

Fig. 3. Decay constant of the main step of the decomposition of equimolar NaCl-KCl mixed crystals at different temperatures.

The values of the decay constant pertaining to the process $B \rightarrow C$ are plotted in Fig. 3 as a function of the inverse of the absolute temperature. It can be observed that the linear relationship between $\log \lambda$ and $1/T$ is maintained over a range of nearly seven orders of magnitude in λ .

The decay constant of the process at room temperature is of the order of 10^{-5} h^{-1} , which corresponds to a "half-life" of about nine years. Thus even a completely nucleated crystal will decompose to an extent of only a few per cent per year at room temperature. This is in agreement with the observations of HYVÖNEN⁵ and TICHELAAR⁶ that the crystals can be kept at room temperature for long periods without detectable decomposition.

Thermolumineszenzspektren dotierter NaCl-Kristalle

J. KAUFHOLD und W. HERR

Institut für Kernchemie der Universität Köln

(Z. Naturforsch. **21 a**, 169—173 [1966]; eingegangen am 3. Oktober 1965)

Herrn Professor J. MATTAUCH zum 70. Geburtstag gewidmet

Die im Bereich von 180° — 220°C gelegene Thermolumineszenz-Emission des NaCl wird für Ca, Sr, Ba, Cu, Fe, Mn und Cr-dotierte kristalline Proben untersucht. Insgesamt sind die erhaltenen Spektren mit Ausnahme des NaCl : Mn uncharakteristisch für die jeweiligen Aktivatorzusätze. Diese Messungen zeigen eine Analogie zu den Ergebnissen vergleichbarer Untersuchungen an natürlich thermolumineszierenden Flußpatmineralien. Auch hier sind Anzahl und Lage der auftretenden Banden weitgehend unabhängig von der Art der eingeschlossenen Fremdionen.

Untersucht man die spektrale Verteilung der natürlichen Thermolumineszenzemission von Flußspäten verschiedener Fundorte, so ergibt sich eine unerwartet geringe Abhängigkeit der Anzahl und Lage der Banden von den vorhandenen Verunreinigungen. Die hier ablaufenden Rekombinationsprozesse sind wegen der Verschiedenheit der Verunreinigungen nicht zu durchschauen. Eine Reihe von Autoren finden nun in dotierten Alkalihalogeniden eine charakteristische Aktivatorwirkung, die es in manchen Fällen ermöglicht, eine Zuordnung der auftretenden Banden zu bestimmten Aktivatortermen durchzuführen (^{1—3} u. a.). Um die Wirkungen einer

Reihe in Flußspäten vorkommender Ionen auf experimentell einfache Weise zu überprüfen, haben wir die Thermolumineszenz-Spektren entsprechend dotierter NaCl-Kristalle aufgenommen.

Die spektrale Verteilung der Thermolumineszenz-Emission an reinen NaCl-Kristallen untersuchten bereits mehrere Autoren ^{4—9}. Über den Einfluß von speziellen Aktivatorzusätzen ist im Falle des NaCl jedoch wenig bekannt. Nur das System NaCl : Cu wurde bisher eingehender studiert.

Wir verwendeten NaCl-Kristalle ¹⁰, die in der Schmelze mit 0,1 Mol-Proz. Ca, Sr, Ba, Cu, Fe, Mn und Cr dotiert worden waren. Mit Ausnahme von

¹ H. KÄÄMBRE u. A. BOHUN, Czech. J. Phys. **B 14**, 54 [1964].

² I. K. VITOL, Opt. Spectr. **6**, 282 [1960].

³ A. HALPERIN u. N. KRISTIANPOLLER, J. Opt. Soc. Amer. **48**, 996 [1958].

⁴ H. ADLER u. F. STEGMÜLLER, Acta Phys. Austr. **11**, 31 [1957].

⁵ L. F. HECHELSBERG u. F. DANIELS, J. Phys. Chem. **61**, 414 [1957].

⁶ B. C. DUTTA u. A. K. GHOSH, Indian J. Phys. **32**, 578 [1958].

⁷ A. HALPERIN, N. KRISTIANPOLLER u. A. BEN-ZVI, Phys. Rev. **116**, 1081 [1959].

⁸ G. BONFIGLIOLI, P. BROVETTO u. C. CORTESE, Phys. Rev. **114**, 951, 956 [1959].

⁹ J. A. PARTRIDGE, Technical Note NASA D-1662 [1963].

