

# Über die zwei Modifikationen des Mischsystems TlBr-NH<sub>4</sub>Br und das Problem der Tl-Zentren in Alkalihalogenid-Thallium-Leuchtstoffen

Von PETER BRAUER

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 15 a, 418-424 [1960]; eingegangen am 12. März 1960)

Reflexions-, Erregungs- und Lumineszenz-Spektren von TlBr-NH<sub>4</sub>Br-Mischkristallen, bei denen das Verhältnis Tl/NH<sub>4</sub> von 10<sup>-5</sup> bis 50 variiert wird, werden teilweise bei Zimmertemperatur, vor allem aber bei einer Temperatur gemessen, bei der die beiden Modifikationen des Mischkristalls beständig sind, so daß die Spektren von Präparaten gleicher Zusammensetzung aber verschiedener Struktur (CsCl- oder NaCl-Typ) verglichen werden können. Diese Temperatur liegt je nach Tl-Gehalt zwischen 120 und 165 °C. Die Präparate waren unter Druck erstarrte Schmelzen. Während bei niedrigen Tl-Konzentrationen (< 10<sup>-3</sup>) Absorptionsbande und Erregungsbande der blauen Emissionsbande übereinstimmen, wobei beide Modifikationen sich bezüglich der Bandenlage um nur etwa 600 cm<sup>-1</sup> unterscheiden, decken sich Absorption und „blaue“ Erregungsbande bei hohen Tl-Konzentrationen (> 10<sup>-3</sup>) nicht mehr; beide verbreitern sich stark, die Absorptionsbande jedoch mehr als die Erregungsbande. Nur bei solch Tl-reichen Präparaten mit verbreiterter Absorption kann die grüne Emissionsbande mit merklicher, mit dem Tl-Gehalt rasch wachsender Intensität gefunden werden, wobei sie in den Randgebieten der breiten Absorptionsbande maximal erregbar ist. Daraus und aus dem für beide Emissionsbanden charakteristisch verschiedenen Verhalten der Lumineszenzintensität sowohl bei Variierung der Tl-Konzentration als auch bei der Strukturänderung des Kristalls wird geschlossen, daß die beiden Emissionsbanden bzw. Erregungsverteilungen nicht verschiedenen Zuständen eines einzelnen Tl<sup>+</sup>, sondern Zentren verschiedener Bauweise angehören, und zwar wahrscheinlich die blaue Emissionsbande Zentren mit nur einem Tl<sup>+</sup>, die grüne dagegen solchen mit zwei benachbarten Tl<sup>+</sup>.

Das Lumineszenzzentrum, das durch substitutionsmäßigen Einbau von Tl<sup>+</sup> in Alkalihalogenide entsteht, ist wohl das bestuntersuchte überhaupt. Dennoch scheint uns die von KNOX und DEXTER<sup>1</sup> gelegentlich für das KCl-Tl gemachte Bemerkung, es sei „not as well understood as it has been believed“, immer noch zu gelten. Auf der Suche nach einem System, bei dem es möglich wäre, den Bau des Tl-Zentrums zu ändern, ohne gleichzeitig die Natur der Bausteine zu ändern, d. h. ohne zu einem Präparat anderer chemischer Zusammensetzung überzugehen, waren wir auf die Ammonhalogenide gestoßen, deren Modifikationsänderung CsCl-Typ  $\longleftrightarrow$  NaCl-Typ bei bequem erreichbaren Drucken und Temperaturen erfolgt<sup>2</sup>, während bei den eigentlichen Alkalihalogeniden solches nur bei höchsten Drucken zu erreichen ist. Gleichwohl gelang es EPPLER und DRICKAMER<sup>3</sup>, Absorptionsmessungen an Alkalihalogenid-Thallium bis zu 130 000 atü durchzuführen mit sehr bemerkenswerten Ergebnissen.

Nachdem wir untersucht hatten<sup>4</sup>, wie sich TlBr-NH<sub>4</sub>Br-Mischkristalle bezüglich einer Modifikationsänderung verhielten, und weiter gefunden hatten, daß sich die beiden von BUTLER<sup>5</sup> bei Zimmertemperatur vermessenen Emissionsbanden (400 m $\mu$ , im folgenden die „blaue“ Bande genannt, und 535 m $\mu$ , im folgenden die „grüne“ Bande genannt) bei der Modifikationsänderung grundverschieden benahmen<sup>6</sup>, planten wir eine spektroskopische Untersuchung des Systems TlBr-NH<sub>4</sub>Br derart, daß jeweils beide Modifikationen eines jeden Präparates bei der gleichen Temperatur untersucht und verglichen werden konnten. Daß dies dank der Überschreitungserscheinungen beim Umkristallisieren möglich sein müsse, hatten wir früher<sup>4,6</sup> gezeigt. Hierüber soll im folgenden berichtet werden.

An mit TlCl aktiviertem NH<sub>4</sub>Br hatte bereits BUTLER bei Zimmertemperatur – in unserem Sinne also an der Tief temperaturmodifikation – Emissions- und Erregungsspektren untersucht<sup>5</sup>. Wider

<sup>1</sup> R. S. KNOX u. D. L. DEXTER, Phys. Rev. **104**, 1245 [1956].

<sup>2</sup> P. W. BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad. of Arts a. Sciences **65**, 91 [1916].

<sup>3</sup> R. A. EPPLER u. H. G. DRICKAMER, J. Phys. Chem. Solids **6**, 180 [1958].

<sup>4</sup> P. BRAUER, Z. Naturforschg. **13 a**, 405 [1958].

