

<b>Zeitschrift:</b>	Helvetica Physica Acta
<b>Band:</b>	30 (1957)
<b>Heft:</b>	VI
<b>Artikel:</b>	Untersuchungen an anorganischen Szintillations-Phosphoren unter besonderer Berücksichtigung von Cäsiumjodid
<b>Autor:</b>	Knoepfel, H. / Loepfe, E. / Stoll, P.
<b>DOI:</b>	<a href="https://doi.org/10.5169/seals-112831">https://doi.org/10.5169/seals-112831</a>

#### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

#### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

#### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 17.01.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# Untersuchungen an anorganischen Szintillations-Phosphoren unter besonderer Berücksichtigung von Cäsiumjodid

von H. Knoepfel, E. Loepfe und P. Stoll (ETH., Zürich).

(12. VIII. 1957.)

*Summary.* In the first part, the properties of CsI(Tl) as a scintillation material, are described. For  $\alpha$ -particles of 5.3 MeV a decay time  $\tau_0$  of 0.55  $\mu$ s and a resolving power  $\Gamma$  of 3.5% have been measured; the maximum  $\lambda_{\max}$  of the emission is near 5900 Å, and the absolute efficiency  $\eta_P$  of the phosphor is 6.5%. If the melt of CsI pure is overheated in the vacuum and then crystallized, a very effective scintillation phosphor results without any addition of an activator;  $\eta_P$  is 9.3%, and  $\lambda_{\max} = 4100$  Å.

In the second part, experimental results concerning the emission centres of CsI-phosphors are recorded. The decay time and the intensity as a function of temperature for  $\alpha$ -particle excitation, the excitation function in the ultraviolet region and the spectral emission for ultraviolet and corpuscular excitation of CsI probes of different preparation modes have been measured. There results strong evidence that in CsI(Tl) there are not the Tl-complexes that act as emission centres, but that iodine vacancies play a predominant role. The Tl-ion attracts several iodine ions and forms a Fromherz complex. In this way vacancies in the iodine lattice are formed. The emission of the CsI-phosphors is influenced by the Tl-ions, but the same influence can be observed after the incorporation of iodine molecules. The undisturbed centres are formed by crystallization of the overheated melt in the vacuum.

## A. Thalliumaktiviertes Cäsiumjodid (CsJ(Tl)) als Szintillationsphosphor.

### 1. Einleitung.

Bei Korpuskularstrahlen kleiner Reichweite spielt sich der Szintillationsprozess innerhalb einer Schicht von einigen  $\mu$  Tiefe ab. Sollen die von monoenergetischen Teilchen hervorgerufenen Szintillationen uniform sein, so ist eine sehr homogene Oberfläche nötig. Polykristallines Material scheidet von vornherein aus, und unter den als genügend grosse Einkristalle züchtbaren Substanzen müssen solche gewählt werden, die nicht hygroskopisch sind. Denn die Wahrung einer optisch sauberen Oberfläche an einem stark hygroskopischen Material im Zusammenhang mit einem Instrument, das zu Routinemessungen verwendet werden soll, ist praktisch unmöglich.

Man hat an einen für die Energiespektroskopie von Korpuskularstrahlen kleiner Eindringtiefe geeigneten Phosphor folgende Anforderungen zu stellen:

- a) Die Photonenausbeute  $\eta_P$  soll möglichst gross sein.
- b) Die spektrale Verteilung der Lichtemission soll mit der spektralen Empfindlichkeit der Photokathode übereinstimmen.
- c) Die Abklingzeit  $\tau_0$  soll in der Grössenordnung  $1 \mu\text{s}$  liegen.
- d) Der Phosphor soll nicht hygroskopisch sein.
- e) Es sollen sich genügend grosse Einkristalle züchten lassen.

Hat der Phosphor ausserdem eine hohe mittlere Massenzahl  $Z$ , so ist er auch für die  $\gamma$ -Spektroskopie geeignet.

## 2. $\text{CsJ}(\text{Tl})$ in der $\alpha$ -Spektroskopie.

### a) Präparation der Kristalle.

Einige Schwierigkeiten bereitete beim  $\text{CsJ}(\text{Tl})$  die Herstellung von sauberen Oberflächen.  $\text{NaJ}(\text{Tl})$  kann ohne weiteres bei Zimmertemperatur gespalten werden, und man erhält damit auf einfache Weise geeignete Flächen.  $\text{CsJ}$  dagegen ist wesentlich weicher und Spaltversuche führten auch bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht zum Ziel. Bei Kristallen ohne  $\text{Tl}$ -Zusatz lassen sich auf chemischem Wege für Szintillationszwecke genügend reproduzierbare Oberflächenverhältnisse erreichen. Die roh geschliffenen Kristallplättchen werden zu dem Zweck in einer Mischung von 80% Methylalkohol und 20% destilliertem Wasser bewegt, bis sie vollständig transparent erscheinen. Dann schwenkt man sie in absolutem Alkohol zur Entfernung des Wassers, und nach dem Herausnehmen wird möglichst viel vom haftengebliebenen Alkohol mit Filterpapier weggesaugt. Da die Löslichkeit von  $\text{CsJ}$  in Alkohol<sup>1)</sup> gering ist, schadet der noch verbleibende Alkoholfilm nicht weiter.

Die thalliumaktivierten Kristalle dagegen widersetzen sich allen Versuchen, sie auf chemischem Wege zu polieren. Im Beisein von  $\text{H}_2\text{O}$  geht das  $\text{CsJ}$  mit dem  $\text{Tl}$  eine gelbe Komplexverbindung ein, die ausfällt und die Kristalloberfläche trübt. Unter den wenigen organischen Lösungsmitteln, in denen  $\text{CsJ}$  eine merkliche Löslichkeit zeigt, konnte keines gefunden werden, in dem gleichzeitig die  $\text{Tl}$ -Ionen in Lösung gehen.

Die besten Resultate konnten durch rein mechanische Politur erhalten werden. Die Kristalle wurden vorerst auf die Grösse von  $7 \times 7 \times 1 \text{ mm}$  gesägt; dann erfolgte der Grobschliff mit Korund von zunehmender Feinheit. Diese Arbeit wurde von Hand aus-

---

Wir möchten an dieser Stelle den Herren G. WEISSENBERG und Dr. NITSCHMANN von der Firma Ernst Leitz in Wetzlar herzlich danken für die fruchtbaren Diskussionen und die Überlassung von  $\text{CsJ}$ -Einkristallen.

geführt, und zwar auf einer Glasplatte, die mit schwach geleimtem Papier bespannt war. Das Schleifen wurde durch Zugabe von einigen Tropfen Silikonöl zum Korund wesentlich erleichtert. Die auf diese Weise vorpolierten Plättchen wurden in Äther sorgfältig vom anhaftenden Öl und Korund gereinigt (CsJ ist in Äther praktisch unlöslich). Hierauf erfolgte die eigentliche Politur, und zwar vorerst auf dieselbe Weise wie der Schliff, nur wurde an Stelle von Korund feines Eisenoxydpulver verwendet. Der Silikonölfleck auf der Polierplatte muss den Eisenoxydfleck ganz umschließen, d. h. es muss eine ringförmige Zone vorhanden sein, wo nur Öl, aber kein Eisenoxyd liegt. Mit den kreisförmigen Polierbewegungen wechselnder Richtung wurde sukzessive vom Eisenoxyd ins reine Öl und schliesslich aufs trockene Papier übergegangen. Gleichzeitig sollte der Druck des Fingers auf den Kristall immer mehr nachlassen. In der letzten Phase, d. h. auf dem trockenen Papier, darf er gerade noch so gross sein, dass man mit dem Finger nicht vom Kristall abgleitet. Die benützten Gummihandschuhe werden mit Vorteil an der Fingerspitze aufgerauht.

b) Herstellung der Polonium-Eichquelle.

Es muss vorausgesetzt werden können, dass die Linienbreite der Eichquelle vernachlässigbar ist gegen das energetische Auflösungsvermögen des Zählers. Aus diesem Grunde wurde viel Sorgfalt auf die Herstellung einer einwandfreien  $\alpha$ -Eichquelle verwendet.

Gemäss den Ergebnissen von HOFFER<sup>2)</sup> zeigen auf Quarz aufgedampfte Po-Schichten keinerlei Diffusionseffekte. Es wurde deshalb so vorgegangen, dass im  $H_2$ -Strom aus 0,1 n HCl-Lösung von RaD Polonium elektrolytisch auf Pt abgeschieden wurde. Um das Po vom gleichzeitig abgeschiedenen RaD und RaE zu trennen, wurde nach der Elektrolyse das Pt-Blech im Hochvakuum auf 500° C erhitzt; das Po dampfte dabei zu 80% auf die über das Pt-Blech gehaltene Quarzplatte ab, während das RaD und RaE bei dieser Temperatur noch vollständig zurückblieb. Für die Messungen wurde auf der Quarzplatte eine Fläche von 3 mm Durchmesser ausgeblendet. Die Stärke der Quelle betrug dann noch etwa 3500 Zerfälle/s in den Raumwinkel  $2\pi$ ; demzufolge war der Quarzträger noch längst nicht einmolekular belegt. Eine Selbstabsorption kann daher ausgeschlossen werden.

c) Messung der Abklingzeit.

Die Anstiegsflanke des Multiplierimpulses gibt in guter Näherung den Abklingverlauf der Szintillation wieder, wenn nur dafür gesorgt wird (Formel 4), dass die Zeitkonstante des Integrationsgliedes am Multiplier gross ist gegen die Abklingzeit des Phosphors.

Das am einfachsten realisierbare Stromintegrationsnetzwerk ist eine  $RC$ -Parallelkombination. Im vorliegenden Fall des Szintillationszählers wird  $R$  gebildet aus dem Anodenwiderstand  $R_0$  des Vervielfachers und dem Gitterwiderstand  $R_g$  des Kathodenfolgers, und  $C$  aus den Streukapazitäten  $C_0$  und  $C_e$  beider Röhren. Zur

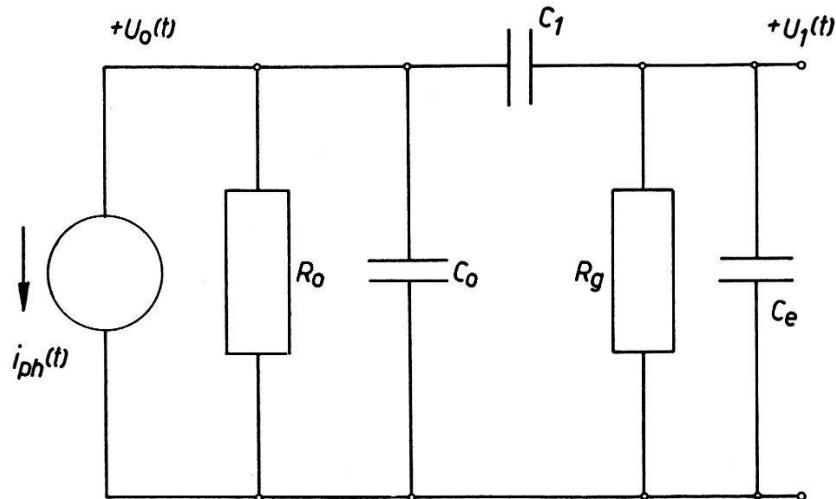


Fig. 1.  
Vollständiges Schaltbild des Integriernetzwerkes.

Abtrennung der Hochspannung muss ein weiterer Kondensator  $C_1$  eingeschaltet werden, der aber für die prinzipielle Funktion des Speichergliedes unwesentlich ist (Fig. 1).

Für den vom Multiplier gelieferten Stromimpuls ergibt sich folgender Ausdruck:

$$I_{ph} = \frac{N \cdot q}{\tau_0} \cdot e^{-t/\tau_0} \quad (1)$$

$N$  = Anzahl der Elektronen, die pro Szintillation an der Multiplieranode erscheinen.  
 $\tau_0$  = Abklingzeit des Phosphors.

$q$  = Elektronenladung.

Wird mit der Laplace-Transformierten von (1) in die Durchlassfunktion des Integriernetzwerkes eingegangen, so ergibt sich nach erfolgter Rücktransformation für

$$U_1(t) = \frac{N \cdot q}{\tau_0 (C_0 + C_e)} [A \cdot e^{-t/\tau_0} + B \cdot e^{-t/\tau_1} + C \cdot e^{-t/\tau_2}] \quad (2)$$

Der dritte Term dieses Ausdruckes wird klein, sobald  $C_1 \gg C_0, Ce$  ist; die Ausgangsimpulse haben dann näherungsweise die Form

$$U_1(t) \simeq \frac{N q}{C_s + C_0} \cdot \frac{\tau_1}{\tau_1 - \tau_0} [e^{-t/\tau_1} - e^{-t/\tau_0}] \quad (3)$$

worin

$$\tau_1 = (C_0 + Ce) \left( \frac{R_0 \cdot Rg}{R_0 + Rq} \right) \quad (3a)$$

die effektive Zeitkonstante des Netzwerkes bezeichnet.

