

Über die Lumineszenz von NaCl-Ag

Von P. DOBRINSKI und H. HINRICHS

Aus dem Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule, Gießen

(Z. Naturforschg. **10a**, 620—630 [1955]; eingegangen am 13. Juli 1955)

In mit Röntgenstrahlen bestrahlten NaCl-Kristallen mit verschiedener Ag-Konzentration wurde die Lumineszenz und die Energiespeicherung untersucht. Es treten zwei Emissionsbanden bei 2500 Å und 4000 Å auf. Die Phosphoreszenz nach der Röntgenstrahlenanregung, das Abklingen der Stimulierbarkeit angeregter Kristalle mit der Zeit und „Glow-Kurven“ von -150°C bis $+300^{\circ}\text{C}$ wurden bei beiden Banden getrennt gemessen.

Die Phosphoreszenzabklingung sowie die Glow-Kurven sind in charakteristischer Weise von der eingebauten Silbermenge abhängig. Bei den Glow-Kurven treten insgesamt 10 verschiedene Maxima auf. Ein Teil der für diese Erscheinungen verantwortlichen Haftstellen ist von der Silberkonzentration abhängig, ein anderer Teil nicht.

Die zeitliche Abnahme der Stimulierbarkeit der NaCl-Ag-Kristalle ist unabhängig von der Silberkonzentration. Die für den Stimulationseffekt verantwortliche Energiespeicherung wird daher den F-Zentren des reinen Kristalls zugeschrieben.

Auf Grund der Meßergebnisse wird eine Hypothese über die Natur der Lumineszenz-Zentren sowie den Mechanismus der Anregung und der Energiespeicherung entwickelt.

In den letzten Jahren ist das Interesse an Alkalihalogeniden, die durch Schwermetallzusätze aktiviert sind, ständig gewachsen. Das liegt zu einem Teil an ihren technischen Anwendungsmöglichkeiten. So finden NaJ/Tl-Einkristalle in Szintillationszählern, NaCl/Ag-Kristalle in der Dosimetrie Verwendung.

Der zweite Grund für die Beschäftigung mit den aktivierten Alkalihalogeniden ist von anderer Art: Bei den reinen Alkalihalogeniden sind die Kristallgittereigenschaften weitgehend untersucht und zum großen Teil auch schon gedeutet¹. Die Vermutung lag nahe, daß durch den Einbau von Aktivatoren bedingte neue Eigenschaften leicht einer Erklärung zugänglich sein würden. Das führte dazu, daß insbesondere die Tl-aktivierten Alkalihalogenide weitgehend untersucht wurden^{2,3,4}. In den letzten Jahren richtete sich das Interesse auch auf die Ag-aktivierten Alkalihalogenide. In beiden Fällen stellte sich jedoch heraus, daß eine Deutung aller beobachteten Effekte nicht so einfach war, wie man zunächst geglaubt hatte. Die vorliegende Arbeit soll hier, soweit es das NaCl/Ag angeht, einen Beitrag leisten⁵.

Problemstellung

Die NaCl/Ag-Kristalle besitzen zwei getrennte Emissionsbanden, von denen die eine ein Maximum bei 2500 Å, die andere eines bei 4000 Å hat^{6,7,8}.

Um nähere Aufschlüsse über den Mechanismus der Lumineszenzvorgänge sowie über die Haftstellenverteilung zu erlangen, erschien es zweckmäßig, die beiden Lumineszenzbanden gleichzeitig getrennt zu beobachten. Es wurden die Radiophosphoreszenz, die Radiothermolumineszenz und die Radiophotostimulation sowie der Einfluß der Silberkonzentration auf diese Erscheinungen untersucht.

Versuchsanordnungen

1. Allgemeines

Zur Trennung der Bande bei 2500 Å von der längerwelligen bei 4000 Å wurde ein spezieller Photoelektronenverstärker (PSEV) entwickelt, welcher mit einer Zn-Kathode ausgerüstet und daher nur im Gebiet unterhalb 3000 Å empfindlich ist. Mit ihm wurde die Lumineszenz bei 2500 Å auf-

¹ F. Seitz, Rev. Mod. Phys. **26**, 7 [1954].

² W. A. Runciman u. E. G. Steward, Proc. Phys. Soc. Lond., A **66**, 484 [1953].

³ J. Bonanomi u. W. Rossel, Helv. Phys. Acta **25**, 725 [1952].

⁴ P. D. Johnson u. F. E. Williams, Phys. Rev. **87**, 192 [1952].

⁵ Vgl. auch W. Hanle u. H. Hinrichs, Z. angew. Phys. **6**, 5, 201 [1954].

⁶ H. W. Etzel u. J. W. Schulman, J. Chem. Phys. **22**, 1549 [1954].

⁷ H. W. Etzel, J. W. Schulman, R. J. Ginther u. E. W. Claffy, Phys. Rev. **85**, 1063 [1952].

⁸ M. Furst u. H. Kallmann, Phys. Rev. **91**, 1356 [1953].



genommen. Die 4000 Å-Bande wurde mit einem PSEV des Typs 1 P 21 oder des Typs FS 9-A und vorgesetztem BG 12-Filter gemessen.

Zur Messung wurden kleine Spaltstücke ($0,2 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$) von Einkristallen, welche aus der Schmelze gezogen waren, benutzt. Sie wurden freundlicherweise von der Firma Zeiß, Oberkochen, zur Verfügung gestellt. Die Schmelze hatte ein so großes Volumen, daß gut homogene Einkristalle erhalten wurden. Auf diese Weise war es möglich, die Ag-Konzentration in den Kristallen durch chemische Analyse recht genau festzustellen. Alle im folgenden beschriebenen Messungen wurden mit Kristallen der Konzentrationen 0,3%, 0,8%, 1,0%, 1,3%, 1,8%, 2,1%, 2,6% und 3,0% Ag durchgeführt (Gew.-%). Alle untersuchten Kristalle wurden vor den Messungen 1 Stde. lang bei 450°C getempert und dann langsam im Verlauf von 3–5 Stdn. auf Zimmertemperatur abgekühlt. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß in allen Kristallen die gleiche Gleichgewichtsverteilung zwischen den einzelnen Gitterfehlern erreicht worden war. Das wird durch die gute Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse bekräftigt.

2. Radiophosphoreszenz

Die Kristalle wurden jeweils 2 min lang mit einer Dosisleistung von etwa 16 r/min bestrahlt. — Die Hochspannung der Röntgenröhre (Wolframantikathode, Lindemann-Fenster) betrug hier wie auch bei allen folgenden Versuchen 50 kV_s. — Die Dosisangaben sind in dieser Arbeit nur Vergleichswerte. Da die Röntgenröhre mit pulsierender Gleichspannung betrieben wurde, ist der Anteil der weichen Röntgenstrahlen, die vom Dosimeter (FH 48) nicht erfaßt werden, groß. Sofort nach Beendigung der Bestrahlung, welche im Dunkeln erfolgte, wurden die Kristalle in einen lichtdichten Meßkasten gebracht. Hier wurden sie in einem Rähmchen gehalten, welches zu beiden Seiten ein $8 \times 8 \text{ mm}^2$ großes Fenster aufwies, aus welchem das Phosphoreszenzlicht auf die Kathoden der beiden PSEV, die zur Messung der Intensitäten der beiden Banden dienten, fallen konnte. Die Anordnung geht aus Abb. 1 her-

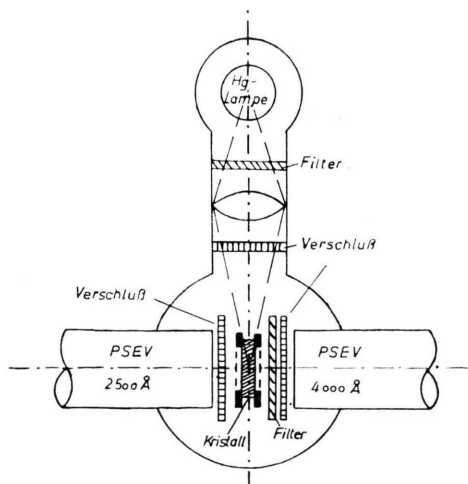


Abb. 1. Versuchsanordnung zur Messung der Phosphoreszenzabklingung und der stimulierten Lumineszenz.

vor. Die dort gleichzeitig eingezeichnete Hg-Lampe mit Filter und Verschuß diente zur Stimulierung der Kristalle bei der Untersuchung der Radiophotostimulation (s. u.).

