Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 32 (1959)
Heft: II

Artikel: Eine besondere Thermoluminiszenz-Erscheinung
Autor: Grögler, N. / Stauffer, H.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-112999

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: 11.07.2025

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

Eine besondere Thermoluminiszenz-Erscheinung

von **N. Grögler** und **H. Stauffer**
Physikalisches Institut der Universität Bern

(9. II. 1959)

Abstract. A strange thermoluminescence phenomenon has been observed by measuring the glow-curves of Dickit samples with the flash-heating method. During the first heating no light emission has been observed. But during the cooling process, which lasts about 1 min., a glow-curve appeared, which had one maximum at a temperature of about 40°C. If the sample is heated a second time, a glow-curve may be observed with a maximum at about 200°C. Every repetition of the heating and cooling process shows the same effects, without excitation of the luminescence centres by electromagnetic or corpuscular radiation. Therefore these thermoluminescence-effects are due to thermal excitation.

Some preliminary experimental results are described. No explanation of the observed phenomenon is given.

I. Einleitung

Bedingt durch die mineralogisch-geologischen Anwendungsmöglichkeiten der Thermoluminiszenz sind in den letzten Jahren sehr viele natürlich vorkommende Mineralien untersucht worden. Dabei wurden die Grundlagen zu diesen Messungen gegeben durch die festkörperphysikalischen Untersuchungen des Leuchtmechanismus an einigen wenigen einfachen Phosphoren wie ZnS, CaF_2, Alkalihalogeniden und ähnlichen[1–4]).

Nach den heute geltenden Modellen über die verschiedenen Leuchtmechanismen handelt es sich bei der Thermoluminiszenz um Elektronen, welche durch thermische Anregung aus Haftstellen ins Leitfähigkeitsband gehoben werden und anschliessend unter Aussendung von Lichtquanten mit den Leuchtzentren rekombinieren. Durch Bestrahlung mit Licht, UV, Gammastrahlung oder Korpuskularstrahlung lassen sich die Leuchtzentren erneut anregen, und die ins Leitfähigkeitsband gelangenden Elektronen können erneut getrappt werden.

Beim Studium der Thermoluminiszenz von Tonmineralien haben wir an einer Substanz einen Effekt festgestellt, der sich durch die heute bekannten Leuchtmechanismen nicht ohne weiteres erklären lässt.

Bei der untersuchten Substanz handelt es sich um Dickit, ein Mineral aus der Kaolinitgruppe. Es besitzt ebenso wie Kaolinit und Nakrit die Formel $Al_4[(OH)_8/Si_4O_{10}]$. Diese Verbindungen gehören zu einen charak-

teristischen Schichttyp. Es sind Einfachschichtstrukturen, die sich dadurch voneinander unterscheiden, dass die Schichtfolge im Kaolinit nur eine, im Dickit zwei und im Nakrit vier Schichten umfasst[5]).

Die untersuchten Dickitproben sind Clay Mineral Standards des American Petroleum Institutes und stammen:

Dickit Nr. 14 von Ouray, Colorado
Dickit Nr. 15 von San Juanito, Chihuahua, Mexiko
Dickit Nr. 16 von St. George, Utah.

Da es sich um Standards handelt, sind diese Proben sowohl mineralogisch als auch physikalisch und chemisch genau untersucht worden[6]). Es sind keine grösseren Gitterumwandlungen zwischen 0 und 500° C bekannt[7]).

Die Thermoluminiszenz-Messungen wurden mit einer Schnell-Aufheiz-Apparatur grosser Empfindlichkeit, die in früheren Arbeiten beschrieben ist, durchgeführt[8])[9]).

