

grad $P = (1 - p_u)/(1 + p_u)$ bestimmt. Die im Verlauf des Temperns zunehmende Depolarisation weist darauf hin, daß die Teilchen mit zunehmender Temperzeit zunehmend anisotrop wurden, d. h. nicht mehr amorph blieben, sondern kristallisierten.

Zusammenfassung

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß sich aus der Kenntnis nur des relativen Streukurvenverlaufs Aussagen über die Teilchenabmessungen gewinnen lassen, ohne daß die absoluten Streuintensitäten ermittelt werden müssen oder daß weitere physikalische und chemische Eigenschaften des Glases bekannt sein müssen. Insbesondere können unter

Verwendung des hier geschilderten, aus physikalischen Gründen naheliegenden Modells des streuenden Teilchens außer den Kern- auch die Hülle abmessungen, also die Breite des Diffusionsgebietes, erhalten werden. — Die Fehler, die in der Ausgleichsrechnung ebenfalls ermittelt wurden, sind klein und zeigen damit, daß das Modell die in den Glasproben vorliegenden Verhältnisse zufriedenstellend beschreiben kann. Es vermag den experimentell beobachteten Anstieg der Streuintensität zu hohen Streuwinkeln hin zu erklären. Wie die theoretisch berechneten Modellkurven zeigen, darf insbesondere der Einfluß des Diffusionsgebietes auf den Streukurvenverlauf nicht vernachlässigt werden. — Die Teilchenvolumina und nicht die Teilchenradien erwiesen sich als proportional der Temperzeit.

Durch Bestrahlung mit Röntgen-Licht bei LNT und Zimmertemperatur verfärbtes Ammoniumjodid

B. PODSZUS

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1181—1186 [1971]; eingegangen am 14. April 1971)

V_K -centers have been produced by α irradiation of ammonium iodide at liquid nitrogen temperature and have been studied by reflection- and luminescence-measurements. Pulse annealing experiments showed, that the J_{2-} -centers were unstable above ~ 100 °K.

The 3,3 eV absorption band, first found by KAMIYOSHI⁵, has been investigated by means of reflection measurements.

I. Einleitung

Bei hinreichend tiefen Temperaturen lassen sich bei einer größeren Anzahl von Alkalihalogeniden mit NaCl-Struktur sowie bei den Ammoniumhalogeniden NH_4Cl und NH_4Br (CsCl-Gitter) V_K -Zentren durch Bestrahlung mit Röntgen-Licht erzeugen¹⁻³. Die Halogenionenzentren besitzen eine für sie charakteristische Absorptionsbande im ultravioletten Spektralbereich¹. Die Lage des Maximums dieser Bande $\lambda(V_K)_{\text{UV}}$ lässt sich mit Hilfe der empirischen Beziehung⁴:

$$\lambda(V_K)_{\text{UV}} [\text{nm}] = c + (c' R_-^2 + c'' R_+)/R_+ \quad (1)$$

¹ J. H. SCHULMAN u. W. D. COMPTON, *Color Centers in Solids*, Pergamon Press, New York 1963.

² H. R. ZELLER, L. VANNOTTI u. W. KÄNZIG, *Phys. Kond. Materie* **2**, 133 [1964].

annähernd bestimmen. Dabei bedeuten c , c' und c'' drei Konstanten und R_- bzw. R_+ die Ionenradien der Anionen bzw. Kationen der Gitter.

Im Gegensatz zu NH_4Cl und NH_4Br sind bei NH_4J V_K -Zentren noch nicht nachgewiesen worden.

KAMIYOSHI⁵ stellte fest, daß sich NH_4J -Kristalle schon bei Zimmertemperatur verfärbten, wenn sie UV- oder Röntgen-Bestrahlung ausgesetzt werden. Das mit Röntgen-Strahlen verfärbte NH_4J besitzt eine Absorptionsbande bei 3,3 eV.

Es sollte deshalb untersucht werden:

1. ob bei tiefen Temperaturen (LNT) auch im Ammoniumjodid V_K -Zentren bei Bestrahlung mit Röntgen-Licht gebildet werden,

³ F. W. PATTEN u. M. J. MARRONE, *Phys. Rev.* **142**, 513 [1966].