3. Radiothermolumineszenz

Für die Aufnahme der Glow-Kurven wurde eine Apparatur benutzt, welche es gestattete, die Kristalle bis auf etwa 130°K abzukühlen, bei dieser Temperatur mit Röntgenstrahlen anzuregen und dann mit einem möglichst konstanten Temperaturgradienten bis auf 600°K zu erwärmen. Während des Aufheizens wurde wieder mit beiden PSEV die Lumineszenzintensität gemessen. Die Anordnung ist im Schnitt in Abb. 2 wiedergegeben. Der Raum, in welchem sich die Kristalle befanden, wurde evakuiert, um einen Wasser- bzw. Eisniederschlag beim Abkühlen zu vermeiden. Die Meßgenauigkeit war etwa $\pm 2^\circ \text{K}$.

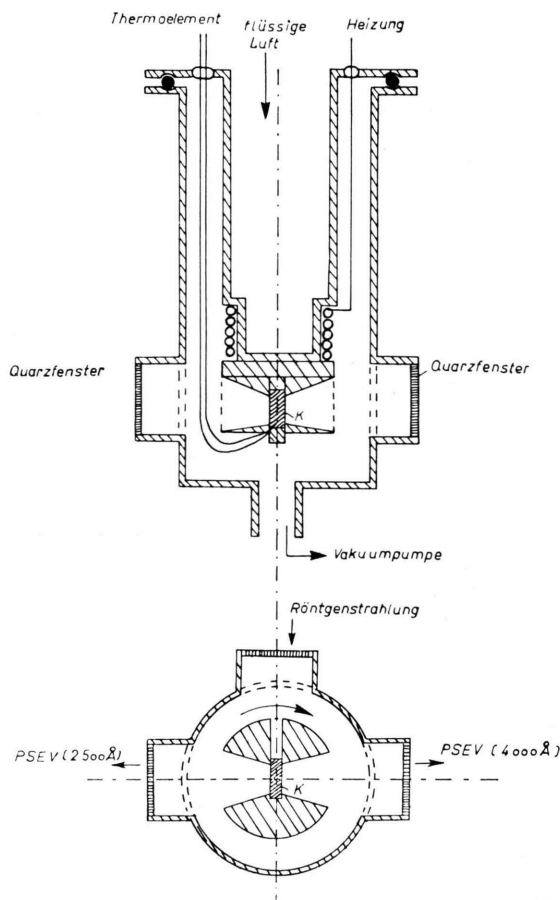


Abb. 2. Versuchsanordnung zur Messung der Thermolumineszenz.

Die Kristalle steckten in einem runden Messingklotz, welcher zwei Fenster zum Austritt des Lichtes besaß. Durch eines dieser Fenster erfolgte auch die Anregung mit Röntgenstrahlen. Dazu konnte der Kristallhalter in die Einfallsrichtung der Röntgenstrahlen gedreht werden.

Die Röntgendosis, berechnet aus dem Abstand ohne Berücksichtigung der Absorption des Quarzfensters, betrug in jedem Falle etwa 25 r (5 min bei 5 r/min). Der Anstieg der Temperatur mit der Meßzeit ist bei den abgebildeten Glow-Kurven mit eingezeichnet.

4. Radiophotostimulation

Die Radiophotostimulation wurde in der Anordnung nach Abb. 1 gemessen. Die Kristalle wurden hier jeweils 3 min lang mit 104 r/min, entsprechend 312 r, bestrahlt. Sie wurden dann im Dunkeln aufbewahrt und nach Ablauf der in Abb. 14 eingezeichneten Zeiten jeweils 5 sec lang mit der gleichen Lichtintensität stimuliert. Die hierbei von den Kristallen ausgesandte maximale Lumineszenzintensität ergibt ein Maß für die in ihnen gespeicherte Energie.

Zur Stimulierung wurde die Strahlung einer Hg-Lampe im Bereich $\lambda > 5500 \text{ \AA}$ benutzt. Durch das BG 12-Filter vor dem PSEV wurde die stimulierende Strahlung vom Empfänger ferngehalten.

Meßergebnisse

1. Radiophosphoreszenz

a) Allgemeiner Verlauf der Abklingkurven

Die Phosphoreszenzabklingung zeigt im doppelt-logarithmischen Maßstab einen Verlauf, wie er in Abb. 3 und 5 dargestellt ist. Sie folgt keinem einfachen t^{-n} -Gesetz. Sie läßt sich darstellen durch eine Summe von 2 überlagerten Abklingfunktionen:

$$I(t) = I_1 \frac{b_1 n_1}{(b_1 + t)^{n_1}} + I_2 \frac{b_2 n_2}{(b_2 + t)^{n_2}}. \quad (1)$$

Ein solcher Summand entspricht einem bestimmten Rekombinationsmechanismus⁹. Im vorliegenden Falle sind also 2 verschiedene Gruppen von Traps beteiligt.

In Abb. 4 ist die Analyse der Abklingkurven nach Gl. (1) an einem charakteristischen Beispiel durchgeführt. Es wurden dazu die durch die Messungen erhaltenen Werte um eine konstante Zeit b_2 nach rechts verschoben, bis die verschobene Meßkurve bei großem t in eine Gerade überging. Diese Gerade stellt die verschobene Abklingkurve der zweiten Gruppe dar. Die Meßpunkte, welche zur ersten Abklingfunktion gehörten, wichen dann nach oben von dieser Geraden ab. Die Neigung der Geraden ergab den Exponenten n_2 , das dazu addierte Zeitintervall die Konstante b_2 in der obigen Darstellung.

Die nach Gl. (1) mit n_2 und b_2 berechneten Werte des zweiten Summanden wurden von der Ausgangskurve abgezogen. Der übrig bleibende Teil ergab den ersten Summanden. Die Bestimmung der Werte b_1 und n_1 erfolgte dann wie bei dem zweiten Summanden.

⁹ H. W. Leverenz, *Luminescence of Solids*, New York u. London 1950.

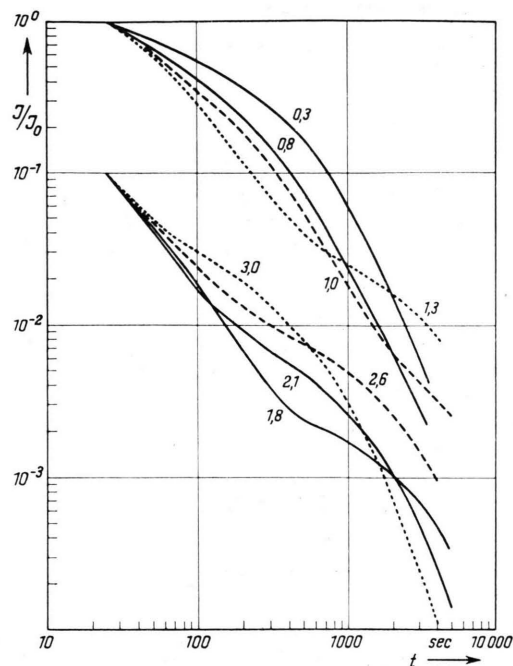


Abb. 3. Phosphoreszenzabklingung bei 4000 Å von NaCl/Ag nach der Röntgenbestrahlung in Abhängigkeit von der Silberkonzentration (die den Kurven beigegefügte Zahl gibt die Ag-Konzentration in % an).