<sup>5</sup> K. H. BUTLER, J. Electrochem. Soc. **103**, 508 [1956].

<sup>6</sup> P. BRAUER, Z. Naturforschg. **13 a**, 1002 [1958].



Erwarten ergaben sich zwischen unseren Messungen der Erregungsverteilungen an der Tieftemperaturmodifikation und denjenigen BUTLERS größere Discrepanzen. Den Grund dafür glauben wir in den verschiedenen Herstellungsverfahren der Präparate suchen zu müssen.

Die Präparate BUTLERS waren durch „Anreiben“ von TlCl und NH<sub>4</sub>Br hergestellt nach dem Verfahren, das von SCHLEEDE<sup>7</sup> für Alkalihalogenid-Sb-Phosphore, von RUDOLPH<sup>8</sup> für Sn als Aktivator, sowie von HUTTEN und PRINGSHEIM<sup>9</sup> gefunden wurde. Abgesehen davon, daß uns die Einschleppung von Cl-Ionen nicht unbedenklich erschien, da doch SCHLEEDE bei Alkalihalogenid-Sb-Leuchtstoffen<sup>7</sup> den Einfluß des mit dem Aktivator eingebrachten, wirtsgitterfremden Halogens gefunden hatte, verstanden wir – zum mindesten beim Anreiben von KCl·Tl – nie, wieso bei so niedriger Temperatur und bei so geringer Neigung des Tl, im KCl-Kristall zu diffundieren, der Wirtskristall den Aktivator aufnehmen könne. Deshalb benutzten wir nur Präparate, die unter Druck – NH<sub>4</sub>Br sublimiert sehr leicht bei Atmosphärendruck – geschmolzen worden waren. Wir konnten weiter zeigen, daß bei sorgfältigem Ausschluß von Wasserdampf und adsorbiertem Wasser sich *keine* KCl·Tl-Leuchtstoffe anreiben lassen und daß hierzu vielmehr ein endlicher, meßbarer H<sub>2</sub>O-Druck nötig ist<sup>10</sup>, und daß angeriebene NH<sub>4</sub>Br·Tl-Präparate durch kurzes Waschen mit Wasser ihre Lumineszenzfarbe von grün gegen blau ändern, wozu bemerkt sei, daß allgemein Tl-reiche Präparate mehr grün, Tl-arme mehr blau leuchten. Offenbar kann man die Tl-reiche Außenschicht der Körner des angeriebenen Präparates teilweise abwaschen. Aus alledem möchten wir schließen, daß das Anreibeverfahren ungleichmäßig aktivierte Präparate liefert, für die eine Konzentrationsangabe problematisch erscheint.

Aus diesem Grunde glaubten wir, auch einen Teil der von BUTLER behandelten Fragen nochmals stellen zu sollen; über die teilweise übereinstimmenden, in manchen Punkten jedoch abweichenden Resultate soll gleichfalls berichtet werden.

## Präparate; Methoden

Die *Präparate* wurden durch Zusammenschmelzen von NH<sub>4</sub>Br (DAB 6 Merck) und TlBr, das aus wäßriger Lösung von TlNO<sub>3</sub> (p. A. Merck) mit NH<sub>4</sub>Br gefällt worden war, in abgeschmolzenen Ampullen aus dickwandigem Supremaxglas der Firma Schott u. Gen., Mainz, im elektrischen Ofen hergestellt. Der Dampfdruck des Ampulleninhalts, schätzungsweise 25 atü bei 600 °C, verhinderte Sublimieren und Sieden. Um das Sieden infolge abnehmenden Druckes beim Abkühlen zu unterbinden, wurden die senkrecht stehenden langgestreckten Ampullen Stückweise nach unten aus dem Ofen gezogen; dann erstarrte im herausgezogenen Teil die klare Schmelze, ohne vorher zu sieden, da der im Ofen befindliche obere noch heiße Teil für Aufrechterhaltung des Druckes sorgte<sup>11</sup>. Der abgekühlte kristalline Ampulleninhalt wurde in der Reibschale pulverisiert und in Röhrchen aus Quarzglas höchster Reinheit (Suprasil von Heraeus, Hanau) eingeschmolzen. Das Einschmelzen erwies sich als notwendig, um bei nachfolgender Wärmebehandlung Disproportionierung infolge Sublimation zu unterbinden. Höchste Reinheit des Quarzglases war nötig, um nicht durch die Absorption und Lumineszenz des Quarzglases gestört zu werden<sup>12</sup>.

An diesen Präparaten wurden alle Spektren bei Zimmertemperatur und bei einer zwischen 120 und 160 °C liegenden konstanten Temperatur gemessen, bei der jeweils beide Modifikationen (Phasen) des Präparates haltbar waren wie früher beschrieben<sup>4, 6</sup>. Das Präparat befand sich dabei in einem elektrischen Ofen.

