

Table 4. Mean amplitudes of vibration ( $\text{\AA}$  units) for most of the distances in  $^{11}\text{BF}_3\text{NCCH}_3$ .

Distance	( $R$ )	0 °K	298 °K
C—H	(1.157)	0.078	0.078
C—C	(1.439)	0.046	0.047
C $\equiv$ N	(1.135)	0.034	0.034
B—N	(1.630)	0.058	0.061
B—F	(1.347)	0.050	0.053
N...C	(2.574)	0.049	0.050
B...C (short)	(2.765)	0.060	0.064
B...C (long)	(4.204)	0.066	0.071
C...H	(2.126)	0.104	0.105
N...H	(3.154)	0.119	0.123
B...H	(4.718)	0.134	0.155
N...F	(2.376)	0.060	0.067
C...F (short)	(3.384)	0.069	0.100
C...F (long)	(4.745)	0.084	0.139
H...H	(1.889)	0.128	0.128
F...F	(2.248)	0.062	0.073
trans-H...F	(5.496)	0.122	0.136

Table 5. Mean amplitudes of vibration ( $\text{\AA}$  units) for the gauche-H...F distance in  $^{11}\text{BF}_3\text{NCCH}_3$ ; interatomic separation: 5.095  $\text{\AA}$ .

$\nu_8(\text{cm}^{-1})$	0 °K	298 °K
25	0.189	0.490
150	0.163	0.242

and may all be calculated independent of the torsional frequency. The results are given in Table 6.

Table 6. Bastiansen-Morino shrinkage effects ( $\text{\AA}$  units) in  $^{11}\text{BF}_3\text{NCCH}_3$ .

Distance	0 °K	298 °K
N...C	0.0057	0.0072
B...C (short)	0.0073	0.0175
B...C (long)	0.0133	0.0328

### Concluding Remarks

The present calculations of mean amplitudes and shrinkage effects would be of great interest in a possible electron diffraction investigation of the molecule in question. This method has also proved to be useful in the studies of the phenomenon of internal rotation. In connection with such studies the present calculations might be pursued to determine the framework mean amplitudes as functions of the angle of internal rotation. The case would be especially convenient for such computations because the torsional frequency, which pertains to the internal rotation, is completely separated from all the other normal modes by virtue of symmetry.

### Acknowledgement

One of the authors (V. D.) is grateful to the Norges Teknisk Naturvitenskapelige Forskningsråd, Oslo, for the award of a Post Doctorate Fellowship.

## Kathodolumineszenzabklingen von KJ und KJ(In) oberhalb 78 °K

WOLFGANG SCHWARZ und EDGAR RIEFLIN

Fakultät für Physik der Universität Freiburg i.Br.

(Z. Naturforsch. 26 a, 1349—1356 [1971]; eingegangen am 30. April 1971)

### Decay of Cathodoluminescence of KJ and KJ(In) above 78 °K

The lifetimes of cathodoluminescence of KJ and KJ(In) were investigated above 78 °K. The dependence of irradiation was compared with the production of traps; the measurements showed some correlation between the lifetime and the ratio of concentrations of M- and F-centers. This correlation is confirmed by a reactionkinetical model.

### Einleitung

Das Eigenlumineszenzspektrum von Kaliumjodid-Kristallen enthält bei Temperaturen um 80 °K zwei Banden der Wellenlängen 371 nm und 302 nm; diese Banden treten auf bei optischer Erregung

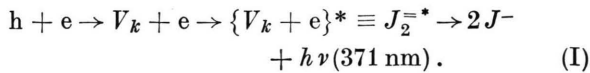
oberhalb der Bandkante, bei Erregung mit ionisierender Strahlung und bei Ausleuchtung nach Erregung mit ionisierender Strahlung bei 80 °K. Der Prozeß der 371 nm-Lumineszenz läßt sich folgendermaßen beschreiben<sup>1</sup>: durch den Einfang freier Elektronen in lokalisierte Löcher ( $V_k$ -Zentren) bilden

Sonderdruckanforderungen an: W. SCHWARZ, Physikalisches Institut der Universität Freiburg. D-7800 Freiburg i.Br., Hermann-Herder-Straße 3.

<sup>1</sup> H. BLUME, P. BRAUER u. G. STÜHMER, Z. Naturforsch. 21 a, 849 [1966].



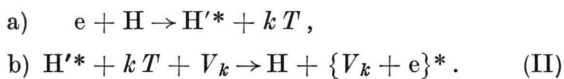
sich die Leuchtzentren ( $\{V_k + e\}^*$ ), die in den Grundzustand übergehen:



Bei optischer Erregung im ersten Exitonmaximum tritt nur die 371 nm-Lumineszenz auf; es handelt sich hier um dieselben Übergänge wie oben<sup>1</sup>.

Deutungen dieser Übergänge finden sich in den Arbeiten von KABLER und PATTERSON<sup>2</sup> und FOWLER und WOOD<sup>3,4</sup>.

