

wie bei entsprechend abgekühltem Helium. Bei metastabilen Zuständen gilt der 1. Hauptsatz in der Form

$$dU = dQ + dA + \sum_i X_i dx_i \quad (1)$$

(vgl. z. B. 1. c. <sup>4</sup>), wobei  $x_i$  die zusätzlich einzuführenden Freiheitsgrade sind. In einem isotherm. isobaren System ist bei reversiblen Prozessen  $\sum_i X_i dx_i = 0$ ; es gilt dann formal der gewöhnliche 1. Hauptsatz, der in der konventionellen Zweiflüssigkeitentheorie (ZFT) verwendet wird. Die ZFT kann demnach nur in isotherm. isobaren Systemen bei reversiblen Prozessen gültig sein. ATKINS<sup>5</sup> weist bei einer experimentellen Bewertung der ZFT auch darauf hin, daß diese Bedingungen erfüllt sein müssen, um brauchbare Ergebnisse zu erhalten.

Bei Unterschreiten des  $\lambda$ -Punktes gilt in den speziellen Systemen bei  $T > T_\lambda$  der übliche 1. Hauptsatz wegen des thermischen Gleichgewichts, bei  $T < T_\lambda$  wegen der Benutzung des speziellen Systems. Bei Verletzung einer der Voraussetzungen sollte bei  $T = T_\lambda$ , also nach (1), noch eine Zusatzenergie auftreten, was einem Phasenübergang 1. Art entspricht. Tatsächlich hat PESHKOV<sup>6</sup> experimentell gezeigt, daß bei Anwesenheit eines Wärmestroms (nichtisothermes System!) der  $\lambda$ -Übergang in He II zu einem Phasenübergang 1. Art wird.

<sup>4</sup> A. SOMMERFELD, Vorlesungen über theoretische Physik, Bd. V, Wiesbaden 1952.

<sup>5</sup> K. R. ATKINS, Adv. Physics 1, 169, § 2 [1952].

*Mikroskopisch* sind Theorien mit einer Energielücke im Spektrum mit der Voraussetzung thermischen Nichtgleichgewichts verträglich, weil von möglichen Energiezuständen auf Grund eines bisher nicht begründbaren Verbots ein Teil ausgeschlossen wird. Das entspricht einer Verletzung des Ergodensatzes und bedeutet thermisches Nichtgleichgewicht.

Zur Begründung der Energielücke hätte man das Energiespektrum des Gesamtsystems He zu berechnen. Obwohl die BRUECKNER-Theorie in der jetzt vorliegenden Form<sup>7</sup> ohne formale Änderung auf den Fall von He zu übertragen ist, wobei als Modellwellenfunktion statt

$$\Phi_s = \frac{1}{\sqrt{A!}} \sum_{\text{alle Perm.}} (-1)^P P[|n_1 \dots n_A\rangle] \quad \text{nur}$$

$$\Phi_a = \frac{1}{\sqrt{A!}} \sum_{\text{alle Perm.}} P[|n_1 \dots n_A\rangle]$$

zu verwenden ist, ist es nicht möglich, einwandfreie Ergebnisse zu erhalten, da der Energiefehler, der notwendig in der Theorie auftaucht, nicht wie im Fall eines FERMI-Gases klein wird, sondern beliebig große Werte annehmen kann, wie eine genaue Rechnung zeigt.

<sup>6</sup> V. P. PESHKOV, J. Exp. Theor. Phys., USSR 30, 581 [1956] (in Russ.); J. Exp. Theor. Phys. USSR 3, [1956] (in Engl.).

<sup>7</sup> H. A. BETHE, Phys. Rev. 103, 1353 [1956]. — H. KÜMMEL, Z. Naturforschg. 12 a, 85 [1957].

## Cäsiumjodid als Szintillationsphosphor

VON H. KNOEPFEL, E. LOEPFE UND P. STOLL

Physikalisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

(Z. Naturforschg. 12 a, 348–350 [1957]; eingegangen am 22. Januar 1957)

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> haben wir auf die guten Eigenschaften des thalliumaktivierten Cäsiumjodids (CsJ(Tl\*)) als Szintillationskristall in der kernphysikalischen Meßtechnik hingewiesen. Sowohl Abklingzeit, als auch Lichtausbeute des CsJ sind durchaus mit denjenigen des meistgebrauchten NaJ(Tl\*) vergleichbar. Dazu hat das Cäsiumjodid noch den Vorteil, daß es nicht hygroskopisch ist. Dies erleichtert seine Handhabung und ermöglicht eine sorgfältige Oberflächenbehandlung, die gerade bei der Ausmessung von Korpuskularstrahlen geringer Eindringtiefe, wie etwa  $\alpha$ -Teilchen, sehr wichtig ist. Wir erreichten z. B. mit einem solchen Kristall ein Auflösungsvermögen von 3,5% bei der 5,3 MeV Polonium- $\alpha$ -Linie. Die Abklingzeit betrug 0,55  $\mu$ s.