⁴ B. PODSZUS, *Z. Naturforsch.* **26 a**, 1094 [1971].

⁵ K. KAMIYOSHI, *Sci. Rep. Tohoku Univ.* **8**, 252 [1956].



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.

2. welche Ursache die schon bei Zimmertemperatur durch Röntgen- und UV-Bestrahlung erzeugte Verfärbung hat und
3. welchen Einfluß Thalliumionen auf die Lumineszenz- und Ausleuchtspektren des Ammoniumjodids⁶ haben.

II. Experimentelles

Das untersuchte Ammoniumjodid (E. Merck, Darmstadt, „suprapur“) befand sich auf einem Aluminiumhalter, auf den vorher eine 2 bis 3 mm dicke Schicht Siliconfett (Wacker-Chemie, München) aufgetragen worden war. In diese wurde das NH₄J-Pulver mit Hilfe einer Glasplatte eingedrückt.

Die Herstellung von mit Thallium aktiviertem Ammoniumjodid wurde bereits früher von BRAUER⁷ beschrieben. Die Verfärbung des Ammoniumjodidpulvers erfolgte durch Bestrahlung mit Röntgen-Licht einer Einkessel-Röntgen-Anlage der Fa. Siemens. Die Bestrahlungszeiten lagen zwischen 10 Minuten und 3 Stunden. Die Röhre wurde mit einer Antikathodenspannung von etwa 60 kV und einem Strom von 3 mA belastet. Der Abstand zwischen Antikathode und Probe betrug etwa 15 cm.

Die Reflexionsmessungen wurden mit einem Leiss-Doppel-Monochromator mit Quarzprismen zusammen mit einer Xenon-Hochdrucklampe (Osram, XBO 150 W) und einem Photomultiplier (RCA 1P28) durchgeführt. Der Temperaturbereich der Messungen lag zwischen 78 °K (Kühlsubstanz flüssiger Stickstoff) und Zimmertemperatur. Die Temperaturmessungen erfolgten mit einem Cu-Konstantan-Thermoelement. Die Probe wurde in einem drehbaren Kryostaten im Hochvakuum abgekühlt, mit Röntgen-Licht bestrahlt und ausgemessen. Um das relative Reflexionsvermögen des verfärbten NH₄J zu bestimmen, wurde als Vergleichsstandard das unverfärbte Ammoniumjodid benutzt. Die Eigenabsorption des Standards wurde dadurch berücksichtigt, daß sein Reflexionsvermögen auf MgO bezogen wurde⁸. Aus den so gewonnenen Reflexionswerten wurde die Kubelka-Munk-Funktion⁹

$$F(R'_{\infty}) = K/S = (1 - R'_{\infty})^2/2 R'_{\infty} \quad (2)$$

bestimmt. Dabei bedeuten: K die Absorptionskonstante, S der Streukoeffizient und R'_{∞} das relative diffuse Reflexionsvermögen für unendliche Probenschichtdicke. Es wurde angenommen, daß $R_{\infty} = R_{2 \text{ mm}}^{10}$ ($R_{2 \text{ mm}}$: Reflexionsvermögen der 2 mm dicken NH₄J-Schicht) und S unabhängig von der Wellenlänge ist.

⁶ M. J. MARRONE u. M. N. KABLER, Phys. Rev. **176**, 1070 [1968].

⁷ P. BRAUER, N. ABERLE u. M. KNOTHE, Z. Naturforsch. **22 a**, 2059 [1967].

⁸ M. FUJIMOTO u. G. KORTÜM, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **68**, 488 [1964].

⁹ G. KORTÜM, Reflexionsspektroskopie, Springer-Verlag, Berlin 1969.

Zur Aufnahme der Ausleuchtspektren dienten der Leiss-Doppel-Monochromator mit Flintglasprismen, Halogenscheinwerferlampe (Osram H3, 12 V/55 W) und Multiplier (1P28). Zur Aussortierung der 340 nm-Lumineszenz (siehe III.2.) befanden sich vor dem Multiplier ein Glasfilter (Schott UG 11/2 mm) und eine 1-m. CuSO₄-Lösung (Lösungsmittel H₂O) in einer 1 cm dicken Quarzküvette. Die Ausleuchtspektren wurden bezüglich spektraler Intensitätsverteilung des Systems „Glühlampe und Monochromator“ mit Hilfe einer Thermosäule korrigiert.