Bei UV-Erregung der 371 nm-Lumineszenz beobachtet man eine starke Temperaturabhängigkeit der Intensität und der Abklingzeit der Lumineszenz. Diese Abhängigkeit ist damit zu erklären, daß mit steigender Temperatur die Wahrscheinlichkeit für strahlungslose Übergänge größer wird, über die das Leuchtzentrum in den Grundzustand übergehen kann<sup>1</sup>. Eng verknüpft damit ist auch die Temperaturabhängigkeit der F-Zentrenproduktion<sup>5</sup>, für die nach dem Pooley-Hersh-Mechanismus<sup>6,7</sup> eben diese strahlungslosen Übergänge eine wesentliche Rolle spielen. Bei der Lumineszenzerregung durch Ausleuchten kann oberhalb von 105°K langsames Abklingen auftreten als bei optischer Erregung<sup>8,9</sup>, was auf ein verzögertes Nachliefern von Elektronen zurückgeführt wird: nach Brauer wird ein Teil der ausgeleuchteten Elektronen von Haftstellen (H) eingefangen und kann entweder nach thermischer Befreiung wieder ins Leitungsband gelangen oder durch Tunneln direkt für den Leuchtprozeß zur Verfügung stehen:



Bei den Messungen, über die hier berichtet werden soll, wurde das Abklingverhalten der KJ-Eigenlumineszenz bei gepulster Elektronenstrahl-Erregung untersucht. Der Vorteil der Elektronenblitze gegenüber Lichtblitzen besteht darin, daß es sich dabei um definierte Impulse mit sehr steilen Flanken handelt. Außerdem stellt die Elektronenerregung eine weitere Erregungsmethode dar und bietet so-

mit über Vergleiche die Möglichkeit, den Lumineszenz-Mechanismus zu studieren. Die Elektronenbestrahlung hat eine irreversible Veränderung des Kristalls zur Folge; 80–100 keV Elektronen gelten zwar als weiche Teilchen und machen durch zentralen Stoß keine Gitterlücken<sup>10</sup>, aber trotzdem können Frenkel-Fehlstellen entstehen, indem angeregte  $\{V_k + e\}$ -Zustände gebildet werden, die eine Stoßrelaxation erfahren<sup>6</sup>; die resultierende Gitterlücke wird dann durch Einfang eines Elektrons zu einem F-Zentrum (Pooley-Hersh-Mechanismus). Das zurückbleibende Zwischengitteratom ist an der V-Zentrenzeugung beteiligt<sup>7,11</sup>. Neben F-Zentren werden zu einem geringen Anteil auch F-Aggregatzentren gebildet, vornehmlich M-(F<sub>2</sub>-)Zentren. Dabei wird die Produktionsrate der M-Zentren bei tiefen Temperaturen durch die statistische Produktion zweier benachbarter F-Zentren bestimmt. Die Bildung derartiger Zentren wurde hier durch Ausleucht-Spektren verfolgt.

## Experimentelles

Zur Erzeugung der Elektronenblitze benutzten wir eine 150 kV Anlage, die bei 80 bzw. 100 kV betrieben wurde. Die Beschleunigung und Fokussierung der Elektronen geschah durch ein einstufiges Fernfokussystem nach Steigerwald. Die Elektronenblitze hatten eine Amplitude bis zu 1 mA und eine variierbare Breite von 2–10 nsec. Die Anstiegs- und Abfallzeiten der Impulse waren kleiner als 1 nsec<sup>12</sup>.

Zum Nachweis der Lumineszenz diente ein SEV 56 UVP (Valvo), dessen Signale auf einen Tektronix-Oszillographen 585, bzw. Siemens-Oszillator M 214, weitergeleitet wurden.

Zur Auswertung der Oszillogramme wurden die Abklingkurven in halblogarithmischer Darstellung aufgetragen. Für  $t \rightarrow 0$  und  $t \rightarrow \infty$  wurden die erhaltenen Kurven durch Geraden angenähert und aus deren Steigungen die Abklingzeiten der angenäherten exponentiellen Äste bestimmt. Da nur ein Größenordnungsbereich von 30:1 ausgewertet werden konnte, stellt die Linearität in dieser halblogarithmischen Darstellung jedoch keinen Beweis für die exponentielle Form dar.

Bei den Messungen der Abklingzeit zur Bestimmung ihrer Temperaturabhängigkeit wurden 80 keV Elektronen benutzt mit 200 Blitzen pro Meßpunkt. Bei den Aufnahmen der Ausleucht-Spektren und den Messungen der Abklingzeit

<sup>2</sup> M. N. KABLER u. D. A. PATTERSON, Phys. Rev. Lett. **19**, 652 [1967].

<sup>3</sup> W. B. FOWLER, Phys. Rev. **135** A1, 1725 [1964].

<sup>4</sup> R. F. WOOD, Phys. Rev. **151**, 629 [1966].

<sup>5</sup> D. POOLEY u. W. A. RUNCIMAN, J. Phys. C: Solid ST. Phys. **3**, 1815 [1970].

<sup>6</sup> D. POOLEY, Proc. Phys. Soc. **87**, 245 [1966].

<sup>7</sup> H. N. HERSH, Phys. Rev. **148**, 928 [1966].

<sup>8</sup> G. STÜHMER, H. BLUME u. P. BRAUER, Z. Naturforsch. **22a**, 1811 [1967].

<sup>9</sup> R. K. AHRENKIEL, Solid Stat. Commun. **4**, 21 [1966].

