

geordnet. Dabei entstehen zwischen NH_2 -Gruppen und SO_3 -Gruppen benachbarter Moleküle starke H-Brücken. Diese N—H—O-Bindungen verlaufen bevorzugt in der Ebene (001). Daraus resultiert eine zusätzliche Verfestigung in der Ebene (001) gegenüber der darauf senkrecht stehenden Richtung; d. h. c_{11} und c_{22} übersteigen c_{33} . Die Anisotropie in der Ebene (001), gekennzeichnet durch $c_{22} > c_{11}$, ist auf die genannte Ausrichtung der Moleküle parallel a_2 zurückzuführen. Im Einklang mit dieser Deutung steht auch die Abstufung der thermoelastischen Konstanten T_{11} , T_{22} und T_{33} . Aus früheren Untersuchungen des Verfassers an anderen Kristallarten mit starken Bindungsanteilen von H-Brücken

ist bekannt, daß H-Brücken-Bindungen mit zunehmender Temperatur stärker isotropisiert werden als z. B. reine Ionenbindung oder VAN-DEER-WAALS-Bindung. Tatsächlich beobachtet man in [100] mit steigender Temperatur einen viell schnelleren Abbau der effektiven Bindung als in [001] ($T_{11} < T_{33}$).

Eine Diskussion der Beziehungen zwischen Elastizität und anderen physikalischen Eigenschaften, die bei Taurin in besonders eindrucksvoller Weise hervortreten, ist in einem allgemeineren Rahmen an anderer Stelle vorgesehen.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte diese Untersuchung in dankenswerter Weise.

Über das Ausleuchten von KJ(Tl) nach Erregung durch Röntgen-Strahlen

HARTWIG BLUME und PETER BRAUER

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 20 a, 1236—1238 [1965]; eingeg. am 28. August 1965)

Nach RÖNTGEN-Bestrahlung bei tiefer Temperatur sind KJ(Tl)-Kristalle durch infrarotes Licht (im folgenden immer mit IR abgekürzt) ausleuchtbar^{1, 2}. Der durch RÖNTGEN-Strahlen erregte Kristall enthält an Ti^+ angelagerte Elektronen (Ti^0 -Zentren), im Kristallgitter lokalisierte Löcher (V_k -Zentren) und in der Nähe von Ti^+ angelagerte Löcher (Ti^+ -V-Zentren)¹. Das Spektrum des ausgeleuchteten Lichts besteht aus Ti -Lumineszenz und V_k -Lumineszenz². Es wird angenommen, daß das IR Elektronen aus den Ti^0 befreit, die mit den Löchern in den V_k - bzw. Ti^+ -V-Zentren rekombinieren¹. — Dieser Zustand herrscht aber nur dann, wenn unterhalb 100 °K angeregt wurde. Um 100 °K (Glow-Maximum der V_k) werden die in den V_k lokalisierten Löcher beweglich und rekombinieren zum Teil mit Elektronen in Ti^0 -Zentren, zum anderen Teil werden sie als Ti^+ -V-Zentren abermals angelagert und erhöhen damit die Ti^+ -V-Konzentration^{1, 2}.

Im KJ(Tl) hat man also nach Erregung mit RÖNTGEN-Strahlen eine Art „doppeltaktivierten“ Leuchtstoff vor sich, dessen Aktivatoren, die V_k - und die Ti^+ -V-Zentren, „physikalisch“ erzeugt wer-

den können und deren Konzentration durch Temperaturänderung variiert werden kann. Wir haben begonnen, die Reaktionskinetik dieses Leuchtstoffs zu untersuchen. Im folgenden berichten wir über den zeitlichen Verlauf des Abklingens bei zeitlich konstanter IR-Intensität. Es erweist sich, daß KJ(Tl) sich in keine der bekannten Gruppen doppeltaktivierter Phosphore [a) vom Typ $\text{ZnS}(\text{Mn})$, b) vom Typ $\text{ZnS}(\text{Cu-Co})$; c) vom Typ $\text{SrS}(\text{Ce-Sm})$] einordnen läßt, die sich von ihm durch ihr spektroskopisches und reaktionskinetisches Verhalten unterscheiden.