¹⁰ Ausgangsmaterial NaCl-Suprapur Firma Merck.



FeCl_3 und CrCl_3 wurden alle Elemente in der zweiwertigen Form $\text{Me}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ zugesetzt. Die Schmelze wurde in einen auf 300°C vorgewärmten Quarziegel gegeben und von dieser Temperatur innerhalb von 2–3 Stunden auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nach der Kristallisation wurden die erhaltenen Kristalle auf eine einheitliche Korngröße von $300\text{ }\mu$ zerkleinert.

Zur Aufnahme der Spektren diente ein Monochromator (Zeiss Doppelmonochromator MM 12), dessen angebauter automatischer Wellenlängenantrieb es gestattet, einen vorgegebenen Wellenlängenbereich periodisch zu überstreichen. Der Spannungsabfall an einem mitbetriebenen Drehpotentiometer war auf der X-Achse eines X-Y-Schreibers ein Maß für die Wellenlänge. Als Empfänger diente ein R C A - Multiplier (1 P 28). Die Multiplierströme wurden über einen Elektrometerverstärker auf die Y-Achse des Schreibers gegeben, so daß die Spektren direkt registriert werden konnten.

Dieses Verfahren, das in Variationen verschiedentlich verwendet wird^{7, 9, 11, 12}, gestattet es, eine Glowkurve mehrmals spektral zu zerlegen und so auch Veränderungen der spektralen Verteilung innerhalb einer Glowkurve zu messen. Die Genauigkeit des Verfahrens wird durch den Wellenlängenvorschub am Monochromator, durch die Aufheizgeschwindigkeit und im Zusammenhang damit durch die Breite der Glowkurve begrenzt. Wir verwendeten eine Aufheizgeschwindigkeit von $0,3^{\circ}\text{C/s}$ und überstrichen dann die Teilbereiche des Spektrums, von $260 - 450\text{ nm}$ bzw. $400 - 700\text{ nm}$ in 15 s , d. h. während der Aufnahme eines Teilspektrums ändert sich die Ofentemperatur um ca. 5°C . Die Halbwertsbreite der untersuchten Glowkurven lagen im Mittel bei 30°C , so daß im Grenzfall 6 Spektren zur Verfügung standen.

Die Spektren wurden im gemeinsamen Bereich zwischen $400 - 450\text{ nm}$ rechnerisch angeglichen, auf die Multiplierempfindlichkeit und die Dispersion des Monochromators korrigiert. Der auswechselbare Prismensatz (Quarz für $260 - 450\text{ nm}$, Glas für $400 - 700\text{ nm}$) gewährleistete auch bei Spaltöffnungen von 2 mm eine ausreichende Auflösung. Die Auswertung erlaubt eine Festlegung der Bandenmaxima auf $\pm 5\text{ nm}$.

Das NaCl -Kristallpulver wurde bei Zimmertemperatur in einer RÖNTGEN-Röhre (AEG-Topf-anode 150 keV) mit einer Dosis von 10^6 r bestrahlt und in einheitlichen Zeitabständen nach der Bestrahlung untersucht. Alle so behandelten Proben zeigen 2 Glowkurven-Maxima; eines im Bereich um 70°C und ein zweites schwächeres um 200°C . Nur diese zweite Glowkurve wurde spektral aufgelöst. Die erhaltenen Spektren sind in den Abb. 1–7 dargestellt. Dabei geben die mit (1) bezeichneten Kurven die spektrale Verteilung der Emission im Glowkurven-Maximum an, die mit (2) bezeichneten Kur-

ven sind bei höheren Temperaturen gemessen. Abb. 1 zeigt den Emissionsverlauf für einen reinen NaCl -Kristall¹³. In Übereinstimmung mit⁷ werden zwei Banden bei 370 nm und bei etwa 420 nm beobachtet, von denen die letztere nicht aufgelöst wird. Der Ver-