<sup>10</sup> J. MARKHAM, F-Centers in Alk. Hal.; Solid State Physics Suppl. **8** (1966).

<sup>11</sup> M. UETA, J. Phys. Soc. Japan **23**, 1265 [1967].

<sup>12</sup> R. KIST, Diplomarbeit, Freiburg 1966.

in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer wurden 100 keV Elektronen verwandt, und die Abklingzeiten wurden bei Einzelblitzen aufgenommen.

Die reinen Kaliumjodid-Kristalle, KJ(reinst), wurden von der Firma Korth (Kiel) bezogen. Die indiumaktivierten Kristalle wurden aus einer Schmelze von suprapurem KJ(Merk) mit  $\text{InJ}_3$ -Zusatz nach Kyropoulos unter reduzierender Atmosphäre von P. Brauer gezogen. Die Stärke der Aktivierung wurde qualitativ aus der Intensität der UV-erregten In-Lumineszenz ermittelt.

### Gang der Messungen

Bei sämtlichen Messungen, die hier durchgeführt wurden, haben wir die 371 nm-Lumineszenz von Kaliumjodid beobachtet, sofern nichts anderes gesagt wird.

#### 1) Temperaturabhängigkeit der Abklingzeiten oberhalb 80°K

In einem Bereich von 78–175°K wurde die Temperaturabhängigkeit der Abklingzeiten untersucht.

a) **KJ(reinst)**: Bei unserer Erregungsart trat eine Abhängigkeit auf, die die bei optischer (UV)-

Erregung und die beim Ausleuchten interpolierte: es wurde meist ein langsames Abklingen gefunden als bei optischer Erregung. Bei großer Amplitude (1 mA) der erregenden Elektronenimpulse stimmt das Abklingverhalten mit dem bei optischer Erregung überein (s. Abb. 1c). Bei kleiner Amplitude (10  $\mu\text{A}$ ) finden wir ein Verhalten, wie es Ahrenkiel und Stühmer bei Ausleuchten an röntgen-verfärbten Kristallen beobachtet haben (s. Abb. 1c).

b) **KJ(In)**: Diese Meßserien wurden mit einer Impulsamplitude von  $\sim 10 \mu\text{A}$  durchgeführt. Es zeigte sich, daß hier nur bei schwacher Aktivierung langsames Abklingen auftritt. Dieses war aber immer noch schneller als das beim reinen Kristall (s. Abb. 2a). Stark aktivierte Kristalle zeigen dagegen auch bei dieser Impulsamplitude ein Abklingverhalten, das mit dem bei optischer Erregung übereinstimmt (s. Abb. 2a).

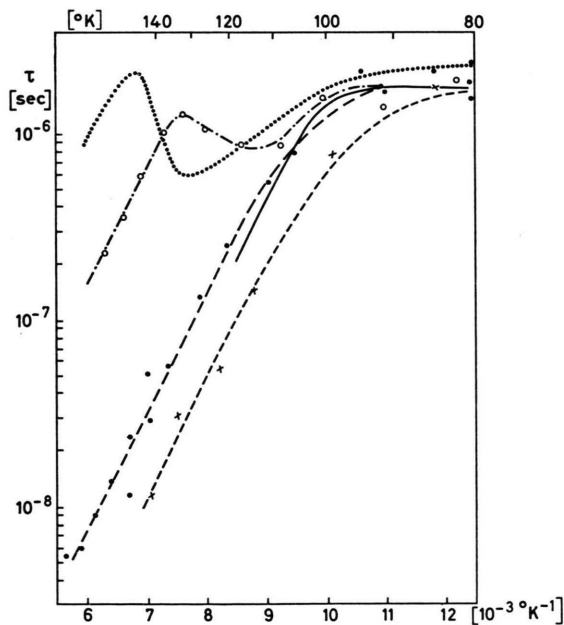


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Abklingzeit  $\tau$  der 371 nm-Lumineszenz von KJ(reinst). a) bei optischer Erregung<sup>8</sup>; —; b) beim Ausleuchten (nach AHRENKIEL<sup>9</sup>); .....; c) bei Elektronenstrahlerregung: —○— (10  $\mu\text{A}$  Impulsampl.), —●— (1 mA Impulsampl.), —×— (nach halbstündiger Bestrahlung; gemessen bei 1 mA Impulsampl.).

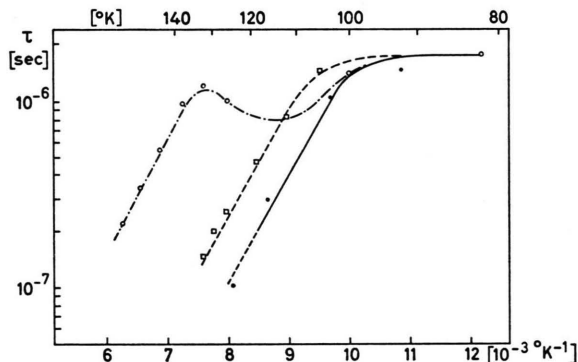


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Abklingzeit  $\tau$  der 371 nm-Lumineszenz. a) bei Elektronenstrahlerregung (10  $\mu\text{A}$  Impulsampl.);

—○— [KJ(reinst)],  
—●— [KJ(In) stark aktiviert],  
—□— [KJ(In) schwach aktiviert];  
b) bei optischer Erregung<sup>8</sup>: —.