Experimentelles

Die etwa 2 mm dicke Kristallplatte (KJ mit 0,02 Mol.-Proz. Tl von Korth, Kiel) wurde jeweils von Zimmertemperatur auf die zwischen 73 und 146 °K liegende Beobachtungstemperatur abgekühlt, 2 Minuten mit RÖNTGEN-Strahlen erregt (50 kV, 5 mA, W-Antikathode, Entfernung Antikathode — Kristall etwa 10 cm, Al- und Kunststoffolienfenster) und sodann mit IR (Xenonlampe Osram XBO 162, Schott-Filter UG 8/3 mm) zeitlich konstanter, aber variabler Intensität (Schott-Filter NG 4) ausgeleuchtet. Durch das IR ($\lambda > 800 \text{ m}\mu$) werden weder Elektronen aus F-Zentren befreit noch V_k -Zentren beweglich gemacht^{2, 3}. Die Intensität der beiden Lumineszenzbanden wurde in Abhängigkeit von der Zeit gleichzeitig mit 2 Sekundärelektronen-

¹ H. N. Hersh, J. Chem. Phys. 31, 909 [1959].

² R. B. Murray u. F. J. Keller, Phys. Rev. 137, A 942 [1965].

³ C. J. Delbecq, W. Hayes u. P. H. Yuster, Phys. Rev. 121, 1043 [1961].



vervielfachen und vorgeschalteten Interferenzfiltern registriert (RCA 1 P 21 + Schott 435 m μ -Interferenzfilter für die Tl-Lumineszenz, RCA 1 P 28 + Schott 365 m μ -Interferenzfilter für die V_k-Lumineszenz). Es kann allein die V_k-Lumineszenz spektral ausgesondert werden, die Tl-Lumineszenz dagegen nicht, denn sie wird in ihrem ganzen Emissionsbereich von der V_k-Lumineszenz überlappt. Aus der spektralen Empfindlichkeit der Meßapparatur und den bekannten Lumineszenzspektren kann jedoch der Tl-Lumineszenzanteil bestimmt werden.

Ergebnisse

1. Während jedes ganzen Abklingvorgangs bleibt das Verhältnis I_{V_k}/I_{Tl} der beiden Intensitäten des ausgeleuchteten Lumineszenzlichts konstant (Abb. 1).

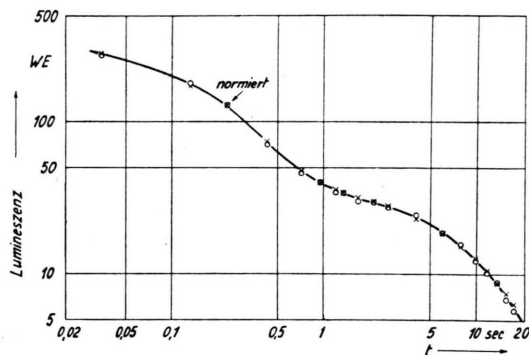


Abb. 1. Abklingen der Ausleuchtung von KJ(Tl) bei konstanter IR-Intensität bei 102 °K. \times Tl-Emission, \circ V_k-Emission. Nebenbei: Beispiel für bilogarithmische Darstellung des typischen Abklingverlaufs.

2. Dieses Verhältnis ist bei 82 °K – dort sind die V_k lokalisiert – unabhängig von der IR-Intensität, wenn diese im Verhältnis 1 : 100 geändert wird. Bei 102 °K – dort sind die V_k beweglich – verkleinert sich I_{V_k}/I_{Tl} um etwa 15%, wenn die IR-Intensität verhundertfacht wird.