Bei der Dimensionierung sind zwei Grenzfälle besonders wichtig; der eine liegt vor, wenn die Zeitkonstante  $\tau_1$  sehr gross ist gegen  $\tau_0$ :

$$U_1(t) \simeq \frac{Nq}{C_0 + C_e} (e^{-t/\tau_1} - e^{-t/\tau_0}) \quad (4)$$

Die Impulsanstiegsflanke (Fig. 2) wird praktisch allein bestimmt durch die Abklingkonstante des Phosphors, während der Abfall des

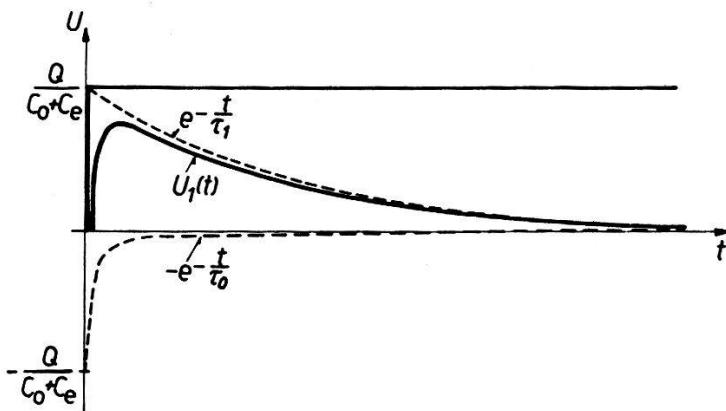


Fig. 2.  
Impulsform  $U_1(t)$  am Ausgang des Integriernetzwerkes.

Impulses praktisch nur vom Netzwerk abhängt. Weiter erreicht unter dieser Voraussetzung die Impulsspitze nahezu den maximal möglichen Wert (d. h. den Wert, den die Spannung bei idealer Inte-

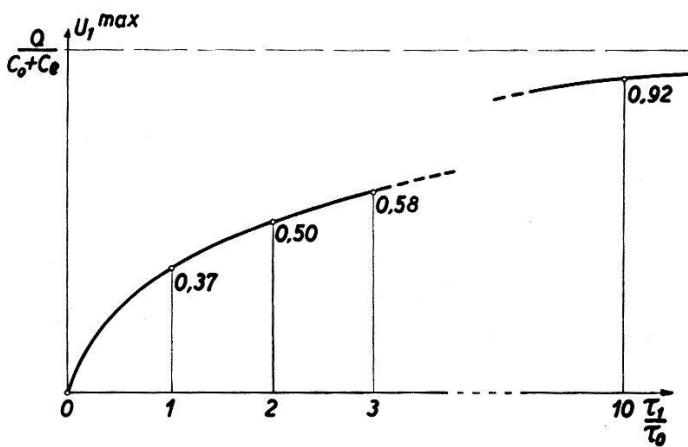


Fig. 3.  
Spitzenwert des Ausgangsimpulses in Funktion von  $\tau_1/\tau_0$ .

gration, ohne gleichzeitige Entladung, erreichen würde) von  $Nq/(C_0 + C_e)$ . Der Ausdruck (4) liefert die Grundlage für die Messung der Abklingzeiten.

Der andere Grenzfall, der hier nicht weiter diskutiert werden soll, liegt dann vor, wenn  $\tau_0 \gg \tau_1$  ist.

Im allgemeinen Fall ist die Spitzenspannung des Impulses gegeben durch den Ausdruck

$$U_1^{\max} = \frac{N q}{C_0 + C_e} \left( \frac{\tau_1}{\tau_0} \right)^{\frac{1}{1 - \tau_1/\tau_0}} \quad (5)$$

Fig. 5 zeigt den Verlauf von  $U_1^{\max}$  als Funktion von  $\tau_1/\tau_0$ ; daraus ist zu entnehmen, dass im ersten Grenzfall ( $\tau_0 \ll \tau_1$ ) für  $\tau_1 = 10 \tau_0$  bereits 92% des optimalen Wertes erreicht sind.

Eine eingehende Berechnung zeigt, dass unter der Bedingung  $\tau_1 \gg \tau_0$  nicht nur die maximale Impulshöhe, sondern gleichzeitig das beste Signal/Rauschverhältnis erreicht wird. Dementsprechend wurde für die vorliegenden Messungen  $\tau_1$  auf  $100 \mu\text{s}$  eingestellt.

Die Messung der Abklingkonstante erfolgte in der Weise, dass die monoenergetische Po-Linie der Eichquelle auf einen gemäss Abschnitt a sauber polierten Kristall eingestrahlt wurde. Durch Ausmessen des auf dem Oszilloskop wiedergegebenen Impulses

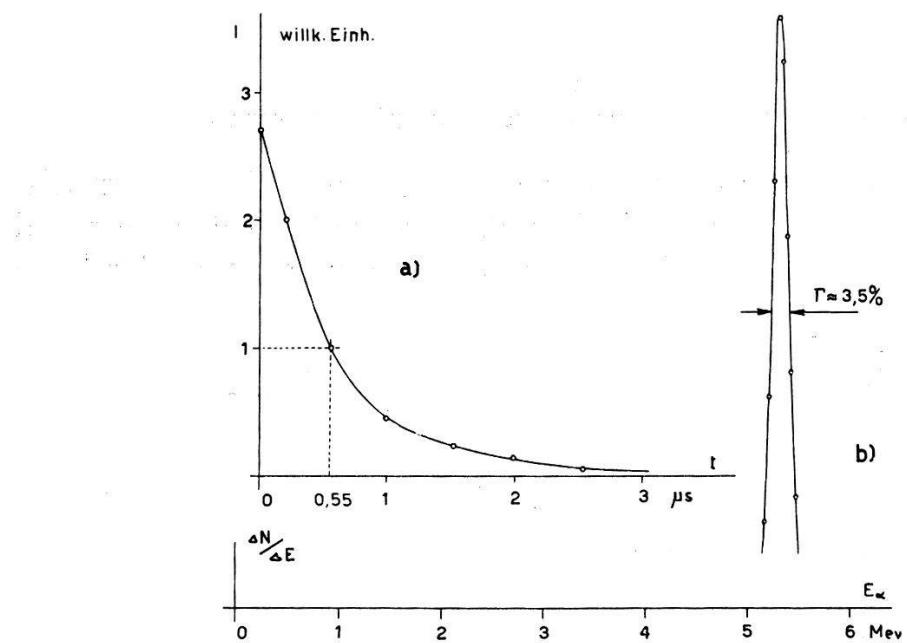


Fig. 4.

- a) Abklingzeit von CsJ(Tl); ausgezogene Kurve: Exponentialfunktion für  $\tau_0 = 0,55 \mu\text{s}$ .  
 b) Spektrum der Po-Eichquelle, ausgemessen mit CsJ(Tl).

(Fig. 4a) konnte die Abklingzeit zu  $0,55 \mu\text{s}$  bestimmt werden. Die Genauigkeit ist entsprechend der Linienbreite  $\pm 3\%$ . Innerhalb dieser Grenze folgt der Abklingverlauf einer Exponentialfunktion.

- d) Energetisches Auflösungsvermögen.

Fig. 4b zeigt die mit einem Einkanal-Differentialanalysator ausgemessene Impulshöhenverteilung eines guten Kristallexemplares bei Einstrahlung der Po-Linie. Unmittelbar vor dem Kristall wurde

eine Blende von 2 mm Durchmesser angebracht, die die Randeffekte auszuschalten hatte (Kristalldimensionen:  $5 \times 5 \times 0,3$  mm). Das erreichte Auflösungsvermögen beträgt 3,5%. Dieses Auflösungsvermögen ist bei Beachtung der in Abschnitt A angegebenen Poliermethode gut reproduzierbar. Die zeitliche Reproduzierbarkeit ist ebenfalls sehr gut; so wurden z. B. mit demselben Kristall Messungen ausgeführt, die vier Monate auseinanderlagen. Es konnte keine Verminderung des energetischen Auflösungsvermögens festgestellt werden, obwohl der Kristall in der Zwischenzeit nicht nachbehandelt wurde.

Bezüglich der spektralen Emissionsverteilung und der absoluten Lichtausbeute sei auf den Teil B verwiesen.

### 3. $CsJ(Tl)$ in der $\gamma$ -Spektroskopie.

In Tabelle 1 sind die berechneten linearen Absorptionskoeffizienten  $\mu$  und die Photo-Absorptionskoeffizienten  $\mu_P$  von  $CsJ$  und  $NaJ$  miteinander verglichen. Es wurden dazu die Ergebnisse von

**Tabelle 1.**  
Vergleich von  $CsJ$  und  $NaJ$  nach der Arbeit von MAEDER

$\gamma$ -Energie	Lin. Absorptions-Koeffizient $\mu$		$\mu_P/\mu^*)$		Ansprech-Wahrscheinlichkeit					
	MeV	cm <sup>-1</sup>			$l = 1$ cm		$l = 2,5$ cm		$l = 10$ cm	
	NaJ	CsJ	NaJ	CsJ	NaJ	CsJ	NaJ	CsJ	NaJ	CsJ
0,25	0,77	1,12	0,52	0,60	0,54	0,67	0,85	0,94	1	1
0,5	0,33	0,43	0,17	0,21	0,28	0,35	0,56	0,66	0,96	0,98
1	0,21	0,25	0,049	0,068	0,19	0,22	0,40	0,46	0,87	0,92
2	0,147	0,180	0,016	0,025	0,136	0,165	0,31	0,36	0,77	0,83
3	0,125	0,155	0,008	0,009	0,117	0,143	0,27	0,32	0,71	0,78

\*)  $\mu_P$  = Linearer Photo-Absorptionskoeffizient.

MAEDER *et al.* verwendet. Der lineare Absorptionskoeffizient und der Photokoeffizient ist für  $CsJ$  bei allen Energien um mindestens 20% höher als für  $NaJ$ . Speziell im Energiebereich von 1–2 MeV liegt das Verhältnis vom Anteil der Photoelektronen zum Anteil der Comptonelektronen günstiger, d. h. der effektive Anteil an Photoelektronen ist höher.

Wir möchten den Herren Dr. MAEDER und BEUSCH bestens danken für die Ausführung dieser Rechnung, sowie für die Ausmessung der  $Cs^{137}$ -Linie mittels eines  $CsJ(Tl)$ -Einkristalles.

In Tabelle 2 sind die experimentell erhaltenen Photoanteile eines zylindrischen CsJ-Kristalles mit den Ausmassen  $2,5 \times 2,5$  cm angegeben. Die entsprechenden Daten für NaJ wurden <sup>3)</sup> entnommen.

Fig. 5 zeigt das Impulsspektrum der Cs<sup>137</sup>-661-keV-Linie. Die Impulse des Du Mont 6292-Multipliers wurden verstärkt und von einem photographischen Graukeilspektrographen wiedergegeben. Die experimentell bestimmte Halbwertsbreite der Photo-

**Tabelle 2.**

Vergleich von NaJ und CsJ für die Gammalinen von Hg<sup>203</sup> und Cs<sup>137</sup>.

Quelle	$\gamma$ -Energie keV	Effektiver Photo- anteil für zyl. Kristall $d = 2,5$ cm $l = 2,5$ cm	Zahl der Photonen im Photoanteil/ Zahl der einfallenden Photonen	
Hg <sup>203</sup>	279	CsJ 82%	NaJ 75%	CsJ 73%
Cs <sup>137</sup>	661	CsJ 39%	NaJ 30%	NaJ 22%

spitze beträgt 14%. Es ist allerdings zu bemerken, dass der benützte Kristall optisch nicht einwandfrei war, indem ein Überschuss an Tl eine Trübung verursachte.

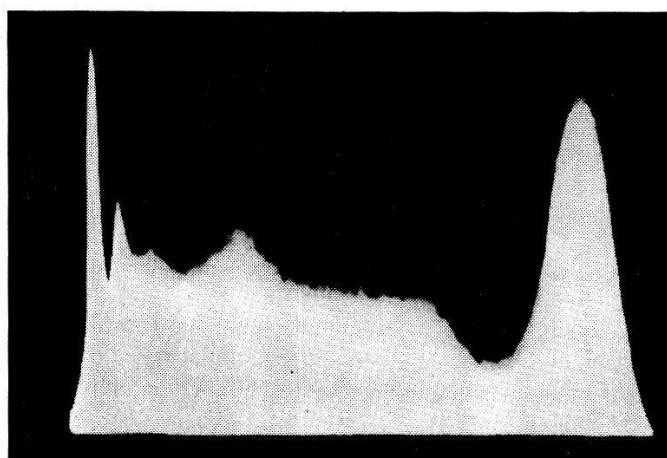


Fig. 5.

Cs<sup>137</sup>-Gammaspektrum, aufgenommen mit CsJ(Tl)-Kristall von  $2,5 \times 2,5$  cm.

Die gemessenen Impulshöhen lagen zwischen denen von zwei verschiedenen Exemplaren von NaJ(Tl)-Kristallen bei Benützung derselben Multiplierröhre.

Bei langdauernder intensiver Gammaeinstrahlung ( $I > 100$  r) wurde bei einem einzelnen Kristallexemplar eine Rotfärbung festgestellt, die durch eine 2—3stündige Erwärmung auf etwa 150° C ohne Beeinträchtigung der Szintillationseigenschaften wieder beseitigt werden konnte.

