

Zur Elektronenspinresonanz von Silberhalogeniden mit zweiwertigen Anionenzusätzen

Von INES EBERT

Institut für Gerätebau der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Oberschöneweide
(Z. Naturforsch. **16 a**, 211 [1961]; eingegangen am 22. Dezember 1960)

In einer früheren Arbeit¹ wurde über die Elektronenspinresonanz photochemisch erzeugter einwertiger Chalkogenionen in Silberhalogeniden berichtet. Hier sollen noch einige ergänzende Überlegungen dargelegt und Fehler berichtigt werden.

Zunächst zur Berichtigung der Fehler: Es muß $g_{\perp} = g_0 - (2 \lambda / \Delta E)$ statt $g_{\perp} = g_0 - (\lambda / \Delta E)$ bzw. in der letzten Formel $\Delta g_{\perp} = -(2 \lambda / \Delta E)$ statt $\Delta g_{\perp} = -(\lambda / \Delta E)$ heißen, und setzt man eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen der Chalkogenionen an den benachbarten Silberionen voraus, d.h. nichtverschwindendes ξ , so geht ξ in das R_{ion}^{*2} von Gl. (1) und damit in ΔE ein, und es ist

$$\Delta g_{\perp} = -2 \lambda [(1 + \xi^2)^2 \Delta E(\xi)]^{-1}$$

statt $\Delta g_{\perp} = -\lambda [(1 + \xi^2) \Delta E]^{-1}$.

Durch die Korrektur des ersten Fehlers werden die aus den gemessenen g -Werten berechneten ΔE doppelt so groß, wenn man die λ -Werte für freie Ionen zur Berechnung benutzt. Silberionen auf Zwischengitterplätzen führen aber nach Gl. (1) zu Aufspaltungen, die um den Faktor 3 kleiner sind. Durch die Annahme einer endlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen an den 6 Nachbarionen könnte diese Schwierigkeit be-

hoben werden; denn es tritt dann in Δg_{\perp} der Faktor $(1 + \xi^2)^{-2}$ auf, und die Spin-Bahn-Kopplungskonstanten werden für diese Bindungsart z. Tl. erheblich kleiner². Dadurch könnten die Elektronenübergänge vielleicht in den infraroten Wellenlängenbereich fallen.

Es wurden inzwischen orientierende Messungen an tellurhaltigen Silberbromidkristallen im Bereich zwischen 2μ und 25μ durchgeführt, die jedoch nur die Existenz sehr langwelliger Banden zeigten, die für die Übergänge wahrscheinlich nicht in Frage kommen; denn sonst müßte $\lambda(\xi) / (1 + \xi^2)^2$ etwa $0,06 \lambda$ sein. Leider ist das Gebiet zwischen 1 und 2μ noch nicht erforscht und der Untergrund im nahen Infrarot sehr stark, so daß schwache Absorptionsbanden darin untergehen können.

Führt man eine Berechnung der Δg -Komponenten für das axiale elektrische Feld, das von einem Silberion auf benachbartem Zwischengitterplatz herrührt, bis zu zweiten Potenzen in λ durch (siehe auch Anm.³), so erhält man für $\xi = 0$:

$$\begin{aligned} \Delta g_{\parallel} &= g_0 - (\Delta g_1)^2 (g_0 - 1) \quad \text{und} \\ \Delta g_{\perp} &= g_0 + \Delta g_1 - (\Delta g_1)^2 (g_0/2 + 1) \\ &\quad \text{mit } \Delta g_1 = -(2 \lambda / \Delta E). \end{aligned}$$

Δg_1 über den gleichen λ -Werten wie in Anm.¹ aufgetragen ergibt Geraden mit etwa gleicher Streuung der Punkte, jedoch mit anderer Steigung. Die ΔE -Werte weichen um höchstens 20% von den aus $\Delta g_{\perp} = -(2 \lambda / \Delta E)$ berechneten ab. Berücksichtigt man die endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen der Chalkogenionen an den benachbarten Silberionen, so dürfte man keine Gerade erhalten, es sei denn, daß λ in der selben Weise von ξ abhängt wie $(1 + \xi^2)^2 \cdot \Delta E(\xi)$.