Das bei Erwärmung auftretende Lumineszenzlicht (Thermolumineszenz) wurde mit Hilfe einer Quarzlinse entweder direkt oder unter Zwischenschaltung verschiedener Farb- oder Interferenzfilter auf der Photokathode eines Multipliers (1P28) abgebildet. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug bei allen Glow-Kurvenmessungen ungefähr 3–5 °K/min.

III. Meßergebnisse

1. Reflexionsmessungen

Das unverfärbte Ammoniumjodid besaß in dem gemessenen Spektralbereich (320 bis 600 nm) eine kleine Reflexionsbande bei etwa 3,65 eV. Bestrahlung des NH₄J mit Röntgen-Licht bei Zimmertemperatur führte sowohl zu einem weiteren Aufbau dieser Bande als auch zum Aufbau einer neuen bei etwa 3,3 eV liegenden Bande.

Abbildung 1, Kurve I, zeigt das mit Hilfe von Reflexionsmessungen bestimmte Spektrum des bei LNT durch Röntgen-Strahlen verfärbten Ammoniumjodids. Die Eigenabsorption des unverfärbten Ammoniumjodids wurde berücksichtigt. Nach der Bestrahlungszeit von 3 Stunden war noch keine Sättigung in der Produktion der für die Verfärbung verantwortlichen Zentren feststellbar. Das Spektrum stellte eine Überlagerung mehrerer Banden dar:

1. Banden, die schon bei Zimmertemperatur während der Bestrahlung mit Röntgen-Licht auftraten (Maxima: 3,65 und 3,3 eV),
2. einer neuen Bande mit einem Maximum bei 3,15 eV, die bei längerer Bestrahlungszeit stärker zunahm als die unter 1. genannten Banden und

¹⁰ Die spektrale Lage der durch Röntgen-Strahlung erzeugten Banden zeigte innerhalb der Meßgenauigkeit für Schichtdicken > 2 mm keine Abhängigkeit von dieser. Voraussetzung dafür war, daß die NH₄J-Proben vor der Reflexionsmessung über den Phasenumwandlungspunkt bei –18 °C abgekühlt worden waren.