**B. Untersuchungen über den Aufbau der Lumineszenzzentren von CsJ-Phosphoren.**

*1. Einleitung.*

Der Lumineszenzvorgang lässt sich in den Anregungs- und den Emissionsprozess aufteilen. In Gasen finden beide Prozesse innerhalb ein und desselben Moleküles statt. Man kann deshalb am Modell des isolierten Moleküles geeignete Vereinfachungen vornehmen und gelangt damit zu theoretischen Aussagen, die gut mit den Experimenten übereinstimmen. Im Gegensatz dazu sind in anorganischen Kristallen im allgemeinen Anregung und Emission räumlich getrennt. Man hat die beiden Vorgänge als Halbleiter- bzw. optischen Prozess bezeichnet. Die ersten beruhen auf den Photoelektronen und Exzitonen, die bei der Absorption der erregenden Strahlung gebildet werden, und man hat aus diesem Grunde das aus der Halbleiterphysik übernommene Bändermodell darauf angewandt. Dagegen beruhen die optischen Prozesse auf Vorgängen, die sich in energetisch isolierten Zentren abspielen, d. h. auf Vorgängen, bei denen der Kristall nur die Rolle einer Störung spielt.

Während die Halbleiterprozesse relativ gut untersucht sind, weiß man noch wenig über den mikrostrukturellen Aufbau des Emissionszentrums. Das Bändermodell braucht keine Aussagen über diese Struktur, denn es behandelt das Zentrum einfach als Störung im periodischen Gitterpotential; die Bändervorstellung hat deshalb ihrem Wesen nach keine Beziehung zu den optischen Prozessen. Das erklärt die Tatsache, dass die Theorie überhaupt den Emissionsprozess etwas aus den Augen verlor und sich auf die Halbleitervorgänge spezialisierte, und zwar eben aus dem Grunde, weil das Bändermodell eigentlich gar nicht mehr zuständig ist für die zweite Hälfte des Lumineszenzprozesses. Dieses Unzuständigkeit lässt sich am besten illustrieren durch folgende Tatsache: Das Bändermodell enthält als wesentliche Bedingung, dass die Kopplung zwischen den Leitungselektronen und dem Grundgitter vernachlässigbar klein sei. Demnach müsste die Mehrzahl der anorganischen Kristalle mit praktisch 100%iger Quantenausbeute lumineszieren. Gerade das Gegenteil ist aber der Fall; wenn die Kristalle überhaupt lumineszieren, ist die Quantenausbeute in den meisten Fällen viel kleiner als eins. Demzufolge muss der strahlungslose Elektronenübergang weit häufiger sein als der mit Lichtemission verbundene. Gerade diese Tatsache stösst von seiten des Bändermodells auf erhebliche theoretische Schwierigkeiten<sup>4)</sup>.

Der Grund, der in lumineszierenden Substanzen zur Statuierung eines Zentrums führte, war der, dass eine Fremdstoffbeimengung

von weniger als  $10^{-5}$  Teilen zu einem normalerweise nicht lumineszierenden Stoff genügt, um ihn zu einem Phosphor mit oft 100% Quantenausbeute zu machen<sup>5)</sup>. Das Licht muss also zwingend von einem Gebilde emittiert worden sein, das erst durch die Fremdstoffeinlagerung gebildet wurde.

Bei reinen Alkalihalogeniden gilt als gesichert, dass die erste Grundgitterabsorption einem Elektronenübergang von einem Halogenion zu einem benachbarten Alkaliion zugeschrieben werden muss. Im Gegensatz dazu ist bei thalliumaktivierten Alkalihalogeniden die Absorption noch nicht vollständig geklärt. Nach SEITZ soll die Absorption am Tl-Ion selbst erfolgen. Die Evidenz dafür ist die augenfällige Invarianz des Absorptionsspektrums für die verschiedenen Alkalihalogenide, und das Nichterscheinen des Dublettsspektrums\*), das bei einer Absorption am Halogenion vorhanden sein müsste<sup>6)</sup>. Diesen Tatsachen entsprechend wurde hier besonderes Gewicht auf die korpuskulare Anregung gelegt, nicht zuletzt aber auch deshalb, weil die Arbeit aus messtechnischen Bedürfnissen im Zusammenhang mit  $\alpha$ -Anregung hervorgegangen ist.

In Anbetracht der angeführten Tatsachen ist das CsJ von besonderem Interesse, indem die vorliegenden Messungen zeigen:

- In Alkalihalogeniden ist bei Zimmertemperatur eine Lumineszenz ohne Fremdstoffeinlagerung möglich.
- Es existiert starke Evidenz dafür, dass das Thallium gar nicht die ihm bis anhin zugeschriebene Bedeutung beim Emissionsakt hat, dass sein Einfluss vielmehr rein chemischer Natur ist und der Emissionsprozess im Zusammenhang mit Lücken im Anionengitter steht.
- Man hat im CsJ einen Kristall einfacher Struktur mit einem Lumineszenzprozess von aussergewöhnlich kleinem Anteil an strahlunglosen Elektronenübergängen zur Hand, der zu weiteren Untersuchungen bezüglich der Energieleitung sehr geeignet scheint.

## 2. Reinigung der Ausgangssubstanzen; Kontrolle der Reinheit.

Es standen folgende Ausgangssubstanzen zur Verfügung (Tab. 3):

**Tabelle 3.** Übersicht über die Ausgangssubstanzen.

Material	Herkunft	Reinheit
CsJ rein, Pulver	British Drug Houses	unbekannt
CsJ rein, Pulver	Merck	Rubidiumfrei
CsJ rein, Pulver	Riedel de Haën	unbekannt
CsJ rein, Einkristall	Harshaw	unbekannt
CsJ rein, Einkristall	Korth (Riedel de Haën)	unbekannt
CsJ(Tl), Einkristall	Harshaw	unbekannt
CsJ(Tl), Einkristall	Leitz	unbekannt

\*) Hier stellte gerade das CsJ immer eine Ausnahme dar, indem an Stelle der bei den anderen Alkalihalogeniden üblichen 2 Absorptionsbanden deren 3 auftreten.

Für die weitere Präparation wurde Pulvermaterial von MERCK nach dem von HILSCH<sup>7)</sup> angegebenen Verfahren gereinigt. Durch Ausmessung des UV-Absorptionsspektrums (Fig. 6) wurde der Reinheitsgrad überprüft. Zur Messung wurde das CsJ in flüssigem Zu-

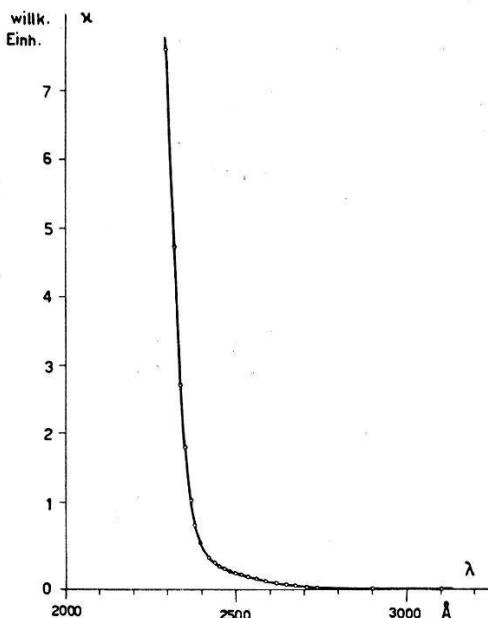


Fig. 6.

Absorptionsspektrum des nachgereinigten Materials (dünne Schicht zwischen Quarzplatten).

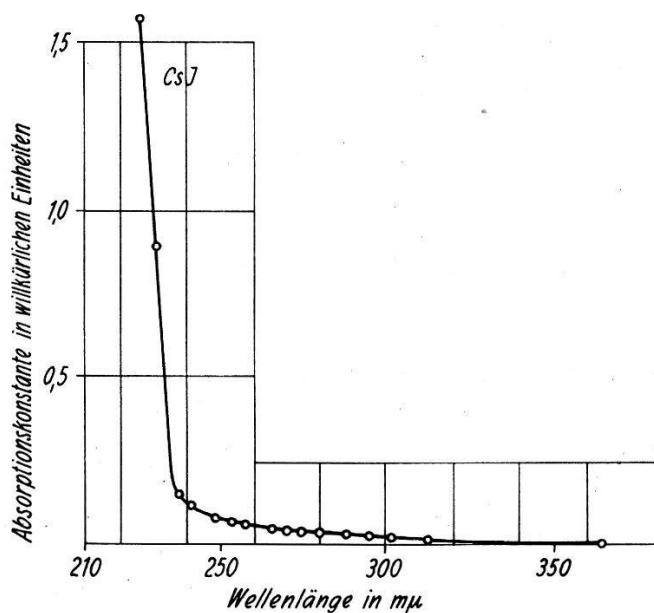


Fig. 7.

Absorptionsspektrum von reinem CsJ (FORRØ, Z. Physik 58, 613 (1929)).

stand zwischen zwei Quarzplatten eingezogen<sup>8)</sup>, die vor den Eintrittsspalt des Monochromators gebracht wurden. Die übrige experimentelle Anordnung ist im Abschnitt 4a beschrieben. Ein Vergleich mit dem von FORRØ<sup>8)</sup> gemessenen Spektrum (Fig. 7) zeigt, dass die

Reinheit des verwendeten Materials durchaus vergleichbar ist mit den Göttinger-Präparaten. Insbesondere kann keine Tl-Bande beobachtet werden (siehe Fig. 15).

*3. Temperaturgang der Abklingzeit  $\tau_0$  und der Intensität  $I$  bei  $\alpha$ -Anregung.*

Es wurden pulverförmige und monokristalline Proben von CsJ mit Po- $\alpha$ -Teilchen bestrahlt und bei Temperaturen von + 20 bis - 190° C die Ausbeute und die Abklingzeiten gemessen. Um einen

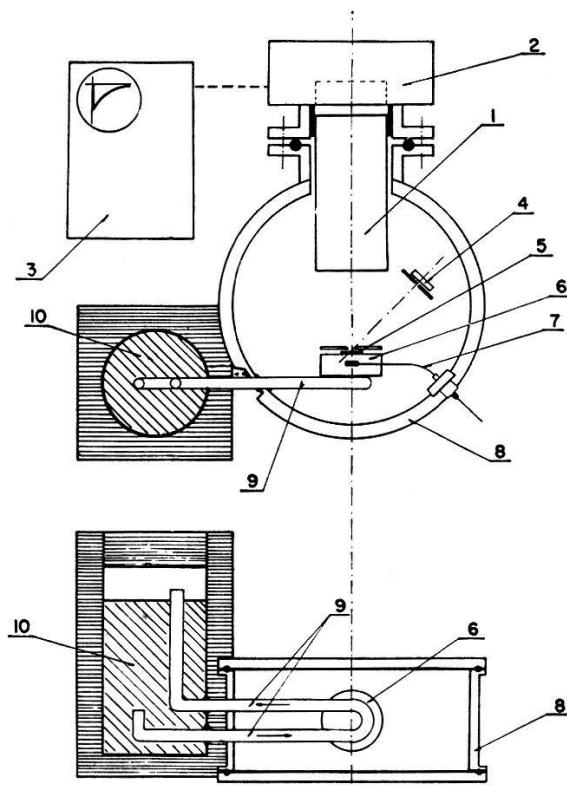


Fig. 8.

Querschnitt durch die Apparatur zur Messung von Abklingzeit und Intensität in Abhängigkeit von der Temperatur.

- |                        |                  |
|------------------------|------------------|
| 1 Röhre                | 6 Cu-Block       |
| 2 Elektronik           | 7 Thermoelement  |
| 3 KO(Tektronix 514 AD) | 8 Vakuumkammer   |
| 4 $\alpha$ -Quelle     | 9 Kühlleitung    |
| 5 Präparat             | 10 Flüssige Luft |

Vergleichsmaßstab der Lichtausbeute von Pulvermaterial und Einkristallen zu erhalten, wurden beide Präparatformen von CsJ(Tl) unter denselben Bedingungen gemessen. Es zeigte sich, dass die höchsten Impulse beim Pulvermaterial dieselbe Höhe erreichten wie die Impulse bei Verwendung von Einkristallen; die Rückseite der Einkristalle waren dabei mit einem diffusen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Reflektor belegt.

Fig. 8 zeigt einen Querschnitt durch die Messanordnung. Sie besteht aus der  $\alpha$ -Quelle 4, der CsJ-Probe 5, die von einem mit flüssiger Luft 10 oder Stickstoff gekühlten Cu-Block 6 getragen ist, und dem Multiplier 1. Das Ganze ist in eine Vakuumkammer 8 eingeschlossen, um eine Vereisung des Präparates zu verhüten.

