

# Untersuchungen zur Lumineszenz von LiF/U<sup>6+</sup>-Einkristallen \*\*

H. HARTMANN \* und A. SCHARMANN

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1117—1123 [1969]; eingegangen am 31. März 1969)

## *Luminescence of LiF/U<sup>6+</sup>-crystals*

Fluorescence spectra, fluorescence decay-times and excitation spectra of LiF/U<sup>6+</sup>-single crystals with different U-concentrations have been investigated at room temperature and at 88 °K. The results are discussed within a model for the luminescence process in lowly and highly doped crystals.

Bei Anregung mit ultravioletttem Licht emittiert LiF/U<sup>6+</sup> eine intensive grüne Fluoreszenz, die von Linien verursacht wird, welche bei der Temperatur der flüssigen Luft teilweise eine Halbwertsbreite von nur 0,8–0,9 nm besitzen; die Fluoreszenz-abklingzeit liegt bei diesen Temperaturen in der Größenordnung 1 msec. In einer bereits veröffentlichten Mitteilung<sup>1</sup> berichteten wir von vergeblichen Versuchen, LiF/U<sup>6+</sup>-Einkristalle zur Laseremission zu bringen. Um zu verstehen, aus welchem Grund trotz der bezüglich Laserfähigkeit günstigen Eigenschaften eine induzierte Emission nicht nachzuweisen war, führten wir an verschiedenen LiF/U<sup>6+</sup>-Einkristallen grundsätzliche Fluoreszenzmessungen durch. Nur diese Untersuchungen sind Gegenstand dieser Arbeit. Über die Konsequenzen, welche sich für den Lasermechanismus ergeben, soll später berichtet werden.

Über den Leuchtmechanismus und die Struktur der Leuchtzentren in MeF/U<sup>6+</sup> (Me = Metallion) wurden bereits mehrere Arbeiten veröffentlicht. RUNCIMAN<sup>2</sup> kommt in einer Untersuchung über NaF/U<sup>6+</sup> zu der Vorstellung, daß das Leuchtzentrum ein von sechs O<sup>2-</sup>-Ionen umgebenes U<sup>6+</sup>-Ion ist, das Na<sup>+</sup> isomorph substituiert; die Ladungskompensation erfolgt in beliebiger Weise, z. B. durch eine Fluor-Leerstelle. Analoge Vorstellungen gelten für LiF/U<sup>6+</sup>. FEOFILOV<sup>3</sup> schloß aus Messungen mit der Methode der polarisierten Fluoreszenz an LiF/U<sup>6+</sup>-Einkristallen, daß die Leuchtzentren in Richtung

einer vierzähligen Achse (C<sub>4</sub>) orientiert sind. Deshalb verwirft Feofilov das Modell von Runciman und schlägt ein Leuchtzentrum vor, bei dem ein U<sup>6+</sup>-Ion von fünf O<sup>2-</sup>-Ionen und einem F<sup>-</sup>-Ion umgeben ist. Dieses Zentrum ist nach einer C<sub>4</sub>-Achse ausgerichtet. Die Lumineszenz von LiF/U<sup>6+</sup> wird dabei als Überlagerung einer magnetischen und einer erzwungenen elektrischen Dipolstrahlung betrachtet<sup>4</sup>.

KAPLYANSKII und MOSKVIN<sup>5–7</sup> schließen über die Deformationsaufspaltung der Emissionslinien beim piezospektroskopischen Effekt an LiF/U<sup>6+</sup> und NaF/U<sup>6+</sup>, daß in MeF/U<sup>6+</sup>-Kristallen verschiedenartige Leuchtzentren vorliegen. Bei der Mehrzahl der Kristalle sei jedoch ein eindeutiger Zusammenhang mit der C<sub>4</sub>-Richtung der Makro-Kristalle festzustellen. Zur Deutung ihrer Meßergebnisse schlagen sie deshalb folgendes Leuchtzentrum vor: Der „optische Kern“ der Lumineszenzzentren soll aus einem linearen Uranyl-Ion O = U = O bestehen. Die Fluoreszenz wird dabei auf elektrische, magnetische und kombinierte elektrisch-magnetische Dipolübergänge zurückgeführt.

RISGIN<sup>8</sup> beschäftigt sich ebenfalls mit der Frage nach der Struktur des Leuchtzentrums; er diskutiert ein lineares UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Ion, welches isomorph F<sup>-</sup> – Li<sup>+</sup> – F<sup>-</sup> ersetzt und das in der äquatorialen Ebene von O<sup>2-</sup>, O<sup>2-</sup> und F<sup>-</sup> oder F<sup>-</sup> allein umgeben ist. Auf Grund theoretischer Überlegungen schließt Risgin, die äquatoriale Ebene bleibe von F<sup>-</sup>-Ionen besetzt. Das Leuchtzentrum habe also die Form (UO<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>

Sonderdruckanforderungen erbeten an Prof. Dr. A. SCHARMANN, I. Physikalisches Institut der Universität Gießen, D-6300 Gießen, Leihgesterner Weg 108.

\* Teil aus D 26.

\*\* Herrn Prof. Dr. H. GOBRECHT zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> H. HARTMANN, G. NITSCHMANN u. A. SCHARMANN, Z. Angew. Phys. **24**, 69 [1968].