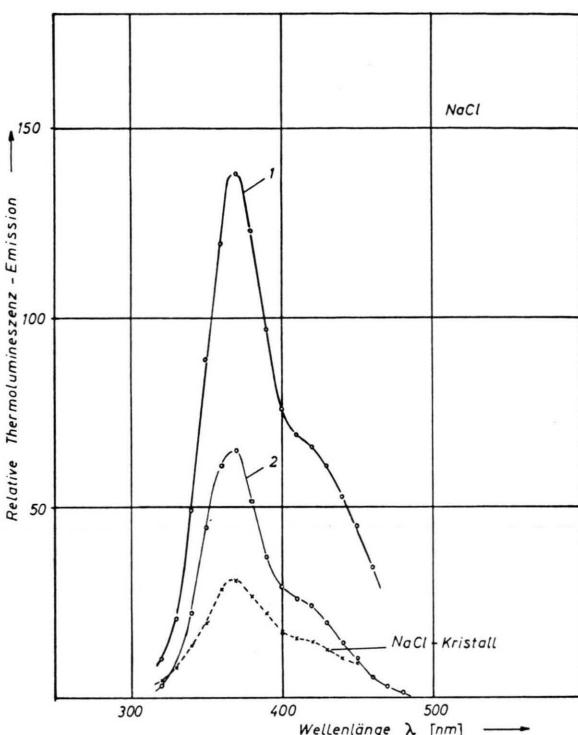


Abb. 1. Thermolumineszenz-Spektren des reinen NaCl :
— für einen Kristall (H a r s h a w Chemical Comp.) ;
— für eine gepulverte Probe.

gleich mit den an pulvormigen Proben gemessenen Werten zeigt, daß sich keine Unterschiede hinsichtlich der Bandenlage ergeben. Es bestätigt sich aber die Regel, der zufolge die Thermolumineszenzintensität von Kristallen geringer ist als von pulvormigen Proben.

Die Abb. 2 a – c bzw. 3 a – c geben die spektrale Emission für die NaCl:Ca , NaCl:Sr und NaCl:Ba -dotierten Proben wieder, jeweils für RÖNTGEN-Bestrahlung und für eine Bestrahlung mit $1\text{ MeV-}\beta$ -Teilchen im vergleichbaren Dosisbereich. Im Fall der β -Bestrahlung würde eine bedeutend höhere Fehstellendichte im Bereich der Kristalloberfläche zu erwarten sein.

¹¹ A. BOHUN U. J. DOLEJŠI, Acta Phys. Polon. **26**, 557 [1964].

¹² P. GÖRLICH, H. KARRAS, A. KÖTHE U. K. KÜHNE, Phys. Status Solidi **1**, 366 [1961].

¹³ H a r s h a w Chemical Company.