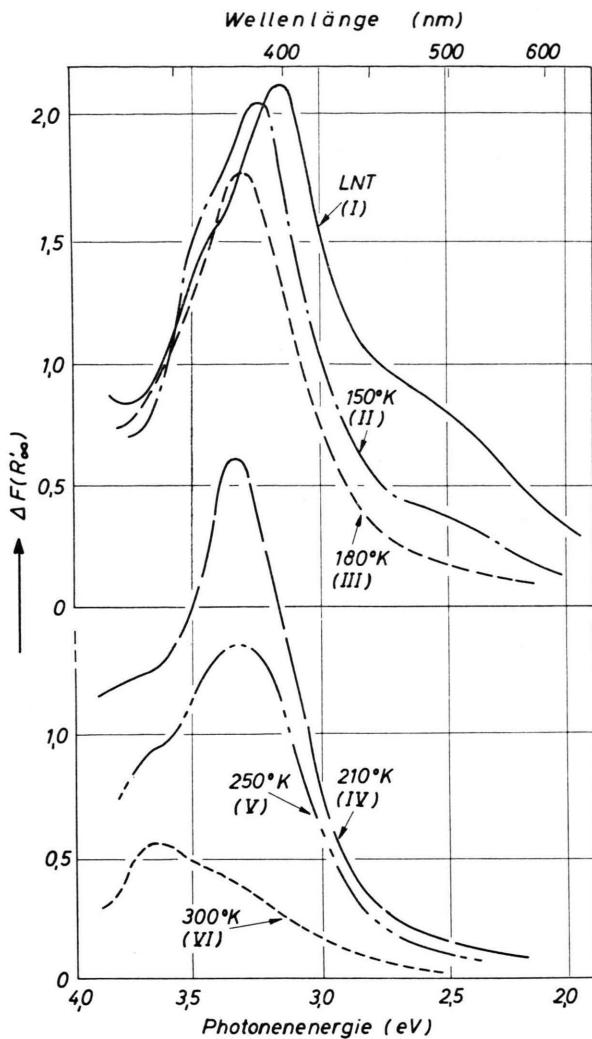


Abb. 1. Kubelka-Munk-Funktion in Abhängigkeit von der Photonenenergie nach Bestrahlung mit Röntgen-Licht bei LNT (Bestrahlungsdauer 3 Stunden). Die Probe wurde von LNT auf die an den Kurven angegebenen Temperaturen erwärmt, jeweils 5 Minuten auf dieser Temperatur gehalten, wieder auf LNT abgekühlt und die Reflexionsmessung ausgeführt.

3. einige schlecht aufzulösende Banden, deren Maxima bei Photonenenergien $< 2,8$ eV liegen.

Das thermische Verhalten dieser mit Hilfe von Reflexionsmessungen bestimmten Banden zeigen die Kurven II bis VI der Abb. 1. Das Ammoniumjodidpulver wurde von LNT auf die an den Kurven angegebenen Temperaturen erwärmt, jeweils 5 Minuten auf dieser Temperatur gehalten, wieder auf LNT abgekühlt und anschließend die Reflexionsmessung ausgeführt.

2. Lumineszenz- und Ausleuchtspektren

Die bei Bestrahlung mit Röntgen-Licht bei LNT auftretende 340 nm-Eigenlumineszenz des Ammoniumjodids ist nach der Bestrahlung mit Röntgen-Licht durch infrarotes Licht ausleuchtabl⁶. Um den Abbau des Ausleuchtmassimums, das bei etwa 1,7 eV liegt, bei Erwärmung zu untersuchen, wurde die NH_4J -Probe 30 Minuten lang mit Röntgen-Licht bei LNT bestrahlt. Anschließend wurde die Probe auf die an der Abszisse der Abb. 2 angegebene Temperatur erwärmt, jeweils 2 Minuten auf dieser gehalten, wieder auf LNT abgekühlt und die ausgeleuchtete Lumineszenzintensität (bei Einstrahlung in die 1,7 eV-Ausleuchtbahn) bestimmt (Abb. 2, Kurve I).

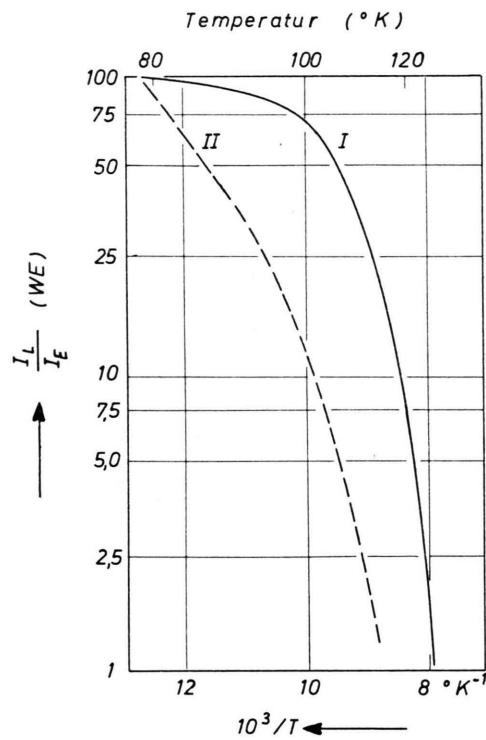


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der nach 30 min Röntgen-Bestrahlung bei LNT durch IR-Licht (730 nm) ausgeleuchteten 340 nm-Lumineszenz; —: gemessen bei LNT nach Erwärmung auf die an der Abszisse angegebene Temperatur; - - -: gemessen bei der an der Abszisse angegebenen Temperatur. I_L : Lumineszenzintensität; I_E : Intensität des erregenden IR-Lichtes.