<sup>2</sup> W. A. RUNCIMAN, Proc. Roy. Soc. London A **237**, 39 [1956].

<sup>3</sup> P. P. FEOFILOV, Opt. Spectr. USSR **7**, 493 [1959].

<sup>4</sup> P. P. FEOFILOV, Opt. Spectr. USSR **8**, 433 [1960].

<sup>5</sup> A. A. KAPLYANSKII u. N. A. MOSKVIN, Opt. Spectr. USSR **13**, 303 [1962].

<sup>6</sup> A. A. KAPLYANSKII u. N. A. MOSKVIN, Opt. Spectr. USSR **14**, 357 [1963].

<sup>7</sup> A. A. KAPLYANSKII u. N. A. MOSKVIN, Soviet Phys.-Doklady **8**, 65 [1963].

<sup>8</sup> O. RISGIN, Inst. Sci. Technol. Rept. 4563-95-T/6400-16-T [1965].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

mit der Symmetrie  $D_{4h}$ , wobei die Ladungskompensation in der Schale der übernächsten Nachbarn des  $U^{6+}$ -Ions erfolgt.

Kristallmorphologische Untersuchungen über Alkalifluorid-Alkaliuranat-Einkristalle veröffentlichten NEUHAUS und RECKER<sup>9, 10</sup>. Sie stellten fest, daß es sich bei  $LiF/U^{6+}$  um ein partiell-isomorphes Mischsystem handelt, bei dem die (111)-Fläche des Grundgitters  $LiF$  mit der (100)-Fläche von  $\alpha-Li_2UO_4$  verwachsen ist. Das Uranat  $Li_2UO_4$  besteht aus Kristalliten mikroskopisch sichtbarer bis röntgenindifferenter, quasimonomolekularer Größe. Die Struktur von  $\alpha-Li_2UO_4$  wurde von KOVBA u. a.<sup>11</sup> aufgeklärt. Die O—U—O-Anordnung bildet in der [001]-Richtung des  $\alpha-Li_2UO_4$ -Kristalls eine Uranylgruppe. Bei einer Komplexbildung am Uran, wie z. B. im vorliegenden Fall des  $Li_2UO_4$ , steigt gemäß Vermutungen von DJATKINA u. a.<sup>12</sup> die Multiplizität der U—O-Bindung über zwei an, wobei an der Bindung unbeteiligte Elektronenpaare des Sauerstoffs an die unbesetzten 6d- und 5f-Orbitale des Urans abgegeben werden. Die Bindung des Urans zu den übrigen Liganden, hier den äquatorialen O-Ionen, wird in entsprechender Weise geschwächt. Die Größe der Bindungsverstärkung im Uranylkomplex ist eine Funktion der übrigen Liganden. Baut man  $\alpha-Li_2UO_4$  nach der von Recker gefundenen Orientierung in  $LiF$  ein, so fallen die Achsen der Uranylionen in die [111]-Richtung des  $LiF$ -Makrokristalles. Symmetriebeziehungen an Leuchtzentren sollten also, wenn überhaupt, in [111]-Richtung oder senkrecht dazu, aber keinesfalls in [100]-Richtung des  $LiF$ -Kristalles gefunden werden.

Reines  $\alpha-Li_2UO_4$ -Pulver ist bei Anregung mit UV-Licht nicht fluoreszenzfähig (private Mitteilung von K. RECKER). Offenbar ist das Ligandenfeld nicht geeignet, im  $UO_2$ -Ion die für Fluoreszenz notwendige Bindungsstärke zu erzeugen. Es ist deshalb — so schlagen wir vor — anzunehmen, daß in  $LiF/U^{6+}$  lediglich die an der Oberfläche der eingebauten Mikrokristallite von  $\alpha-Li_2UO_4$  liegenden Uranylionen fluoreszieren oder die, welche monodispers im  $LiF$ -Gitter eingebaut sind. Am Übergang  $LiF-Li_2UO_4$  wird offenbar durch vollkommene oder teilweise Substitution der zur Uranylachse äquatorialen Sauer-

stoffionen durch Fluor ein Ligandenfeld aufgebaut, welches das  $UO_2$ -Ion leuchtfähig macht.

Der Leuchtmechanismus in  $MeF/U^{6+}$  spielt in den bisherigen Untersuchungen kaum eine Rolle. Da Thermolumineszenz und Photoleitfähigkeit oder andere Effekte, bei denen eine Energieleitung im Kristall angenommen wird, bisher nicht gefunden wurden, ging man davon aus, daß es sich um ein reines Zentrenleuchten handle. An Uranylsalzen, deren Leuchtzentren im wesentlichen ebenfalls durch die Uranylgruppe  $UO_2^{2+}$  gekennzeichnet sind, haben allerdings A. P. ABRAMOV, I. N. ABRAMOV und TOLSTOI<sup>13</sup> in letzter Zeit nachgewiesen, daß Exzitonen am Fluoreszenzvorgang beteiligt sind.

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen der Fluoreszenzspektren und -abklingzeiten und der Anregungsspektren sollen einen Beitrag zur Aufklärung der Lumineszenzvorgänge in  $LiF/U^{6+}$  bilden.