Auch hier zeigte sich meist, daß einige der ersten Punkte der Kurve von der konstruierten Geraden abweichen. Das ist durch eine noch schnellere Abklingung bedingt, die bei Beginn der Phosphoreszenz auftritt und sich hier noch etwas bemerkbar macht.

Bei den niedrig-prozentigen Kristallen mit 0,3 und 0,8% Ag tritt die zweite Abklinggruppe nicht in Erscheinung. Wahrscheinlich macht sie sich erst nach noch längeren Zeiten bemerkbar.

Die erhaltenen b - und n -Werte sind in Tab. 1 aufgeführt. Gleichzeitig sind hier noch die aus Gl. (4) errechneten Halbwertszeiten der Lumineszenzintensität τ_1 und τ_2 eingetragen.

Ag-Konz. %	4000 Å						2500 Å					
	n_1	b_1	τ_1 sec	n_2	b_2	τ_2 sec	n_1	b_1	τ_1 sec	n_2	b_2	τ_2 sec
0,3	2,7	600	175	—	—	—	2,6	550	168	—	—	—
0,8	2,2	250	92	—	—	—	2,4	250	84	—	—	—
1,0	3,1	300	87	1,5	1600	940	3,3	300	70	1,9	4000	1700
1,3	4,0	200	38	1,5	2000	1170	4,0	200	38	1,9	2000	860
1,8	4,3	150	26	2,7	4000	1160	4,3	150	26	3,7	4000	820
2,1	2,0	28	16	5,7	5000	540	3,1	40	11	4,3	2000	340
2,6	2,7	50	17	2,3	2000	700	2,5	50	16	2,8	2000	570
3,0	2,9	30	8	3,6	1000	220	2,9	30	8	4,2	1000	183

Tab. 1. Phosphoreszenzabklingung von NaCl/Ag nach der Röntgenbestrahlung. Zusammenstellung der Werte für n und b nach Abb. 4 und der Halbwertszeit τ der Lumineszenzintensität, berechnet nach Gl. (1).

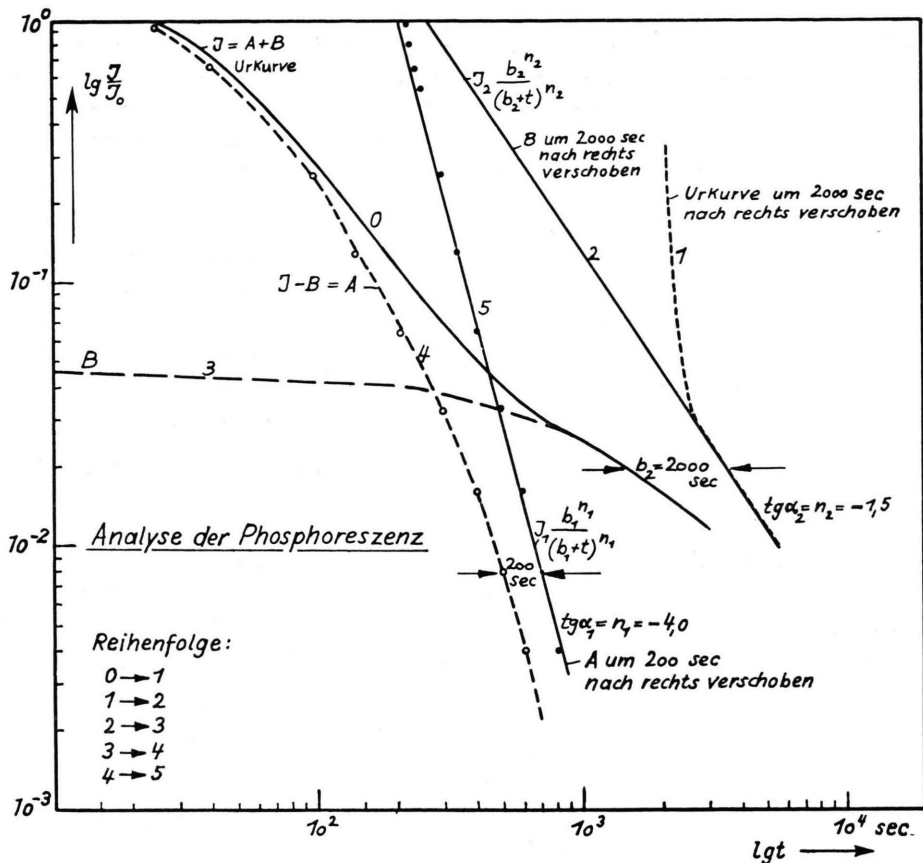


Abb. 4. Durchführung der Analyse der Phosphoreszenzkurve an einem Beispiel (Konzentration: 1,3%, Bande: 4000 Å).

b) Abhängigkeit von der Ag-Konzentration

Aus Tab. 1 ist eine deutliche Abhängigkeit der Werte $n_{1/2}$ und $b_{1/2}$ und damit der Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ von der Ag-Konzentration zu erkennen. τ_1 nimmt mit wachsender Ag-Konzentration sehr stark ab. τ_2 schwankt mit der Ag-Konzentration. Das kommt vielleicht daher, daß eine weitere Abklinggruppe nicht berücksichtigt wurde, die erst bei noch längeren Zeiten wesentlich wird. Die Messungen konnten jedoch nicht auf eine noch längere Zeit ausgedehnt werden, weil die Lumineszenzintensität zu gering wurde.

c) Unterschiede zwischen den beiden Emissionsbanden

Abb. 5 zeigt, daß zwischen den Abklingkurven der 2500 Å-Bande und der 4000 Å-Bande geringe, aber deutliche Unterschiede vorhanden sind.

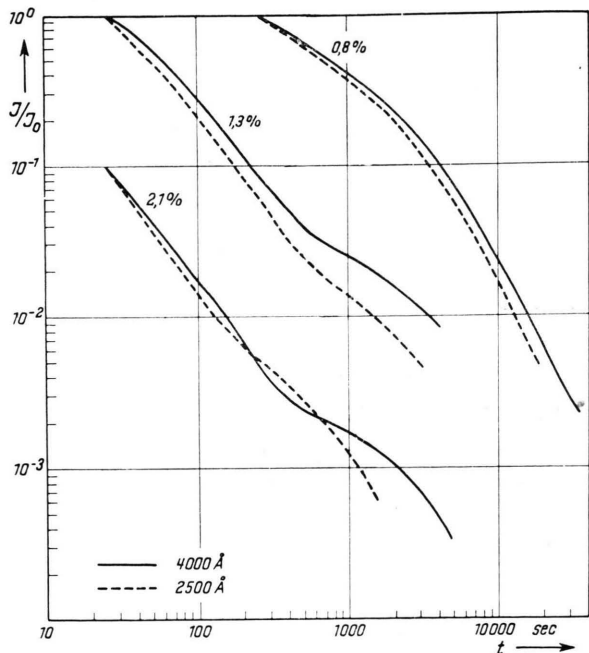


Abb. 5. Phosphoreszenzabklingung von NaCl/Ag nach der Röntgenbestrahlung bei 2500 und 4000 Å für verschiedene Ag-Konzentrationen (die Kurven für 2,1 und 0,8% Ag wurden der Übersichtlichkeit halber nach unten bzw. rechts herausgerückt).