II. Beschreibung des Effektes

Die beim ersten Aufheizen zu erwartende natürliche Thermoluminiszenz, welche durch den Gehalt an radioaktiven Spuren über die geologische Zeit aufgebaut worden ist, liegt an der Grenze der Nachweisempfindlichkeit unserer Apparatur und muss somit extrem schwach sein. Folgende Erscheinungen wurden an allen Proben beobachtet:

1. Es gibt eine «Abkühl-Leuchtkurve».

Nach dem ersten Aufheizen der natürlichen Proben wurde die Heizung bei ca. 450° C ausgeschaltet. Die Probe kühlt sich erfahrungsgemäss in ca. 1 Min. bis auf Zimmertemperatur ab. Während dieses Abkühlens, welches

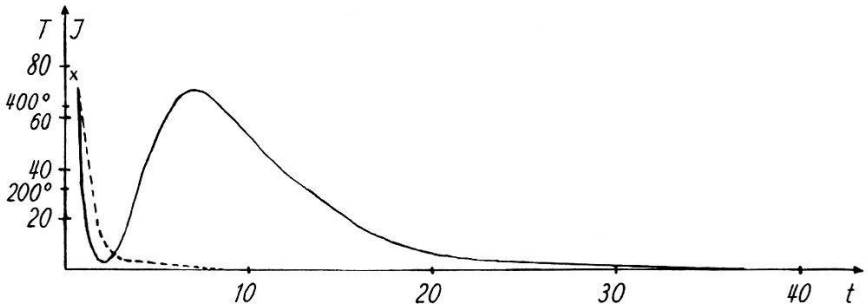

Fig. 1
Abkühl-Leuchtkurve.
——— Lichtintensität als Funktion der Zeit.
-------- Temperatur als Funktion der Zeit.
x Ausschaltung der Heizung. Die hier vorhandene Lichtintensität ist noch thermische Rotglut.

immer noch im lichtdichten Gehäuse geschah, wurde eine Lichtemission beobachtet, welche rasch zunimmt, ein relativ intensives Maximum überschreitet und langsam unter die Nachweisgrenze sinkt (Fig. 1).

2. Während und nach dem Abkühlen findet ein Auffüllen von Haftstellen einer bestimmten Art statt.

Heizt man die Proben nach dem Erscheinen der Abkühl-Leuchtkurven erneut auf, so entsteht eine «Glow-Kurve» mit einem Maximum bei ca.

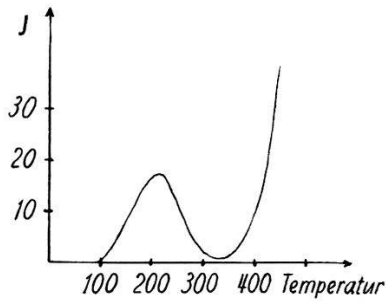

Fig. 2
Glow-Kurve bei der zweiten und bei allen weiteren Aufheizungen.
Lichtintensität als Funktion der Temperatur.

220° C, dessen Intensität ca. 30% der Intensität des «Abkühl-Maximums» beträgt (Fig. 2).

3. Die Abkühl-Leuchtkurven erscheinen nach jedem Aufheizen mit derselben Intensität und Form wie beim ersten Mal.

4. Nach jedem Abkühlen bleibt dieselbe Zahl angeregter Traps übrig, wobei es sich immer um dieselbe Trap-Art handelt. Die bei erneutem Aufheizen entstehenden «Glow-Kurven» sind in Form und Fläche immer gleich.

5. Diese Prozesse (Fig. 3) wurden über zwanzig Mal wiederholt, ohne dass die Effekte dabei verkleinert worden wären. Die Abstände zwischen