### Messungen

Unsere Messungen wurden durchgeführt an sechs 1 mm dicken Platten, deren Urangehalt (Uranylacetat im Ansatz für die Schmelze) von 0,0025 Gew.-Proz. bis 0,5 Gew.-Proz. reichte; dabei überstreicht die Fluoreszenzintensität etwa 3 Zehnerpotenzen (Abb. 1).

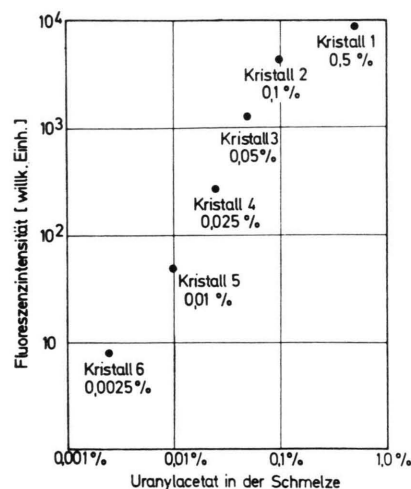


Abb. 1. Konzentrationsreihe von  $LiF/U^{6+}$ -Kristallen: Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit vom Urangehalt der Schmelze.

<sup>9</sup> A. NEUHAUS u. K. RECKER, Z. Elektrochem. **63**, 89 [1959].

<sup>10</sup> K. RECKER, Z. Krist. **118**, 161 [1963].

<sup>11</sup> L. M. KOVBA, E. A. IPPOLITOVA, Y. P. SIMANOV u. V. I. SPITSYN, Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.) **35**, 275 [1961].

<sup>12</sup> M. E. DYATKINA, V. P. MARKOV, I. V. TSAPKINA u. Y. N. MIKHAILOV, Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.) **6**, 293 [1961].

<sup>13</sup> A. P. ABRAMOV, I. N. ABRAMOV u. N. A. TOLSTOI, Soviet Phys.-Solid State **9**, 1516 [1968].

a) Das Fluoreszenzspektrum von LiF + 0,1%  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  (in der Schmelze) bei 98% K sowie die zugehörigen Abklingzeiten wurden erstmals von TOLSTOI und SHUN-FU<sup>14</sup> angegeben.

Bei unseren eigenen Messungen untersuchten wir zuerst, ob die Struktur der Emissionsspektren von der anregenden Wellenlänge abhängt. Dabei wurden die Kristalle mit der Strahlung einer Deuteriumlampe über einen Monochromator angeregt, Abb. 2. Das Fluoreszenzlicht wurde in einem Spektralphotometer (RPQ 20 A, Zeiss) registriert. Es ergab sich, daß sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei

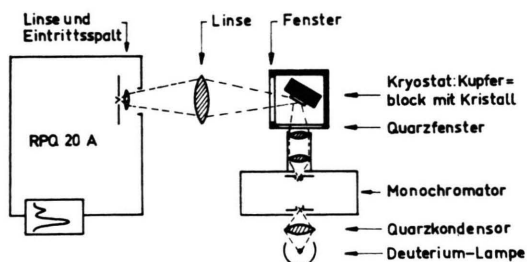


Abb. 2. Aufbau zur Messung von Fluoreszenzspektren mit der anregenden Wellenlänge als Parameter.

88 °K die Struktur der Fluoreszenzspektren unabhängig ist von der anregenden Wellenlänge, die von 200–400 nm variiert wurde. Bei den anschließenden Messungen konnte daher auf den Monochromator verzichtet werden. In Abb. 3 sind die Fluoreszenzspektren von drei Kristallen unserer Reihe an-

gegeben, nämlich mit hoher, mittlerer und kleiner Urankonzentration, und zwar bei Zimmertemperatur und bei 88 °K. Bei Zimmertemperatur sind die Spektren nur schwach aufgelöst; dennoch erkennt man deutlich eine Abhängigkeit der Struktur von der Stärke der Urandotierung. Für Kristall 1 liegt das breite Maximum der Fluoreszenz bei etwa 526 nm; bei Kristall 6 mit der kleinsten Urandotierung erscheint die stärkste Linie bei 508 nm, die Linie 522 nm ist etwas schwächer.

Bei 88 °K sind die Spektren in schmale Linien aufgelöst, deren relative Intensität jedoch wiederum wesentlich vom Uragehalt der Kristalle bestimmt wird. Bei Kristall 1 wird das Spektrum von einer einzigen intensiven Linie bei 528 nm mit einer Halbwertsbreite von 0,8 nm beherrscht. Mit abnehmender Dotierung gewinnen andere, ebenfalls sehr schmale Linien immer mehr an Bedeutung, so daß bei Kristall 6 schließlich nicht mehr bei 528 nm, sondern bei 518 nm die Linie größter Emission liegt; (die Linie ist durch die Spaltöffnung des Photometers verbreitert). Die Abhängigkeit der Wellenlänge maximaler Fluoreszenzintensität vom Uragehalt ist bei 88 °K und bei Zimmertemperatur verschieden. Für keinen der Kristalle sind die Wellenlängen dieser Linien bei Zimmertemperatur und bei 88 °K identisch; aus Abb. 3 geht klar hervor, daß die Maxima bei Zimmertemperatur aus bei 88 °K völlig untergeordneten Linien hervorgehen. Eine genauere Analyse zeigt, daß die relative Inten-