¹ I. EBERT, Z. Naturforsch. **15 a**, 279 [1960].
² W. Low, Ann. N. Y. Acad. Sci. **72**, 71 [1958].

³ T. INUI, S. HARASAWA u. Y. OBATA, J. Phys. Soc. Japan **11**, 612 [1956].

Darstellung des zeitlichen Verlaufes der F-Zentren-Bildung unter Einwirkung von Röntgen-Strahlen bei Zimmertemperatur

Von F. FRÖHLICH

Institut für experimentelle Physik der Universität Halle
(Z. Naturforsch. **16 a**, 211—213 [1961]; eingeg. am 27. Dezember 1960)

Aussagen über den Bildungsmechanismus von F-Zentren in Alkalihalogenid-Kristallen unter der Einwirkung von RÖNTGEN-Strahlung sind aus dem Anstieg der F-Bande als Funktion der Bestrahlungszeit zu gewinnen, werden jedoch sehr erschwert durch die bei merklicher Absorption der RÖNTGEN-Intensität in dickeren Kristallen auftretende Inhomogenität der Verfärbung. Diese Schwierigkeit wurde bei den nachfolgend mitgeteilten Untersuchungen durch Verwendung sehr dünn gespalterer NaCl- und KCl-Kristalle vermieden. Der analyti-

sche Zusammenhang zwischen F-Zentren-Konzentration und Bestrahlungszeit wird dadurch übersichtlich. Er liefert insbesondere exakte Angaben über einen bereits aus den Experimenten von SCHRÖDER¹ und NOWICK² zu vermutenden Bildungsmechanismus der F-Zentren, der in zwei Stufen vor sich gehen sollte. Kürzlich haben SMOLUCHOWSKI und Mitarbb.³ durch Anwendung sehr kurzwelliger RÖNTGEN-Strahlung (140 kV Anodenspannung) auch in relativ dicken Kristallen homogene Verfärbung erreicht und dabei für unverformte KCl-Kristalle analoge Ergebnisse erzielt.

Experimentelles

Von größeren, nach dem KYROPOULOS-Verfahren aus der Schmelze gezogenen Einkristallen wurden sehr dünne Kristalle (Dicke zwischen 0,12 und 0,22 mm) abgespalten und auf einem geeigneten Probenhalter montiert, der reproduzierbar vor dem Fenster der

¹ H. J. SCHRÖDER, Z. Phys. **76**, 608 [1932].
² A. S. NOWICK, Phys. Rev. **111**, 16 [1958]. — R. B. GORDON u. A. S. NOWICK, Phys. Rev. **101**, 977 [1956].

³ P. V. MITCHELL, D. A. WIEGAND u. R. SMOLUCHOWSKI, Phys. Rev. **117**, 442 [1960].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

RÖNTGEN-Röhre zur Verfärbung und hinter dem Austrittsspalt des Spektralphotometers zur Absorptionsmessung in einer dazu hergestellten Probenwechselvorrichtung eingesetzt werden konnte. Die Verfärbung erfolgte bei Zimmertemperatur mit Wolframstrahlung (50 kV, 24 mA), eine Filterwirkung ergab sich durch das ca. 1 mm dicke Glasfenster der RÖNTGEN-Röhre. Der Beitrag der F-Zentren-Konzentration wurde aus der SMAKULA-Formel (mit $f=0,7$ für NaCl und $f=0,81$ für KCl) ermittelt.

Aus einer Reihe von Experimenten ist in Abb. 1 und 2 zunächst der experimentell gefundene Verfärbungsverlauf für einen NaCl- und einen KCl-Kristall dargestellt. Die Meßwerte sind als Kreise eingetragen, die ausgezogene Kurve C wurde mit Hilfe der nachfolgend abgeleiteten Gl. (3) berechnet. Man erkennt einen sehr steilen Anfangsanstieg, an den sich ein linearer Teil anschließt; erst bei extrem großen, hier nicht dargestellten Bestrahlungszeiten deutet sich ein Sättigungscharakter an. Im Fall des KCl ist ein deutlicher Wendepunkt im vorderen Teil der Kurve vorhanden.