3. Das Verhältnis I_{V_k}/I_{Tl} sowie die Anfangsintensitäten $I_{V_k}^0$ und I_{Tl}^0 (zu Beginn des Ausleuchtungsvorgangs) sind stark temperaturabhängig. Oberhalb des V_k-Glow-Maximums, z. B. bei 146 °K, wo also neben Tl⁰ nur noch Tl⁺-V-Zentren existieren, ergibt sich ein sehr kleines Verhältnis I_{V_k}/I_{Tl} . Bei 82 °K, wo beide Zentren lokalisiert vorliegen, findet man ein bestimmtes Verhältnis, das aber bei Temperaturen um 100 °K (bewegliche V_k!) zugunsten I_{Tl} verändert ist. Die Anfangsintensitäten $I_{V_k}^0$ und I_{Tl}^0 durchlaufen hier beide ein Maximum. Die größten

Anfangsintensitäten wurden bei der tiefsten Beobachtungstemperatur von 73 °K aufgenommen.

4. Insbesondere bei tiefer Temperatur klingt die Lumineszenz zu Beginn des Ausleuchtungsvorgangs nicht exponentiell ab (Abb. 2). Es ist sehr auffallend, wie stark sich die Abklinggeschwindigkeit in dem kleinen Temperaturbereich zwischen 73 und etwa 100 °K ändert. Geht man z. B. von 82 °K einerseits zu höheren, andererseits zu tieferen Temperaturen, so klingt die Lumineszenz in beiden Fällen rascher ab. Alle Abklingkurven münden schließlich in einen nahezu exponentiell verlaufenden Ast gleicher Neigung ein.

5. Der in Abb. 2 dargestellte Abklingverlauf ist in eigentümlicher Weise von der IR-Intensität abhängig: Je größer die IR-Intensität, um so höher und steiler sind die Abklingsspitzen bei tiefen Temperaturen zu Beginn des Ausleuchtungsvorgangs; und die Neigung des nahezu exponentiell verlaufenden Astes ist in grober Näherung der IR-Intensität proportional. – Die ausgeleuchtete Lumineszenz zeigt zumindest keinen starken RIEHL-Effekt bei einer Änderung der IR-Intensität von 1 auf 100. Auch ist die ausgeleuchtete Lichtsumme von der IR-Intensität unabhängig und nur durch den Erregungszustand bestimmt.

6. Merkwürdig ist, daß das Abklingen im nahezu exponentiell verlaufenden Bereich trotz der ganz verschiedenen Erregungszustände, der ganz verschiedenen Konzentration von Tl⁰, V_k- und Tl⁺-V-Zentren, bei allen Temperaturen nach der gleichen Funktion verläuft. – Die in Abb. 2 dargestellten Abklingkurven unterscheiden sich alle, temperaturbedingt, durch den Erregungszustand. Wir haben darüber hinaus den Abklingvorgang eines bestimmten Erregungszustandes, und zwar den eines bei 146 °K durch RÖNTGEN-Strahlen erregten Kristalls, bei verschiedenen Temperaturen ausgeleuchtet. Dieser Erregungszustand ist verhältnismäßig einfach, denn der Kristall enthält praktisch nur Tl⁺-V-Leuchtzentren, aber fast keine V_k-Zentren mehr; die V_k-Lumineszenz ist im Vergleich zur Tl-Lumineszenz daher sehr schwach. Die Abb. 3 zeigt, daß die bei verschiedener Temperatur IR-ausgeleuchtete Lumineszenz dieses Kristalls in der gleichen Weise abklingt. Die Absolutintensitäten von Tl- und V_k-Lumineszenz und ihr Verhältnis sind dabei temperaturunabhängig und allein durch die Erregungszustände bestimmt. – Erregt man andererseits den Kristall bei tiefer Temperatur und leuchtet die Lumineszenz bei

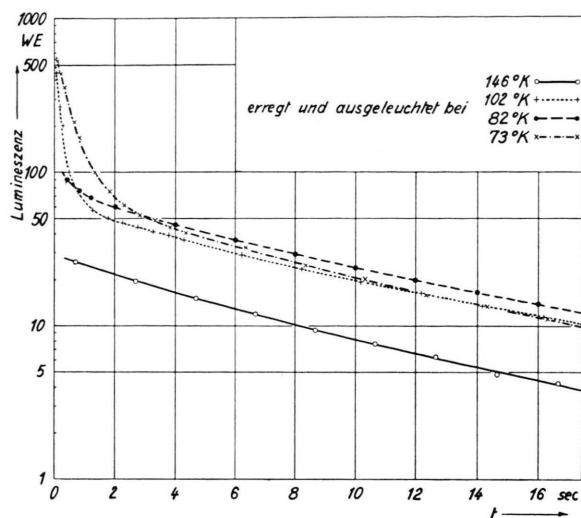


Abb. 2. Abklingen der Ausleuchtung von KJ(Tl) bei konstanter IR-Intensität bei verschiedenen Erregungs- und Ausleuchtungstemperaturen.