Statt der an den Pulvern mit infolge Modifikationswechsel unkontrollierbar wechselnder Korngröße schwer durchführbaren Absorptionsmessungen wurden *Reflexionsspektren* im Ultravioletten gemessen. Das vom Präparat diffus reflektierte Licht einer Xenonlampe (Osram XBO 162) wurde in einem lichtstarken Quarzspektrographen kleiner Dispersion zerlegt (Hilger und Watts, London; E 518/9) und photographisch aufgezeichnet. Dies geschah jeweils für sechs verschiedene Belichtungszeiten, um Schwärzungskurven für jede Stelle der Platte (des Spektrums) zeichnen zu können<sup>13</sup>. Bezogen wurde auf ein jedesmal in gleicher Weise aufgenommenes Spektrum des reinen Grundmaterials ohne Tl. Der Schwarzschildexponent und seine Änderung mit der Wellenlänge wurde bestimmt und berücksichtigt. Dies geschah jedoch nur relativ, d. h. in folgender Weise: Der Schwarzschildexponent *p*, der bei der verwendeten Platte (Perutz Spektral Blau 450) in einem breiten mittleren Wellenlängenbereich annähernd konstant war, wurde die Schwärzung 0,5 dort einheitlich *p* = 0,9 gesetzt. Da *Absolutbestimmung* der Absorption aus Reflexionsmessungen an Pulvern sowieso problematisch

<sup>7</sup> A. SCHLEEDE, Komplexbildung, Absorption und Lumineszenz, in R. TOMASCHEK, Leuchten und Struktur fester Stoffe, München 1943.

<sup>8</sup> J. RUDOLPH, persönliche Mitteilung.

<sup>9</sup> E. H. HUTTEN u. P. PRINGSHEIM, J. Chem. Phys. **16**, 241 [1948].

<sup>10</sup> P. BRAUER u. M. KOLB, unveröffentlicht.

<sup>11</sup> nach einem Vorschlag bzw. Verfahren von G. BRAUER und H. BÄRNIGHAUSEN, Chem. Lab. d. Univ. Freiburg i. Br. Bei den Ratgebern sei auch hier herzlich gedankt.

<sup>12</sup> Für freundliche Beratung dankt der Verf. der Heraeus Quarzschmelze, Hanau.

<sup>13</sup> H. B. DORGELO, Phys. Z. **26**, 756 [1925].

ist, da selbst die Form der Spektren bei starker Absorption verfälscht ist<sup>14</sup>, wurde die Genauigkeit nicht noch weiter getrieben. Eine Reduktion auf die Spaltweite null wurde nicht vorgenommen, da die Spektralbanden immer noch breit gegen die Spaltweite und die Dispersionskurve wenig gekrümmmt war.

Die Erregungsverteilungen wurden gleichfalls photographisch vermessen. Erregt wurde das Präparat mit dem Licht einer Xenonlampe, aus dem durch einen Doppelmonochromator mit Quarzprismen und Spiegeloptik (C. Leiß, Berlin-Steglitz) quasi-monochromatische Ausschnitte ausgesondert wurden. Das Lumineszenzlicht wurde, nachdem es einen Satz Spektralfilter durchsetzt hatte, auf einen Spalt mit Stufenfilter konzentriert, der auf einem Film (Agfa-Isopan) mit Glasoptik abgebildet wurde. Die Filtersätze bestanden für die kurzwellige („blaue“) Emissionsbande (Maximum bei  $\sim 400 \text{ m}\mu$ <sup>5</sup>) aus den Schottfiltern WG 1 (2 mm) plus BG 1 (2 mm) plus UG 2 (2 mm) plus wässr.  $\text{CuSO}_4$ -Lösung, gesättigt (25 mm), für die langwellige („grüne“) Bande (Maximum bei  $\sim 535 \text{ m}\mu$ <sup>5</sup>) dagegen aus WG 1 (2 mm) plus OG 2 (4 mm). Die Filtersätze sonderten einen Spektralbereich aus, der von der jeweils nicht gewünschten Emissionsbande nicht mehr merkbar erreicht wurde. Die Benutzung nur eines Teiles der Emissionsbande zur relativen Intensitätsmessung ist gerechtfertigt, da wir bei der uns hier hauptsächlich interessierenden blauen Emissionsbande keinen Einfluß der Tl-Konzentration auf die Breite der Bande fanden (Abb. 7) – im Gegensatz zum Verhalten der Absorptions- und Erregungsbanden. Bezogen wurde auf gleiche Anzahl pro sec eingestrahlter erregender Quanten. Dazu wurde das Spektrum des eingestrahlten Lichtes von 400 bis 265  $\text{m}\mu$  mit einer Thermosäule ausgemessen. Nach kürzeren Wellen benutzten wir die Tatsache der angenäherten Wellenlängenunabhängigkeit der Quantenausbeute des Na-Salicylates<sup>15</sup>.

Die Emissionsspektren wurden mit einem lichtstarken Spektrographen mit Glas- oder (für die blaue Bande) Quarzoptik (Hilger u. Watts, E 518/9) photographisch aufgenommen. Dies geschah gleichfalls unter Bestimmung ganzer Schwärzungskurven, also mit Stufenfilter vor dem Spalt oder – bei Verwendung von Quarzoptik – abgestuften Belichtungszeiten.

## Ergebnisse

Den bei Zimmertemperatur aufgenommenen langwelligen Teil des *Reflexionsspektrums* zeigt Abb. 1. Bei kleinen Tl-Konzentrationen (bis  $10^{-3} \text{ Tl}/\text{NH}_4$ ) absorbieren die Präparate überwiegend in einer mit der Tl-Konzentration wachsenden Bande bei  $38\,600 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $259 \text{ m}\mu$ . Bei Tl-Konzentration oberhalb  $10^{-3}$  verbreitert sich diese, wobei weitere Maxima hervortreten.

<sup>14</sup> G. KORTÜM u. J. VOGEL, Z. phys. Chem. **18**, 110 [1958].

<sup>15</sup> F. S. JOHNSON, K. WATANABE u. R. TONSEY, J. Opt. Soc. Amer. **41**, 702 [1951].

Bei einer höheren Temperatur, wo jeweils beide Modifikationen des Präparates beobachtet werden können, liegt das Hauptmaximum um einige  $\text{m}\mu$  nach längeren Wellen verschoben, wie Abb. 2 zeigt.