Theoretische Darstellung des zeitlichen Verlaufes der F-Zentrenbildung

Der experimentell gefundene Verlauf kann gut verstanden werden, wenn man annimmt, daß zwei verschiedene Arten von Anionenleerstellen im Kristall zur F-

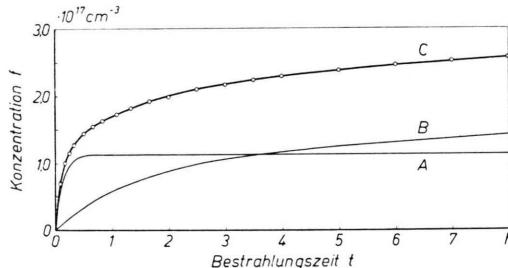


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der F-Zentrenbildung für NaCl. Kristalldicke $\sim 0,12$ mm, Meßwerte als Kreise dargestellt. Kurve C berechnet nach Gl. (3), Kurve A nach Gl. (1 a), Kurve B nach Gl. (2 a) mit den Werten $a=5,68 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ h}^{-1}$, $b=8,29 \text{ h}^{-1}$, $c=0,723 \text{ h}^{-1}$, $n_0=1,12 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $n_1=1,07 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

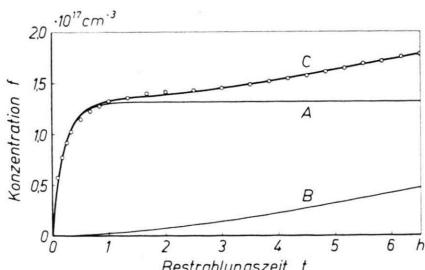


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf der F-Zentrenbildung für KCl. Kristalldicke $\sim 0,19$ mm, Meßwerte als Kreise dargestellt. Kurve C berechnet nach Gl. (3), Kurve A nach Gl. (1 a), Kurve B nach Gl. (2 a) mit den Werten $a=1,065 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ h}^{-1}$, $b=4,7 \text{ h}^{-1}$, $c=0,27 \text{ h}^{-1}$, $n_0=1,33 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $n_1=3,8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Zentren-Bildung beitragen⁴, die sich wesentlich durch den Wirkungsquerschnitt beim Einfang des F-Elektrons unterscheiden:

1. Es sei eine Anzahl n_0 (cm^{-3}) von Anionen-Leerstellen von vornherein und mit statistischer Verteilung im Kristall vorhanden. Für diese ist die F-Zentrenbildung (Konzentration f_i) bestimmt durch den Ratenparameter b beim Einfang des F-Elektrons:

$$\frac{df_i}{dt} = b(n_0 - f_i) \text{ mit } f_i = 0 \text{ bei } t = 0. \quad (1)$$

Der Ansatz liefert für diesen Teil der gebildeten F-Zentren die durch einen Sättigungsverlauf gekennzeichnete Konzentration

$$f_i = n_0(1 - e^{-b t}), \quad (1a)$$

dargestellt in Abb. 1 und 2 als Kurve A. Liegen im Kristall zunächst größere Leerstellenaggregate vor, die bei RÖNTGEN-Bestrahlung Anionen-Leerstellen liefern, so ergibt sich der gleiche Ausdruck (1 a) für die F-Zentrenkonzentration, wenn nur der Ratenparameter b wesentlich kleiner ist als der entsprechende Parameter für die Abspaltung der Anionen-Leerstellen.

2. Es wird zusätzlich eine Anzahl n_1 (cm^{-3}) von Anionen-Leerstellen angenommen, die bei der mit dem Spaltprozeß an dünnen Kristallen unvermeidlich verbundenen plastischen Deformation an Versetzungen entstehen und deshalb in unmittelbarer Umgebung der Versetzungslien lokalisiert in sehr hoher Konzentration vorliegen. Diese Leerstellen sollen von den in Gl. (1) betrachteten (statistisch verteilten!) unterschieden werden durch ihren Wirkungsquerschnitt beim Einfang des F-Elektrons. Es darf weiter angenommen werden, daß auch während der RÖNTGEN-Bestrahlung proportional zur Zeit t Leerstellen mit der Rate a unter Mitwirkung von Versetzungen gebildet werden⁵ (vgl. auch den linearen Anstieg der Meßpunkte bei größeren Zeiten in Abb. 1 und 2). Für diese in der Umgebung von Versetzungen befindlichen Leerstellen wird die F-Zentrenbildung (Konzentration f_g) durch den Ratenparameter c charakterisiert:

$$\frac{df_g}{dt} = c(n_1 + a t - f_g) \text{ mit } f_g = 0 \text{ bei } t = 0. \quad (2)$$