Beim Messen war besonders darauf zu achten, dass die Photokathode des Vervielfachers nicht mitgekühlt wurde, was durch eine räumliche Trennung von Kristallhalter und Röhre erreicht werden konnte. Die Ausmessung der erzeugten Stromimpulse geschah mit Hilfe des Kathodenstrahlzoszillographen Tektronix 514 AD. Das

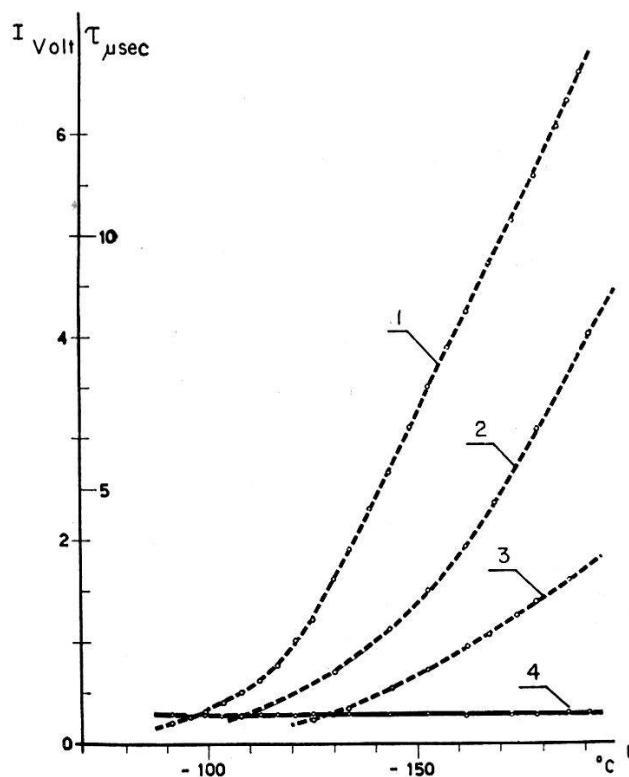


Fig. 9.

Kurve 1: Intensität als Funktion der Temperatur; Material aus wässriger Lösung kristallisiert.

Kurve 2: Dasselbe, aber Präparat 3 h auf 590° C erhitzt.

Kurve 3: Dasselbe für Schmelzflusskristall der Harshaw Chemical Co.

Kurve 4: Abklingkonstante als Funktion der Zeit (für alle drei Präparate gleich).

Integrierglied war gemäss Abschnitt A, 2c auf 100  $\mu$ s eingestellt, so dass der Impulsanstieg im Bereich der gemessenen Abklingzeiten praktisch den Lumineszenzabfall des Szintillators darstellte (Totalspannung über den Dynoden 1100 V).

Fig. 9 zeigt den Temperaturgang von Intensität (unterbrochene Kurven 1, 2 und 3) und Abklingzeit (ausgezogene Kurve 4) für reines CsJ. Kurve 1 wurde an einem aus wässriger Lösung erhaltenen Präparat gemessen. Kurve 2 ergab sich mit demselben Präparat, das

aber nunmehr während 3 Stunden auf  $590^{\circ}\text{C}$  erhitzt wurde. Kurve 3 endlich stellt die mit einem aus der Schmelze gezogenen Kristall der Harshaw Chemical Company erhaltenen Resultate dar.

Die bei diesen Präparaten auftretende Fluoreszenzstrahlung soll als die „kalte“ Komponente bezeichnet werden, im Gegensatz zu der bei Tl-aktivierten Proben bei Zimmertemperatur auftretenden „warmen“ Strahlung. Die Abklingkonstante  $\tau_0$  (fest ausgezogene Kurve 4) betrug in allen drei Fällen  $0,55 \mu\text{sec}$  über den ganzen durchgemessenen Temperaturbereich. Eine Aktivierung des CsJ mit 0,1–1% Tl (Fig. 10) bringt die kalte Komponente bei allen gemessenen Temperaturen zum Verschwinden. Wie aus den Abbildungen

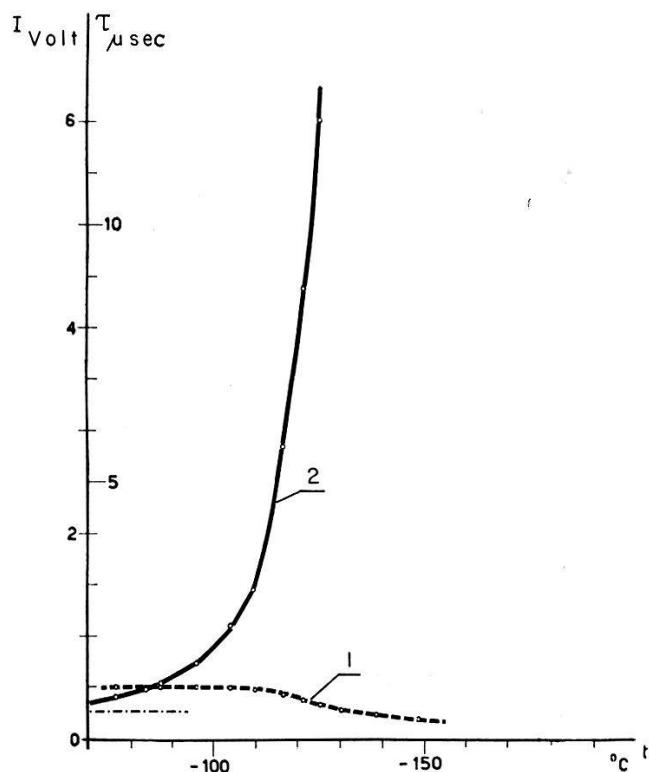


Fig. 10.

Thalliumaktivierter Einkristall (Harshaw); 1: Intensitätsverlauf; 2: Abklingzeit.

hervorgeht, verhält sich die warme Komponente vollkommen anders als die kalte der reinen Kristalle. Die Intensität bleibt bis in die Umgebung von  $-100^{\circ}\text{C}$  praktisch konstant und fällt dann ab. Gleichzeitig steigt die Abklingkonstante vom Wert bei Zimmertemperatur sehr stark an (Kurve 2). Wenn reines CsJ während etwa 5 Minuten auf  $800$ – $900^{\circ}\text{C}$  erhitzt wird, treten beide Komponenten auf (Fig. 11), die kalte des reinen Materials (Kurven 3 und 4), und die warme des Tl-aktivierten (Kurven 1 und 2). Der Effekt lässt sich gut reproduzieren, und zwar mit Material verschiedener Herkunft (Harshaw, British Drug Houses, Riedel de Haën, Merck), und vor allen Dingen bei beliebigen Druckverhältnissen (Schmelzung im

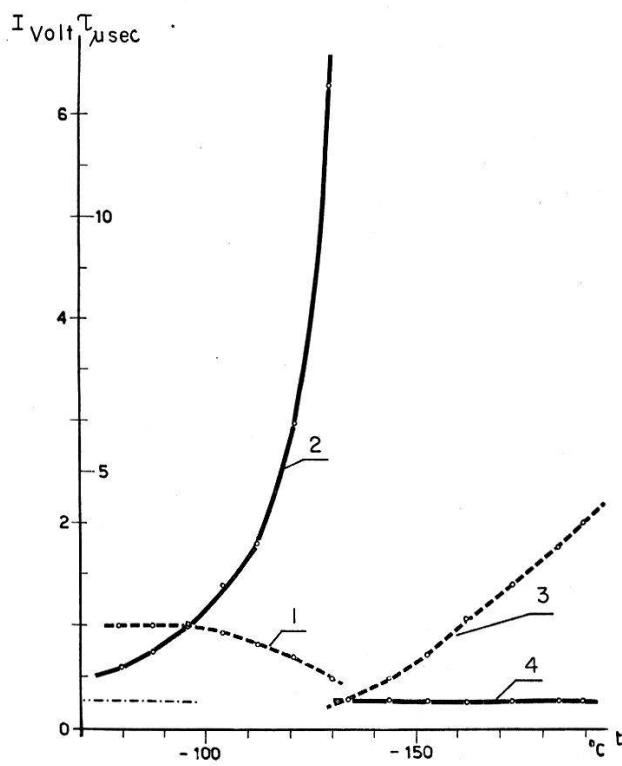


Fig. 11.

Reines Material, 5 Minuten auf 800—900 $^{\circ}\text{C}$  erhitzt;  
1,3: Intensität; 2,4: Abklingzeit.

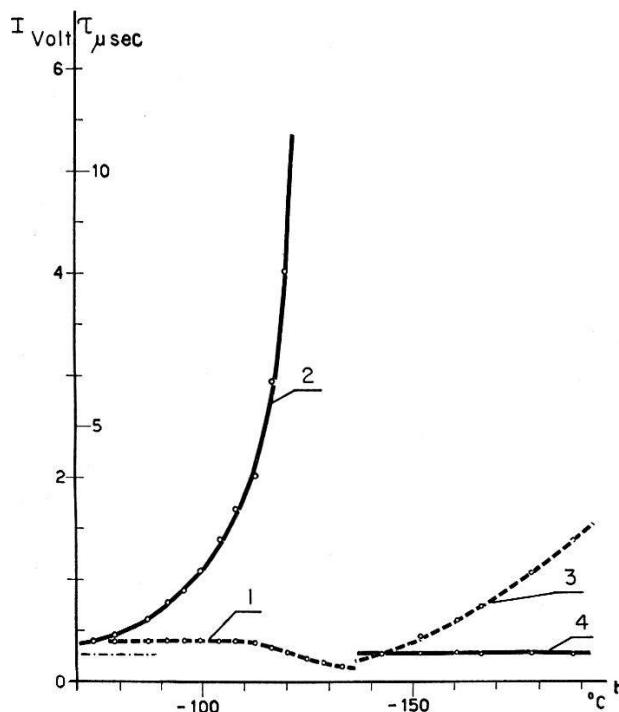


Fig. 12.

Reiner Einkristall (Harshaw); 12 h im Na-Dampf auf 610 $^{\circ}\text{C}$  erhitzt;  
1,3: Intensität; 2,4: Abklingzeit.

Vakuum, in abgeschlossenem Quarzrohr oder unter 3 Atm. Wasserstoff). Denselben Effekt beobachtet man, wenn reines Material während 12 Stunden im Na-Dampf auf  $610^{\circ}\text{C}$  gehalten wird. Fig. 12 stellt den Temperaturverlauf eines auf diese Weise präparierten Einkristalles der Harshaw dar. Bei den Proben der Fig. 11 und 12 herrschen also bis etwa  $-125^{\circ}\text{C}$  in guter Übereinstimmung die Verhältnisse der thalliumaktivierten Präparate vor. Dann folgt eine kurze Temperaturzone, wo die Impulse das Rauschniveau unterschreiten, und von  $-135^{\circ}\text{C}$  weg erscheinen Impulse, die in bezug auf Intensität und Abklingkonstante denselben Verlauf mit der Temperatur zeigen wie die reinen, aus Lösungen oder nicht überhitzten Schmelzen gewonnenen Präparate.

Sehr wichtig ist, dass sich die zwei Zustände des reinen Materials, die in den Figuren 9, 11 und 12 zum Ausdruck kommen, durch die angegebenen Behandlungen (Lösung oder Überhitzung der Schmelze) beliebig ineinander überführen lassen. Zur Abklärung der Frage, ob das Wasser bei den aus der Lösung gewonnenen Präparaten eine Rolle spielt, wurde CsJ in Methylalkohol gelöst (im Gegensatz zu NaJ ist CsJ in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer oder gar nicht löslich<sup>1)</sup>), und analog zum wässerigen Präparat der Temperaturverlauf von  $\tau_0$  und  $I$  gemessen; es ergab sich eine völlige Übereinstimmung mit diesem. Damit die warme Komponente bei reinem Material erscheint, ist es notwendig, dass die Schmelze überhitzt wird; ein blosses Erhitzen auf den Schmelzpunkt genügt nicht, wie Kurve 3 in Fig. 9 zeigt, die wohl mit einem aus der Schmelze gezogenen Kristall erhalten wurde, aber gemäss den Bedingungen beim Kyropoulos-Verfahren nur wenige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt worden ist.

Beim Überhitzen der Schmelze kann chemisch eine Joddampfentwicklung festgestellt werden (es wurde Chloroform als Indikator verwendet). In der Folge wurde auch versucht, andere Aktivatoren einzubauen, so Blei, Zinn, Wismut, Silber und Gold, und speziell die Erdalkalien Calcium, Cadmium, Strontium und Barium in Form der Jodide oder Chloride. Die Ergebnisse waren immer dieselben, wie sie die Figuren 11 und 12 zeigen.

#### 4. Die spektralen UV-Anregungsverteilungen.

Als UV-Quelle diente eine Wasserstofflampe, die bei 3000 V betrieben wurde. Die spektrale Zerlegung erfolgte mit einem Quarz-Prismenspektrographen der Firma Fues. Zur Messung des Fluoreszenzlichtes diente ein 1P21-Multiplier, der gleichzeitig mit dem Präparat durch das UV-Spektrum bewegt werden konnte. Um zu ver-

hindern, dass Licht des nahen UV-Bereiches, für das die 1P21 empfindlich ist, in den Multiplier gelangen konnte, wurde zwischen Multiplier und Kristall ein 2,5 mm-Euphosfilter von Leitz gelegt. Die Filterlücke bei 3170 Å wurde mit einem nichtfluoreszierenden natürlichen NaCl-Kristall als Phantom ausgemessen. Alle Anregungsspektren enthalten die entsprechenden Korrekturen. Die Ausmessung der spektralen Intensitätsverteilung der Wasserstofflampe erfolgte mit einem CdS-Photowiderstand von bekannter UV-Empfindlichkeitsverteilung, und für die Wellenlängeneichung des Monochromators wurde das Bogenspektrum von Hg und das Funkenpektrum von Cd benutzt. Fig. 13 gibt die am Austrittsspalt des

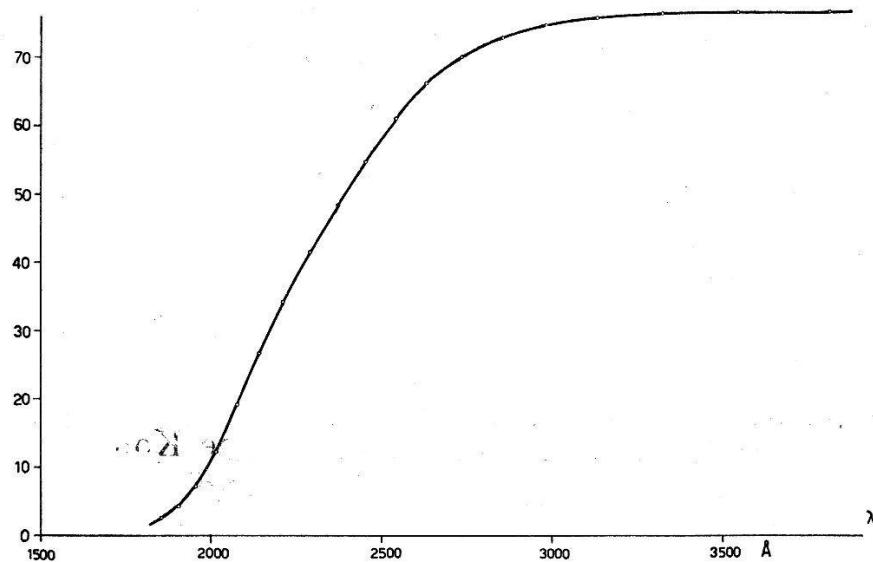


Fig. 13.  
Spektrale Intensitätsverteilung der Wasserstofflampe.