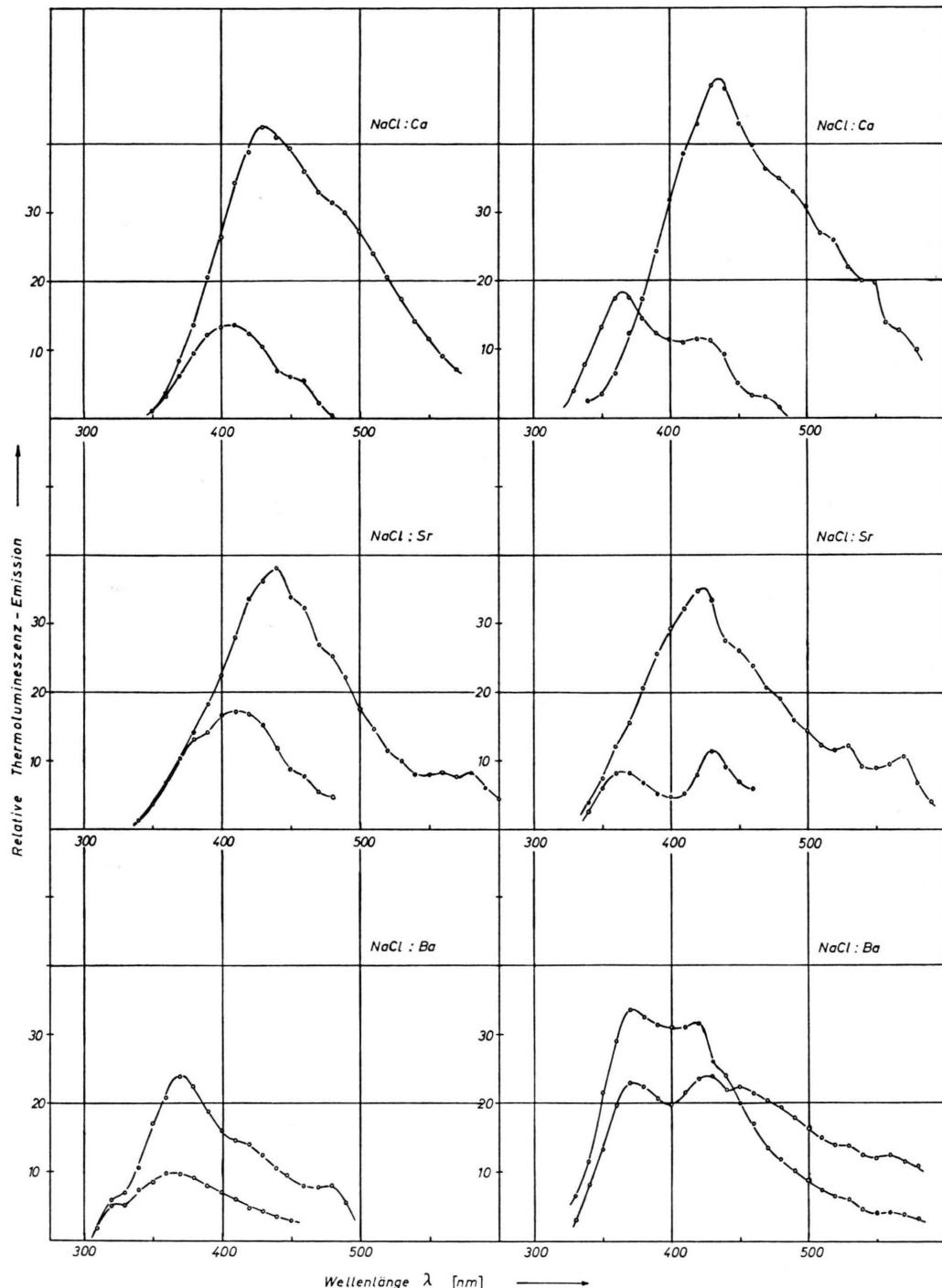


Abb. 2. Thermolumineszenz-Spektren: a) NaCl : Ca;
b) NaCl : Sr; c) NaCl : Ba nach RÖNTGEN-Bestrahlung.

NaCl:Ca und NaCl:Sr-dotierte Proben weisen vergleichbare Spektren auf, unabhängig von der Art der Bestrahlung. Hervorzuheben ist die Tatsache,

Abb. 3. Thermolumineszenz-Spektren: a) NaCl : Ca;
b) NaCl : Sr; c) NaCl : Ba nach β -Bestrahlung.

dass bei insgesamt verringriger Intensität im Vergleich zu reinem NaCl die ursprüngliche Hauptbande bei 370 nm nicht erscheint. Die im Einzelfall zwi-

schen 420 nm – 440 nm liegenden Banden sind dominierend; an sie schließt sich ein schwer auflösbares Emissionskontinuum an. NaCl:Ba nimmt insofern eine Sonderstellung ein, als besonders im Falle der röntgenbestrahlten Proben die 370 nm-Bande mit vergleichbarer Intensität wieder auftritt.

Die beiden folgenden Spektren für NaCl:Cu und NaCl:Fe sind mit dem reinen NaCl vergleichbar (Abb. 4 und Abb. 5). Wichtig ist dabei der beträchtliche Intensitätsunterschied. Wir erhielten eine im Mittel um 50% höhere Emission bei den Cu-dotierten Proben, während für NaCl:Fe die Intensität um eine Zehnerpotenz geringer ist.

Nur für das NaCl:Mn hat das Emissionsspektrum einen deutlich abweichenden Verlauf. Hier tritt neben den bekannten Banden im violetten Bereich, eine neue Bande vergleichbarer Intensität bei 595 nm auf. (Abb. 6). Die NaCl:Cr-dotierten Proben zeigen ein vergleichsweise bandenreiches Spektrum, wobei jedoch alle auftretenden Banden bereits beim reinen NaCl oder NaCl:Ca bzw. :Sr zu finden sind.