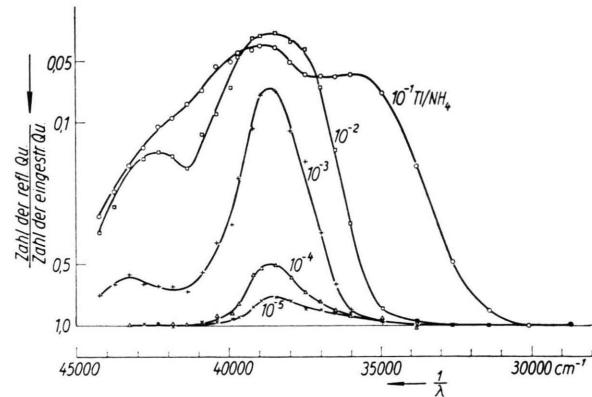


Abb. 1. Spektren der Reflexion bei Zimmertemperatur. Parameter ist die Tl-Konzentration. Kurven im langwelligeren horizontalen Ast („weiß“) normiert.

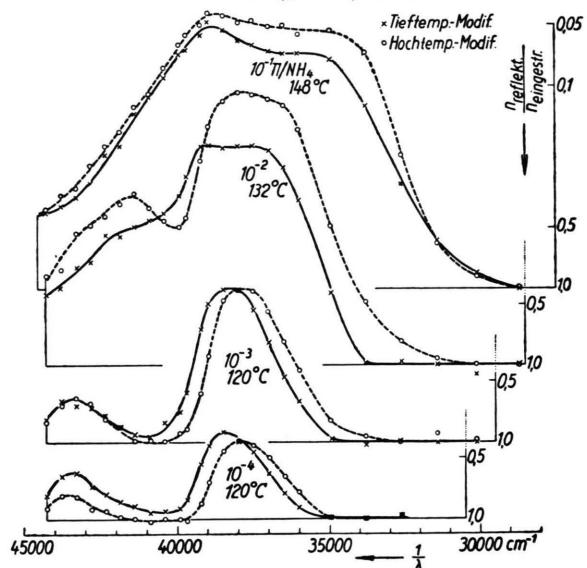


Abb. 2. Reflexionsspektren für sowohl Tieftemperatur- ( $\text{CsCl}$ ) als auch Hochtemperatur- ( $\text{NaCl}$ ) Modifikation; Tief.-Mod. ausgezogen; Hoch-Mod. gestrichelt. Im langwiegenden horizontalen Ast normiert.

Vergleicht man zwei Modifikationen miteinander, so erkennt man, daß einerseits die Reflexionsspektren beider zwar einander für eine bestimmte Tl-Konzentration ähnlich sind, daß aber das Hauptmaximum bei der Hochtemperaturmodifikation um etwa  $600 \text{ cm}^{-1}$  nach längeren Wellen verschoben ist. Das ist auch von der gleichen Größenordnung der von EPPLE und DRICKAMER<sup>3</sup> gefundenen Bandenverschie-

bung an Alkalihalogenid-Thallium-Kristallen bei der Phasenänderung infolge Anwendung höchster Drucke.

Die *Erregungsverteilung* der *blauen Emissionsbande* zeigt Abb. 3 für die Tief temperatur- und Abb. 4 für die Hoch temperatur-Modifikation. Eine einfache schmale Erregungsbande mit dem Maximum an der Stelle des Absorptionsmaximums – etwas verschieden für die beiden Modifikationen –

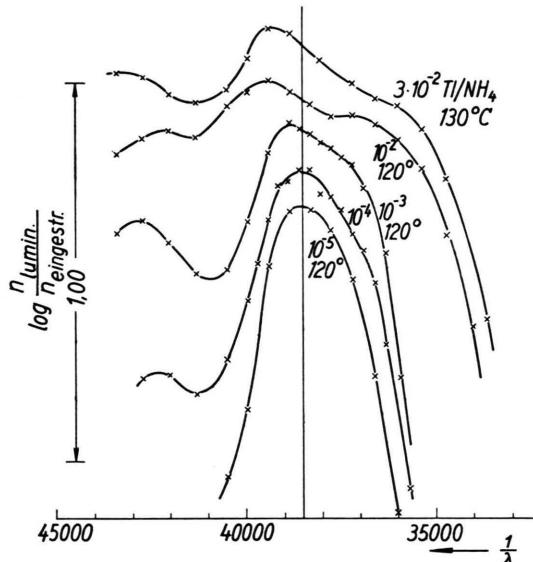


Abb. 3. Erregungsverteilung der blauen Emissionsbande; Tief temperaturmodifikation. Ordinate: Logarithmus der relativen Quantenausbeute. Die Kurven sind aus Gründen der Übersichtlichkeit in Ordinatenrichtung willkürlich gegenüber verschoben.

ist nur bei niedrigen Tl-Konzentrationen zu finden; bei höheren ist wie bei der Absorption eine Verbreiterung und eine systematische Verschiebung des Schwerpunktes nach kürzeren Wellen zu beobachten.