Monochromators gemessene UV-Intensitätsverteilung unter Einbezug der Dispersionskorrektur (d. h. für konstantes Wellenlängenintervall) wieder.

Zu den Figuren 14, 16, 17, 18 und 19 ist zu bemerken, dass die willkürliche Intensitätseinheit bei allen dieselbe ist, so dass die Intensitäten untereinander verglichen werden können.

Die Messungen wurden durchwegs an dicken Schichten vorgenommen ( $d = 1-3$  mm). Aus den für thalliumaktiviertes Material bekannten Absorptionskoeffizienten kann damit geschlossen werden, dass die Absorption des erregenden UV innerhalb der Schicht praktisch vollständig ist, so dass ohne weiteres Vergleiche zwischen dem Absorptions- und dem Anregungsspektrum gemacht werden dürfen.

Die spektrale Emissionsverteilung ist nicht bei allen Wellenlängen unabhängig von der anregenden Wellenlänge. Die Änderung der

Emissionsfarbe mit der Anregung ist aber in den fraglichen Fällen durchwegs kontinuierlich und über ein derart grosses Wellenlängenintervall verteilt, dass wohl die absoluten Höhen der Anregungsbanden nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden dürfen,

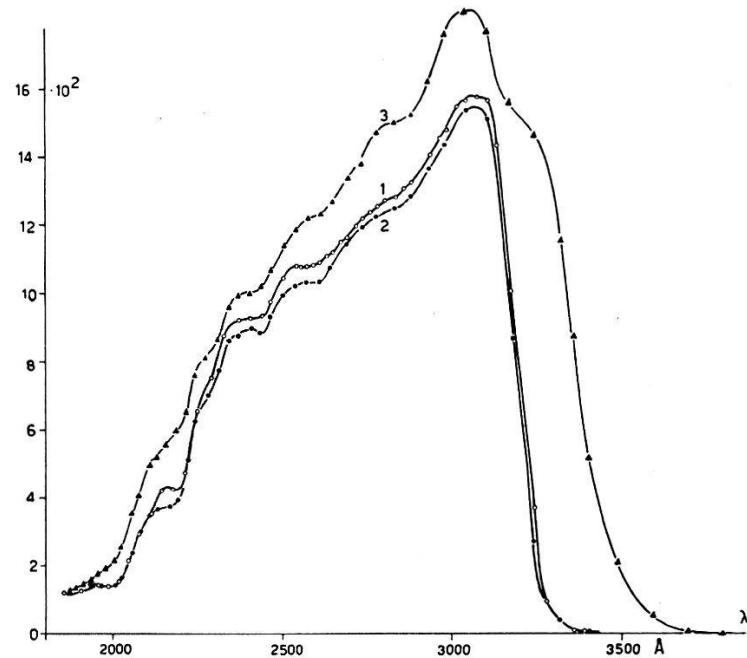


Fig. 14.

Anregungsspektren für CsJ(Tl); 1,2: Drei Tage auseinanderliegende Messungen am selben Kristall der Harshaw; 3: Einkristall von Leitz.

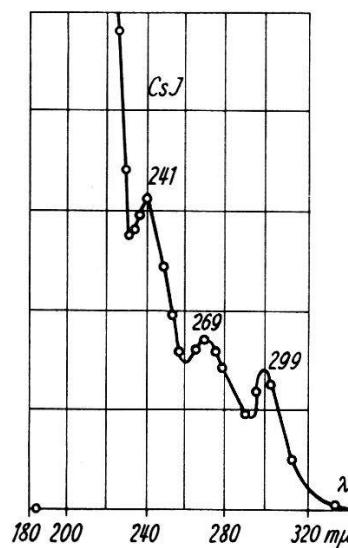


Fig. 15.

Absorptionsspektrum von CsJ(Tl); (FORRÖ, Z. Physik 58, 613 (1929)).

dass dagegen der Einfluss auf die Lage der Banden vernachlässigbar klein wird. Hier interessiert im wesentlichen nur die Lage.

Fig. 14 zeigt drei verschiedene Messungen an Tl-aktivierten Einkristallen. Die Kurven 1 und 2 stellen zwei mehrere Tage ausein-

ander liegende Messungen am selben Kristall dar (Harshaw). Sie illustrieren die Reproduzierbarkeit und zeigen, dass die schwache Feinstruktur nicht auf apparativen Ungenauigkeiten beruht. Kurve 3 wurde mit einem Kristall von Leitz erhalten; sie soll ihrerseits zeigen, dass die Feinstruktur in den wesentlichen Punkten nicht auf Zufälligkeiten eines einzelnen Kristallexemplares zurückgeführt werden kann. Zu Vergleichszwecken sei ausserdem in Fig. 15 das von FORRÖ gemessene Absorptionsspektrum<sup>8)</sup> von CsJ(Tl) wiedergegeben.

Beim Vergleich der hier erhaltenen Anregungsverteilungen mit dem Absorptionsspektrum fällt sofort auf, dass das Anregungsspektrum keine so ausgeprägte Bandenstruktur zeigt wie die Absorption. Das ist eine sehr wichtige Tatsache, die darauf hinweist, dass die Absorption und die Emission nicht in unmittelbarem Zusammenhang stehen. Die 2410er Absorptionslinie korrespondiert mit einem der schwach ausgeprägten Maxima der Anregungsverteilung,

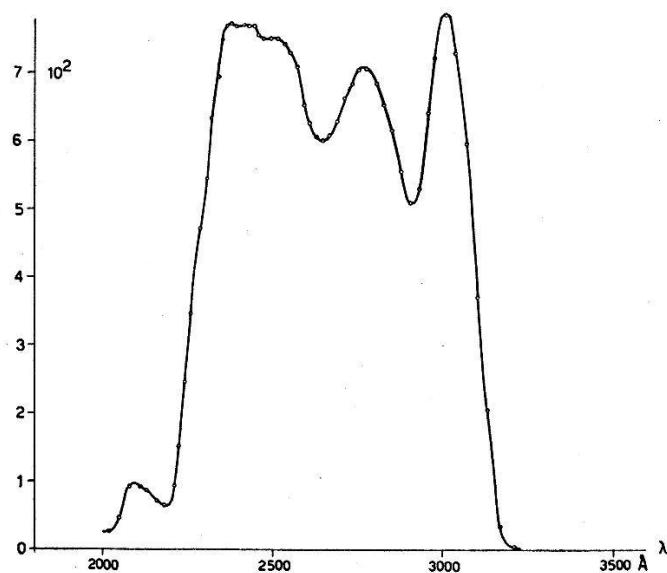


Fig. 16.

Anregungsspektrum von CsJ(Tl) (Harshaw); im Vakuum auf 800—900° C erhitzt.

dagegen kann für die 2990iger Linie überhaupt keine solche Übereinstimmung gefunden werden. Bei 2690 Å ist in der Anregung gar kein ausgeprägtes Maximum zu finden, und das langwellige Maximum liegt höher als 2990 Å. Insbesondere existieren aber neben diesen angedeuteten Maxima noch weitere.

Die Anregung des Leitzkristalles zeigt als Besonderheit, dass der Ausläufer auf der langwelligen Seite weiter reicht als bei den Harshaw-Kristallen. Dieselbe Erscheinung zeigte sich auch bei einem anderen Züchtungsexemplar der Harshaw, und zwar reichte bei diesem der langweilige Ausläufer noch weiter hinauf als beim

Leitzkristall. Es soll aber hier nicht mehr weiter darauf eingegangen werden, da die Erscheinung offenbar auf Zufälligkeiten bei der Züchtung beruht.

Die Resultate der Fig. 16 wurden mit Material vom selben Kristall wie die Kurven 1 und 2 der Fig. 10 erhalten; nur wurde es in einem Supremaxrohr an laufender Vorvakuumpumpe kurze Zeit auf 800 bis 900° C erhitzt. Am oberen Rand des Supremaxrohres setzte sich dabei ein deutlich sichtbarer Belag von gelbem Thalliumjodid ab<sup>1</sup>). In der Fig. 16 fällt das Auftreten von gut ausgeprägten Banden sofort ins Auge. Aber auch hier herrscht wieder schlechte Übereinstimmung mit den Absorptionsbanden. Insbesondere zeigt die Figur klar, dass die Bande bei 2400 Å zusammengesetzt ist. Beim Betrachten des Intensitätsmaßstabes fällt auf, dass die Bande bei 2400 Å in der Intensität beinahe erhalten geblieben ist, dagegen die mittlere und speziell die obere stark an Intensität eingebüsst haben.

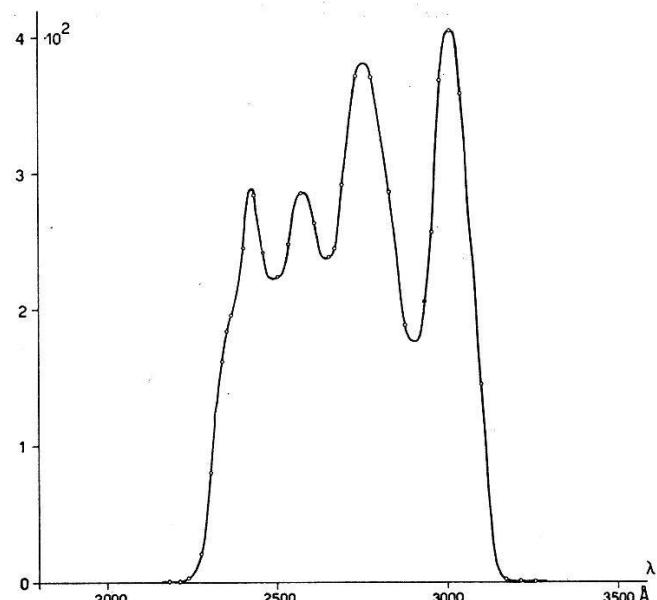


Fig. 17.

Anregungsspektrum von nachgereinigtem Material, in abgeschmolzenem Supremaxrohr einige Minuten auf 800—900° C erhitzt.