Wie man aus Tab. 1 ersieht, ergibt die Analyse nach dem oben geschilderten Verfahren jedoch, daß die Abklingkurve der ersten Gruppe bei beiden Banden praktisch die gleichen Halbwertszeiten aufweist. Auch die Konzentrationsabhängigkeit zeigt im wesentlichen den gleichen Verlauf.

Der Unterschied in den gemessenen Abklingkurven der beiden Emissionsbanden läßt sich nun zwanglos so erklären, daß bei gleichen Abklingkonstanten die Verhältnisse der Anfangsintensitäten I_1/I_2 der beiden Abklingfunktionen bei 4000 Å und 2500 Å verschieden sind. Diese Annahme ist durchaus berechtigt, wie auch die Ergebnisse der Thermolumineszenz zeigen werden.

2. Radiothermolumineszenz

a) Einführung

Aus den Experimenten von Furst und Kallmann⁸ ergibt sich, daß bei der Phosphoreszenz und Stimulation der Wiedereinfang von Elektronen durch Haftstellen eine wesentliche Rolle spielt (sog. „Retrapping“). Üblicherweise wird dies bei den aus den „Glow-Kurven“ gezogenen Schlußfolgerungen vernachlässigt. Meist besteht dazu auch die Berechtigung, besonders im Fall der ZnS-Phosphore, wie Randall und Wilkins¹⁰ gezeigt haben. Diese Vernachlässigung des Retrapping ermöglicht, daß die Auswertung der Glow-Kurven nach folgendem einfachen, von den gleichen Verfassern¹⁰ angegebenen Schema erfolgen kann. Die Wahrscheinlichkeit für die Befreiung eines Elektrons aus einem Trap der Tiefe E sei gegeben durch

$$p = 1/\tau = s e^{-E/kT}, \quad (2)$$

wobei s ein konstanter Faktor ist. Dann wird

$$\frac{dn}{dt} = -n s e^{-E/kT} \quad (3)$$

oder mit

$$\beta = dT/dt \quad (T = \text{Temperatur})$$

$$\frac{dn}{dt} = -n s_0 \exp \left[-\int_0^T \frac{s}{\beta} \cdot e^{-E/kT} dT \right] e^{-E/kT}. \quad (4)$$

Bei T_M habe die Glow-Kurve ein Maximum. Dann gilt an dieser Stelle

$$E = k T_M \ln s + k T_M \ln \left(\frac{k T_M^2}{E \beta} \right). \quad (5)$$

Man kann also bei bekanntem Temperaturgradienten β und bekanntem s aus T_M die Aktivierungsenergie E des Traps ausrechnen.

Neuere Rechnungen von Garlick und Wilkins¹¹ zeigen nun, daß sich unter Berücksichtigung des Retrapping zwar die Form der Glow-Kurve ändert, daß jedoch die Aktivierungsenergie E nach wie vor durch das gleiche T_M gegeben ist. Man darf also die Glow-Kurven nach dem oben genannten Verfahren auswerten und die Aktivierungsenergien berechnen. Allerdings kann man die Anzahl der Traps nicht auch noch bestimmen.

b) Abhängigkeit von der Ag-Konzentration

In Abb. 6–9 sind die charakteristischen Glow-Kurven für die verschiedenen Ag-Konzentrationen wiedergegeben. Die höchsten Maxima aller Kurven sind auf 1 normiert.

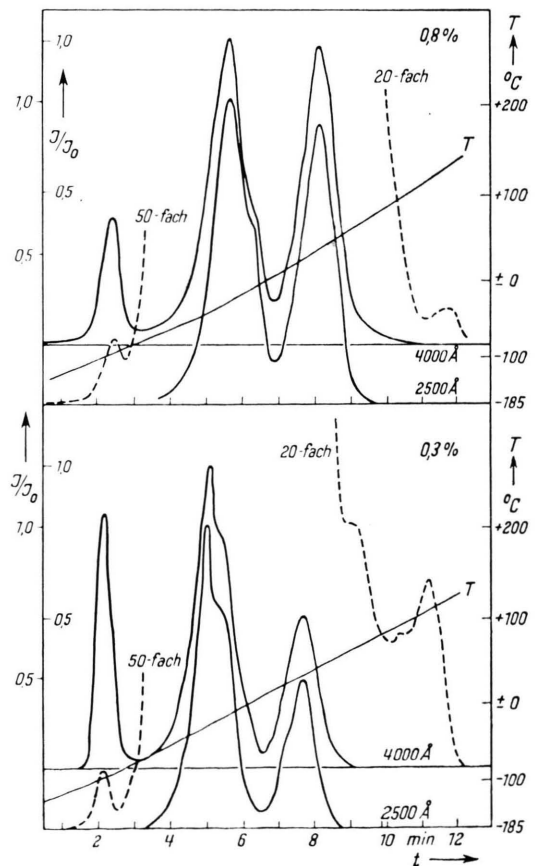


Abb. 6. Glow-Kurven für NaCl/Ag. Konzentration 0,3% und 0,8% Ag. Die eingezeichnete Kurve (T) gibt den Verlauf der Temperatur wieder.

¹⁰ J. T. Randall u. M. H. F. Wilkins, Proc. Roy. Soc. A **184**, 366 [1945].

¹¹ G. F. J. Garlick in: Fonda u. Seitz, Solid Lumin. Materials, London 1948.

In den Glow-Kurven ist, bezeichnet mit T , der Anstieg der Temperatur mit der Zeit eingezeichnet. Seine Neigung ergibt den Temperaturgradienten β .

Man sieht aus den Abbildungen, daß eine sehr deutliche Abhängigkeit der Form der Glow-Kurven von der Ag-Konzentration zu beobachten ist. Allgemein erhält man eine große Zahl verschiedener Maxima, deren Lage und Intensität durch die Ag-Konzentration bedingt ist.

Drei Hauptmaxima treten bei allen Konzentrationen auf. Ein viertes „Hauptmaximum“ erscheint bei höherer Konzentration. Mit wachsender Ag-Konzentration verschieben sich einige Maxima nach tieferen Temperaturen.

Bei den insgesamt 10 Maxima ändert sich die Aktivierungsenergie zum Teil mit der Ag-Konzentration, zum Teil ist sie von ihr unabhängig.

Diese Aktivierungsenergien wurden aus der Gl. (5) errechnet, s wurde dabei gleich 10^{12} sec^{-1} gesetzt, ein Wert, der als plausibel angenommen werden

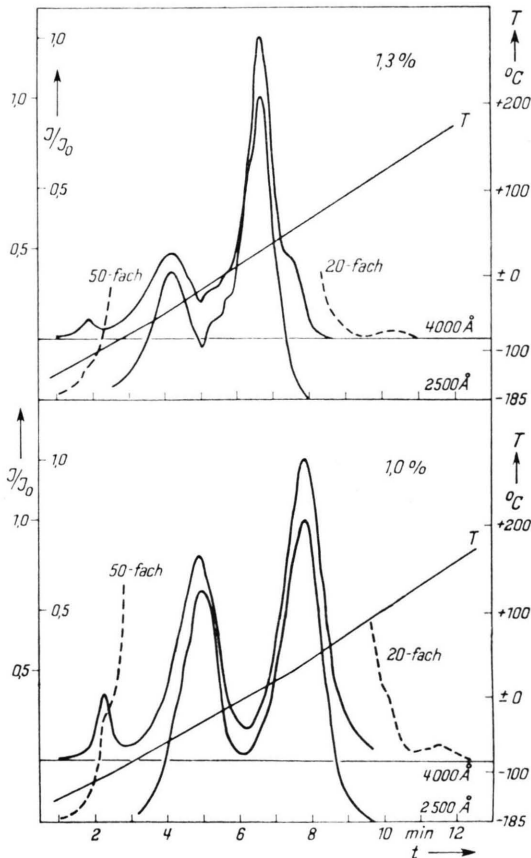


Abb. 7. Glow-Kurven für NaCl/Ag, Konzentration 1,0 und 1,3% Ag.