Daraus folgt für diesen Teil der gebildeten F-Zentren die Konzentration

$$f_g = [n_1 - (a/c)] \cdot (1 - e^{-c t}) + a t. \quad (2a)$$

Die Gleichung liefert für längere Bestrahlungszeiten den experimentell gefundenen linearen Anstieg; bei kleinen Zeiten wird ihr Verhalten durch den Faktor $n_1 - (a/c)$ bestimmt. Für $n_1 > a/c$ ergibt sich eine Kurve vom Typ B in Abb. 1. Für $n_1 < a/c$ dagegen eine vom Typ B in Abb. 2. Im letzteren Fall ist es möglich, daß ein Wendepunkt im Kurvenverlauf für die Gesamtkonzentration f auftritt, die sich additiv aus f_i und f_g zusammensetzt:

$$f = n_0(1 - e^{-b t}) + a t + [n_1 - (a/c)] \cdot (1 - e^{-c t}). \quad (3)$$

⁴ F. FRÖHLICH, Phys. Verh. 11, 193 [1960].

⁵ H. RABIN, Phys. Rev. 116, 1381 [1959].

Diese Formel beschreibt den experimentell gefundenen Konzentrationsverlauf. Sie enthält die von SMOLUCHOWSKI³ mitgeteilte Gleichung als Spezialfall für ungestörte Kristalle mit $n_1 = 0$ und erklärt auch die von HESKETH⁶ bei der F-Zentren-Bildung gefundenen Ergebnisse.

Bei den bisher durchgeführten Experimenten lagen die Werte für c bei etwa 1 h^{-1} , die Werte von b waren annähernd zehnmal so groß. Für n_0 wurden Werte von etwa 10^{17} gefunden. Bei NaCl-Kristallen war die durch die Vorbehandlung erzeugte Leerstellen-Konzentration $n_1 > a/c$. Bei KCl-Kristallen dagegen $n_1 < a/c$, was zu Kurven mit Wendepunkt (vgl. Abb. 2) führte.

Wird ein Kristall nach der Verfärbung mit weißem Licht gebleicht und anschließend erneut mit gleichen RÖNTGEN-Dosen bestrahlt, so ergeben sich bekanntlich höhere Farbzentralkonzentrationen als bei der ersten Bestrahlung. Die Analyse entsprechender Meßkurven ergab, daß durch RÖNTGEN-Vorbestrahlung und nachfolgende Bleichung mit weißem Licht die Anzahl n_1 der Anionen-Leerstellen vergrößert wird; n_0 bleibt dabei erwartungsgemäß nahezu ungeändert. Nur bei sehr intensiver Vorbestrahlung steigt auch der Wert von n_0 etwas an.

Die Abhängigkeit der Größe a von der RÖNTGEN-Intensität könnte Aussagen über die Leerstellenbildung bei RÖNTGEN-Bestrahlung zulassen. Die Messung wird hier jedoch sehr kompliziert, weil a außer von der RÖNTGEN-Intensität noch vom Störgrad des Kristalles abhängt, der bei solch kleinen Kristallen nur schwierig zu reproduzieren ist. Entsprechende Messungen hierzu sind im Gange.

Bei den vorstehenden Betrachtungen wurde ein sicherlich immer gleichzeitig mitwirkender Bleichprozeß

vernachlässigt. Nimmt man jedoch eine zu f_i und f_g proportionale Bleichung an, so ergibt sich ein völlig analoger Ausdruck zu Gl. (3), nur sind in den entsprechenden Konstanten n_0 , b und a , n_1 , c die Bleichparameter enthalten. Ebenfalls konnte zunächst die Bildung größerer Leerstellenaggregate vernachlässigt bleiben, da diese in merklicher Konzentration erst bei höheren Bestrahlungszeiten auftraten.