Kurve II der Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit der ausgeleuchteten Lumineszenzintensität von der Temperatur; gemessen bei dem jeweils an der Abszisse angegebenen Wert (die Aufheizgeschwindigkeit betrug bei beiden Messungen etwa 10 °K/Minute).

Außer dem 1,7 eV-Ausleuchtmaximum des reinen NH_4J tritt bei mit Thallium dotiertem Ammoniumjodid eine neue Ausleuchtbande auf (Abb. 3). Ihr Maximum liegt bei etwa $1\text{ }\mu$. Die beiden im Ausleuchtspektrum des KJ(Tl) zusätzlich zu der $1\text{ }\mu$ -Bande vorhandenen infraroten Banden (bei 0,73 und 0,8 eV)¹¹ konnten im Ausleuchtspektrum des mit Tl aktivierte NH_4J nicht nachgewiesen werden.

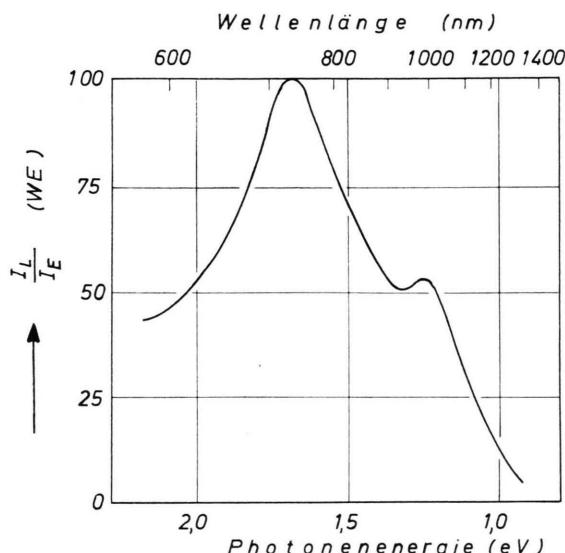


Abb. 3. Ausleuchtspektrum der 340 nm-Lumineszenz; gemessen an mit Tl dotiertem Ammoniumjodidpulver (10^{-4} Tl/NH₄) bei LNT (I_L, I_E siehe Abb. 2).

Die Temperaturabhängigkeit der 340 nm-Lumineszenz bei Röntgen-Bestrahlung entsprach weitgehend der Temperaturabhängigkeit der ($V_K + e^-$)-Rekombinationslumineszenz verschiedener Alkali-halogenide mit NaCl-Struktur¹².

3. Glow-Spektren

Erwärmung von Ammoniumjodid, nachdem es bei LNT mit Röntgen-Licht bestrahlt worden war, ergab Glow-Kurven (Intensitätsverteilung der Thermolumineszenz), wie sie nach Röntgen-Bestrahlung an KJ-Pulver gemessen worden waren¹³. Die Höhe der Glow-Maxima hing stark von der Vorgeschichte des Ammoniumjodidpulvers ab.

Die Glow-Kurven der Thermolumineszenz der mit Thallium dotierten ($10^{-5} - 10^{-3}$ Tl/NH₄) Ammoniumjodidproben zeigten — bis auf ein bei unseren Messungen zusätzlich auftretendes Glow-Maximum bei etwa 98 K — ein Spektrum, wie es UIBO¹⁴ schon gemessen hat. Das 98 K-Glow-Maximum bestand vorwiegend aus Lumineszenzlicht der Wellenlänge 500 nm.

IV. Diskussion

1. Verfärbung bei LNT (V_K -Zentren)

Wenn im Ammoniumjodid nach Röntgen-Bestrahlung bei LNT V_K -Zentren vorhanden sind, so müßten diese nach Gl. (1) eine Absorptionsbande bei 400 nm besitzen¹⁵. Abbildung 1 zeigt, daß bei Röntgen-Bestrahlung eine Bande mit einem Maximum bei etwa 400 nm entsteht. Der Abbau dieser Bande als Funktion der Temperatur erfolgt in drei Stufen (Abb. 4). Im folgenden werden den drei Stufen drei verschiedene Arten von Zentren zugeordnet. Mit dem Abbau der 400 nm-Bande zwischen LNT und 115 K (1. Stufe der Abb. 4) ist:

1. eine starke Abnahme der ausgeleuchteten Lumineszenzintensität (Abb. 2, Kurve I) und
2. das Erscheinen eines *Glowpeaks* — des mit Thallium dotierten NH₄J — verbunden.