Die wiedergegebenen Meßserien wurden jeweils mit konstanter Impulsamplitude und beim Erwärmen des Kristalls durchgeführt. Eine direkte Abhängigkeit der Abklingzeit von der Impulsamplitude bei konstanter Temperatur wurde nicht beobachtet, wie man sie z. B. bei bimolekularen Prozessen erwarten würde.

Wir vermuten, daß beim reinen Kristall die durch die Bestrahlung erzeugten Haftstellen das Abklingen beeinflussen. Den Einfluß von Haftstellen zeigten gerade die Meßreihen beim KJ(In)<sup>12a</sup>.

<sup>12a</sup> Daß das Indium im KJ als Haftstellen dient, zeigen unveröffentlichte Arbeiten von P. Brauer.

## II) Abklingverhalten und Ausleucht-Spektren bei verschieden langer Bestrahlung

Die folgenden Messungen wurden bei 125°K durchgeführt, da hier die größten Abweichungen der Abklingzeiten auftreten gegenüber der Abklingzeit bei optischer Erregung, Bestrahlungseinflüsse sich also besonders stark bemerkbar machen. Im allgemeinen beobachten wir, daß mit längerer Bestrahlung die Lumineszenzintensität abnahm und das Abklingen sich verkürzte. Die Abklingzeiten zeigen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer ein charakteristisches Verhalten, wofür Abb. 3 ein

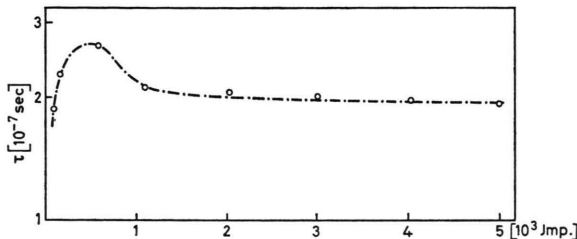


Abb. 3. Abhängigkeit der Abklingzeit der Kathodolumineszenz von der vorangegangenen Bestrahlung, [KJ (reinst)].

typisches Beispiel ist. Bemerkenswert ist die Verlangsamung der Abklingzeit zu Beginn der Bestrahlung. Erinnern wir uns daran, daß flache Haftstellen durch Zwischenspeicherung von Elektronen den Lumineszenz-Vorgang verlangsamen, so liegt es nahe, nach einer unterschiedlichen Produktion von tiefen und flachen Haftstellen zu suchen. Derartige Elektronenhaftstellen lassen sich durch Ausleuchten nachweisen. Solche Ausleuchtspektren enthalten Banden, die den F- und M-Zentren und möglicherweise auch R- und N-Zentren zugeordnet werden können (s. Abb. 4). Die Höhen der zu den F- und

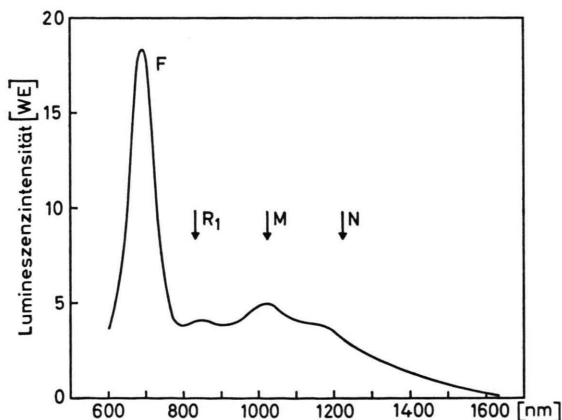


Abb. 4. Ausleuchtspektrum [KJ (reinst)] nach Bestrahlung mit 6000 Impulsen.

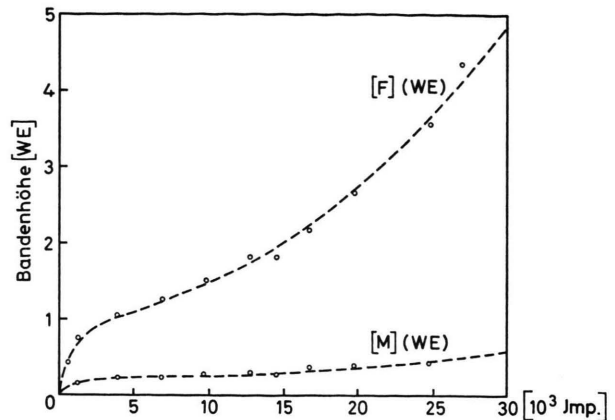


Abb. 5. Abhängigkeit der Bandenhöhen im Ausleuchtspektrum von der vorangegangenen Bestrahlung [KJ (reinst)]; unter der Annahme  $[V_k] \propto [F]$  gelten Proportionalitäten zwischen den Bandenhöhen und den Zentrenkonzentrationen selbst.

