gibt uns die Möglichkeit, die Verteilung der Elektronen nach dem Boltzmannschen Gesetz zu berechnen. Für den Fall nur eines Aktivators, z. B. des einfachen Sm-Phosphors, gilt dann

$$\frac{n_{W Sm}}{n_{H-}} = \frac{n_{ESm}}{n_H} e^{-\frac{1}{kT}(E_H - E_{ESm})},$$

wenn  $\vartheta_{Sm} \gg \tau_{ESm}$ , was nach W. Schottky für die Störstellen mit dreiwertigen Ionen der Seltenen Erden gerade zutrifft. Aber nur dann, wenn die Verzögerungszeit  $\vartheta$  groß gegen die Spaltzeit  $\tau_E$  ist,

<sup>20</sup> Ich möchte Hrn. Prof. Dr. W. Schottky für die Gewährung der Möglichkeit, Einblick in seine Gedankengänge zu erhalten, meinen allergrößten Dank aussprechen.

<sup>21</sup> Die Kinetik der positiven Störstellenaufladung wird hier vernachlässigt. Sie ist nach der Auffassung M. Schöns (Z. Physik **119**, 463 [1942]) die Ursache für den Farbwechsel der Mehrbandenphosphore. Es ist gut möglich, daß sie auch hier bei einer verfeinerten Theorie von Einfluß wird. Sie genügt aber nicht zur Deutung der hier beschriebenen Erscheinungen.

wird das thermische Gleichgewicht der Elektronenverteilung auf Haft- und Wartestellen ausreichend wenig durch Elektronenverlust infolge rekombinierender Elektronen gestört<sup>22</sup>. Dann ist auch die Intensität  $I$  der Strahlung bzw. nichtleuchtenden Übergänge in den Grundzustand der Zahl der Wartestellen proportional:

$$\left(\frac{dn_{W Sm}}{dt}\right)_{\text{Überg.}} = I_{Sm} = -\frac{dn_{W Sm}}{dt}$$

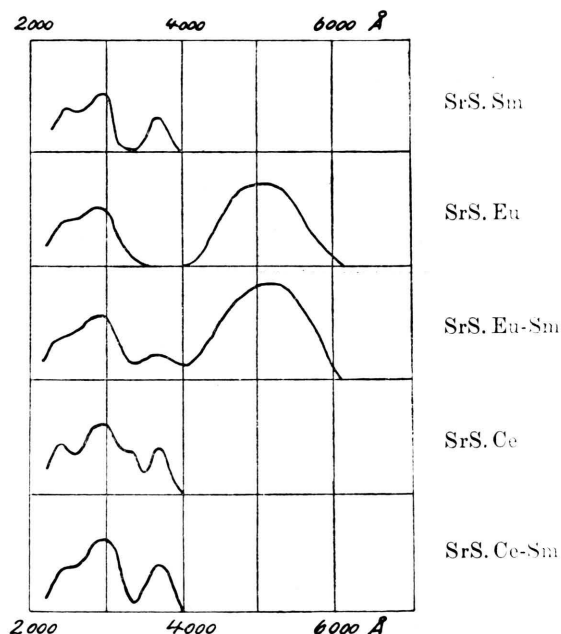


Abb. 11. Erregungsverteilungen. Intensitäten geschätzt.

Entsprechendes gilt für Ce. Für das Intensitätsverhältnis gilt dann

$$\frac{I_{Ce}}{I_{Sm}} = \frac{\vartheta_{Sm} n_{ECe}}{\vartheta_{Ce} n_{ESm}} e^{-\left(\frac{E_{Sm}}{kT} - \frac{E_{Ce}}{kT}\right)}, \quad (1)$$

$$\vartheta_{Sm} \gg \tau_{ESm}; \quad \vartheta_{Ce} \gg \tau_{ECe}; \quad E_{Ce} < E_{Sm}; \\ \text{also } \tau_{ECe} < \tau_{ESm}.$$

Da normalerweise beim *Ausheizen* nur das Sm leuchtet, muß man annehmen, daß bei nicht zu extremen Temperaturen der Ausdruck (1) klein gegen Eins ist, was sich durch plausible Werte der Einzelgrößen erreichen läßt.

<sup>22</sup> Läßt man die Möglichkeit einer Energieschwelle oder einer erheblich verschiedenen Anlagerungswahrscheinlichkeit an die Ce-Leuchtstellen für optisch und thermisch an den Haftstellen abgelösten Elektronen zu, so hat man weniger einschränkende Bedingungen zu erfüllen.