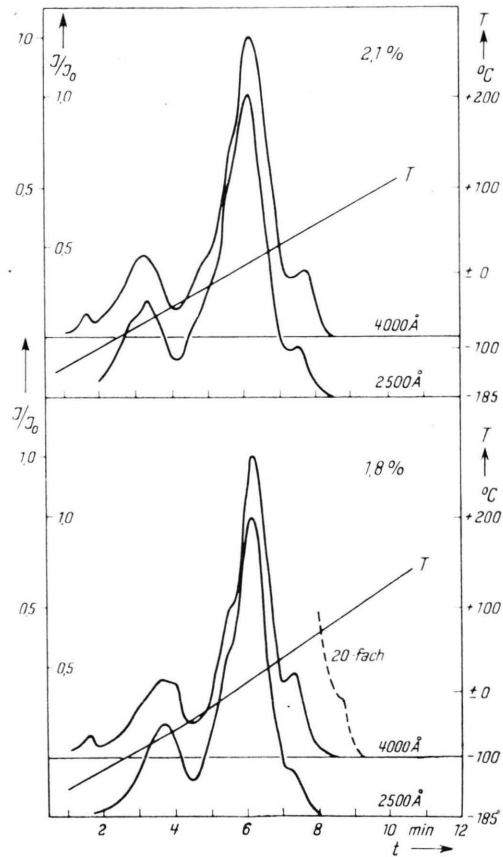


Abb. 8. Glow-Kurven für NaCl/Ag, Konzentration 1,8 und 2,1% Ag.

kann⁸. Seine Veränderung von Trap zu Trap wurde vernachlässigt. Denn selbst Abweichungen von s um den Faktor $10^{\pm 2}$ würden auf die Größe der Aktivierungsenergie nur einen Einfluß von rund $\pm 15\%$ des errechneten Wertes haben. Um ihn und damit die Aktivierungsenergien exakt zu bestimmen, wären Messungen der Phosphoreszenz bei verschiedenen Temperaturen nötig.

Abb. 10 zeigt die Lage der Aktivierungsenergien in Abhängigkeit von der Ag-Konzentration. Die Aktivierungsenergien des ersten Maximums sowie diejenigen des 6., 8., 9. und 10. Maximums sind praktisch von der Ag-Konzentration unabhängig. Dagegen wird die Tiefe der Traps, welchen die mittleren Aktivierungsenergien zugeordnet sind, deutlich durch die Ag-Konzentration beeinflusst.

Bei der Untersuchung der Thermolumineszenz des reinen Kristalls wurden nur das 1., 8. und 10. Glow-Maximum beobachtet. Sie liegen an der gleichen Stelle wie im aktivierten Kristall. Die Aktivierungs-

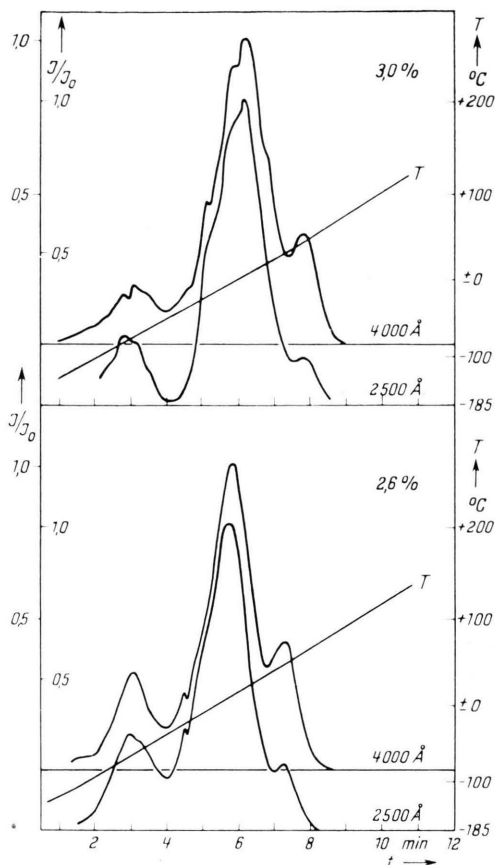


Abb. 9. Glow-Kurven für NaCl/Ag, Konzentration 2,6 und 3,0% Ag.

energie des dem ersten Maximum zugeordneten Traps von etwa 0,42 eV läßt vermuten, daß es sich hier um das bekannte F'-Zentrum handelt.

c) Unterschiede zwischen den beiden Banden

Betrachtet man die Glow-Kurven, so stellt man fest, daß die relativen Intensitätsverhältnisse sowie die Lage der einzelnen Maxima im mittleren Temperaturbereich bei 2500 Å praktisch die gleichen sind wie bei 4000 Å. Nur die Maxima bei höheren Temperaturen sind bei 2500 Å relativ zu denen bei 4000 Å „zu niedrig“. Kleine Verschiebungen des Maximums bei 2500 Å gegenüber dem bei 4000 Å auf der Temperaturskala kommen wahrscheinlich durch geringfügige Intensitätsunterschiede zweier oder mehrerer nicht aufgelöster Maxima, die sich zu einem meßbaren Maximum überlagern, zustande. Es gelang nämlich in Einzelfällen, die überlagerten Maxima aufzulösen. Sie lagen dann bei beiden Banden an der gleichen Stelle.

Ein ganz krasser Unterschied zwischen den beiden Banden tritt jedoch bei dem ersten Maximum mit seiner Aktivierungsenergie von 0,42 eV auf. Hier ist

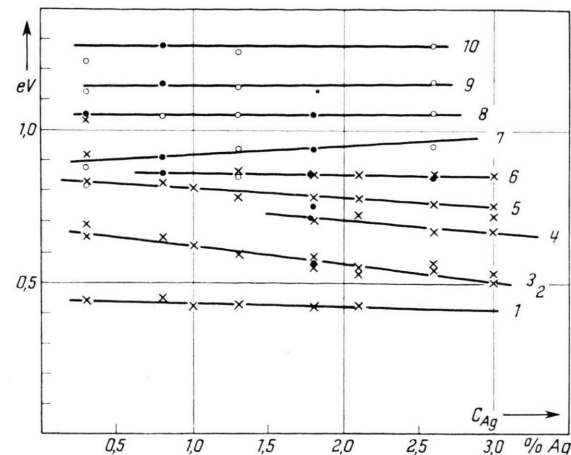


Abb. 10. Die Aktivierungsenergie der Haftstellen in NaCl/Ag in Abhängigkeit von der Silberkonzentration.

● gemessen mit Filter Schott OG 2, Durchlaßbereich oberhalb 5500 Å;
○ gemessen mit Filter Schott GG 11, Durchlaßbereich oberhalb 4700 Å;
× gemessen mit Filter Schott BG 12, Durchlaßbereich 3250 bis 5000 Å.