M-Zentren gehörigen Banden sind in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer in Abb. 5 wiedergegeben. Diese Ausleucht-Messungen wurden bei LNT durchgeführt. Betrachtet man nun das Verhältnis der Bandenhöhen (M/F) in Abb. 6, so fällt einem die Ähnlichkeit zur Abhängigkeit der Abklingzeiten

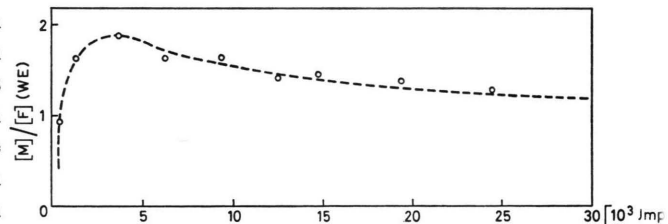


Abb. 6. Abhängigkeit des [M]/[F]-Verhältnisses von der vorangegangenen Bestrahlung [KJ (reinst)].

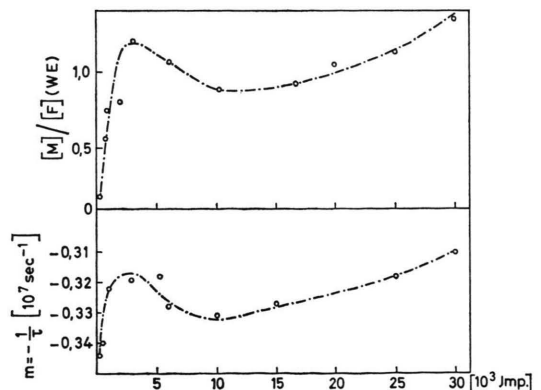


Abb. 7. Abhängigkeit der Größen  $[M]/[F]$  und  $m = -1/\tau$  von der vorangegangenen Bestrahlung; beide Meßreihen wurden gemeinsam an einer Probe durchgeführt [KJ (reinst)].

(s. Abb. 3) auf. Die Bestrahlungsabhängigkeiten, die in Abb. 3 und Abb. 6 dargestellt sind, stammen noch aus getrennten Meßserien bei verschiedenen Temperaturen. Abb. 7 zeigt das Verhalten der negativen Reziproken der Abklingzeit ( $m_1 = -1/\tau_1$ ) und des M/F-Verhältnisses in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer, das aus einer Meßserie bei 125°K gewonnen wurde; dafür wurde in wiederholter Folge der Kristall bestrahlt, der Lumineszenzblitz und das Ausleuchtspektrum aufgenommen. Auch hier tritt deutlich das korrelierte Verhalten dieser beiden Größen auf.

### III) Ergänzungen

Obwohl wir bei diesen Meßserien nur einen exponentiellen Abklingast beobachteten, bzw. auswerten konnten, gab es auch viele Messungen, bei denen die Abklingkurven aus zwei exponentiellen Ästen bestanden; dabei handelte es sich jedoch nicht um Meßserien, die sich über eine längere Bestrahlungszeit erstreckten.

Bisher wurde über Bestrahlungseffekte berichtet, bei denen die Abklingzeiten gleich denen bei optischer Erregung waren oder aber länger. Bei langer, starker vorheriger Bestrahlung traten aber auch kürzere Abklingzeiten auf (s. Abb. 1c).

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß wir die Abklingzeit der 302 nm-Lumineszenz bei LNT auf kürzer als 1 nsec abschätzen konnten; das bedeutet eine Verbesserung der bisherigen Abschätzung<sup>9,1</sup> um den Faktor 5.

### Diskussion

Der vermutete Zusammenhang zwischen der Abklingzeit und den Haftstellenkonzentrationen soll anhand eines reaktionskinetischen Modells begründet werden.

#### 1) Reaktionskinetisches Modell

Es wird hier das von Stühmer und Brauer entworfene Modell<sup>8</sup> in modifizierter Form benutzt.

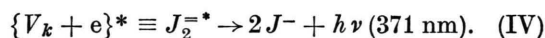
Die gemessenen Kurven wurden auf Summen von Exponentialfunktionen hin analysiert. Dabei wurden höchstens zwei abfallende Komponenten beobachtet. Die ansteigende Komponente war zu schnell, um ausgewertet werden zu können. Wir machen daher die Annahme, sie sei ebenfalls exponentiell. Um die berichteten Resultate zu disku-

tieren, erscheint also ein reaktionskinetisches Modell angemessen, das durch drei lineare Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten und reellen, nicht entarteten Eigenwerten dargestellt wird.

Die Erregung des Kristalls durch den Elektronenstrahl besteht in der Produktion von Elektronen und Löchern. Die Löcher relaxieren in für uns unmeßbar kurzer Zeit zu lokalisierten  $V_k$ -Zentren. Wir nehmen also an, daß zu Beginn  $V_k$ -Zentren und freie Elektronen vorhanden sind. Diese sind an folgenden Prozessen beteiligt mit:

- a) Einfang in Haftstellen (K):  $e + K \xrightarrow{\beta} K'$ , (III)  
 b) Einfang in  $V_k$ -Zentren:  $e + V_k \xrightarrow{\alpha} \{V_k + e\}^*$ .