Fig. 17 zeigt die Anregungsverteilung eines Präparates, das folgendermassen erhalten wurde: Als Ausgang diente nachgereinigtes Material von Merck, das unter Vakuum in ein Supremaxrörchen eingeschmolzen wurde. Das ganze Rörchen wurde daraufhin einige Minuten auf 800—900° C erhitzt. Beim Abkühlen konnte am oberen Ende des Glasröhrchens ein deutlicher Jod-Niederschlag festgestellt werden. Bei dieser Probe ist die Auflösung in einzelne Banden noch besser ausgeprägt, insbesondere hat sich die bei 2400 Å liegende deutlich in zwei aufgespalten, und an der kurzweligen Flanke sind Andeutungen einer dritten vorhanden. Die in der vorhergehenden

Figur noch anwesende kleine Bande bei 2100 Å ist ganz verschwunden. Ein Vergleich mit dem Absorptionsspektrum (Fig. 15) zeigt, dass die 2410er-Linie der Absorption nunmehr nach erfolgter Aufspaltung gut mit einer Linie der Anregungsverteilung korrespondiert. Die Tatsache jedoch, dass bei 2350 Å wahrscheinlich noch eine weitere liegt, dass in der Mitte zwei sind an Stelle der 2690er, und dass drittens die oberste nicht bei 2990, sondern bei 3010 Å liegt, kann als weitere Evidenz dafür betrachtet werden, dass kein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Tl-Absorption und der Lumineszenz besteht. Das wesentlichste Ergebnis ist jedoch dieses, dass gemäss den Fig. 16 und 17 ein Kristall, der Tl enthält, und ein reiner Kristall bei der angegebenen Präparationsweise in erstaunlicher Übereinstimmung dieselben Anregungsverteilungen

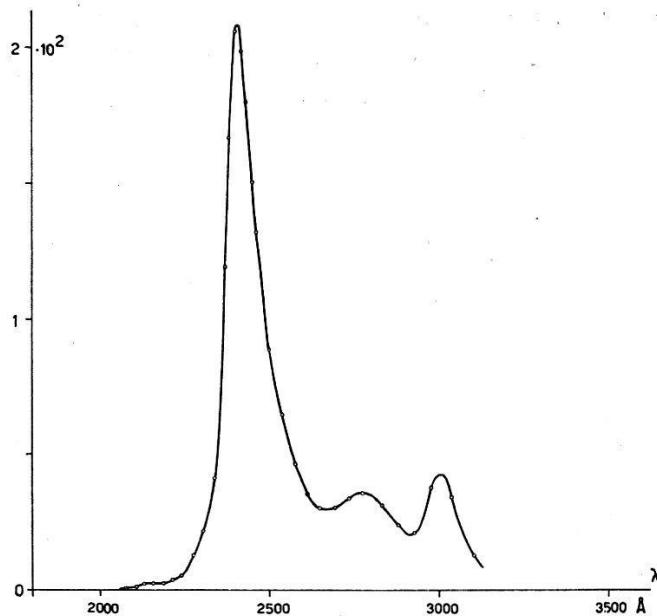


Fig. 18.  
Anregungsspektrum von CsJ Harshaw, an der Luft 2 Minuten auf 800—900° C erhitzt.

zeigen. Es liegen nunmehr zwei Möglichkeiten nahe, diese Übereinstimmung zu interpretieren: Einmal wäre es denkbar, dass im sogenannten reinen Kristall trotz der Nachreinigung Spuren von Tl vorhanden wären. Dieses in der Lumineszenzliteratur zur Genüge bekannte Argument der unkontrollierbaren Spurelementverunreinigung hat aber hier, wie im Abschnitt C diskutiert wird, wenig Gewicht. Die zweite Interpretation wäre die, dass das vom Tl unabhängige Grundspektrum vom Typus der Fig. 17 durch das Tl gestört wird und in das sehr stark verwischte Spektrum der Fig. 14 übergeht. Im Präparat der Fig. 16 wäre demzufolge noch ein Rest Tl vorhanden, der nicht in Form von Thalliumjodid abgedampft ist.

Für die Messung gemäss Fig. 18 wurde Material von einem reinen Einkristall der Harshaw während zwei Minuten an der Luft in einem Supremaxrohr auf ca.  $800^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Bei diesem Präparat ist die 2410er-Bande noch mehr hervorgehoben gegenüber den anderen. Es kann hier speziell gezeigt werden, dass noch ein Rest der Bande bei 2100 Å vorhanden ist, die von Tl-Verunreinigungen herrührt (dieser Befund wurde durch Ausmessung des UV-Absorptionsspektrums am ursprünglichen Kristall gut bestätigt). Die 2410er-Bande wurde hier nicht aufgelöst, dagegen stimmen die Lagen der Maxima sehr gut mit den anderen Messungen überein. Interessant ist der Vergleich der 2100er- und der 2410er-Banden: Wenn wirklich beide vom Tl herrühren würden, wäre nicht einzusehen, weshalb sich das Verhältnis derart stark gegenüber dem der Tl-aktivierten Kristalle der Fig. 14 geändert hat.

Die stärkste Evidenz für die Unwahrscheinlichkeit der ersten Interpretation gibt aber nachfolgende Fig. 19. Hier wurde nachgereinigtes Material im Vakuum auf  $8-900^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Es wurde vor

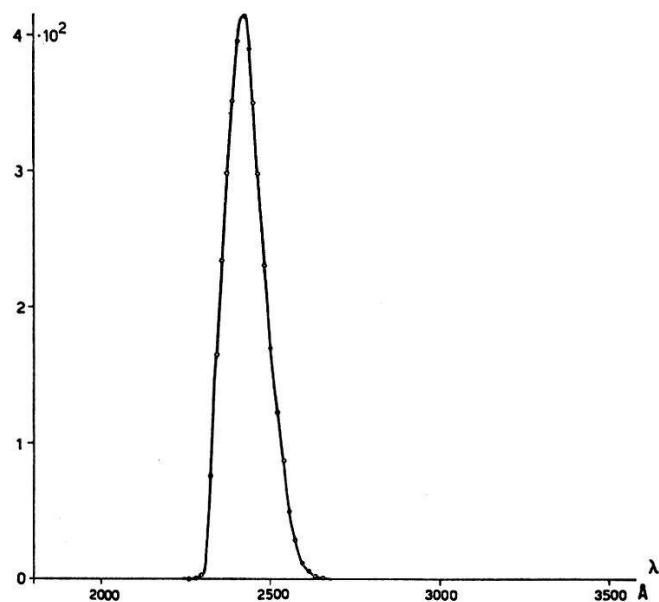


Fig. 19.  
Anregungsspektrum von nachgereinigtem CsJ; Vakuumschmelze.

dem Erreichen des Schmelzpunktes starke Sublimation und nach dem Schmelzen deutliche Joddampf-Entwicklung beobachtet. Bei dieser Messung sind keinerlei Spuren von einer Bande bei 2100 Å vorhanden; ebenfalls sind sämtliche oberen Banden verschwunden, und die 2410er wurde sehr schön allein erhalten.

Zusammenfassend kann aus den Anregungsspektren folgender Schluss gezogen werden: Eine thermische Behandlung des reinen CsJ liefert je nach der Art des Verfahrens einen Zustand des Kristalles mit einem Anregungsspektrum vom Typus der in Fig. 17 bzw.

19 gezeigten. Durch die Einlagerung von Tl wird dieser Zustand derart gestört, dass die Bandenstruktur verwischt wird und je nach der Tl-Konzentration ein Anregungsspektrum gemäss den Figuren 14 und 16, bzw. 18 auftritt. Über die erwähnten Zustände des Kristalles wird in Abschnitt C Näheres ausgesagt; hier sei nur vorweggenommen, dass sie beliebig ineinander übergeführt werden können, und dass auch Zwischenstadien der beiden Extrema zu erhalten sind.

### 5. Spektrale Emissionsverteilung bei UV-Anregung.

Zur Ausmessung der Emissionsspektren wurde wiederum die Wasserstofflampe als UV-Quelle und der Fues-Prismenspektrograph als Monochromator benutzt. Durch Verschieben des Präparates im Austrittsspalt wurde die Wellenlänge der erregenden Strahlung variiert. Zur spektralen Zerlegung des emittierten Lichtes diente ein Schmidt & Haensch-Prismenspektrograph, der mit einem 1P21-Multiplier versehen war. Der Eintrittsspalt des Spektrographen

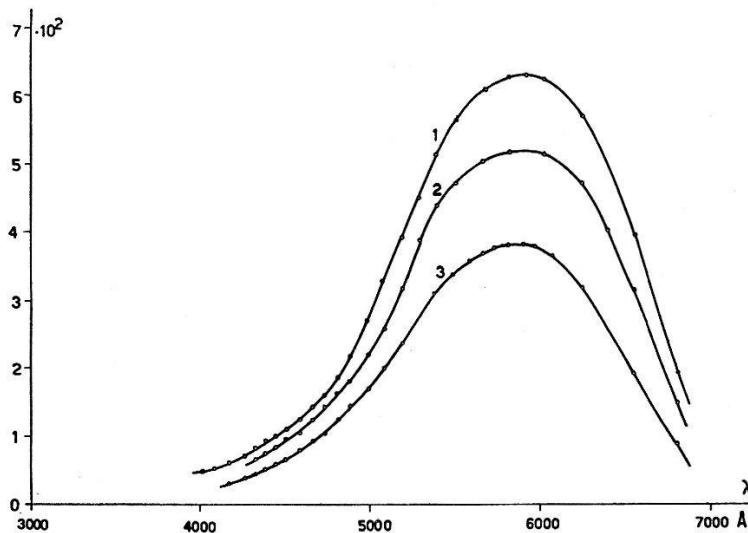


Fig. 20.

Emissionsspektrum von CsJ(Tl) (Harshaw) bei UV-Anregung mit den Wellenlängen 3000, 2750 und 2400 Å (bzw. Kurven 1, 2, 3).

wurde direkt mit dem lumineszierenden Präparat in Berührung gebracht. Die Ausmessung der vom Multiplier verstärkten Photoströme erfolgte mit einem Cambridge-Spotgalvanometer. Als Intensitätsmaßstab diente eine Wo-Bandlampe von  $2572^{\circ}$  K Brenntemperatur; die Eichung nach Wellenlängen endlich geschah mittels der Hg-Linien. Auch hier sind die relativen Intensitäten untereinander vergleichbar, indem alle Messungen auf gleiche Einstrahlungsenergie korrigiert wurden.

Fig. 20 zeigt die mit einem Tl-aktivierten Einkristall der Harshaw bei 3000, 2750 und 2400 Å Anregungswellenlänge ausge-

messenen Emissionsspektren. Sie zeigen, dass die Emissionsverteilung nicht von der Anregungswellenlänge abhängt. Diese Tatsache stimmt mit früheren photographischen Messungen von KNOEPFEL<sup>9)</sup> überein. Das emittierte Licht ist weiss bis gelblich. Die relativen

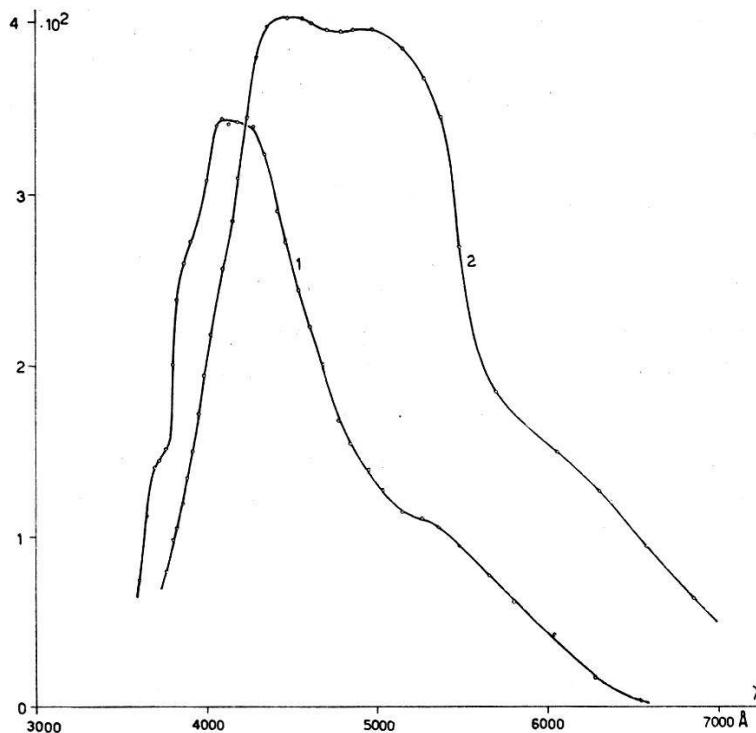


Fig. 21.  
Emissionsspektren des Präparates von Fig. 17 (Druckschmelze);  
1: 2410 Å; 2: 3000 Å UV.

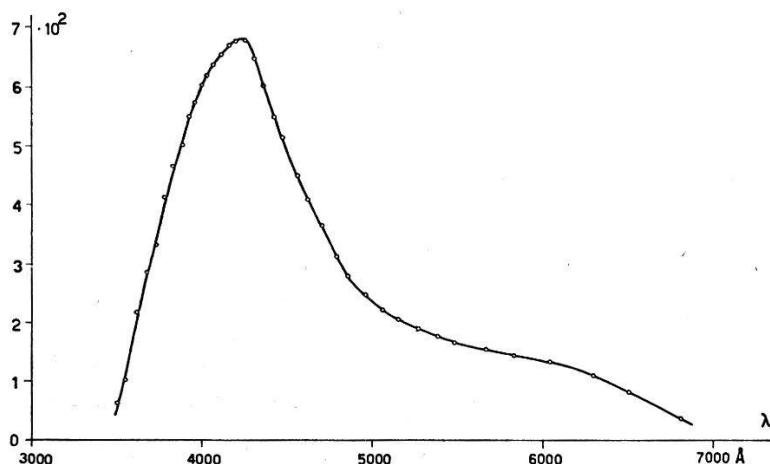


Fig. 22.  
Emissionsspektrum der Vakuumsschmelze bei 2410 Å UV.

Intensitäten entsprechen denen der Fig. 13 bei den zugehörigen UV-Wellenlängen.

In Fig. 21 ist das Emissionsspektrum des Präparates von Fig. 17 bei der Anregung 3000 und 2410 Å dargestellt. Die Messung gibt gut den auch visuell feststellbaren Unterschied in den beiden emit-

tierten Spektren wieder: Während bei langwelliger Anregung das emittierte Licht den Eindruck von gelb macht, ist die Emission bei Anregung mit 2410 Å schön blau.

Fig. 22 endlich zeigt das Spektrum des unter Vakuum geschmolzenen Präparates von Fig. 19, und zwar bei 2410-Å-Anregung. Es erscheint wieder die blaue Bande. Im Gegensatz zum vorangehenden Präparat kann hier bei langwelligerer Anregung überhaupt keine Lumineszenz mehr beobachtet werden.