(Die Ziffer neben den Geraden bezieht sich auf die Nr. des jeweiligen Glow-Kurvenmaximums)

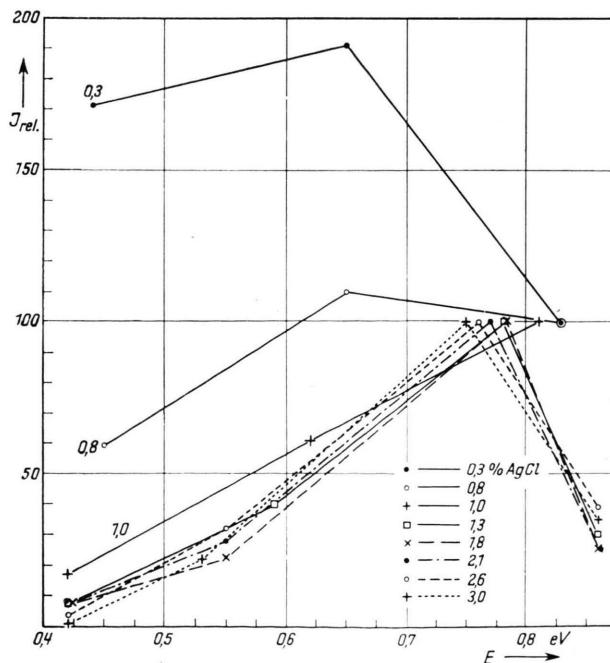


Abb. 11. Relative Intensität der Glow-Kurvenmaxima (bezogen auf Maximum 5) in Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie der Haftstellen für verschiedene Silberkonzentrationen. Bande bei 4000 Å.

die Lumineszenzintensität der 4000 Å-Bande, gemessen an dem relativen Intensitätsverhältnis der anderen Maxima, ungefähr um den Faktor 100 größer als die Intensität der 2500 Å-Bande. Im reinen Kristall fehlt die Überhöhung bei diesem Maximum. In den aktivierten Kristallen ist die Intensität der 2500 Å-Bande im ersten Glow-Kurvenmaximum so schwach, daß es bei höheren Konzentrationen gar nicht mehr gemessen werden kann.

Ein anderer Effekt ist noch bemerkenswert. Bildet man für alle Konzentrationen das Verhältnis der Intensitäten von 4000 Å zu 2500 Å im 5. Maximum und trägt dieses Verhältnis gegen die Konzentration auf, so erhält man einen Verlauf, wie er in Abb. 12 wiedergegeben ist. Man sieht, daß die 2500 Å-Intensität mit wachsender Konzentration sehr stark abnimmt. Die Maximalintensität liegt für beide etwa bei 1–1,3% Ag.

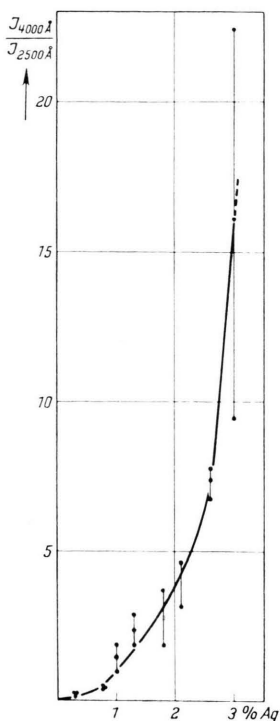


Abb. 12. Das Intensitätsverhältnis der Lumineszenzbanden bei 2500 und 4000 Å im 5. Glow-Kurvenmaximum bei NaCl/Ag in Abhängigkeit von der Silberkonzentration

d) Glow-Kurven für den grünen Bereich

Aufmerksam gemacht durch die Beobachtung, daß bei visueller Betrachtung der Thermolumineszenz bei hohen Temperaturen ein deutlicher Farbumschlag der Emission von Weißlich-blau nach Hellgrün auftrat, wurden einige Glow-Kurven noch einmal auf eine andere Weise gemessen. Es wurde mit zwei Cäsium-Antimon-PSEV gleichzeitig gemessen. Vor der Kathode des einen befand sich ein BG 12-Filter, vor der des anderen dagegen ein GG 11-Filter¹². Der letztere maß also praktisch nur die Emission im grünen bis orangen Bereich. Dabei stellte sich heraus, daß bei höheren Temperaturen noch ein oder zwei Glow-

Maxima auftreten, die mit dem BG 12-Filter nicht mehr erfaßt werden. Gleichzeitig wurde deutlich, daß diese grüne Lumineszenz auch bei den anderen Maxima auftrat. Sie nimmt bei höheren Temperaturen nur nicht so stark ab wie die blaue und die 2500 Å-Bande. Glow-Kurven mit GG 11 und BG 12 sind in Abb. 13 wiedergegeben. Auch bei der Thermolumineszenz der reinen Kristalle tritt die grüne Lumineszenz auf. Doch ist sie hier, auch bei den bei höherer Temperatur liegenden Maxima, viel schwächer als die beiden anderen Banden.

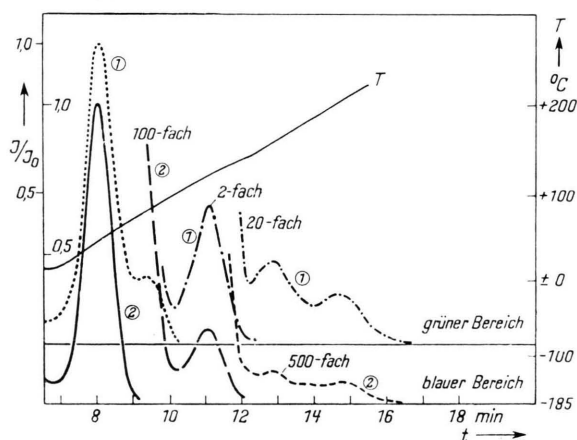


Abb. 13. Glow-Kurven im grünen und blauen Spektralbereich für NaCl/Ag.

Kurve 1 gemessen mit Filter GG 11 (oberhalb 4700 Å);
Kurve 2 gemessen mit Filter BG 12 (3250–5000 Å).

3. Radiophotostimulation

Die Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von der Anregungsdosis bei der Radiophotostimulation ist bereits von Furst und Kallmann⁸ eingehend untersucht worden. Ebenso ist von ihnen geklärt worden, daß für die Poststimulationslumineszenz (Phosphoreszenz nach der Stimulierung) die gleichen Vorgänge verantwortlich sind wie für die Phosphoreszenz¹³.

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde das Schwergewicht darauf gelegt, festzustellen, welchen Einfluß die Silberkonzentration auf die Speicherefähigkeit hat.

In Abb. 14 ist für zwei Ag-Konzentrationen die zeitliche prozentuelle Abnahme der stimulierten Lumineszenzintensität bei Lagerung bei Zimmertemperatur aufgetragen. Sie ist für alle Ag-Konzentrationen

¹² Durchlaßbereich: BG 12: 3250–5000 Å, GG 11: oberhalb 4700 Å.

¹³ C. H. Mandeville u. H. O. Albrecht, Phys. Rev. **91**, 566 [1953].

nen praktisch die gleiche. (Die absolute Lichtausbeute ist dagegen für 1,0% Ag am größten.) Aus Abb. 14 geht auch hervor, daß in den ersten Stunden die relative Lumineszenzintensität der 2500 Å-Bande etwas stärker abnimmt als die der 4000 Å-Bande.