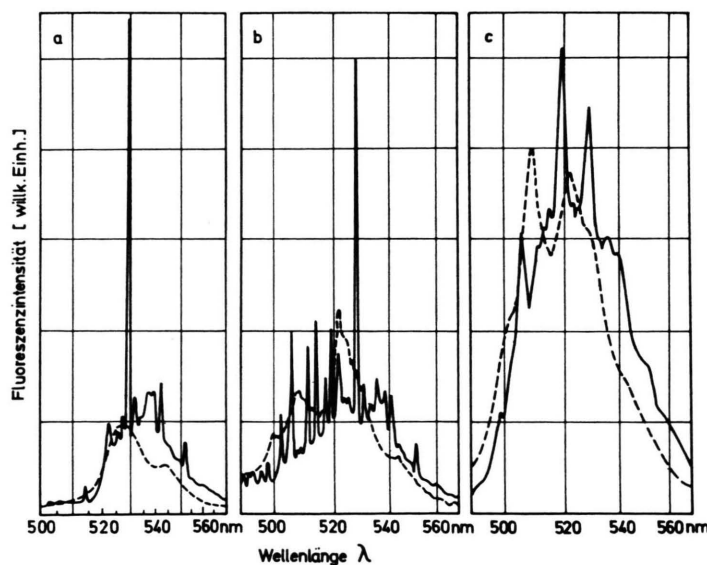


Abb. 3. Fluoreszenzspektren von a) LiF + 0,5% Uranylacetat, b) LiF + 0,025% Uranylacetat, c) LiF + 0,0025% Uranylacetat; — — —: Zimmertemperatur, —: — 185 °C (88 °K).

<sup>14</sup> N. A. TOLSTOI u. LIU SHUN-FU, Opt. Spectr. USSR 13, 59 [1962].

sität der einzelnen Fluoreszenzlinien, die Struktur des Spektrums also, für jeden Kristall eine Funktion der Temperatur und für die einzelnen unterschiedlich dotierten Kristalle eine Funktion des Urangehaltes ist.

b) Die Fluoreszenzabklingzeiten der  $\text{LiF}/\text{U}^{6+}$ -Kristalle wurden zunächst in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht (Abb. 4). Die Ergebnisse seien am Beispiel von Kristall 3 erläutert. Bei Zimmertemperatur liegt rein exponentielles Abklingen

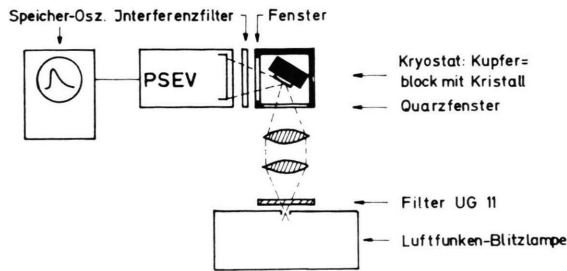


Abb. 4. Aufbau zur Messung von Fluoreszenzabklingzeiten.

mit  $\tau = 60 \mu\text{sec}$  vor. Mit abnehmender Temperatur wird das Abklingen langsamer; bei  $-40^\circ\text{C}$  ergeben sich  $93 \mu\text{sec}$ , bei  $-82,5^\circ\text{C}$   $150 \mu\text{sec}$ , bei  $-133^\circ\text{C}$  bereits  $360 \mu\text{sec}$ . Kühlt man weiter ab, bleibt das Fluoreszenzabklingen nicht einfach exponentiell. Man kann die Abklingkurve jedoch recht gut in zwei exponentielle Anteile zerlegen. Bei  $-156^\circ\text{C}$  findet man eine langsame Komponente  $\tau_1 = 720 \mu\text{sec}$  und eine schnelle Komponente  $\tau_s = 280 \mu\text{sec}$ , bei  $-185^\circ\text{C}$  ( $88^\circ\text{K}$ ) ergeben sich

$$\tau_1 = 1280 \mu\text{sec} \quad \text{und} \quad \tau_s = 200 \mu\text{sec}.$$

Der maximale Meßfehler bei den exponentiellen Abklingzeiten und den langsamen Komponenten des nichtexponentiellen Leuchtens beträgt 8%, bei der Bestimmung der schnellen Komponenten kann er größer sein.

VAVILOV und LEVSHIN<sup>15</sup> fanden an Uranylsulfat, daß bei Anregung mit UV die Abklingkurve der Fluoreszenz in eine langsame und eine schnelle exponentielle Komponente zerlegt werden kann. Ein Vergleich mit unseren Ergebnissen ist jedoch problematisch, da es sich bei Uranylsulfat um das Leuchten eines sechswertigen Urans in einem reinen Uranylsalz handelt, in unserem Fall zwar auch um ein sechswertiges Uranion, welches aber als Dotierung in einer fremden Matrix eingebaut ist.

<sup>15</sup> S. I. VAVILOV u. V. L. LEVSHIN, Z. Phys. **48**, 397 [1928].