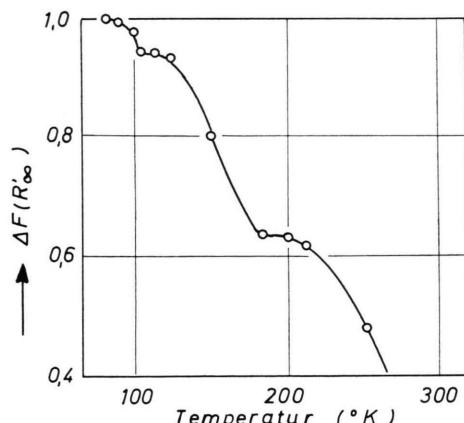


Abb. 4. Thermischer Abbau des 400 nm (3,15 eV)-Bandenmaximums; gemessen bei LNT. Die Kurve wurde mit Hilfe der Abb. 1 — und weiteren Messungen, die aus Übersichtlichkeitsgründen nicht in die Abb. 1 eingezeichnet worden waren — bestimmt.

¹¹ W. B. HADLEY, S. POLICK, R. G. KAUFMAN u. H. N. HERSH, J. Chem. Phys. 45, 2040 [1966].

¹² D. POOLEY u. W. A. RUNCIMAN, J. Phys. C: Solid State Phys. 3, 1815 [1970].

¹³ J. SHARMA, Phys. Rev. 85, 692 [1952].

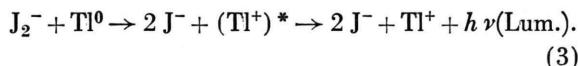
¹⁴ L. J. UIBO, Trudy IFA AN ESSR 7, 227 [1957].

¹⁵ Die Konstanten c, c', c'' wurden durch Anpassung an die Meßwerte von $\lambda(V_K)_{\text{UV}}$ für NaCl, RbCl und KJ ermittelt⁴; die Ionenradien dem Taschenbuch für Chemiker und Physiker, D'ANS-LAX, Band III, Springer-Verlag, Berlin 1970, entnommen.

Das der 1. Stufe der Abb. 4 zugeordnete Zentrum ist demnach bei Temperaturen $< 95^{\circ}\text{K}$ stabil und zerfällt bei Temperaturen $> 100^{\circ}\text{K}$ sehr schnell. Es ist zu vermuten, daß es sich hierbei um ein V_{K} -Zentrum handelt. Folgende Gründe sprechen für eine solche Annahme:

1. die mit Hilfe der empirischen Gl. (1) vorausgesagte Lage einer den V_{K} -Zentren zuzuordnenden Bande bei etwa 400 nm,
2. die Stabilität dieser Zentren bei nur tiefen Temperaturen und
3. die ähnliche spektrale Lage der ausgeleuchteten Lumineszenz wie bei den Alkalihalogeniden mit NaCl-Struktur sowie bei den Ammoniumhalogeniden NH_4Cl und NH_4Br ¹⁶.

Das Erscheinen des 1. *Glowpeaks* bei 98°K des mit Thallium dotierten Ammoniumjodids kann man folgendermaßen erklären: Bei Temperaturen $> 95^{\circ}\text{K}$ beginnen die J_2^- -Zentren durch das Ammoniumjodidgitter zu wandern. Trifft ein V_{K} -Zentrum auf eine mit einem Elektron besetzte Haftstelle, so re kombinieren das J_2^- -Zentrum und das Elektron unter Bildung von zwei J^- -Ionen. Die bei diesem Prozeß auftretende Lumineszenz ist charakteristisch für die Haftstelle. Bei mit Thallium aktiviertem KJ, das ebenfalls bei Erwärmung nach Bestrahlung mit Röntgen-Licht bei LNT ein Glow-Maximum bei etwa 100°K besitzt¹⁸, konnte folgender Mechanismus nachgewiesen werden:



In KJ(Tl) bei Röntgen-Bestrahlung gebildete Tl^0 -Zentren besitzen eine Absorptionsbande bei 1μ . Diese Bande tritt ebenfalls in dem Ausleuchtspektrum der Eigenlumineszenz des KJ(Tl) auf¹¹. Die Ausleuchtspektren des mit Thallium dotierten Ammoniumjodids (Abb. 3) zeigen die 1μ -Bande auch. Es ist deshalb zu vermuten, daß nach Bestrahlung mit Röntgen-Licht in $\text{NH}_4\text{J}(\text{Tl})$ Tl^0 -Zentren gebildet werden:



¹⁶ Bei den Alkalihalogeniden mit NaCl-Gitter sowie bei NH_4Cl und NH_4Br (CsCl-Gitter) wurde diese Lumineszenz als Rekombinationslumineszenz der mit Elektronen rekom binierenden V_{K} -Zentren identifiziert^{6, 17}.

¹⁷ M. N. KABLER, Phys. Rev. **136**, A 1296 [1964].

¹⁸ H. N. HERSH, J. Chem. Phys. **31**, 909 [1959].

¹⁹ C. REID u. R. S. MULLIKEN, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3869 [1954].

Da es sich bei der Lumineszenz des 1. Glowpeaks um keine $(V_{\text{K}} + e^-)$ -Rekombinationslumineszenz handelt (vgl. III.3.), liegt es nahe anzunehmen, daß auch im Falle der mit Thallium dotierten Ammoniumjodide der eben formulierte Mechanismus (3) für das 1. Glow-Maximum verantwortlich ist.

Die 2. bzw. 3. Stufe der in Abb. 4 dargestellten Kurve hängt von der Abnahme der längerwelligen ($< 2,8$ eV) Banden bzw. Zunahme der 3,3 eV-Bande ab. Wie im folgenden Teil der Diskussion näher ausgeführt wird, hängen diese Banden mit dem durch die Röntgen-Bestrahlung freigewordenen und an der Oberfläche der Ammoniumjodidprobe adsorbierten Jod zusammen.

2. Verfärbung bei Zimmertemperatur

Hinsichtlich der schon bei Zimmertemperatur durch Röntgen-Licht auftretenden Verfärbung erscheinen folgende Tatsachen erwähnenswert:

1. Die 3,3 eV-Bande konnte mit Hilfe von Reflexionsmessungen — nach Bestrahlung mit Röntgen-Licht — an Ammoniumjodidpulver sowohl bei a) Zimmertemperatur als auch bei b) LNT nachgewiesen werden (Abb. 1).
2. Die bei LNT nach Röntgen-Bestrahlung erzeugte 3,3 eV-Bande nimmt bei Erwärmung bis 210°K zu, wird bei weiterer Erwärmung wieder abgebaut und ist bei Zimmertemperatur kleiner als die durch Röntgen-Bestrahlung bei Zimmertemperatur erzeugte 3,3 eV-Bande.
3. Die Absorptionsbanden von:
 - a) in Pyridin gelöstem J_2 ¹⁹,
 - b) an Alkalihalogeniden adsorbiertem J_2 ^{20, 21},
 - c) in wässriger Lösung von Ammoniumjodid gelöstem J_2 ²²

zeigen eine auffallende Ähnlichkeit — hinsichtlich der spektralen Lage — mit der von mir gemessenen 3,3 eV-Bande.

Die unter 3. erwähnten Absorptionsbanden werden von GILBERT²³, MULLIKEN¹⁹, HERSH²¹ u. a. dem J_3^- -Zentrum, von MOKHNACH und RUSAKOVA²⁴

²⁰ G. KORTÜM u. H. VÖGELE, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **72**, 401 [1968].

²¹ H. N. HERSH, Phys. Rev. **105**, 1410 [1957].

²² S. S. SAVKO u. G. P. FAERMAN, Opt. Spectroscopy **21**, 417 [1966].

²³ F. L. GILBERT, R. R. GOLDSTEIN u. T. M. LOWRY, J. Chem. Soc. **1931**, 1092.