Vergleicht man die aufgenommenen Spektren, so ist zunächst die Übereinstimmung der Cu- und Fe-dotierten Proben mit dem reinen NaCl festzustellen. Dieser Tatbestand macht eine Beteiligung der Cu- bzw. Fe-Atome als Rekombinationszentren im unter-

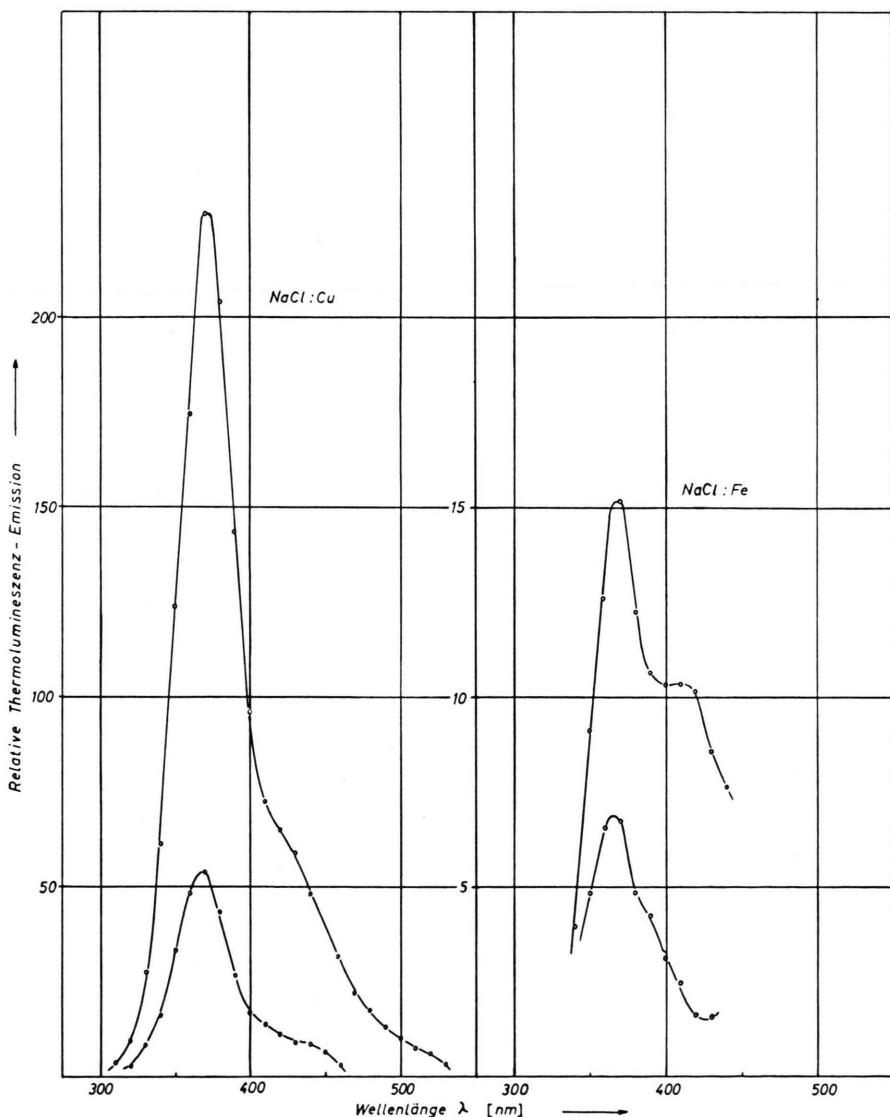


Abb. 4. Emissions-Spektrum für NaCl : Cu.

Abb. 5. Emissions-Spektrum für NaCl : Fe.