In Abb. 5 ist die Fluoreszenzabklingzeit in Abhängigkeit von der Urankonzentration in der Probe mit der Temperatur als Parameter dargestellt. Bei Zimmertemperatur nimmt die Abklingzeit mit fallen-

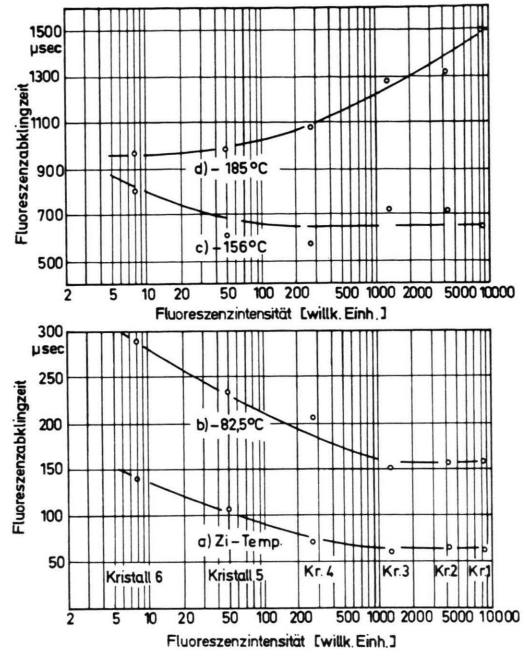


Abb. 5. Fluoreszenzabklingzeiten von  $\text{LiF}/\text{U}^{6+}$  als Funktion des Urangehalts bzw. der Fluoreszenzintensität mit der Temperatur als Parameter (bei  $-156^\circ\text{C}$  und  $-185^\circ\text{C}$  ist die langsame Abklingkomponente  $\tau_1$  aufgetragen).

der Urankonzentration zu. Bei  $-82,5^\circ\text{C}$  ergibt sich das gleiche Verhalten, wobei die Abklingzeiten allgemein vergrößert sind. Kühlt man weiter ab, ändert sich die Konzentrationsabhängigkeit der Abklingzeiten allmählich; bei  $-156^\circ\text{C}$  dürfte ein Übergangsgebiet erreicht sein, wo keine deutliche Abhängigkeit von der Stärke der Urandotierung vorliegt. Bei  $-185^\circ\text{C}$  jedoch hat sich das Verhalten (für die langsame Komponente  $\tau_1$ ) umgekehrt.

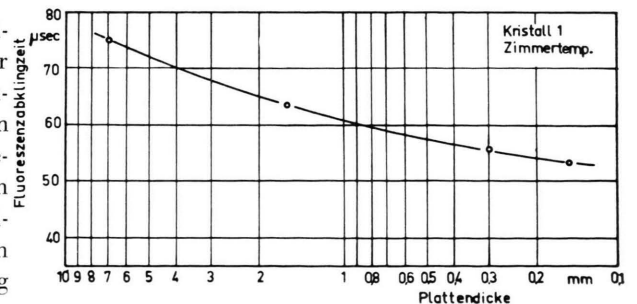


Abb. 6. Fluoreszenzabklingzeit von  $\text{LiF} + 0,5\%$  Uranylacetat als Funktion der Schichtdicke der Probe bei Zimmertemperatur.



Anschließend untersuchten wir die Abhängigkeit der Abklingzeiten von der Kristalldicke bei Zimmertemperatur und bei  $-185^{\circ}\text{C}$ . Für Kristall 6 (kleinster Urangehalt) war die Abklingzeit völlig unabhängig von der Plattendicke (6 mm bis 0,4 mm), Kristall 1 (größter Urangehalt) zeigte bei  $-185^{\circ}\text{C}$  ebenfalls keine Änderung der Abklingzeit mit der Plattendicke (7 mm bis 0,15 mm), bei Zimmertemperatur jedoch wurde mit abnehmender Plattendicke die Fluoreszenzabklingzeit kleiner (Abb. 6).

In einer Meßreihe stellten wir fest, daß die Fluoreszenzabklingzeit unabhängig ist von der anregenden Wellenlänge. Die Kristalle 1 und 3 (kleinere Urankonzentrationen ergeben eine zu schwache Fluoreszenz) wurden dabei jeweils in den Hauptabsorptionsgebieten bei 260 nm und bei 340 nm angeregt. Sehr wünschenswert für unsere Messungen wäre die Bestimmung der Abklingzeiten nach spektraler Zerlegung des Fluoreszenzlichtes; hierfür reichte jedoch die Empfindlichkeit unserer Apparatur nicht aus. In den Fällen aber, wo ein reines exponentielles Abklingen festgestellt wurde, liegt ein eindeutiges Ergebnis vor: Alle an der Fluoreszenz beteiligten Linien besitzen die gleiche Abklingzeit; es sei denn, daß Linien, die eine andere Abklingzeit haben, wegen ihrer geringen Intensität im integralen Fluoreszenzabklingen nicht erscheinen oder so kleine Abklingzeiten besitzen, daß sie noch im Lampenblitz untergehen.