Die grüne Emissionsbande fanden wir nur bei relativ hoher Tl-Konzentration  $> 10^{-3}$  Tl/NH<sub>4</sub>\*; deshalb können wir die *Erregungsverteilung der grünen Bande* nur für Tl<sup>+</sup>-Konzentrationen  $> 10^{-3}$  angeben (Abb. 5). Die Hoch temperaturmodifikation zeigte, wie früher gefunden<sup>6</sup>, keine merkliche langwellige Emission. Hiervon fanden wir hochkonzentrierte Präparate (um  $10^{-1}$  Tl/NH<sub>4</sub>) in merkwürdiger Weise ausgenommen: Abb. 6 zeigt die Erregungsverteilung einer langwelligen aber deutlich gelb (statt grün) aussehenden Emission der Hoch temperaturmodifikation und die Erregungsverteilung der grünen Emission der Tief temperaturmodifikation. Die in Anbetracht der hohen Beobachtungs-

temperatur (158 °C) auffällig schmale neue Erregungsbande ist auch bereits bei der Tieftemperaturmodifikation (Pfeil in Abb. 6 und 5) angedeutet.

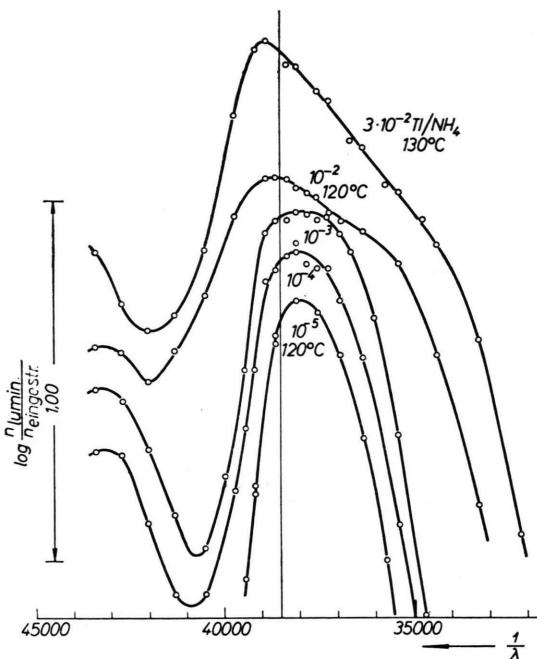


Abb. 4. Erregungsverteilung der blauen Emissionsbande; Hoch temperaturmodifikation. Siehe Unterschrift zu Abb. 3.

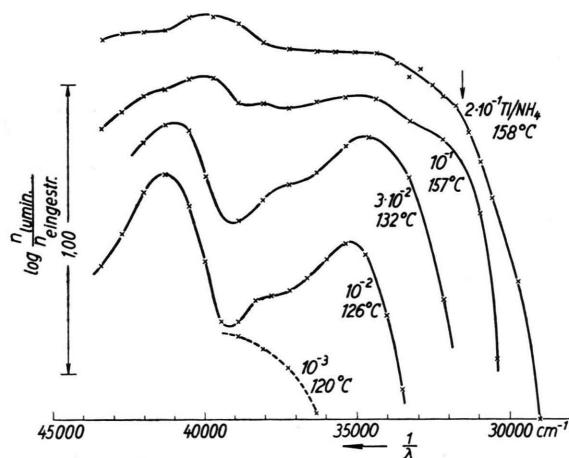


Abb. 5. Erregungsverteilung der langwelligen (grünen) Emissionsbande; Tief temperaturmodifikation. Siehe Unterschrift zu Abb. 3.

\* Im Gegensatz zu R. H. BUTLERS Ergebnis<sup>5</sup>. Wir suchen die Ursache für die Diskrepanz in der Herstellungsweise der Präparate. Es gelang uns, an angeriebenen Präparaten in Übereinstimmung mit BUTLERS Ergebnissen gleichzeitig schmale „blaue“ neben „grünen“ Erregungsbanden zu erhalten; siehe aber dazu das in der Einleitung Gesagte.

Bei den *Emissionsspektren* der Tieftemperaturmodifikation konnten wir im wesentlichen die Ergebnisse BUTLERS<sup>5</sup> bestätigen. Doch vermuten wir, daß die langwellige Emission nicht aus einer einfachen Bande besteht. Dies scheint uns der erwähnte Befund bei den Erregungsverteilungen der Hoch-

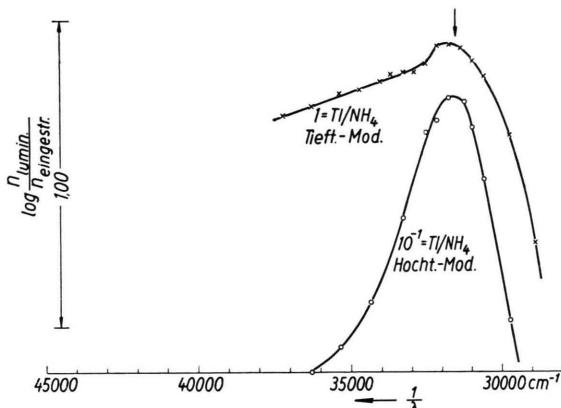


Abb. 6. Erregungsverteilung der langwelligen Emission bei  $Tl/NH_4 = 0,1$ , Hochtemperaturmodifikation. Zum Vergleich  $Tl/NH_4 = 1$ , Tieftemperaturmodifikation.