Hier sollen weitere Resultate diskutiert werden, speziell diejenigen, welche in Zusammenhang mit der

Frage nach dem Aufbau der Lumineszenzzentren stehen.

Wir haben monokristalline und pulverförmige Cäsiumjodidproben mit Polonium- $\alpha$ -Teilchen bestrahlt und bei Temperaturen von +20 bis –190 °C die Lumineszenzausbeute und die Abklingzeit gemessen. Um einen Vergleichsmaßstab zwischen den Lichtausbeuten von Pulvermaterial und Einkristallen zu erhalten, wurden beide Präparatformen von CsJ unter denselben Bedingungen gemessen. Es zeigt sich, daß die höchsten Impulse beim Pulvermaterial dieselbe Höhe erreichen wie die Impulse bei Verwendung von Einkristallen (Kristallform: Plättchen mit 5  $\times$  5 mm<sup>2</sup> Fläche und 0,3 mm Dicke. Rückseite mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver belegt).

Die Anordnung der Meßeinrichtung besteht aus  $\alpha$ -Quelle, Cäsiumjodidprobe (von einem mit flüssiger Luft oder Stickstoff kühlbaren Kupferblock getragen) und Sekundärelektronenvervielfacher RCA 6655. Das Ganze ist in einer Vakuumkammer eingeschlossen, um eine Vereisung des Präparates zu verhüten. Beim Messen ist besonders darauf zu achten, daß die Photokathode des Vervielfachers nicht mitgekühlt wird, was durch eine räumliche Trennung von Kristallhalter und Röhre erreicht wird. Die Ausmessung der Stromimpulse des Vervielfachers geschieht mit Hilfe eines schnellen Kathodenstrahloszillographen. Die Zeitkonstante des Integriernetzwerkes im Vervielfacher wurde auf 100  $\mu$ s

<sup>1</sup> H. KNOEPFEL, E. LOEPFE u. P. STOLL, Helv. Phys. Acta 29, 241 [1956]. Vgl. auch: J. ROSSEL u. Mitarbeiter, Helv. Phys. Acta 25, 725 [1952]; 26, 271 und 803 [1953].



eingestellt, so daß der Impulsanstieg, im Bereich der gemessenen Abklingzeiten, praktisch den Lumineszenzabfall des Szintillators wiedergibt.

Das Meßergebnis ist in den Abbildungen 1, 2, 3 und 4 wiedergegeben. Auf der Abszisse ist die Temperatur in  $^{\circ}\text{C}$  aufgetragen, während die Ordinate auf der linken Seite die Impulshöhe am Kathodenfolger in Volt und auf der rechten Seite die Abklingkonstante in  $\mu\text{s}$  angibt. An Hand der erhaltenen Resultate lassen sich folgende Bemerkungen machen.

#### Zu Abb. 1

Es ergibt sich hier das bemerkenswerte Resultat, daß für die Ausbeute die Herstellungsart der Präparate von größter Bedeutung ist. Die nur bei tiefen Temperaturen am reinen CsJ auftretende Fluoreszenzstrahlung soll in den folgenden Ausführungen als die „kalte Komponente“ bezeichnet werden. Im Gegensatz dazu wird die bei thalliumaktivierten Proben bei Zimmertemperatur emittierte Fluoreszenzstrahlung als „warme Komponente“ bezeichnet. Bei reinen CsJ-Kristallen müßte die „warme Komponente“, falls überhaupt vorhanden, unter dem Rauschniveau des Vervielfachers liegen.

Wir haben auch die spektrale Intensitätsverteilung des Emissionslichtes des reinen CsJ gemessen. Bei 50 kV Elektronenanregung und bei  $-180^{\circ}\text{C}$  zeigt sich eine breite Emissionsbande im Blauen (Maximum