Auch unsere Ergebnisse bezüglich der Abhängigkeit der Abklingzeit von der Urankonzentration sind gesichert. Wollte man nämlich diesen Zusammenhang dadurch erklären, daß beim Übergang von großen zu kleinen Urankonzentrationen die Hauptfluoreszenz auf Linien übergeht, die verschiedene Abklingzeiten besitzen, so müßte sich die Abklingkurve während dieses Überganges aus mindestens zwei verschiedenen exponentiellen Komponenten zusammensetzen; das ist aber nicht der Fall.

c) *Anregungsspektren:* Wie bereits ausgeführt wurde, ist die Struktur der Fluoreszenzspektren unabhängig von der Wellenlänge des anregenden Lichtes. Das bedeutet aber, daß die Anregungsspektren, in denen die Fluoreszenzintensität als Funktion der Wellenlänge bei der Anregung aufgetragen ist, für die einzelnen Linien der Fluoreszenz in ihrem Verlauf (nicht in ihrer absoluten Höhe!) identisch sind, anders ausgedrückt: Nach Normierung des jeweiligen Maximums auf den gleichen Wert sind sie kongruent. Dadurch war es möglich, zur Aufnahme der

Anregungsspektren eine Anordnung zu benutzen, wie sie in Abb. 7 skizziert ist.

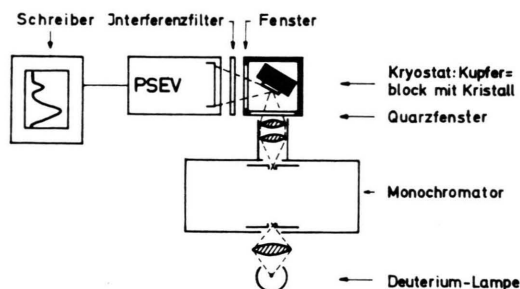


Abb. 7. Aufbau zur Messung von Anregungsspektren.

In Abb. 8 sind die Anregungsspektren unserer LiF/U<sup>6+</sup>-Kristalle bei Zimmertemperatur und  $88^{\circ}\text{K}$  wiedergegeben. Sie sind bezüglich des Spektrums der anregenden Deuteriumlampe und der Dispersion des Quarzprismas im Monochromator korrigiert. Da Intensitätsvergleiche zwischen den Spektren verschiedener Kristalle unergiebig sind, wurde die jeweils höhere der beiden Kurven (Zimmertemperatur oder

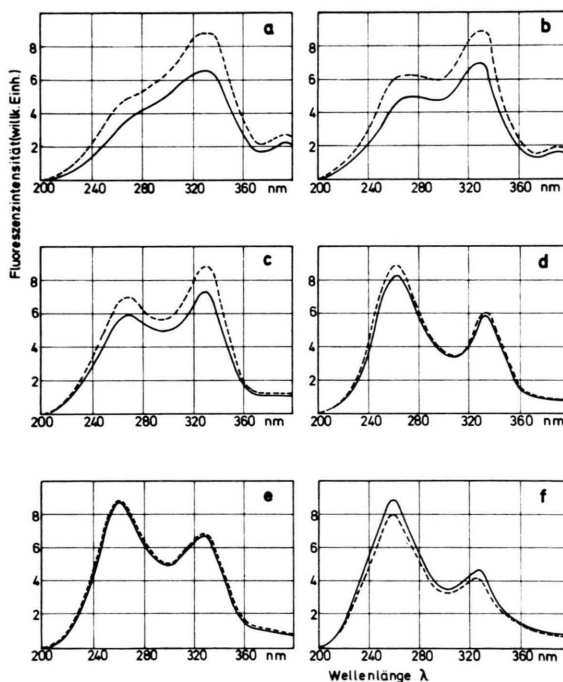


Abb. 8. Anregungsspektren von LiF mit Uranylacetat.

- a) Kristall 1: LiF + 0,5% Uranylacetat,
- b) Kristall 2: LiF + 0,1% Uranylacetat,
- c) Kristall 3: LiF + 0,05% Uranylacetat,
- d) Kristall 4: LiF + 0,025% Uranylacetat,
- e) Kristall 5: LiF + 0,01% Uranylacetat,
- f) Kristall 6: LiF + 0,0025% Uranylacetat.

88 °K) eines Kristalls auf einen festen Wert normiert; die Spektren für Zimmertemperatur und 88 °K zum gleichen Kristall sind also auch bezüglich ihrer Intensität vergleichbar.

Es ergeben sich aus Abb. 8 zwei verschiedene Abhängigkeiten vom Urangehalt der Kristalle: Einmal ändert sich mit fallender Dotierung der Verlauf der Spektren, zum anderen die Relation zwischen der Meßkurve bei Zimmertemperatur und der bei 88 °K. Bei hoher Urandotierung (Kristall 1) wird die grüne Fluoreszenz hauptsächlich durch eine Absorption verursacht, deren Maximum bei etwa 330 nm liegt. Mit abnehmendem Urangehalt bildet sich ein zweites Maximum der Absorption bei 260–270 nm heraus, welches am Kristall 4 schon größer als das Maximum bei 330 nm geworden ist. Bei Kristall 6 mit dem geringsten Uraneinbau schließlich ist die zur Fluoreszenz beitragende Absorption bei 260 nm (relativ) erheblich intensiver als die bei 330 nm.