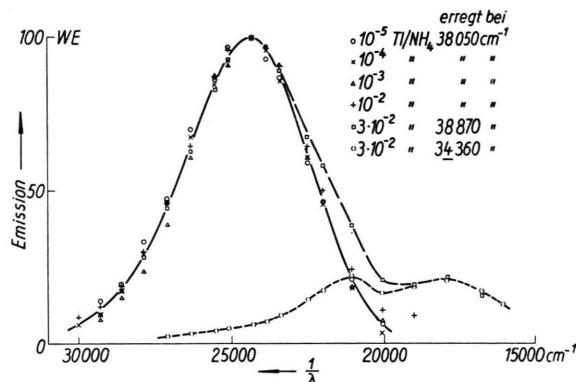


Abb. 7. Blaue Erregungsbande bei variierter Tl-Konzentration; Zimmertemperatur. Nicht reduziert bezüglich der spektralen Empfindlichkeitsverteilung der photographischen Platte (Perutz Superomnia); das Minimum bei  $20\,000\text{ cm}^{-1}$  ist nicht reell („Grünlücke“).

temperaturmodifikation nahezulegen. Bei der blauen Emissionsbande konnten wir uns davon überzeugen, daß ihre Form unabhängig davon ist, an welcher Stelle ihrer Erregungsbande eingestrahlt wird. Weiter zeigt Abb. 7, daß die Form der blauen Emissionsbande nicht von der Tl-Konzentration abhängt, sich also anders verhält als die zugehörige Erregungsbande (Abb. 5). Die Abweichung hochkonzentrierter Präparate ist, wie in Abb. 7 angedeutet, nur scheinbar; sie wird durch das Auftreten der grü-

nen Emissionsbande, deren Erregungsverteilung im Bereich der Erregbarkeit der blauen Bande nirgendwo verschwindet, vorgetäuscht.

Die Lage der blauen Bande ist für beide Modifikationen etwas verschieden (Abb. 8). Nur ist hier

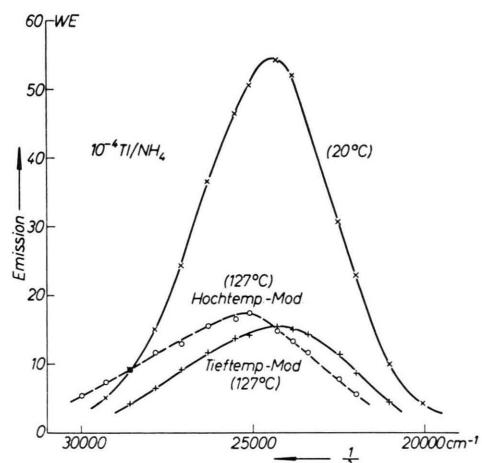


Abb. 8. Blaue Bande für beide Modifikationen eines Präparates mit  $Tl/NH_4 = 10^{-4}$ .

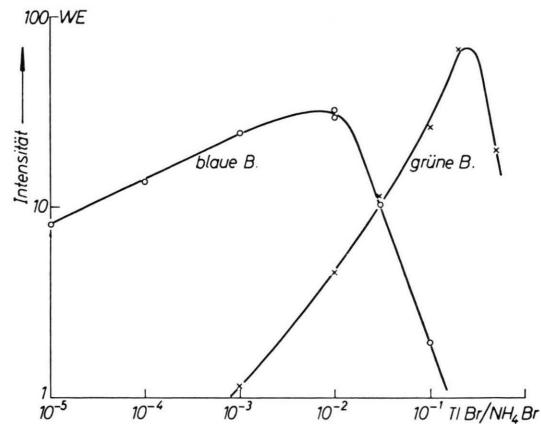


Abb. 9. Abhängigkeit der Intensität der Emissionsbanden von der Tl-Konzentration bei RÖNTGEN-Erregung.

die Bande der Hochtemperaturmodifikation nach kürzeren Wellen (um etwa  $800\text{ cm}^{-1}$ ) verschoben.

Wir maßen noch die *Intensität* sowohl der blauen als auch der grünen Emission *in Abhängigkeit von der Tl-Konzentration*. Da die Berücksichtigung der stark veränderlichen Absorption bei optischer Anregung bei unseren eingeschmolzenen Präparaten schwierig war, seien hier nur die Ergebnisse bei Erregung durch RÖNTGEN-Strahlen (Bremsspektrum; 60 KV Scheitel) mitgeteilt (Abb. 9). Es muß hervor-

gehoben werden, daß sich die beiden Emissionsbänder ganz verschieden verhalten, was Steilheit des Anstiegs und Lage des Maximums anlangt.

## Diskussion

Wir fragen zunächst, inwieweit sich Absorption und Erregungsverteilung decken. Dazu müssen die Messungen auf vergleichbare Größen umgerechnet werden. In Abb. 10 sind einmal absorbierte Quan-

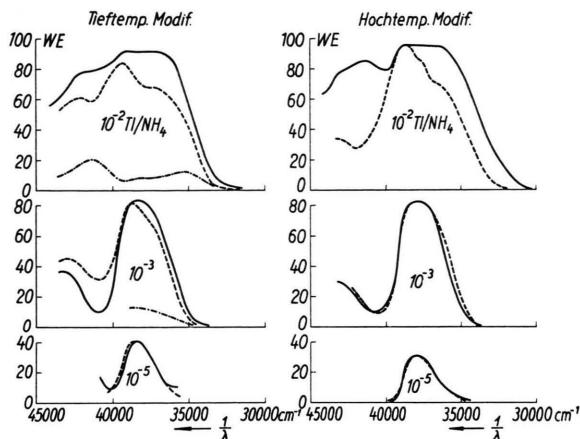


Abb. 10. Absorption und Erregungsverteilung. — Absorption; - - - Erregungsverteilung der blauen, - - - der grünen Bande. Aus Gründen der Anschaulichkeit Kurvenpaare  $10^{-5}$ ,  $10^{-3}$  und Hocht.-Mod.  $10^{-2}$  Tl/NH<sub>4</sub> im Maximum normiert. Bei Tief.-Mod.  $10^{-2}$  Tl/NH<sub>4</sub> so normiert, daß die Summe der Erregungsverteilungen beim höchsten blauen und höchsten grünen Maximum die Absorption erreicht.