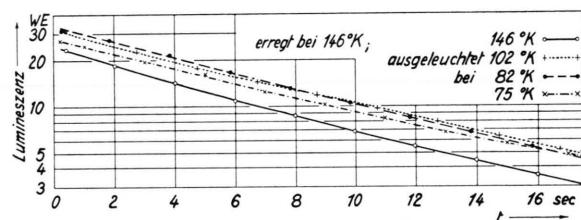


Abb. 3. Wie Abb. 2, jedoch für den Erregungszustand bei 146 °K.

höherer Temperatur aus, so wird das Lumineszenzabklingen natürlich allein durch die höhere „Ausleuchttemperatur“ bestimmt, da sich beim Erwärmen des Kristalls der zu dieser Temperatur gehörende Erregungszustand zwangsläufig einstellt.

Diskussion

Die in der Einleitung zitierten Befunde ermöglichen eine reaktionskinetische Formulierung in üblicher Form. Deren Ergebnisse beschreiben jedoch nicht unsere experimentellen Ergebnisse.

Wir nehmen mit HERSH¹, MURRAY und KELLER² zunächst an, das IR befreie Elektronen aus den TI^0 ,

die mit den Löchern in den V_k - bzw. TI^+ -V-Zentren rekombinieren können (Leuchtprozesse). Aus den bestimmt nicht exponentiell verlaufenden Abklingspitzen (4. und Abb. 2) zu Beginn des Ausleuchtungsvorgangs bei tiefer Temperatur glauben wir auf starkes „Retrapping“ der „ausgeleuchteten“ Elektronen an TI^+ schließen zu müssen. Der allen Abklingvorgängen (Abb. 2 und 3) gemeinsame, nahezu exponentiell verlaufende Ast kann dann aber nur pseudoexponentiell sein. Die Retrapping-Wahrscheinlichkeit sollte sogar zum Ende des Abklingvorgangs immer größer werden, da die Konzentration der TI^+ zunimmt.

Um 100 °K wird die Abklinggeschwindigkeit wahrscheinlich deshalb so groß (steile Abklingspitzen, Abb. 2), weil in diesem Temperaturbereich die Löcher aus den V_k als bewegliche Partner an der Reaktion teilnehmen. — Für das abermalige Anwachsen der Abklinggeschwindigkeit unterhalb 92 °K muß nach einer anderen Erklärung gesucht werden.

Ob den bimolekularen Rekombinationsreaktionen eine strahlungslose Verlustreaktion 1. Ordnung parallel geschaltet ist, können wir noch nicht ganz ausschließen. Nach unseren Lichtsummenmessungen und bei dem Fehlen eines starken RIEHL-Effekts (5) scheint uns dies jedoch unwahrscheinlich.

Das parallele Abklingen beider Lumineszenzbanden (1) wäre auch bei ganz verschiedenen Anfangskonzentrationen der V_k - und TI^+ -V-Zentren verständlich, wenn die Rekombinationswahrscheinlichkeiten der Elektronen mit den Löchern in diesen Zentren gleich wären.

Ein Modell, daß das eigentümliche Abklingverhalten zu beschreiben gestatten würde, sollte, so weit wir sehen, eine mit abnehmendem Erregungszustand abnehmende Reaktionsordnung enthalten. Im Hinblick hierauf wären Messungen der Beweglichkeit der durch das IR angeregten Elektronen von großem Wert sowie Messungen des zeitlichen Ausleuchtverhaltens bei Bestrahlung mit IR-Blitzen extremer Kürze.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für Unterstützung zu danken.