In den Kristallen mit hohem Urangehalt ist bei gleichem Verlauf des Anregungsspektrums die grüne Fluoreszenz bei Zimmertemperatur stärker als bei 88 °K, doch nimmt dieser Unterschied zu kleineren Urandotierungen hin ab. Kristall 5 zeigt bei Zimmertemperatur und bei 88 °K exakt die gleiche Fluoreszenzintensität. Für Kristall 6 hat sich das Verhältnis umgekehrt; die Fluoreszenz bei 88 °K ist intensiver als bei Zimmertemperatur.

### Diskussion

Zunächst betrachten wir das Verhalten der Fluoreszenzabklingzeit als Funktion der Plattendicke. Es handelt sich hier offenbar um einen typischen Reabsorptionseffekt, welcher durch Überlappung von Emissions- und Absorptionslinien hervorgerufen wird. Geht man zu tiefen Temperaturen über, nimmt diese Überlappung ab und damit die Reabsorption. Deshalb ist an Kristall 1 die Fluoreszenzabklingzeit bei –185 °C unabhängig von der Plattendicke; die Reabsorption spielt keine Rolle mehr.

Die Abhängigkeit der Struktur der Fluoreszenzspektren und der Größe der Abklingzeiten (bei Zimmertemperatur) von der Urankonzentration dürfte im wesentlichen auf Störeffekte zurückzuführen sein. Bei Zunahme der Urandotierung wird die gegenseitige Entfernung der Leuchtzentren kleiner; es kommt gemäß den Beobachtungen von RECKER nach den von uns unten dargelegten Vorstellungen zu einer Anhäufung von Leuchtzentren auf der Oberfläche der

Uranatkristallite. Bei steigender Dotierung wird in der Umgebung der Leuchtzentren die reine LiF-Matrix allmählich durch Leuchtzentren ersetzt. Die so am Ort des  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ions entstehende Störung des Ligandenfeldes kann zu einer Beeinflussung der Struktur des Fluoreszenzspektrums und zu einer Verkürzung der Abklingzeit führen.

Die Abhängigkeit der Struktur der Fluoreszenzspektren und der Größe der Abklingzeit von der Temperatur der Kristallprobe kann durch Phononen hervorgerufen werden. Dafür sprechen folgende Überlegungen: Unter der Annahme, daß im Leuchtzentrum des  $\text{LiF/U}^{6+}$  ebenso wie im reinen Uranylion der Grundzustand ein  $^1\Sigma_g$ -Zustand und der erste angeregte Zustand ein Triplett ( $^3\Pi_u$ ) ist, handelt es sich um einen Übergang mit Interkombinationsverbot. Durch Beteiligung von Phononen am Leuchtprozeß wird dieses Verbot umgangen und die intensive Fluoreszenz ermöglicht.

Wie aus den Anregungsspektren in Abb. 8 hervorgeht, ist für jeden Kristall die Fluoreszenzintensität nahezu unabhängig von der Temperatur, strahlungslose Übergänge spielen also nur eine untergeordnete Rolle. Deshalb ist es nicht möglich, die Verkürzung der Abklingzeit mit steigender Temperatur auf strahlungslose Übergänge zurückzuführen. Verknüpft man jedoch, auch mit Rücksicht auf das Interkombinationsverbot, mit den Leuchtprozessen Phononen, so ergibt sich die nachgewiesene Abhängigkeit der Abklingzeiten von der Temperatur. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Zahl der Phononen ab, die Übergangswahrscheinlichkeit für den einzelnen Leuchtprozeß wird also kleiner.

Wir kommen nun zur Diskussion der Anregungsspektren, deren Verlauf gemäß Abb. 8 lediglich von der Urankonzentration im Kristall abhängt. Bei geringer Dotierung (Kristall 6) liegt die Hauptabsorption für die Fluoreszenz bei 260 nm, bei hohem Urangehalt (Kristall 1) um 330 nm, während bei mittleren Dotierungen je nach Größe beide Absorptionsgebiete erscheinen. Dieser Tatbestand legt es nahe, zwei verschiedene Absorptionszentren anzunehmen und ihnen die Anregungsgebiete 260 nm und 330 nm zuzuschreiben, und zwar in folgender Weise:

Bei geringer Dotierung ist der größte Teil des Urans entweder monodispers eingebaut oder so, daß ungestörtes  $\alpha\text{-Li}_2\text{UO}_4$  kaum vorhanden ist; für reines  $\alpha\text{-Li}_2\text{UO}_4$  sind die Kristallite zu klein. Diese gestörten  $\text{UO}_2$ -Ionen sind die Leuchtzentren. Die

Absorption im Gebiet um 260 nm erfolgt in diesen Zentren; anschließend wird die Energie wieder als Fluoreszenz abgegeben, entweder im gleichen Zentrum oder – nach Energiewanderung – in einem benachbarten.

Mit zunehmendem Urangehalt werden die  $\alpha$ -Li<sub>2</sub>UO<sub>4</sub>-Kristallite größer, so daß immer mehr echte  $\alpha$ -Li<sub>2</sub>UO<sub>4</sub>-Moleküle vorliegen. Die Absorption bei 330 nm schreiben wir diesem ungestörten Li<sub>2</sub>UO<sub>4</sub> zu. An reinem  $\alpha$ -Li<sub>2</sub>UO<sub>4</sub>-Pulver, welches synthetisiert werden kann, müßte also ein entsprechendes Absorptionsspektrum gefunden werden; aus der Literatur sind derartige Messungen jedoch nicht bekannt.