ten pro eingestrahlte Qu. (statt wie in Abb. 2 der Logarithmus des Quotienten reflektierte Qu. pro eingestrahlte Qu.) aufgetragen, das andere Mal für die blaue Emission emittierte Quanten pro eingestrahlte Qu. (statt wie in Abb. 3 und 4 der Logarithmus dieser Größe). Bei geringen Tl-Konzentrationen besteht also Übereinstimmung, nicht jedoch bei hohen. Die „blaue“ Erregungsbande verbreitert sich nicht so sehr wie die Absorptionsbande. Es bleiben beiderseits der Mitte Absorptionsgebiete, die nicht zur Erregung der blauen Emissionsbande dienen. Dort befinden sich bei der Tieftemperaturmodifikation die Maxima der „grünen“ Erregungsverteilung, bei der Hochtemperaturmodifikation handelt es sich um inaktive, zu strahlunglosen Übergängen führende Absorption (abgesehen von der erwähnten schmalen Erregungsbande bei den höchskonzentrierten Präparaten). *Wir finden also, daß die grüne Emissionsbande erst merklich auftritt, wenn die Absorptionsbande sich als Folge der Erhöhung der Tl-Konzen-*

tration stark verbreitert hat.

Das Bild, wonach nicht nur die blaue sondern auch die grüne Emissionsbande zwei verschiedene Anregungsstufen des einzelnen, nur durch das Wirtsgitter gestörten Tl<sup>+</sup> entsprechen soll<sup>5</sup>, scheint hiernach dem Verständnis Schwierigkeiten zu bereiten. Auch PATTERSON und KLICK<sup>16</sup> schlossen beim KCl · Tl auf das Vorhandensein verschiedener Tl<sup>+</sup>-Zentren für die beiden Bänder. Wir möchten aus unseren Ergebnissen schließen, daß zwar die blaue Emissionsbande und ihre schmale Erregungsbande bzw. die Absorptionsbande bei rund 260 m $\mu$  einzelnen, nur durch das Wirtsgitter gestörten, substitutionsmäßig eingebauten Tl<sup>+</sup>-Ionen zuzuschreiben ist, daß aber die grüne Emissionsbande samt zugehöriger Erregungsverteilung Zentren zuzuschreiben ist, die zwei oder mehr Tl<sup>+</sup> enthalten, die vermutlich gleichfalls substitutionsmäßig eingebaut sind, ähnlich wie das schon vor langer Zeit von KRÖGER<sup>17</sup> bei ZnSiO<sub>4</sub> · Mn-Phosphoren angenommen worden ist. Die schmale langwellige Erregungsbande, die wie erwähnt bei sehr Tl-reichen Präparaten gefunden wurde (Abb. 6), läßt eine weitere definierte Zentrenart aus mehreren Tl<sup>+</sup> vermuten.

Dann wäre zu verstehen, daß bei der Modifikationsänderung die blaue Bande nur eine kleine Verschiebung erleidet, da ja von einem einzelnen, substitutionsmäßig eingebauten Tl<sup>+</sup> aus gesehen, sich beim Umbau die Symmetrie der Umgebung gar nicht und das Gitterpotential nur wenig ändert. Ändern würde sich hauptsächlich das Vorzeichen des Feldes, das durch den umgebenden Ionen-Multipol hervorgerufen wird, z. B. hat das Tl<sup>+</sup> in der Hochtemperaturmodifikation (NaCl-Gitter) 6 nächste Anionennachbarn auf den Würfelkanten-Achsen, während es in der Tieftemperaturmodifikation (CsCl-Gitter) dort gerade keine negativen Ladungen „sieht“, statt dessen aber deren 8 auf den 4 Raumdiagonalen des Würfels. Ein Doppelzentrum dagegen mit zwei auf benachbarten Kationenplätzen sitzenden Tl<sup>+</sup>-Ionen hat aber z. B. in beiden Modifikationen verschiedene Symmetrie: Die Verbindungsline beider ist im CsCl-Gitter die vierzählige Würfelkante, im NaCl-Gitter dagegen die zweizählige Würfelflächendiagonale. Es ist zu verstehen, daß ein solches Zentrum empfindlicher auf eine Modifikationsänderung reagiert.

<sup>16</sup> D. A. PATTERSON u. U. C. KLICK, Phys. Rev. **105**, 401 [1956].

<sup>17</sup> F. A. KRÖGER, Some aspects of the luminescence of solids, Elsevier, Amsterdam 1948, S. 190.

Wie schon sehr lange bekannt ist<sup>18, 19</sup>, gibt es eine optimale Aktivatorkonzentration, bei der das Lumineszenzvermögen am größten ist.

Wenn die beiden Emissionsbanden von Zentren verschiedener Zusammensetzung herrühren, und wenn man vereinfachend annimmt, daß die Besetzungswahrscheinlichkeit eines bestimmten Kationenplatzes durch ein  $\text{Ti}^+$ - oder ein  $(\text{NH}_4)^+$ -Ion nur von der Konzentration des  $\text{Ti}^+$  abhängt, so sollte das Häufigkeitsmaximum verschiedener Zentrensorten bei verschiedenen Konzentrationen liegen. Vom Maximum aus gesehen, sollte die Häufigkeit der Zentren nach kleineren  $\text{Ti}^+$ -Konzentrationen trivialerweise abnehmen; nach höheren Konzentrationen muß sie abnehmen, weil zu einem Zentrum ja auch der schützende Mantel, d. h. ein Gitterbereich gehört, das frei von anderen  $\text{Ti}^+$  ist, und das immer schwerer zu verwirklichen ist, je mehr Gitterkationen durch  $\text{Ti}^+$  ersetzt sind. Für den Erwartungswert