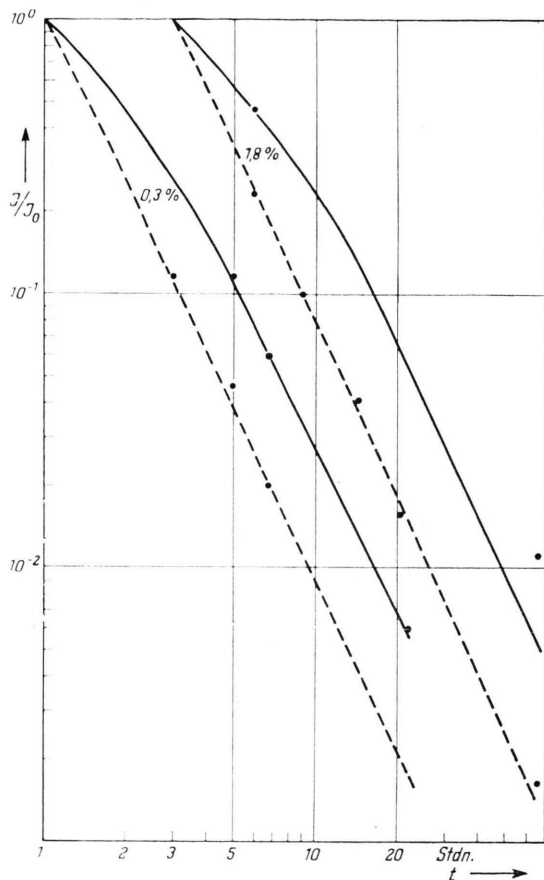


Abb. 14. Stimulierte Lumineszenzintensität von NaCl/Ag in Abhängigkeit von der Lagerzeit nach der Anregung mit Röntgenstrahlen — 4000 Å, ---- 2500 Å. (Die Kurven für 1,8% Ag sind der besseren Übersicht wegen um einen konstanten Betrag nach rechts verschoben.)

Von rund 5 Stdn. ab laufen die Abnahmekurven für beide Banden praktisch parallel. Sie nähern sich hier im doppelt-logarithmischen Maßstab einer Geraden mit der Neigung -2 , wie es bei bimolekularen Prozessen der Fall ist.

¹⁴ Nach Bose und Sharma¹⁵ und Spicer¹⁶ wird auch bereits im reinen Kristall Emission in denselben Bereichen beobachtet, aber mit sehr geringer Intensität.

¹⁵ H. N. Bose u. J. Sharma, Proc. Phys. Soc., Lond. B **66**, Nr. 5, 371 [1953].

¹⁶ W. E. Spicer, Phys. Rev. **96**, 824 [1954].

Diskussion

Als Diskussionsgrundlage machen wir folgende Annahmen und verweisen auf Abb. 15 und 16:

1. Durch den Einbau des Silbers werden zwei Lumineszenzzentren mit Emission bei 2500 Å und 4000 Å geschaffen¹⁴.

2. Anionleerstellen, F-Zentren und Kationleerstellen und ihre Komplexe wirken als Haftstellen für Elektronen und positive Löcher. Die Rekombination der in diesen Haftstellen gebundenen Ladungsträger kann nur über das Leitungs- bzw. Valenzband erfolgen.

3. Durch den Einbau des Silbers werden weitere Haftstellen in der Umgebung der Ag-Ionen geschaffen. Elektronen, die in diesen Haftstellen gebunden sind, können in den Silberkomplexen mit Löchern rekombinieren.

4. Die bei der Rekombination von Elektron und Loch freiwerdende Energie wird in beiden Fällen (2 und 3) auf das Lumineszenzzentrum übertragen (sensibilisierte Fluoreszenz).

5. Die Anionleerstellen sind tiefe Haftstellen für Elektronen. Bei der Röntgenbestrahlung können sie ein Elektron einfangen und bilden die F-Zentren. Durch Lichteinstrahlung können die Elektronen aus den F-Zentren befreit werden. Sie können einmal mit einem Loch in den durch den Silbereinbau geschaffenen Zentren rekombinieren — es tritt als Folge davon sensibilisierte Fluoreszenz auf. Wir sprechen von Stimulation oder stimulierter Lumineszenz. Zum anderen können die aus den F-Zentren befreiten Elektronen aber auch direkt in die Lumineszenzzentren fallen. Die hierbei entstehende Konfiguration ist lumineszenzfähig. Die Emission liegt im grünen Bereich und führt bei unseren Messungen zu einer scheinbaren Erhöhung der blauen Emission. Die neugeschaffenen Zentren sind radiophotolumineszent, d. h. auch bei der Lichteinstrahlung in diese neuen Zentren tritt die grüne Fluoreszenz auf; dabei werden die Zentren nicht abgebaut (Radiophotolumineszenz)^{17, 18, 19}.

Über die Natur der Lumineszenzzentren läßt sich nichts Sicheres aussagen. Wir vermuten, daß es sich um Komplexe handelt, wo Silberionen neben Anion-

¹⁷ I. H. Schulman, R. J. Ginther, C. C. Klick, R. I. Alger u. R. A. Levy, J. Appl. Phys. **22**, 1481 [1951].

¹⁸ J. H. Schulman, W. Shurcliff, R. J. Ginther, u. F. H. Atties, Nucl. **11**, Nr. 10, 52 [1953].

¹⁹ W. A. Weyl, J. H. Schulman, R. J. Ginther u. L. W. Evans, Trans. Elektrochem. Soc. **95**, 70 [1949].

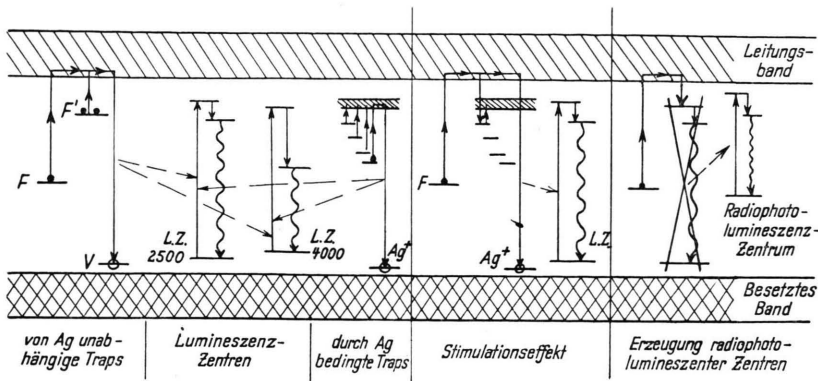


Abb. 15. Modell-Vorstellungen der Lumineszenzvorgänge nach der Anregung von NaCl/Ag-Kristallen mit Röntgenstrahlen.

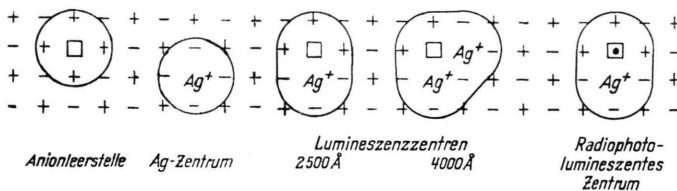


Abb. 16. Konfiguration von durch Silbereinbau in NaCl geschaffenen Zentren.

leerstellen eingebaut sind (Abb. 16). Wie wir bereits zeigten (Abb. 12), nimmt in einem Glow-Kurvenmaximum die Emission bei 4000 Å gegenüber der Emission bei 2500 Å mit wachsender Silberkonzentration stark zu. Daraus folgt, daß die beiden Banden verschiedenen Zentren zugeordnet werden müssen, die in verschiedener Weise durch den Einbau des Silbers beeinflusst werden. Da die Wahrscheinlichkeit, daß 2 Ag-Ionen neben einer Anionenleerstelle eingebaut werden, mit wachsender Silberkonzentration stärker wächst als der Einbau von 1 Ag-Ion, kann man die Emission bei 4000 Å Komplexen mit 2 Ag-Ionen zuordnen und die Emission bei 2500 Å Komplexen mit 1 Ag-Ion, wie es auch bereits von Etzel, Schulman, Ginther und Claffy⁷ geschehen ist.

Es erhebt sich nun die Frage nach dem Mechanismus der Anregung dieser Lumineszenzzentren zur Lichtemission.

Um alle Erscheinungen der Phosphoreszenz, Thermolumineszenz und Stimulation im Einklang miteinander deuten zu können, bleibt eigentlich nur eine Anregung durch „sensibilisierte Fluoreszenz“, wie sie durch Frank²⁰ vorgeschlagen wurde.