Der Übergang der Energie von den angeregten Li<sub>2</sub>UO<sub>4</sub>-Molekülen, die – wie bereits erläutert – mindestens im Sichtbaren selbst nicht leuchtfähig sind, auf die an den Oberflächen der Li<sub>2</sub>UO<sub>4</sub>-Kristallite sitzenden Leuchtzentren erfolgt durch Energiewanderung. Es kommen dafür zunächst zwei Prozesse in Frage: Resonanzübertragung (Förster-Leitung) und Exzitonenwanderung. (Reabsorption scheidet gemäß unseren Messungen aus.) Für den Försterschen Leitungsprozeß ist es nötig, daß das Emissionsspektrum des energieabgebenden und das Absorptionsspektrum des energieaufnehmenden Gitterzentrums sich überlappen. In unserem Falle scheidet eine Resonanzübertragung im sichtbaren Spektralbereich aus, weil mindestens in diesem Wellenlängengebiet  $\alpha$ -Li<sub>2</sub>UO<sub>4</sub> nicht fluoresziert, also kein Emissionsspektrum besitzt. Aber auch Resonanzleitung im Ultravioletten kann nicht auftreten. Selbst wenn nämlich  $\alpha$ -Li<sub>2</sub>UO<sub>4</sub> in einem Gebiet zwischen der violetten Sichtbarkeitsgrenze und 330 nm emittieren würde, so ist doch in den Leuchtzentren keine Möglichkeit zur Absorption gegeben, da diese dort bei 260 nm liegt, also bei kürzeren Wellenlängen. Als Energiewanderungsprozeß kommt daher nur Exzitonenleitung in Frage.

In den Anregungsspektren von LiF/U<sup>6+</sup> bleibt nun noch zu klären der Einfluß von Proben temperatur und Urangehalt auf die Leuchtintensität. Bei kleiner Dotierung ist die Fluoreszenzausbeute bei –185 °C größer als bei Zimmertemperatur, bei hoher Dotierung ist sie geringer.

Gemäß unserer oben dargelegten Vorstellung sind bei sehr geringem Urangehalt Absorptions- und Leuchtzentren identisch oder doch von der gleichen Art. Die etwas größere Fluoreszenzausbeute bei –185 °C ist bedingt dadurch, daß neben der Fluoreszenzemission auch sehr schwach strahlungslose Übergänge auftreten. Bei zunehmender Temperatur steigt der Anteil der strahlungslosen Übergänge, wodurch eine entsprechende Abnahme der Fluoreszenzausbeute entsteht.

Bei größeren Urangehalten in LiF tritt immer mehr die Absorption im  $\alpha$ -Li<sub>2</sub>UO<sub>4</sub> in den Vordergrund. Es ist nun anzunehmen, daß die Breite der Absorptionslinien von  $\alpha$ -Li<sub>2</sub>UO<sub>4</sub> temperaturabhängig ist. Durch eine Verschmälerung bei abnehmender Temperatur sinkt der absorbierte Anteil des durch Bestrahlung angebotenen UV-Lichtes und damit die der Fluoreszenz zur Verfügung stehende Quantenzahl. Im Falle eines hohen Urangehaltes ist also die Fluoreszenzausbeute bei Zimmertemperatur größer als bei –185 °C.

Die hier von uns entwickelte Vorstellung von der Absorption der Energie durch die Leuchtzentren einerseits und das reine  $\alpha$ -Li<sub>2</sub>UO<sub>4</sub> andererseits basiert im wesentlichen auf dem Verlauf der Absorptionsspektren in Abhängigkeit von der Urankonzentration sowie den Arbeiten von RECKER<sup>9,10</sup> und KOVBA<sup>11</sup>. Mit zunächst gleicher Berechtigung könnte man annehmen, daß sich bei hohem Urangehalt ein anderes Absorptionszentrum bildet, und auf diese Weise die Konzentrationsabhängigkeit der Absorptionsspektren erklären. Die einigermaßen lineare Zunahme der Fluoreszenzintensität mit dem Urangehalt der Kristalle (Abb. 1) zwingt aber zu dem Schluß, daß jeweils nahezu der gleiche Prozentsatz aller Uranionen an dem Energieübertragungsprozeß teilnimmt, der zur Fluoreszenz führt. Dies ist aber nur dann verständlich, wenn das von RECKER nachgewiesene  $\alpha$ -Li<sub>2</sub>UO<sub>4</sub>, das selbst keine Lumineszenz zeigt, an der Energieabsorption beteiligt ist.

Herrn Dr. NITSCHMANN und der Firma Leitz, Wetzlar, danken wir für die sorgfältige Züchtung und Bearbeitung der Kristalle sowie für dauernde Förderung dieser Arbeit, Herrn Priv.-Doz. Dr. RECKER, Bonn, für wertvolle Hinweise und der Fraunhofer-Gesellschaft für finanzielle Zuwendungen.