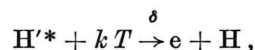
Den Leuchtprozeß selbst beobachten wir im Experiment:



Formulieren wir das nun als reaktionskinetisches Modell, so erhalten wir zwei lineare Differentialgleichungen, wenn wir  $[K]$  und  $[V_k]$  als Parameter nehmen; es folgt als Abklingzeit die Lebensdauer ( $\tau$ ) des Leuchtzentrums. Wir benötigen für die Verlangsamung des Abklings und für eine weitere Differentialgleichung einen dritten Reaktionspartner. Eine Verlangsamung kann nur durch Prozesse erfolgen, die dem Leuchtprozeß vorgeschaltet sind. Hier ist

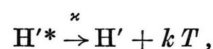
eine Zwischenspeicherung von Elektronen in flachen Haftstellen:  $e + H \xrightarrow{\gamma} H'^*$ , möglich; daran kann sich anschließen:

- a) eine thermische Wiederbefreiung:



- b) ein Tunnelprozeß:  $H'^* + V_k \xrightarrow{\epsilon} \{V_k + e\}^* + H$ . (V)

Für den Tunnelprozeß müssen wir einen ausgedehnten Zustand des Elektrons in der Haftstelle annehmen; d.h. es soll ein angeregter Zustand ( $H'^*$ ) sein. Daraus folgt ein weiterer Verlustprozeß:



den wir der Vollständigkeit halber mit berücksichtigen wollen. Auch  $[H]$  soll in unserem Modell parametrisch verstanden werden; d.h. es soll wie  $[K]$  und  $[V_k]$  eine Größe sein, die während eines Lumineszenzblitzes nur schwach veränderlich ist.

Damit erhalten wir für die obigen Reaktionen folgendes lineares Differentialgleichungssystem:

$$\begin{aligned}\frac{d[L]}{dt} &= -\frac{1}{\tau} [L] + \alpha [V_k] [e] + \varepsilon [V_k] [H'^*], \\ \frac{d[e]}{dt} &= -(\alpha [V_k] + \beta [K] + \gamma [H]) [e] + \delta [H'^*], \\ \frac{d[H'^*]}{dt} &= \gamma [H] [e] - (\varepsilon [V_k] + \delta) [H'^*]. \quad (VI)\end{aligned}$$

Im folgenden werden diese Abkürzungen benutzt:

$$\begin{aligned}a &= \alpha [V_k], \quad b = \varepsilon [V_k], \quad c = \delta, \quad d = \gamma [H], \quad (VII) \\ A &= \alpha [V_k] + \beta [K] + \gamma [H], \quad B = \varepsilon [V_k] + \delta.\end{aligned}$$

Für die Eigenwerte gilt dann:

$$\begin{aligned}[L]_t &= A_1 e^{\lambda_1 t} + A_2 \{ [b + a c / (A - D)] / [1/\tau - D] \} e^{\lambda_2 t} + A_3 \{ [b - (a/d) (A - D)] / [1/\tau - (A + B) + D] \} e^{\lambda_3 t}, \\ [e]_t &= A_2 [c / (A - D)] e^{\lambda_2 t} + A_3 [(-1)/d] (A - D) e^{\lambda_3 t}, \quad [H'^*]_t = A_2 e^{\lambda_2 t} + A_3 e^{\lambda_3 t}.\end{aligned} \quad (IX)$$

Folgende Anfangsbedingungen (s. o.)

$$[L]_0 = 0, \quad [e]_0 \neq 0, \quad [H'^*]_0 = 0$$

bestimmen die  $A_1, A_2, A_3$ :

$$\begin{aligned}A_3 &= -[e]_0 \{ c / (A - D) + (A - D) / d \} - 1, \\ A_2 &= -A_3, \\ A_1 &= A_3 \{ [b + a c / (A - D)] / [1/\tau - D] \} \\ &\quad - [b - (a/d) (A - D)] / [1/\tau - (A + B) + D].\end{aligned} \quad (X)$$

Der von uns angenommene, sehr schnelle, ansteigende Ast muß der mit dem kleinsten Eigenwert sein.  $1/\tau$  kommt dafür nicht in Betracht, da dieser in einer abfallenden Komponente beobachtet wurde. Aus der Annahme VIII folgt dann, daß  $\lambda_3$

Dann gilt nach (IX) und (X):

$$[L]_t \approx [L]_0 \left\{ e^{-t/\tau} - \frac{b + a c / (A - D)}{b - (a/d) (A - D)} \cdot \frac{(1/\tau) - (A + B) + D}{(1/\tau) - D} (e^{-t/\tau} - e^{-Dt}) \right\}. \quad (XII)$$

Für die Steigungen der Anfangs- und Endgeraden,  $m_1$  und  $m_2$ , von  $\ln[L]_t$  erhält man aus (XII):

$$m_1 = -1/\tau + \frac{b + a c / (A - D)}{b - (a/d) (A - D)} (1/\tau - (A + B) + D), \quad m_2 = -D \quad \text{oder} \quad m_2 = -1/\tau. \quad (XIII)$$

Aus (XI) und (XIII) folgt:  $m_1 \geq -1/\tau$ ; d.h. es gilt

$$m_2 = -D.$$

## II) Vergleiche des Modells mit Meßergebnissen

Wir wollen jetzt die weitere Annahme machen, daß die Verlustprozesse für Leitungsbandelektronen viel wahrscheinlicher seien als für angeregte Elek-

$$\lambda_1 = -\frac{1}{\tau},$$

$$\lambda_{2,3} = \frac{A + B}{2} \left( -1 \pm \sqrt{1 - 4 \frac{A B - c d}{(A + B)^2}} \right).$$