Hierbei wird bei der Rekombination eines Elektrons mit einem Loch die in der Umgebung des

Lumineszenzzentrums freiwerdende Energie durch einen Resonanzprozeß auf dieses übertragen, wodurch es zur Lumineszenz angeregt wird.

Die von tiefer bis zu hoher Temperatur beobachtete Thermolumineszenz (Glow-Kurven) kann man mit der bei Zimmertemperatur gemessenen Phosphoreszenz vergleichen, da für beide die gleichen Traps verantwortlich sind. Das soll im folgenden geschehen.

Aus den Glow-Kurven geht hervor, daß die Entleerung der Haftstellen gleichzeitig Emission bei 2500 Å und 4000 Å hervorruft. Es gibt Haftstellen von verschiedener Tiefe, bei deren Entleerung das Intensitätsverhältnis der beiden Lumineszenzbanden praktisch gleich

ist (2. u. 5. Max.). Diese Gruppe von Haftstellen kann daher nicht an den Lumineszenzzentren lokalisiert sein.

Aus der Phosphoreszenz-Messung ergibt sich eine Bestätigung dieser Aussage. Für die flachere Haftstellengruppe [1. Summand in Gl. (1)] sind die Halbwertszeiten der Lumineszenzintensität für beide Banden praktisch gleich. Für die Emission beider Banden sind also dieselben Traps verantwortlich.

Nach Abb. 10 ändert sich bei einem Teil der Haftstellen die Aktivierungsenergie mit der Silberkonzentration. Da diese Haftstellen im reinen Kristall nicht festgestellt werden, darf man annehmen, daß sie durch den Silbereinbau hervorgerufen werden. Aus Tab. 1 ersieht man, daß mit wachsender Silberkonzentration die Halbwertszeit der ersten Gruppe abnimmt, d. h. die Aktivierungsenergie der zugeordneten Haftstellen kleiner wird. Aus Vergleich mit der Thermolumineszenz kann man die flache Haftstellengruppe dem 5. Glow-Maximum (Abb. 10) zuordnen. Die nächste Gruppe (Tab. 1, Spalte 7 u. 13) müßte dann dem 6. Maximum entsprechen und von der Ag-Konzentration unabhängig sein. Aus der Abklingzeit der Phosphoreszenz (Tab. 1) kann man jedoch weiter nichts entnehmen, da dabei noch weitere Abklinggruppen mitspielen können, die bei der Analyse nicht erfaßt wurden.

²⁰ J. Frank, Ann. Phys., Lpz. (6) 3, 63 [1948].

In Übereinstimmung mit der Annahme, daß für die Abklingung, wie sie der 1. bzw. 2. Summand angibt, die dem 5. bzw. 6. Glow-Maximum zugeordneten Traps verantwortlich sind, steht die Beobachtung, daß die Intensitätsverhältnisse I_1/I_2 bei der Phosphoreszenz [Gl. (1)] für beide Banden verschieden sind. Dies möchten wir dadurch deuten, daß der Rekombinationsprozeß von Elektron und Loch bei den von der Ag-Konzentration abhängigen Traps (1. Gruppe, 5. Glow-Kurvenmaximum) in anderer Resonanz mit den Lumineszenzzentren steht als der Prozeß bei den von der Ag-Konzentration unabhängigen Traps (2. Gruppe, 6. Glow-Kurvenmaximum); siehe Abb. 15.

Für die Annahme, daß wenigstens ein Teil, wenn nicht alle von der Ag-Konzentration unabhängigen Traps im reinen Kristall bereits vorhanden sind, spricht die Tatsache, daß das 1., 8. und 10. Glow-Kurvenmaximum auch im reinen Kristall auftritt.

Eine Besonderheit bei der Thermolumineszenz ist das sehr starke Überwiegen der Intensität der 4000 Å-Bande über die der 2500 Å-Bande im ersten Glow-Maximum. Das ließe sich dadurch erklären, daß in diesem Temperaturbereich (rd. -120°C) noch V-Zentren existieren, welche den größten Teil der 2500 Å-Bande absorbieren. Bei höheren Temperaturen sind diese Zentren ausgebleicht und die Absorption fällt weg.

Es sei nun auf die Anschauung von dem Zustandekommen der *Stimulation* eingegangen. Aus den mitgeteilten Messungen (Abb. 14) ergibt sich: die zeitliche Abnahme der Stimulierbarkeit ist unabhängig von der Ag-Konzentration. Das bekräftigt die Vermutung*, daß die Energiespeicherung in den F-Zentren erfolgt. Nach Beendigung der Stimulation beobachtet man eine Phosphoreszenz, welche das gleiche Verhalten zeigt wie die „normale“ Phosphoreszenz⁸. Die aus den tiefen Haftstellen befreiten Elektronen müssen also in die gleichen Haftstellen fallen

können, die auch bei der Röntgenstrahlanregung gefüllt werden. Das ist bei der Anregung der F-Zentren möglich, da die Elektronen hierbei wie bei der Röntgenstrahlanregung ins Leitfähigkeitsband gelangen.

Nach den Vorstellungen von Seitz¹ bleichen die F-Zentren dadurch aus, daß die Löcher der V-Zentren durch thermische Aktivierung ins Valenzband gelangen, zu den F-Zentren wandern und mit den Elektronen in diesen Zentren rekombinieren. Im Idealfall handelt es sich also um einen bimolekularen Prozeß. Der Verlauf der Abnahme der stimulierten Lichtintensität bei 2500 Å (Abb. 14) deutet nun auf einen bimolekularen Prozeß bei der Ausbleichung der tiefen Haftstellen hin. Dies steht wieder in Übereinstimmung mit der Annahme, daß die tiefen Haftstellen, in denen die Energie gespeichert wird, mit den F-Zentren identisch sind.

Die stimulierte Lumineszenzintensität bei der 4000 Å-Bande nimmt anfänglich etwas langsamer als bei 2500 Å ab. Dies ist vielleicht wie folgt zu verstehen. Die Kristalle sind ja gleich nach der Bestrahlung sehr stark verfärbt. Dadurch wird im Sichtbaren ein Teil des ausgesandten Lichtes durch den Kristall selbst absorbiert. Die Verfärbung nimmt wie die Stimulierbarkeit ab und fällt nach einiger Zeit praktisch nicht mehr ins Gewicht. Dadurch hört die „ Vernachlässigung“ der 4000 Å-Bande auf und die Stimulierbarkeit nimmt für beide Banden gleichmäßig ab.

Unserem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Hanle, sind wir für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für ständige wertvolle Hinweise großen Dank schuldig. Weiterhin danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Assistentenstipendiums und einer Sachbeihilfe und Herrn Dr. Koops, Fa. Zeiß, Oberkochen, für die Herstellung der Kristalle.

Wir gedenken Herrn cand. phys. G. Rupprecht, der im Januar 1955 einem tragischen Unglücksfall zum Opfer fiel. Er hat mit großem Eifer und viel Geschick den Bau der speziellen PSEV durchgeführt.

* Verschiedene Autoren weisen auf einen Zusammenhang zwischen F-Zentren und dem Stimulationseffekt hin^{8, 21, 22, 23, 24}.

²¹ C. H. Mandeville u. H. O. Albrecht, Phys. Rev. **97**, 347 [1955].

²² M. Furst u. H. Kallmann, Phys. Rev. **82**, 964 [1951].

²³ H. Kallmann u. M. Furst, Phys. Rev. **83**, 674 [1951].

²⁴ H. Friedman u. C. P. Clover, Nucl. **10**, Nr. 6, 24 [1952].