Zusammenfassend gibt sich folgendes Bild: Bei Tl-aktivierten Präparaten ist die Lumineszenz unabhängig von der Anregung, und zwar wird eine breite Bande mit einem Maximum bei 5900 Å emittiert. Bei in abgeschlossenem Gefäß (d. h. unter dem eigenen Dampfdruck) überhitzten Schmelzen des reinen Materials ist die Emission stark von der Wellenlänge des eingestrahlten UV abhängig: Bei Einstrahlung auf der langwelligen Seite der Anregungsbande ist die Emission weiß bis gelb, bei Anregung auf der kurzweligen Seite blau. Bei der im Vakuum überhitzten Schmelze dagegen kann überhaupt nur noch die blaue Bande mit 2400 Å angeregt werden.

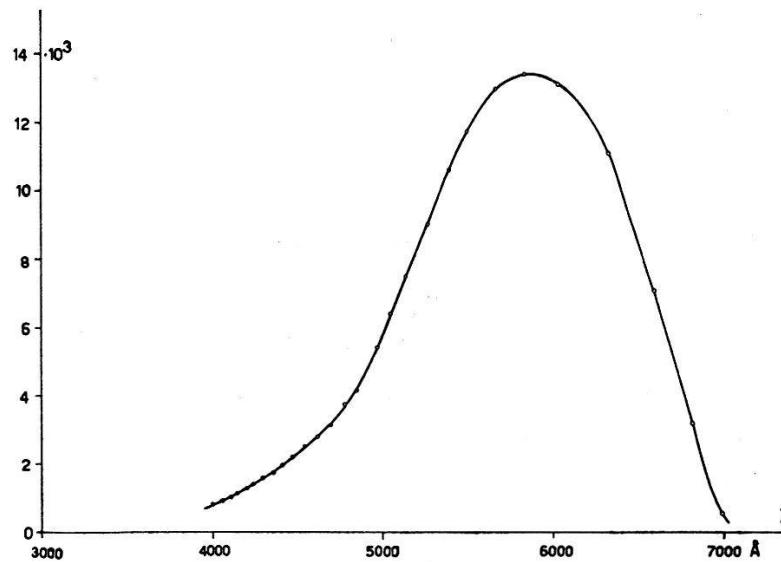


Fig. 23.  
Emissionsspektrum von CsJ(Tl) (Einkristall von Harshaw) bei Anregung mit 45 keV Elektronen.

#### 6. Spektrale Emissionsverteilung bei korpuskularer Anregung (Elektronen von 45 keV).

Zur Anregung wurde der Strahl eines Trüb-Teuber-Elektronenmikroskopes bei 45 keV benutzt. Anstelle der Präparate-Schleuse konnte eine Kühlvorrichtung für flüssige Luft oder Stickstoff eingesetzt werden, so dass auch Messungen bei tiefen Temperaturen (Fig. 25 und 26) durchgeführt werden konnten. Das Emissionslicht

trat durch ein Beobachtungsfenster in den auch für die UV-Messungen verwendeten Multiplierspektrographen ein; es wurde mittels zweier Linsen auf den Eintrittsspalt geworfen. Bei den Messungen musste darauf geachtet werden, dass der Elektronenstrahl auf einen Durchmesser von 1—2 mm defokussiert wurde. Diese Massnahme verhinderte eine zu hohe Einstrahlungsdichte, die während der Dauer der Messungen eine Veränderung in den Präparaten hätte verursachen können. Die Stromstärke betrug  $350 \mu\text{A}$ .

Aus der Fig. 23, die das Emissionsspektrum eines Tl-aktivierten Einkristalles wiedergibt, geht hervor, dass die Emission nicht wesentlich von derjenigen bei UV-Anregung (Fig. 14) abweicht; auch

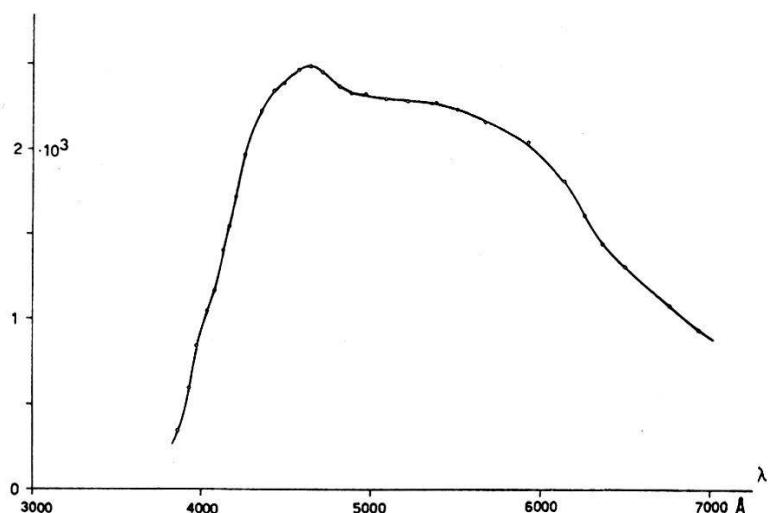


Fig. 24.  
Emissionsspektrum der Druckschmelze bei  $e^-$ -Anregung.

dieses Resultat stimmt gut mit den früheren photographischen Messungen von KNOEPFEL<sup>9)</sup> überein.

Fig. 24 zeigt das Spektrum der Druckschmelze. Es ist eine sehr breite Emissionsbande zu beobachten, die als eine Überlagerung von zwei Banden vom Typus der in Abb. 21 bei UV-Anregung gezeigten gedeutet werden kann. Dieses Resultat ist auch zu erwarten, indem bei Elektroneneinstrahlung nicht selektiv angeregt wird.

Bei der Vakuumschmelze (Fig. 25) geht aus Kurve 1, die die Emission bei Zimmertemperatur zeigt, durch einen Vergleich mit der Fig. 22 hervor, dass die Emission bei korpuskularer Anregung mit derjenigen bei UV-Anregung von 2410 Å übereinstimmt. Bei der Temperatur der flüssigen Luft (Kurve 2) kann deutlich eine Aufspaltung in drei Banden beobachtet werden.

Interessant ist noch die Messung, die Fig. 26 wiedergibt (dieselbe Messung wurde schon in einer früheren Arbeit<sup>10)</sup> mit photogra-

phischer Methode durchgeführt und wurde hier mit besseren Mitteln wiederholt): Sie zeigt die Emission eines aus wässriger Lösung erhaltenen, reinen Einkristalles bei der Temperatur der flüssigen Luft

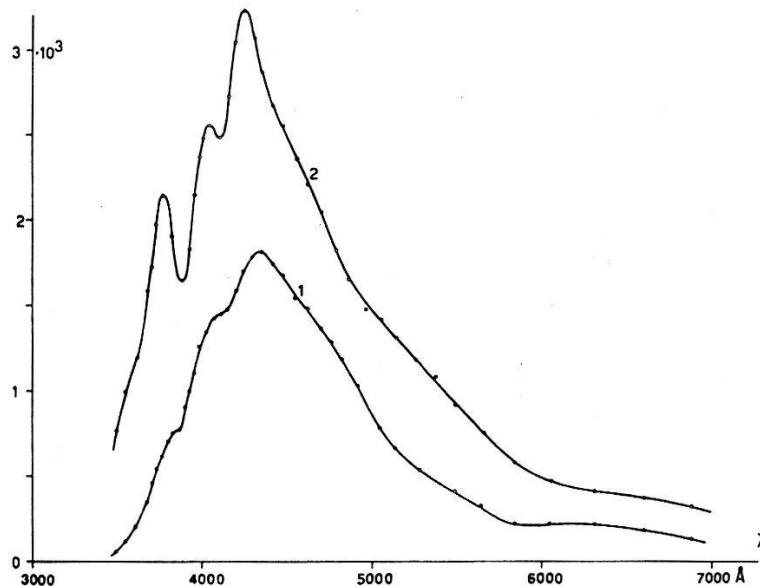


Fig. 25.  
Emissionsspektrum der Vakumschmelze für  $e^-$ -Anregung;  
Kurve 1: bei Zimmertemperatur.  
Kurve 2: bei Kühlung mit flüssiger Luft.

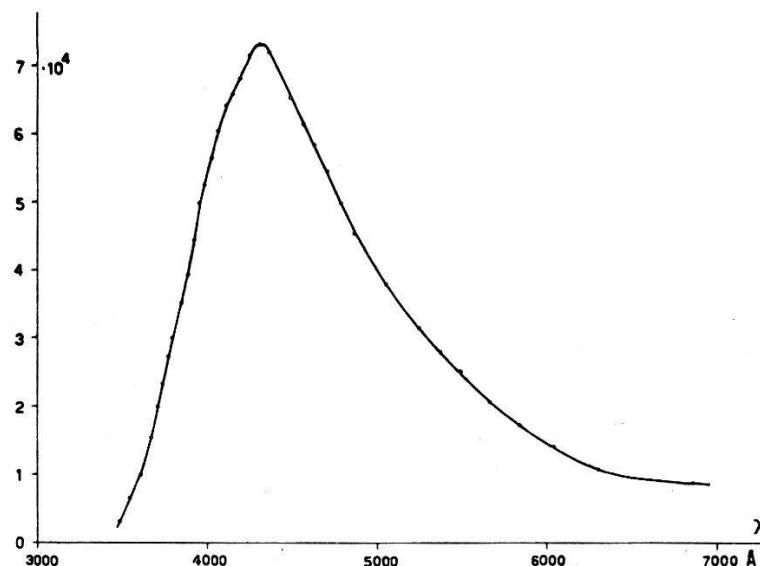


Fig. 26.  
Nachgereinigtes Material, aus wässriger Lösung kristallisiert;  
Emissionsspektrum bei  $e^-$ -Anregung;  $-180^0$  C.

und gibt damit die in Abschnitt B 3 mit „kalter“ Komponente bezeichnete Lumineszenzstrahlung wieder. Die Emission besteht aus einer breiten Bande mit dem Maximum im blauen Spektralbereich, deren Lage und Form mit der bei Zimmertemperatur erscheinenden Bande der Vakumschmelzen (Figg. 22 und 25) übernimmt.

Die Ergebnisse bei Elektronenanregung sind im wesentlichen dieselben wie bei UV-Anregung, mit den Zusätzen, dass erstens bei den Präparaten, von denen die Schmelze unter dem eigenen Dampfdruck überhitzt wurde, im Gegensatz zum UV keine selektive Anregung erfolgte, und dass zweitens im Bereich tiefer Temperaturen die blaue Bande intensiver wird. Die Intensitätszunahme mit sinkender Temperatur ist besonders ausgeprägt bei aus der Lösung gewonnenen Präparaten, ist aber auch vorhanden in Schmelzpräparaten. Werden die Ergebnisse der Messungen mit  $\alpha$ -Strahlen mit den optischen Messungen verglichen, so ergibt sich folgendes Bild. Die kalte Komponente besteht aus einer im Blauen mit dem Maximum bei 4300 Å gelegenen, breiten Bande. Die Emissionsverteilung der warmen Komponente dagegen variiert je nach Präparationsbedingungen, und zwar liegt das Maximum im Bereich von 4100 bis 5900 Å.

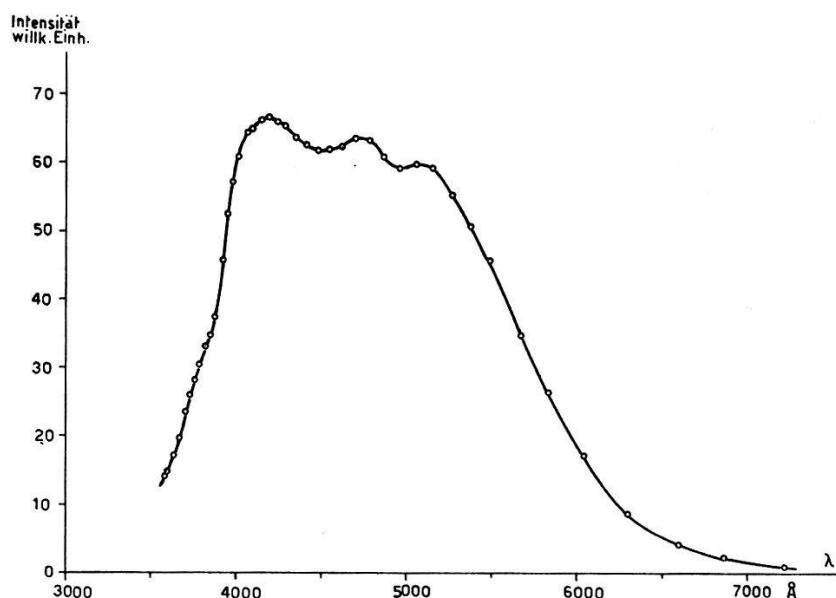


Fig. 27.  
Spektrale Empfindlichkeitsverteilung des verwendeten Multipliers RCA 6655.

### 7. Bestimmung der Absolutausbeute bei $\alpha$ -Anregung.

In der nachstehenden Tabelle 4 wurden für einige Präparate die absoluten Lichtausbeuten berechnet. Zugrundegelegt wurde dabei der Wert von 8,4% von MILTON und HOFSTÄDTER<sup>11)</sup> für NaJ(Tl). Experimentell wurde das Impulshöhenverhältnis bei  $\alpha$ -Anregung für die verschiedenen Proben unter identischen Bedingungen bestimmt und auf NaJ(Tl) normiert (Zeile 4). Dann wurde auf graphischem Wege mittels der für die verwendete 6655 ausgemessenen spektralen Empfindlichkeitsverteilung (Fig. 27) und der ebenfalls gemessenen Emissionsspektren der fraglichen Präparate (Fig. 23,

25 und 26) die absolute Lichtausbeute ermittelt. Das Emissionspektrum für NaJ(Tl) wurde aus <sup>12)</sup> übernommen.