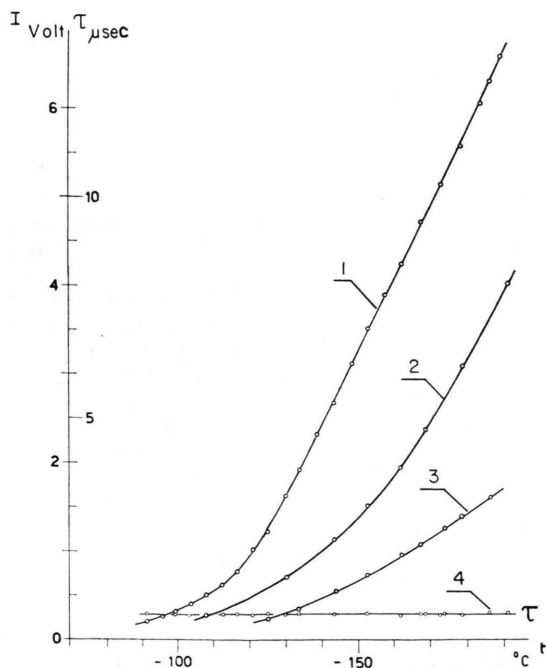


Abb. 1. Lichtausbeute  $I$  und Abklingkonstante  $\tau$  von reinem CsJ bei Anregung mit Po- $\alpha$ -Teilchen in Abhängigkeit der Temperatur. 1: Aus wäßriger Lösung erhaltene Kristalle (RIEDEL DE HAEN-Material). 2: Dasselbe Präparat wie 1, aber 3 Stdn. auf  $590^{\circ}\text{C}$  erhitzt. 3: Aus der Schmelze gewonnene Kristalle (Harshaw Chemical Company). 4. Abklingkonstante  $\tau$ , für alle drei Kurven gleich.

4600 Å, Halbwertsbreite 1200 Å). Eine Spektralaufnahme bei Zimmertemperatur konnte wegen ungenügender Intensität nicht durchgeführt werden (Bestätigung des Temperatureffektes).

#### Zu Abb. 2.

Eine Aktivierung des CsJ mit 0,1–1% Tl bringt die „kalte Komponente“ bei allen Temperaturen zum Verschwinden. Wie aus den Abbildungen klar hervorgeht, verhält sich die „warme Komponente“ ganz anders als die „kalte Komponente“ der reinen Kristalle. Wegen der schon bei Zimmertemperatur vorhandenen großen Lichtausbeute beansprucht dieses thalliumaktivierte CsJ großes Interesse<sup>2</sup>.

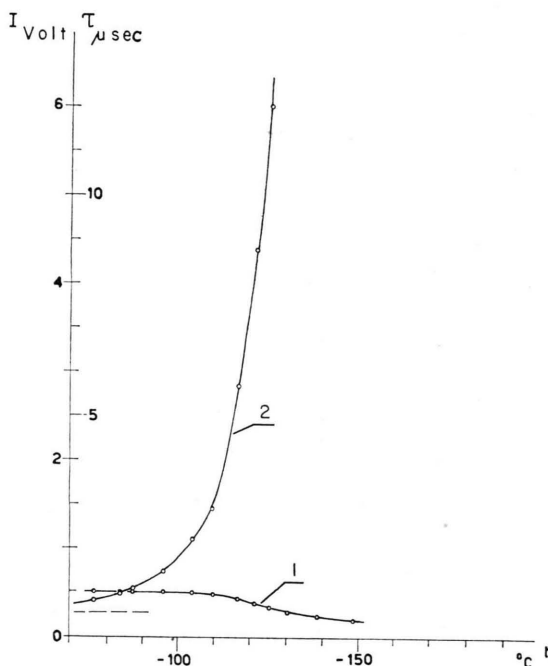


Abb. 2. CsJ+1% Thallium. 1: Intensität  $I$ . 2: Abklingkonstante  $\tau$ .

Die Diskussion der Emissionsspektren mit UV- (2560, 3130 Å), 50 keV Elektronen- und 500 keV Protonen-Anregung ergibt folgendes Resultat. Das Emissionslicht des CsJ(Tl\*)-Kristalls überdeckt den sichtbaren Bereich (4000–7000 Å), das Maximum liegt bei 5900 Å. Eine Abhängigkeit von der Anregung konnte nicht beobachtet werden. Nur mit der Hg-Linie 3650 Å zeigt sich eine starke Rotemission (Farbzentren), deren Maximum bei 7000 Å liegt. Bei Kühlung tritt immer eine starke Verminderung der Ausbeute ein, eine merkliche Emissionsverschiebung erfolgt jedoch nicht.

<sup>2</sup> W. BEUSCH, H. KNOEFFEL, E. LOEPPE, D. MAEDER u. P. STOLL, Nuovo Cim., Mai 1957: Thallium activated CsI for Scintillation Spectroscopy.

Zu den Abb. 3 und 4

Zur Klärung der Frage nach der Natur der Lumineszenzzentren im CsJ tragen die folgenden Versuche bei: Wird reines CsJ auf 800–900 °C erhitzt, so treten nachher beide Komponenten auf (die „kalte“ des reinen Materials und die „warme“ des thalliumaktivierten) (Abb. 3); denselben Effekt beobachtet man auch, wenn reines Material während 12 Stdn. im Natrium-

zu einer Störung des stöchiometrischen Verhältnisses im Ionengitter führt, welche dann zur Bildung von Anionen- oder Kationen-Fehlstellen beiträgt.