Beim *Ausleuchten* wird der größte Teil der Energie des langwelligen Lichtes in den Sm-Störstellen absorbiert. Aus dem Umstand, daß die Absorption nicht zu einer Fluoreszenz führt, ist eine verhältnismäßig starke Kopplung des  $^6F$ -Termes mit dem Gitter zu folgern. Es wird also eine der schmalen ultraroten Bande entsprechende schmale Bande von Gitterschwingungen entstehen. Diese Schallquanten werden ins Gitter hineinlaufen und — da ihre Energie der Haftenergie der Elektronen entspricht — letztere in starkem Maße in Freiheit setzen. Hierdurch wird zunächst die große Empfindlichkeit gegen ausleuchtendes Licht

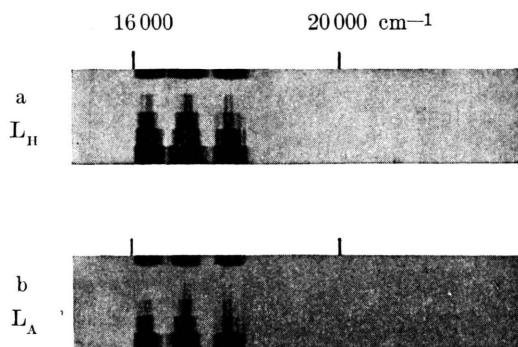


Abb. 12. Lichtsummen von CaS. Sm-Pb. (0,25 mg Sm + 0,05 mg Pb;  $N = 334$ ;  $T_v = 2$  sec).

verständlich. Messungen des Verf. der spektralen Empfindlichkeitsverteilung gegen ausleuchtendes Licht, über die hier nicht im einzelnen berichtet werden kann, lassen diesen Schluß zu. Insbesondere ist es die Tatsache, daß das Empfindlichkeitsspektrum der Ausleuchtung bei allen mit Sm versetzten Phosphoren der Gruppe trotz Verschiedenheit des anderen Aktivators das gleiche und verschieden von den individuellen Empfindlichkeitsspektren der einfachen Phosphore, z. B. des SrS. Eu ist. — Es werden sich jedoch — im Gegensatz zum Ausheizen oder Abklingen — nur sehr wenige Elektronen an Sm-Störstellen in den Wartezustand begeben können, weil sie sofort wieder abgespalten werden; werden doch an diesen Störstellen die zwar langwelligen, aber im Verhältnis doch sehr großen Lichtquanten absorbiert und entsprechende, im Verhältnis zu den bei Zimmertemperatur vorhandenen Schallquanten gleicher Frequenz ungeheuer zahlreiche Schallquanten erzeugt. Die Elek-

tronen werden von den Sm-Störstellen gleichsam „abgeschüttelt“ und sind auf die Ce-Störstellen angewiesen. Man könnte diesen Effekt durch eine große Temperaturerhöhung der Sm-Störstellen formal charakterisieren. In (1) würde dann im Exponenten der erste Summand abnehmen, was eine sehr starke Vergrößerung des Verhältnisses  $I_{Ce}/I_{Sm}$  zur Folge haben würde. Beim Ausleuchten wird also bevorzugt das Ce leuchten.

Die anderen abnormen Erscheinungen lassen sich nun auch verstehen; so die Vergrößerung der Lichtsumme beim Ausleuchten gegenüber dem einfachen Ce-Phosphor, da die durch das Sm entstandenen Haftstellen mitwirken; so die Verkleinerung der Sm-Ausheizlichtsumme gegenüber dem einfachen Sm-Phosphor, da — wie ja besonders extrem das Beispiel SrS. Eu-Sm zeigte — im Mischphosphor unter Umständen kleinere Energiequanten zur Verfügung stehen können als im einfachen Sm-Phosphor, so daß die Anregung des tieferen, nicht zur sichtbaren Emission führenden  $Sm^{+++}$ -Termes der Anregung des sichtbaren Leuchtens mehr oder weniger vorgezogen wird.

In mancher Beziehung verschiedenes Verhalten fanden wir an CaS. Sm-Pb-Phosphoren (Abb. 12), die zu untersuchen nach den Ergebnissen Rothschilds<sup>23</sup> nahe lag. Bei diesen scheint das Pb die Rolle des Sm zu übernehmen. Ohne weitere Untersuchung scheint jedoch ein Urteil über ihren Mechanismus verfrüht. Da sie, wie man der Abbildung entnimmt, indes nicht nur gegenüber dem einfachen Sm-Phosphor eine erhöhte Ausleuchttempfindlichkeit, sondern auch eine erhöhte Tilgungsempfindlichkeit aufweisen, bilden sie den Übergang zu den mit „Killersubstanzen“ präparierten Phosphoren. Den Verf. dünkt ohnedies die vorliegende Arbeit ein Beitrag zum Killerproblem, also zur Frage der Wirkungsweise jener spurenhafte zugesetzten Elemente, die die Phosphoreszenz schwächen, in geringerer Konzentration aber das Nachleuchten verlängern und die Empfindlichkeit gegen langwelliges Licht erhöhen. Verhält sich doch das Sm bezüglich des Nachleuchtens des anderen Aktivators Ce, Eu usw. durchaus als Killer; auch die Verminderung des raschen Abklingens zeigte sich, was vorher nicht ausdrücklich erwähnt wurde, bei Sm-Zusatz sehr deutlich.

<sup>23</sup> S. Rothschild, 9.