Die Absolutausbeute von CsJ(Tl) ist gemäss der Tabelle 4 etwas kleiner als diejenige von NaJ(Tl), und dies vor allem wegen der spektralen Lage des emittierten Lichtes, das bei CsJ(Tl) mehr gegen rot verschoben ist als bei NaJ(Tl). Bei aus der Vakumschmelze kristallisiertem Material liegt der Wert der Absolutausbeute sehr günstig; da ausserdem die Emissionsverteilung in bezug auf die gebräuchlichen Multiplier ideal ist, ist dieses Material überall dort von grossem Interesse, wo seine relativ kurze Haltbarkeit von einigen Wochen (Hinausdiffundieren der Zentren<sup>10)</sup>) nicht von Belang ist.

**Tabelle 4.**

Relative Impulshöhen und absolute Lichtausbeuten für einige Präparate.

	NaJ (Tl)	CsJ (Tl)	CsJ, rein	CsJ, rein
Herkunft, Präparation	Dr. K. KORTH	Harshaw	MERCK; aus über- hitzer Schmelze im Vakuum krist.	MERCK; aus Lösung krist.
Temperatur	18° C	18° C	18° C	-180° C
Mit 6655 gemessene Impulshöhe, be- zogen auf NaJ(Tl)	1	0,84	1,6	10,6
Absolute Lichtaus- beute für $\alpha$ -Teilchen	8,4%	6,5%	9,3%	59%

Die ausserordentlich hohe Lichtausbeute der reinen, aus wässriger oder alkoholischer Lösung erhaltenen Kristalle (Kolonne 5) von 59% wäre für Messzwecke an und für sich ideal. Die Notwendigkeit einer Kühlung hat sich jedoch in der Praxis als grosser Nachteil erwiesen; insbesondere bereitet das Immersionsmedium bei tiefen Temperaturen Schwierigkeiten. Die Kühlung macht den Einschluss ins Vakuum oder in ein Trockengefäß notwendig. All diese Umstände bringen es mit sich, dass die Handhabung des Materials für  $\alpha$ -Spektroskopie eher noch schwieriger als diejenige von NaJ(Tl) ist.

### C. Diskussion der Ergebnisse und Schlussfolgerungen über die Struktur der Emissionszentren.

Die für diese Schlussfolgerungen wichtigen experimentellen Tatsachen sollen vorerst nochmals zusammengefasst werden:

1. Bei der warmen Komponente kann chemisch festgestellt werden, dass beim Überhitzen der Schmelze Jod frei wird.
2. Das Erhitzen eines Kristalles im Na-Dampf erzeugt im Kristall denselben Zustand wie die Einlagerung von Tl.

3. Durch eine rein thermische Behandlung lässt sich dieser Zustand ebenfalls erreichen.

Diese Tatsachen führen zum Schluss, dass bei den Zentren Halogenlücken oder überschüssiges Alkalimetall eine entscheidende Rolle spielen. Die Möglichkeit des überschüssigen Alkalis kann jedoch aus verschiedenen Gründen ausgeschlossen werden. Einerseits kann man zeigen<sup>13)</sup>, dass die Jodlücke die energetisch günstigere Fehlstelle ist; anderseits müssten, falls der Alkaliüberschuss atomar vorhanden wäre, Elektronenaustauschbanden auftreten, die eine Verfärbung des Kristalles zur Folge hätten<sup>6)</sup>. Eine wesentliche Verfärbung konnte jedoch in Übereinstimmung mit anderen Autoren<sup>14) 15)</sup> am reinen CsJ auch bei intensiver Gammaeinstrahlung ( $2 \cdot 10^7$  r) nicht beobachtet werden. Im weiteren ist es höchst unwahrscheinlich, dass ein Na- und ein Cs-Überschuss genau dieselbe Wirkung auf das Kristallgitter hätten. Dass bei der Absorption das Metallion in Alkalihalogeniden eine untergeordnete Rolle spielt, ist bekannt<sup>16)</sup>; die Emission dagegen ist sehr empfindlich auf das Alkaliion.

Die Jodlücken in den verschiedenen Präparaten können auf folgende Weise entstehen: In der Vakuumsschmelze dampft Jod ab und hinterlässt eine Störung des stöchiometrischen Verhältnisses. Beim Erhitzen unter dem Einfluss des eigenen Joddruckes wird ein Teil des verdampften Jodes molekular<sup>17)</sup> in das Gitter eingebaut. Dieses molekular eingebaute Jod stört das Kristallgitter und die Emissionszentren in der Weise, dass ausser der Erregungsbande von 2410 Å (Fig. 19) weitere auftreten (Fig. 17), und dass das Emissionsspektrum gemäss den Figg. 21 und 24 modifiziert wird. Bei der Einlagerung von Tl gruppiert dessen stark polarisierende Wirkung<sup>16)</sup> mehrere J-Ionen zu einem Fromherz'schen Komplex um sich und schafft auf diese Weise J-Lücken im Gitter. Wie aus den vorliegenden optischen Messungen hervorgeht, ist die Störwirkung des Tl-J-Komplexes dieselbe wie der des molekular eingelagerten Jodes bei der Druckschmelze. Diese Tatsache legt einerseits den Schluss nahe, dass im Falle der Druckschmelze die Jodmoleküle nicht einzeln, sondern in Form von Clusters vorliegen, und dass andererseits das Tl im Tl-J-Komplex so vollständig abgeschirmt ist, dass es ohne wesentlichen Einfluss auf die Emissionszentren bleibt. Für die angegebene Vorstellung sprechen auch die Aktivierungsversuche mit anderen Metallen, speziell der divalenten: Der „Aktivator“ bindet vermöge seiner Wertigkeit mehr als ein J-Ion an sich und erzeugt dadurch Halogenlücken.

Bis vor kurzem galt die Theorie von WILLIAMS<sup>18) 19)</sup> als gesichert; sie konnte das Verhalten von KCl(Tl) gut durch die Annahmen beschreiben, dass das Tl-Ion an Stelle eines K-Ions ins Gitter einge-

lagert werde, und dass das ganze Gitter unverändert bleibe, ausser der Lage der 6 benachbarten Cl-Ionen und den diesen am nächsten liegenden K-Ionen. Alle eingeführten Grössen wurden aus empirischen Daten übernommen. KNOX und DEXTER<sup>20)</sup> zeigten jedoch, dass die Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment zufälliger Natur ist, indem soviele freie Parameter in der Theorie stecken, dass diese immer mit dem Experiment in Einklang gebracht werden kann. Die einzige Grösse, die absolut (d. h. ohne Übernahme empirischer Daten) erhalten wurde, die Oszillatiorstärke, stimmt nicht mit dem Experiment überein.

Mit den Halogenlücken kann auch gut die Tatsache erklärt werden, dass an Tl-aktivierten Kristallen nie ein durch Diffusion bewirktes Nachlassen der Lumineszenzintensität beobachtet werden konnte, wie das bei thermischer „Aktivierung“ der Fall war: Bei der Einlagerung von Tl sind die Halogenlücken chemisch stabilisiert, während bei thermischer Behandlung nur durch Abschrecken ein bei höheren Temperaturen vorhandenes thermodynamisch bedingtes Gleichgewicht auf Zimmertemperatur heruntergerettet werden kann (vgl. dazu die Arbeiten über *F*-Zentren, z. B. <sup>21)</sup>).

Gegen die Möglichkeit, die beobachteten Erscheinungen einer unkontrollierbaren Tl-Verunreinigung zuzuschreiben, sprechen folgende Tatsachen: Material von reinen Einkristallen, das, obwohl es nachweislich Spuren von Tl enthält (Fig. 18), fluoresziert praktisch bei Zimmertemperatur nicht. Nachdem es jedoch einige Minuten stark über den Schmelzpunkt erhitzt wird, kann eine sehr intensive Lumineszenz beobachtet werden. Diese Erscheinung wäre nicht erklärbar mit einer Spurverunreinigung, denn sie müsste sich bereits im ursprünglichen aus der (nicht überhitzten) Schmelze gezogenen Kristall auswirken. Das nunmehr stark lumineszierende Material kann durch Lösen in Alkohol oder Wasser wieder in einen bei normaler Temperatur nicht lumineszierenden Zustand gebracht werden. Auch diese Beobachtung wäre nicht zu erklären mit der Verunreinigungshypothese, denn Tl lässt sich auch in Form von Lösungen lumineszenzfähig in CsJ einbauen.

Im weiteren diffundieren Schwermetallionen in Alkalihalogeniden sehr schwer<sup>6)</sup>, und man könnte nicht verstehen, weshalb im Verlauf von wenigen Stunden in einem thermisch aktivierten Präparat, das nicht abgeschreckt wurde, praktisch alle Emissionszentren verschwunden sind.

Es ist wohl denkbar, dass in reinen Kristallexemplaren, die aus einem Laboratorium stammen, in dem auch Tl-aktivierte Kristalle gezüchtet werden, Tl-Spuren zu finden sind; es ist aber nicht ein-

zusehen, dass in allen anderen Ausgangssubstanzen verschiedenster Herkunft immer ausgerechnet Tl vorhanden sein soll.

Bei der kalten Komponente lässt sich kein direkter chemischer Anhaltspunkt für die Zentrenstruktur angeben. An experimentellen Tatsachen sind hier folgende zu nennen: Die kalte Komponente ist in jedem durchgemessenen Präparat vorhanden, mit Ausnahme der Tl-aktivierten hoher Konzentration. Die Lumineszenzintensität ist bei Lösungspräparaten viel grösser als bei Schmelzen; demzufolge hängt die Zahl der strahlungslosen Übergänge stark vom Unordnungsgrad der Kristalle oder Kristallite ab. Eine thermische Behandlung unterhalb des Schmelzpunktes, also ein eigentliches Temperi, verringert wohl die Ausbeute der kalten Komponente, erzeugt aber nicht zugleich die warme; sie schafft einen höheren Unordnungsgrad, ohne das stöchiometrische Verhältnis zu stören. Es muss sich offenbar bei der kalten Komponente um eine Lumineszenz des ungestörten Gitters handeln. Zu diesem Schluss führt auch die qualitative Feststellung, dass sich die kalte Komponente durch UV nur anregen lässt im Gebiet der Grundgitterabsorption (siehe darüber auch TEERGARDEN<sup>22</sup>), der am KJ bei tiefen Temperaturen ebenfalls Lumineszenz bei Grundgitterabsorption beobachtete).

Abschliessend möchten wir Herrn Prof. Dr. P. SCHERRER für seine tatkräftige Unterstützung bei diesen Untersuchungen danken.

### Literaturverzeichnis.

- <sup>1)</sup> GMEHLIN, Handbuch der anorganischen Chemie.
- <sup>2)</sup> M. HOFFER, Sitzungsbericht Akad. Wiss. Wien **144**, 395 (1935).
- <sup>3)</sup> D. MAEDER, R. MÜLLER, V. WINTERSTEIGER, Helv. Phys. Acta **27**, 3 (1953).
- <sup>4)</sup> E. I. ADIROWITSCH, Einige Fragen zur Theorie der Lumineszenz der Kristalle Akademie-Verlag, Berlin 1953.
- <sup>5)</sup> P. PRINGSHEIM, Fluorescence and Phosphorescence, Interscience Publishers 1949.
- <sup>6)</sup> A. von HIPPEL, Z. Physik **101**, 680 (1936).
- <sup>7)</sup> R. HILSCH, Z. Physik **44**, 421, **860** (1927).
- <sup>8)</sup> M. FORRÒ, Z. Physik **58**, 613 (1929).
- <sup>9)</sup> H. KNOEPFEL, Dipl. Arbeit 1956 (unveröffentlicht).
- <sup>10)</sup> H. KNOEPFEL, E. LOEPFE und P. STOLL, Helv. Phys. Acta **29**, 241 (1956).
- <sup>11)</sup> H. MILTON und R. HOFSTÄTER, Phys. Rev. **75**, 1289 (1949).
- <sup>12)</sup> W. VAN SCIVER, Nucleonics, April 1956.
- <sup>13)</sup> N. F. MOTT, R. W. GURNEY, Electronic Processes in Ionic Crystals, Clarendon Press 1950.
- <sup>14)</sup> H. HERSH, Phys. Rev. **105**, 1158 (1957).
- <sup>15)</sup> K. PRZIBRAM, Verfärbung und Lumineszenz. Springer 1953.
- <sup>16)</sup> R. HILSCH, Phys. Z. **38**, 1032 (1937).
- <sup>17)</sup> E. MOLLWO, Ann. Physik. **29**, 394 (1937).
- <sup>18)</sup> F. E. WILLIAMS, J. Chem. Phys. **19**, 457 (1951).
- <sup>19)</sup> F. E. WILLIAMS, J. Phys. Chem. **57**, 780 (1953).
- <sup>20)</sup> R. S. KNOX, D. L. DEXTER, Phys. Rev. **104**, 1245 (1956).
- <sup>21)</sup> F. SEITZ, Rev. Mod. Phys. **26**, 7 (1954).
- <sup>22)</sup> N. TEERGARDEN, Phys. Rev., **105**, 1222 (1957).