Ein weiterer Versuch weist auf diese Möglichkeit hin. Ein reines CsJ-Präparat (HARSHAW-Material) wird in einem Supremaxrohr auf 900 °C gebracht. Eine deutliche Joddampfentwicklung wird dann beobachtet. Die nach der Abkühlung auf Zimmertemperatur sofort vor-

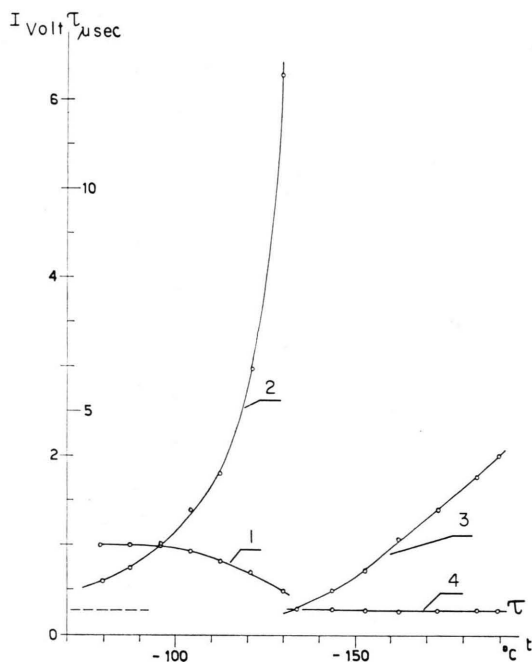


Abb. 3. CsJ rein. Schmelze überhitzt. 1,3: Intensität  $I$ . 2,4: Abklingkonstante  $\tau$ .

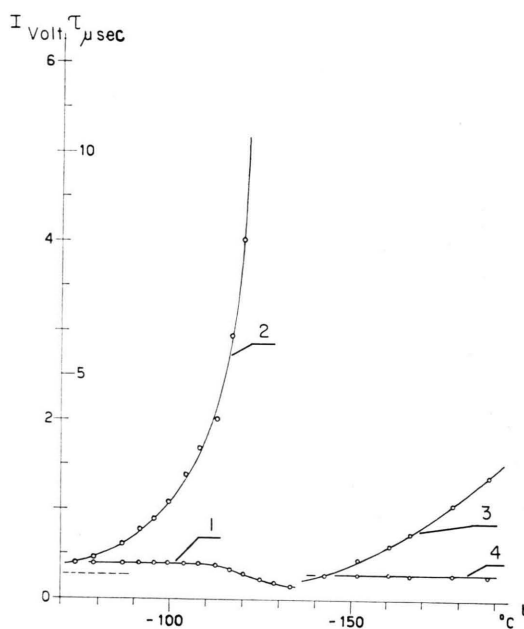


Abb. 4. CsJ rein. 12 Stdn. in Na-Dampf auf 610 °C erhitzt. 1,3: Intensität  $I$ . 2,4: Abklingkonstante  $\tau$ .

dampf auf 610 °C gehalten wird (Abb. 4). Wichtig ist, daß die zwei Zustände des reinen Materials, die in den Abb. 1, 3 und 4 zum Ausdruck kommen durch die angegebenen Behandlungen beliebig oft ineinander übergeführt werden können.

Die Emissionszentren, die zur „warmen Komponente“ des thalliumaktivierten Kristalls Anlaß geben, können also auch durch Überhitzung der reinen Schmelze oder durch Erhitzung in Na-Dampf erzeugt werden. Eine Erhitzung des reinen Materials unter den Schmelzpunkt (621 °C) und auch der eigentliche Schmelzvorgang selbst genügen hingegen nicht. Daraus kann geschlossen werden, daß das eingelagerte Thallium, entgegen der üblichen Vorstellung, nicht direkt als Emissionszentrum wirkt, sondern daß es, durch Komplexbildung,

genommene Ausbeutemessung mit  $\alpha$ -Anregung ergibt einen 2-mal größeren Wert als eine CsJ(Tl\*)-Probe bei gleicher Geometrie. Nach einigen Tagen geht aber die Ausbeute auf den CsJ(Tl\*)-Wert zurück. Dieser hohe Ausbeutewert hängt offenbar von der Störstellenkonzentration ab. Er verspricht interessante Anwendungsmöglichkeiten, sobald es gelingen wird, ihn auf längere Zeit hin zu erhalten.

Eine weitere Messungen und die theoretischen Aspekte berücksichtigende Arbeit wird später in der *Helv. Phys. Acta* erscheinen.

Herrn Prof. P. SCHERRER möchten wir für sein stets förderndes Interesse an der vorliegenden Arbeit danken.