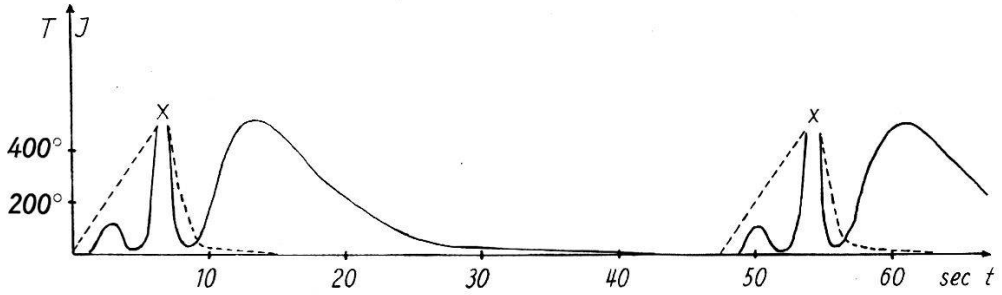

Fig. 3
Aufheiz- und Abkühl-Perioden.
——— Lichtintensität als Funktion der Zeit.
-------- Temperaturverlauf.
x Ausschaltung der Heizung. Die Lichtintensität an dieser Stelle ist durch thermische Rotglut bedingt.

den einzelnen Wiederholungen variierten von einigen Min. bis zu einigen Wochen. Kurz zusammengefasst lässt sich folgendes sagen:

Ein einmal auf 450° C erhitzter Dickit emittiert beim Abkühlen sichtbares Licht. Ebenfalls beim darauffolgenden Erhitzen wird Licht emittiert, mit einem Emissionsmaximum bei ca. 200° C. Jedes weitere Ab-

kühlen und Erhitzen ergibt diese Erscheinungen. Sie sind streng reproduzierbar. Eine Anregung durch Licht, UV, Gamma- oder Korpuskularstrahlung findet bei diesem Prozess nicht statt.

III. Vorläufige experimentelle Ergebnisse

Die in diesem Abschnitt genannten Experimente haben nur qualitativen und orientierenden Charakter.

a) Abkühl-Leuchtkurven

Die Intensität des Abkühl-Maximums und die beim Abkühlen total emittierte Lichtsumme wachsen mit steigender Anfangs- bzw. Maximaltemperatur. Diese Untersuchung erstreckte sich über einen Temperaturbereich von ca. 120–550° C. Die Lage des Abkühl-Maximums wird dabei nicht wesentlich verschoben.

Damit das Abkühl-Leuchten überhaupt eintritt, muss die natürliche Probe eine Mindesttemperatur von 120° C erreicht haben. Bei tieferer Anfangstemperatur kann ein Abkühl-Leuchten – wenn überhaupt vorhanden – mit unserer Apparatur nicht nachgewiesen werden.

b) Auffüllung von Haftstellen während und nach dem Abkühlen

Die beim erneuten Aufheizen emittierte Lichtsumme sowie das Maximum der entstehenden «Glow-Kurve» sind abhängig von der Zeit der Lagerung bei Zimmertemperatur. Sie streben mit zunehmender Lagerungszeit einer Sättigung zu, welche nach ca. 1 Std. erreicht ist.

Auch für das Auftreten dieses Effektes ist eine Minimaltemperatur notwendig, welche das natürliche Material erreicht haben muss. Diese beträgt ebenfalls 120° C.

c) Künstliche Bestrahlungen

Künstliche Bestrahlung der natürlichen Probe mit einer Sr^{90}/Y^{90}-Quelle hat ergeben, dass eine breite Trap-Verteilung bereits im unbehandelten Material vorhanden ist.

Dieselbe Bestrahlung am einmal aufgeheizten Material, das also durch den unter *b*) erwähnten Effekt bereits eine Anzahl aufgefüllter Traps einer bestimmten Sorte aufweist, ergibt, dass das ursprünglich vorhandene breite Trapspektrum auch nach dem Erhitzen und Abkühlen noch vorhanden ist.