$$a = \sum_x x w_{nm}(x)$$

für die Anzahl  $x$  von Zentren, bei deren Bildung  $n$  Kationenplätze mit der Grundwahrscheinlichkeit  $p$  durch  $\text{Ti}^+$ -Ionen und  $m$  Kationenplätze mit der Grundwahrscheinlichkeit  $q = 1 - p$  durch  $(\text{NH}_4)^+$  besetzt werden, läßt sich ohne vorherige Kenntnis der Verteilungsfunktion  $w_{nm}(x)$  berechnen<sup>20</sup>

$$a = N p^n (1-p)^m, \quad (1)$$

wo  $N$  die Gesamtzahl der Kationenplätze ist. Im Bereich kleiner Konzentrationen [d. h. für  $p \ll 1$ ;  $(1-p) \approx 1$ ] sollten mit wachsender Konzentration (d. h. wachsendem  $p$ ) die Einfach-Zentren ( $n = 1$ ) langsamer zunehmen als die Doppelzentren ( $n = 2$ ). Wenn  $p$  nicht mehr klein gegen Eins ist, also  $(1-p) < 1$  wird, sorgt der rasch kleiner werdende Faktor  $(1-p)^m$  wieder für Abnahme von  $a$ , und zwar um so eher, je größer  $m$ , die Zahl der zum Zentrum gehörigen Wirtsgitterkationen ist. Für das

Maximum ergibt sich aus  $da/dp = 0$ :

$$p_{\max} = n / (n + m). \quad (2)$$

Tatsächlich zeigt Abb. 9 zwar, daß die blaue Bande (an deren Zuordnung zu Einfachzentren wir ebensowenig wie andere Autoren zweifeln) langsamer mit der Konzentration anwächst als die grüne Bande (die wir Doppelzentren zuschreiben möchten), aber der Anstieg ist in beiden Fällen viel schwächer als Gl. (1) fordern würde. Ohne Kenntnis der Löschprozesse können wir für diese Verschiedenheit noch keine Erklärung geben. Bis dahin möchten wir auch nur mit großem Vorbehalt aus Gl. (2) auf die Zentrengröße schließen; immerhin scheint die Größenordnung, die man für die Zentren durch Anwendung von (2) auf Abb. 9 erhält, nicht unvernünftig: für „blaue“ Zentren ( $n = 1$ ) ergibt sich  $m \approx 100$ ; d. h. etwa 2 das  $\text{Ti}^+$  umgebende Wirtsgitter-Kationenschichten und für „grüne“ Zentren ( $n = 2$ ) entsprechend  $m \approx 10$ ; d. h. die nächsten (Kationen-) Nachbarn der beiden  $\text{Ti}^+$  müssen Wirtsgitterionen sein.

Zu der Frage, inwieweit die Theorie von WILLIAMS von  $\text{KCl} \cdot \text{Ti}$  auf  $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{Ti}$  übertragbar sei, kann vorerst nicht viel gesagt werden. Unsere Befunde für sehr geringen  $\text{Ti}$ -Gehalt erregen Hoffnung, daß die Theorie der  $305 \text{ m}\mu$ -Emissionsbande des  $\text{KCl} \cdot \text{Ti}$ <sup>21</sup> auf die  $400 \text{ m}\mu$ -Bande des  $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{Ti}$  anwendbar sei. Die Übertragbarkeit der Theorie der längerwelligeren Emissionsbanden des  $\text{KCl} \cdot \text{Ti}$  scheint dagegen zweifelhaft, da zwar die schwache  $375 \text{ m}\mu$ -Bande des  $\text{KCl} \cdot \text{Ti}$   $\text{Ti}^+$ -Doppelzentren, die starke  $475 \text{ m}\mu$ -Emission jedoch Einfachzentren zugeschrieben wird<sup>22</sup>, wohingegen wir beim  $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{Ti}$  längerwellige Emission mit durch  $\text{Ti}^+$ -Wechselwirkung verbreiterter Absorption gekoppelt fanden.

Die Arbeit wurde sowohl von der Deutschen Forschungsgemeinschaft als auch vom Direktor des Physikalischen Instituts, Herrn Th. SCHMIDT, wirksam unterstützt, wofür der Verfasser beiden danken möchte.

<sup>18</sup> V. KLATT u. PH. LENARD, Ann. Phys., Lpz. **38**, 90 [1889].

<sup>19</sup> L. BRÜNINGHAUS, C. R. Acad. Sci., Paris **149**, 1375 [1909].

<sup>20</sup> Das Problem ist nahe verwandt dem der Iterationen in der Wahrscheinlichkeitsrechnung; siehe R. v. MISES, Wahrscheinlichkeitsrechnung, Fr. Deuticke, Leipzig und Wien 1931. Siehe auch H. W. LEVERENZ, Luminescence of Solids, J. Wiley & Sons, New York 1950, S. 331 ff. u. 477, wo aller-

dings bei der Abzählung der Möglichkeiten noch Umbau innerhalb des Zentrums zugelassen wird, während wir ein bestimmtes Baumuster voraussetzen.

<sup>21</sup> z. B. F. E. WILLIAMS, J. Chem. Phys. **19**, 457 [1951].

<sup>22</sup> P. D. JOHNSON u. F. E. WILLIAMS, J. Chem. Phys. **20**, 124 [1952]; s. a. J. Chem. Phys. **18**, 1477 [1950].