Unter der Annahme

$$(A + B)^2 \gg A B - c d \quad (VIII)$$

läßt sich die Wurzel in  $\lambda_{2,3}$  entwickeln:

$$\lambda_2 \approx -\frac{A B - c d}{A + B}, \quad \lambda_3 \approx -(A + B) + \frac{A B - c d}{A + B}.$$

Die allgemeine Lösung von Gl. (VI) lautet dann mit der Abkürzung

$$D = (A B - c d) / (A + B):$$

der gesuchte Eigenwert ist. Da

$$A - D > 0 \quad \text{und} \quad (1/\tau) - (A + B) + D < 0 \quad (XI)$$

ist, und der Faktor von  $e^{\lambda_3 t}$  in  $[L]_t$  wegen des Anstiegs negativ sein muß, folgt die Bedingung:

$$b - a/d (A - D) < 0;$$

hinreichend hierfür ist:

$$\varepsilon < \alpha \quad \text{und} \quad A \gg B. \quad (*)$$

Wegen des sehr schnellen Anstiegs tun wir so, als ob wir nur die beiden abfallenden Komponenten beobachten, so daß wir setzen können:  $[L]_0 \neq 0$ .

tronen in  $H'^*$ ; d.h. wir wollen  $A \gg B$  setzen, damit ist die Annahme (VIII) nachträglich gerechtfertigt und die Bedingung (\*) erfüllt.

Unter dieser Voraussetzung gilt dann für (XIII):

$$\begin{aligned}m_1 &= -\frac{1}{\tau} + \frac{d}{a} \left( b + \frac{a c}{A} \right) \\ &= -\frac{1}{\tau} + \gamma [H] \left( \frac{\varepsilon}{\alpha} + \frac{\delta}{\alpha [V_k] + \beta [K] + \gamma [H]} \right),\end{aligned}$$

$$m_2 = -B + \frac{cd}{A} \quad (\text{XIII a})$$

$$= -(\kappa + \varepsilon[V_k] + \delta) + \frac{\delta\gamma[H]}{\alpha[V_k] + \beta[K] + \gamma[H]}.$$

Dieses Modell sollte natürlich mit den Stühmerschen Meßergebnissen vereinbar sein.

Bei großen  $V_k$ -Konzentrationen beobachtet Stühmer  $m_1 = -1/\tau$ ; aus (XIII a) erhält man für  $V_k \rightarrow \infty$

$$m_1 \rightarrow -1/\tau + \gamma[H] \varepsilon/\alpha.$$

Das bedeutet, daß wir innerhalb unserer Vergleiche das Glied  $\gamma[H] \varepsilon/\alpha$  vernachlässigen können, welches sich während der Stühmerschen Meßserie nicht verändert. Unter dieser Annahme gilt dann für  $m_1$  aus (XIII a):

$$m_1 = -1/\tau + \frac{\delta\gamma[H]}{\alpha[V_k] + \beta[K] + \gamma[H]}. \quad (\text{XIII b})$$

Für kleine  $V_k$ -Konzentrationen ( $V_k \rightarrow 0$ ) erhält man:

$$m_1 = -1/\tau + \frac{\delta\gamma[H]}{\beta[K] + \gamma[H]}.$$

Für kleine  $K$ -Konzentrationen, die sich während der Messungen ebenfalls nicht verändern, kann somit auch  $m_1 > 0$  werden. Nach unserem Modell verändern sich  $m_1$  und  $m_2$  in gleicher Weise; und zwar werden bei einer Verringerung der  $V_k$ -Konzentrationen die Abklingzeiten beider Äste größer.

Damit haben wir eine qualitative Übereinstimmung mit den Stühmerschen Beobachtungen.

In Übereinstimmung mit den Resultaten aus „Gang der Messungen I“ erhalten wir mit (XIII b) kürzere Abklingzeiten bei größer werdenden  $K$ -Konzentrationen, d. h. bei stärker werdender Bestrahlung; bei sehr großem  $[K]$  nähert sich das Abklingen dem bei optischer Erregung, hier wird nämlich  $m_1 = -1/\tau$ .

Für die Einführung des Tunnelprozesses (V) findet sich eine Berechtigung; setzt man nämlich  $\varepsilon = 0$  (kein Tunneln), so gilt nach (XIII a):

$$m_1 = -1/\tau + \frac{\delta\gamma[H]}{\alpha[V_k] + \beta[K] + \gamma[H]},$$

$$m_2 = -(\kappa + \delta) + \frac{\delta\gamma[H]}{\alpha[V_k] + \beta[K] + \gamma[H]}, \quad (\text{XIV})$$

das führt aber zu einem Widerspruch zu den Meßergebnissen; denn mit (XIV) müßte gelten:

$$m_1 - m_2 = \text{const!}$$

Unter der weiteren Annahme der Proportionalität  $V_k = \mu(\beta[K] + \gamma[H])$  und  $\gamma[H] < \beta[K]$  läßt sich  $m_1$  nach (XIII b) in der Form schreiben:

$$m_1 = -1/\tau + \frac{\delta}{\alpha\mu + 1} \cdot \frac{\gamma[H]}{\beta[K]} \left(1 - \frac{\gamma[H]}{\beta[K]}\right). \quad (\text{XV})$$

Wir wollen nun Gl. (XV) anhand unserer Meßergebnisse nachprüfen und zeigen, daß die Bestrahlungseffekte über Haftstellenproduktion laufen können. Dabei erhebt sich die Frage, welche Zentren als tiefe Haftstellen (K) und welche als flache (H) anzusehen sind.