Herrn Prof. Dr. MESSERSCHMIDT danke ich sehr für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse, ebenso Herrn Prof. Dr. H. BETHGE für vielfältige Anregung und Unterstützung während der Arbeit.

Am. b. d. Korr.: Inzwischen wurde mir aus dem Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, ein Forschungsbericht übersandt, in dem die Verfasser P. V. MITCHELL, D. A. WIEGAND und R. SMOLUCHOWSKI in Erweiterung ihrer mit sehr harter RÖNTGEN-Strahlung durchgeführten Untersuchungen³ auf Kristalle unterschiedlicher Vorgeschichte ebenfalls zu einem der Gl. (3) analogen Ausdruck gelangen.

Für den Ratenparameter a wird, allerdings mit einer sehr großen Fehlerbreite, eine quadratische Abhängigkeit von der RÖNTGEN-Intensität mitgeteilt und diese benutzt, um einen neuen Mechanismus für die Bildung von Leerstellen unter der Einwirkung von RÖNTGEN-Strahlung zu diskutieren. Im Gegensatz dazu konnte bei den eigenen Untersuchungen eine quadratische Abhängigkeit nicht gefunden werden. Die bisherigen Ergebnisse lassen eher einen linearen Zusammenhang vermuten. — Herrn Prof. Dr. SMOLUCHOWSKI danke ich für die liebenswürdige Übersendung des Manuskriptes.

⁶ R. V. HESKETH, Phil. Mag. **4**, 114 [1959].

Über das Abklingen der Lumineszenz von mit Tl aktivierteem NaJ und CsJ bei Anregung mit ultraviolettem Licht

Von PETER BRAUER, HARTWIG BLUME
und HANS-JÖRG HUBER

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.
(Z. Naturforsch. **16 a**, 213—214 [1961]; eingeg. am 27. Dezember 1960)

Die (kurzdauernde) Lumineszenz, die Alkalihalogenide als Folge der Aktivierung mit Tl zeigen, sollte exponentiell abklingen, da die Lichtemission im Leuchzentrum bei dessen Übergang von einem angeregten (nicht ionisierten) Zustand in den Grundzustand erfolgt¹. Auch der RIEHL-Effekt sollte fehlen und die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzausbeute nicht

von der Erregungsintensität abhängen. Die Abklingdauer sollte also eine (temperaturabhängige) Materialzahl sein.

Dem widersprechen nun Messungen der Ausbeute und der Abklingdauer bei Erregung mit energiereicher Strahlung: Ausbeute² und Abklingdauer³ τ nehmen mit wachsender Erregungsdichte ab. Für beide Effekte könnte die mit der Erregungsdichte wachsende lokale Temperaturerhöhung (in den temperature spikes) verantwortlich gemacht werden, wenn nicht BONANOMI und ROSSEL⁴ gefunden hätten, daß die bei glow-Kurven-Messungen gültige Kristalltemperatur zu der gleichen Höhe der beim Emissionsakt zu überwindenden Energiestufe führt wie die von außen eingestellte Kristalltemperatur bei Abklingungsmessungen mit Teilchenanregung: da nur bei letzteren zusätzlich die sehr große lokale Temperaturerhöhung hätte wirksam sein müssen, ist zu schließen, daß diese so rasch abklingt⁵, daß sie

³ Siehe die Literaturhinweise zu Tab. 1.

⁴ J. BONANOMI u. J. ROSSEL, Helv. Phys. Acta **25**, 725 [1952].

⁵ In Übereinstimmung mit der Theorie von FR. SEITZ und J. S. KOEHLER, in FR. SEITZ u. D. TURNBULL, Solid State Physics **2**, 305 [1956], Academic Press, New York.

¹ FR. SEITZ, J. Chem. Phys. **6**, 150 [1938]. — P. D. JOHNSON u. F. E. WILLIAMS, Phys. Rev. **117**, 964 [1960]; daselbst frühere Literatur.

² S. BASHKIN, R. L. CARLSON, R. A. DOUGLAS u. J. A. JACOBS, Phys. Rev. **109**, 434 [1958].