²⁴ V. O. MOKHNACH u. N. M. RUSAKOVA, Dokl. Akad. Nauk SSSR **143**, 122 [1962].

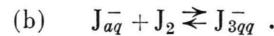
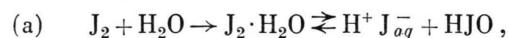
dagegen einem $(\text{JO})^-$ -Zentrum zugeordnet²⁵. Eine Entscheidung, welches der beiden Zentren für die 3,3 eV-Bande verantwortlich ist, konnte nicht getroffen werden. Vermutlich sind aber für die 3,3 eV-Bande Jod-Zentren $[\text{J}_3^-]$, $(\text{JO})^-$ und nicht, wie von KAMIYOSHI⁵ vermutet, NH_4^0 -Zentren verantwortlich.

HERSH²¹ konnte nachweisen, daß nach Bestrahlung von polykristallinem KJ Jod befreit wird und, an der Oberfläche adsorbiert, zur Bildung von z. B. J_3^- -Zentren führt (V_2^- und V_3^- -Bande).

Das Temperaturverhalten der bei LNT durch Röntgen-Bestrahlung erzeugten 3,3 eV-Bande läßt sich dann folgendermaßen erklären: Durch Bestrahlung der Ammoniumjodidprobe mit Röntgen-Licht bildet sich Jod (J_2). Dieses wird an der Oberfläche adsorbiert. Dann bestehen die Möglichkeiten, daß

- das J_2 so lose an die Oberfläche gebunden sein kann, daß nur eine für das J_2 charakteristische Bande erscheint (Banden $< 2,8$ eV der Abb. 1) oder
- bei festerer Bindung an die Ammoniumjodidoberfläche sich J_3^- bzw. $(\text{JO})^-$ -Zentren bilden und die für diese Komplexe charakteristischen Banden auftreten (3,3 eV-Bande).

Erwärmt man anschließend die Ammoniumjodidprobe, so erfolgt bei Temperaturen $> 130^\circ\text{K}$ eine Wechselwirkung des adsorbierten J_2 mit dem adsorbierten H_2O :



(a) erklärt eine Zunahme der $(\text{JO})^-$, (b) eine der J_3^- -Molekülkomplexe. Die J_2 -Bande (Bande mit Maximum $< 2,8$ eV der Abb. 1) nimmt demnach oberhalb von $> 130^\circ\text{K}$ ab, die 3,3 eV-Bande dagegen zunächst zu. Bei Temperaturen $> 210^\circ\text{K}$ tritt dann Ionenzerfall der Jod-Komplex-Zentren $[\text{J}_3^-]$, $(\text{JO})^-$ ein, d. h. die den J_3^- bzw. $(\text{JO})^-$ -Zentren zugeordnete Bande nimmt ab.

Nachträglich durchgeführte Reflexionsmessungen ergaben, daß die dem J_3^- -Zentrum zugeordnete 290 nm-Bande²⁵ auch bei Bestrahlung von Ammoniumjodidpulver mit Röntgen-Licht auftritt. Dieses beweist, daß Jod bei der Verfärbung von Ammoniumjodid mit Röntgen-Licht eine wichtige Rolle spielt.

Der Verfasser dankt Herrn Prof. Dr. P. BRAUER für die Anregung und Unterstützung der Arbeit, Herrn Dipl.-Phys. G. STÜHMER für die zahlreichen Diskussionen und Ratschläge und Herrn K. BITTERMANN für die Herstellung der Tl-dotierten NH_4J -Kristalle.

Die Arbeit wurde durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Die Röntgen-Anlage wurde durch die Siemens-Aktiengesellschaft, Werner-Werk für Medizinische Technik (früher Siemens-Reiniger), Erlangen, zur Verfügung gestellt.

²⁵ GILBERT u. a. ordnen dem J_3^- -Zentrum zwei Banden mit Maxima bei etwa 290 und 355 nm zu; Mokhnach und Ruskova ordnen dem J_3^- -Zentrum nur die 290 nm-Bande, die 355 nm-Bande dagegen einem $(\text{JO})^-$ -Zentrum zu.