F-Zentren zählen bei diesen Temperaturen sicherlich zu den tiefen Haftstellen. Von den V-Zentren werden praktisch nur die  $V_2$ -Zentren gebildet, die zum F-analoge Zentren darstellen und deren Konzentration der der F-Zentren proportional gesetzt werden kann<sup>13</sup>. Wir machen daher die Annahme  $[K] \propto [F]$ .

Als flache Haftstellen können nur die M-Zentren eine wesentliche Rolle spielen, da höhere Aggregate bei LNT durch Elektronenbestrahlung in noch geringerem Maße erzeugt werden als M-Zentren, deren Konzentration zu der der F-Zentren von der Größenordnung  $1 : 10^3$  ist<sup>14</sup>. Dabei darf man sich nicht durch die Bandenhöhen im Ausleuchtspektrum täuschen lassen. Das M'-Zentrum besitzt auch den geforderten angeregten Zustand, der nach einer Abschätzung nach einem Modell von BEREZIN und KIRII<sup>15</sup> (Delta-Funktion Potential Approximation) ca. 0,3 eV unter dem Leitungsband liegt. Vergleicht man diesen Wert mit dem, der aus der Temperaturabhängigkeit der Abklingzeit für das  $H^*$  folgt, so stimmen diese beiden Werte etwa überein. Wir wollen daher  $[M] \propto [H]$  setzen.

Es erhebt sich nun die Frage, inwiefern die Bandenhöhen ein Maß für die Konzentrationen der entsprechenden Zentren darstellen. Eine genaue Betrachtung zeigt, daß  $[M]/[F]$  proportional dem Verhältnis der Bandenhöhen ist. Eine weitere Frage besteht darin, ob die M-Bandenhöhe durch die unterlagerte F'-Bande verfälscht wird. Mit Hilfe des Modells für F-Zentrenproduktion durch ionisierende Strahlung von MITCHELL, WIEGAND und SMOLUCHOWSKI<sup>16</sup> und eines Modells für die Produktion von M-Zentren, das im wesentlichen auf der Annahme der statistischen Produktion beruht, ergab

<sup>13</sup> J. D. KONITZER u. H. N. HERSH, J. Phys. Chem. Solids **27**, 771 [1966].

<sup>14</sup> H. RABIN u. W. D. COMPTON, Solid State Phys. **16**, 165 [1964].

<sup>15</sup> A. A. BEREZIN u. V. B. KIRII, Sov. Phys.-Solid State **11**, 1709 [1970].

<sup>16</sup> P. V. MITCHELL, D. A. WIEGAND u. R. SMOLUCHOWSKI, Phys. Rev. **117**, 442 [1960].

sich, daß sich die von den Modellen erwarteten Werte für  $[F]$ ,  $[M]$  und  $[M]/[F]$  an unsere Meßwerte gut anpassen ließen.

Vergleicht man nun das reaktionskinetische Modell mit den verschiedenen Annahmen, die zur Gl. (XV) geführt haben, mit unseren Messungen, so sieht man, daß der Term  $[H]/[K] \propto [M]/[F]$  qualitativ das Abklingverhalten in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer beschreibt (s. Abb. 7).

Die Aufgabe des reaktionskinetischen Modells und der Diskussion bestand darin, den Lumineszenzprozeß übersichtlich als Folge weniger elektronischer Prozesse zu veranschaulichen. Unsere Meßmethoden reichen dagegen nicht aus, experimentell nachzuweisen, daß das Modell zutreffend ist.

### *III) Bemerkungen zu dem kurzen Abklingen nach langer Bestrahlung*

Im Abschnitt II von „Gang der Messungen“, wurde von Messungen berichtet, bei denen kürzere

Abklingzeiten beobachtet wurden als bei optischer Erregung. Der Temperaturverlauf der Abklingzeit bei optischer Erregung wurde durch die Konkurrenz des Leuchtprozesses mit dem Prozeß eines strahlungslosen Übergangs erklärt, dessen Aktivierungsenergie 0,14 eV beträgt, wie man aus der Steigung der Geraden oberhalb 100°K im  $(\lg \tau) \cdot 1/T$ -Diagramm (Abb. 1) bestimmen kann. Der Temperaturverlauf nach sehr langer vorheriger Bestrahlung ist oberhalb 100°K ebenfalls durch eine Gerade bestimmt, die parallel zu der bei optischer Erregung verläuft. Das läßt sich damit erklären, daß mit der Zerstörung des Kristalls durch die starke Bestrahlung zusätzliche Prozesse ermöglicht werden, über die das Leuchtzentrum in den Grundzustand gehen kann.

Wir haben der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Förderung der Arbeit zu danken, sowie Herrn L. GENZEL für den Siemens-Oscillar und Herrn P. BRAUER für das Überlassen von KJ(In)-Kristallen. Einer von uns (E. R.) dankt Herrn R. KIST für seine Unterstützung.