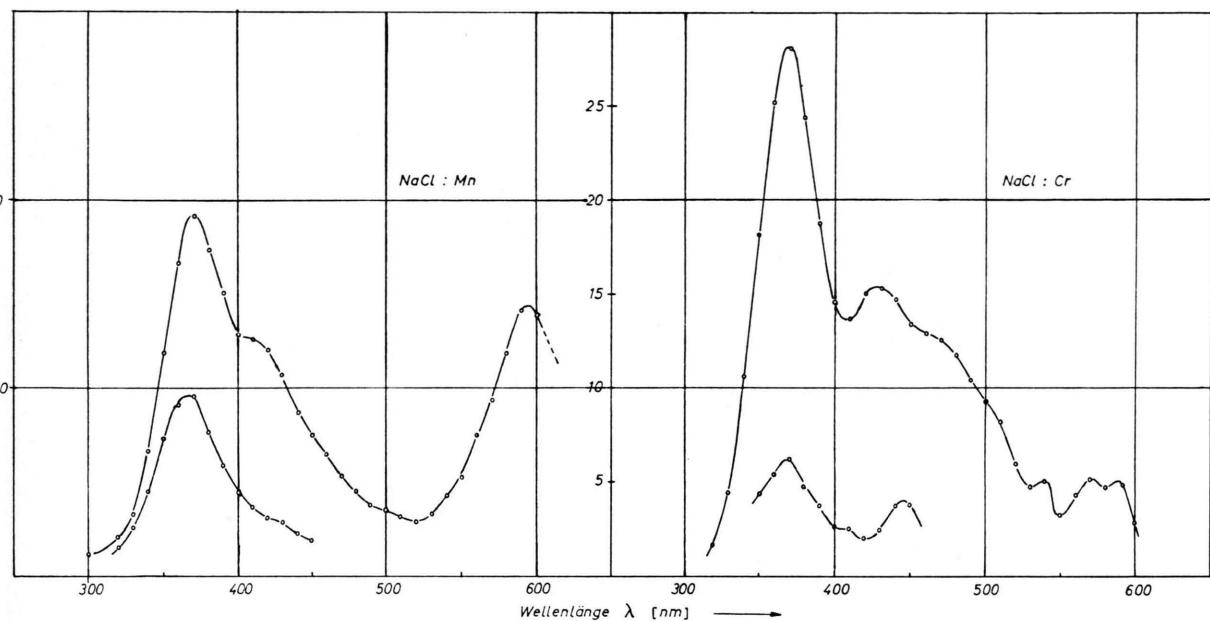


Abb. 6. Emissions-Spektrum für NaCl : Mn.

Abb. 7. Emissions-Spektrum für NaCl : Cr.

suchten Temperaturbereich unwahrscheinlich. Wegen der zum reinen NaCl vergleichbar hohen Intensität der Emission von NaCl:Cu, ist anzunehmen, daß im Gegensatz zu NaCl:Fe die Cu-Atome als Elektronendonatoren wirksam sein können. Nach ¹⁴ wächst mit steigender Temperatur in den bestrahlten Alkalihalogeniden die Konzentration des Cu⁺ auf Kosten des Cu⁰. Es ist denkbar, daß bei höheren Temperaturen ein weiterer Umladungsschritt zum Cu⁺⁺ erfolgt ¹⁵. Für Fe wäre, allerdings bereits bei tieferen Temperaturen, ein vergleichbarer Prozeß Fe⁺⁺ zu Fe⁺⁺⁺ in Betracht zu ziehen.

Die Erdalkalimetalle besitzen keine analoge Umladungsmöglichkeit. Wegen des großen Ionenradius wird zudem Ba wahrscheinlich nicht in das Gitter eingebaut. Außer dem Hervortreten der Banden bei 430 nm, die auch beim reinen NaCl bereits vorhanden ist, besitzen insbesondere die Ca- und Sr-dotierten Proben ein unspezifisches Emissionskontinuum aus mehreren sich überdeckenden Banden.

¹⁴ E. KRÄTZIG, T. TIMUSK u. W. MARTIENSSEN, Phys. Status Solidi **10**, 707 [1965].

¹⁵ A. M. McMAHON, Z. Phys. **52**, 336 [1928].

NaCl:Cr zeigt einen vergleichbaren Verlauf, ohne daß die hier deutlicher ausgeprägten Banden mit Sicherheit dem Chrom zugeordnet werden können. Eine Zuordnung ist einzige beim NaCl:Mn für die bei 595 nm gelegene Bande zu diskutieren.

Insgesamt zeigen somit die Glowkurven für die verschiedenen dotierten NaCl-Kristalle bei 200 °C ein Spektrum, das mit Ausnahme des Mangan keine speziellen für die Aktivatoratome charakteristischen Banden aufweist. Dieses Ergebnis zeigt eine Analogie zu den von uns untersuchten natürlichen Flußspäten ¹⁶. Möglicherweise treten die für die Aktivatoratome charakteristischen Banden überwiegend im Bereich tiefer Temperatur auf, was mit Beobachtungen übereinstimmen würde, die von VITOL ² an In⁺, Cu⁺ und Ag⁺-dotierten KCl gemacht wurden.

Herrn Dr. PETER, Firma Leybold's Nachfolger, danken wir für die Ermöglichung von Elektronenbestrahlung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Beschaffung von Geräten zu Dank verpflichtet.

¹⁶ Siehe J. KAUFHOLD u. W. HERR, Über die Thermolumineszenzeigenschaften von Flußspatmineralien verschiedener Fundorte, Radiochimica Acta (im Druck).