Ob es sich bei den während des Abkühlens aufgefüllten Traps, um durch Erhitzung neu geschaffene Haftstellen handelt, oder ob es sich um die gleichen, auch durch Bestrahlung anregbaren Traps handelt, konnte nicht festgestellt werden.

d) Temper-Versuche

Bekanntlich lässt sich eine «Glow-Kurve», die auf einem breiten Trap-Spektrum beruht, durch Lagerung bei erhöhter Temperatur systematisch von den tiefen Temperaturen her abbauen, indem Traps mit kleiner

Energiedifferenz zum Leitfähigkeitsband bei tiefen Temperaturen schon entleert werden, während solche mit grosser Energiedifferenz erst bei erhöhter Temperatur ausleuchten.

Es wurde nun versucht, durch Lagerung bei erhöhten Temperaturen die beim Abkühlen aufgefüllten Traps zu entleeren. Dies ist nicht gelungen. Sowohl Temperung bei 200° C als auch bei 400° C während 24 Std. veränderte den Effekt nicht. Hingegen lässt sich die durch Bestrahlung angeregte Thermoluminiszenz auf normale Art tempern.

Diese Versuche zeigen, dass es sich bei den beim Abkühlen aufgefüllten Traps um Haftstellen ganz bestimmter Art handelt.

Temperung bei ca. 800° C brachte den Effekt bereits nach einer Std. zum Verschwinden. Dies ist dadurch zu erklären, dass das Gitter eine Schädigung durchAbgabe des OH-Wassers erfährt, was sich durch einen endothermen «peak» in der DTA-Kurve bei ca. 700° C äussert.

e) Weitere Experimente

Eine Probe wurde in einem schwach alkalisch gemachten destillierten Wasser aufgeschlemmt, und einige Tage stehengelassen. Nach Filtration und Trocknung bei 100° C wurde eine starke Verminderung der Effekte festgestellt.

Ebenso durch Pressen mit Drucken von einigen Tonnen pro cm^2 konnten die Effekte verkleinert werden.

IV. Diskussion der Ergebnisse

Trotz der grossen Zahl der experimentellen Einzelergebnisse ist es vorläufig noch nicht möglich, eine befriedigende und vollständige Erklärung des in diesem Falle vorliegenden Leuchtmechanismus zu geben. Die experimentellen Untersuchungen werden weitergeführt.

Immerhin steht fest, dass die jeweilige Anregung der verantwortlichen Leuchtzentren thermisch geschehen muss, da weder elektromagnetische noch korpuskulare Strahlungen vorhanden waren. Es handelt sich somit um eine Umwandlung von zugeführter Wärme-Energie in Licht.

Die Farbe des emittierten Lichtes wurde durch Farbfilter abgeschätzt und liegt im Wellenlängenbereich von ca. 3500–5500 Å. Die angeregten Niveaus liegen somit 2–3,5 eV über dem Grundzustand.

Die Möglichkeit des Erscheinens einer Lichtemission beim Abkühlen von Phosphoren wurde bereits von ADIROWITSCH[10]) erwähnt, und durch folgendes Modell erklärt:

Wenn die direkte Rekombination der Elektronen aus dem Leitfähigkeitsband mit dem Grundzustand der Leuchtzentren verboten ist, das heisst, wenn die Rekombination in den angeregten Zustand und von dort erst unter Emission eines Lichtquants in den Grundzustand des Leucht-

zentrums führt, wird die Rekombinationswahrscheinlichkeit mit zunehmender Temperatur sinken. Denn die Elektronen haben mit steigender Temperatur eine wachsende Wahrscheinlichkeit für den thermischen Übergang aus dem angeregten Zentrum ins Leitfähigkeitsband, von wo eine direkte Rekombination mit dem Grundzustand verboten ist. ADIROWITSCH spricht in diesem Zusammenhang von einer «thermal barrier». Dadurch ist es möglich, dass mit zunehmender Temperatur die Rekombinationsrate rasch sinkt, während die Zahl der freien Elektronen im Leitfähigkeitsband steigt. Das ermöglicht mit sinkender Temperatur eine Lichtemission. ADIROWITSCH nennt diesen Effekt «cold-glow».

Er hat diesen Effekt an einem Beispiel gefunden. HOOGENSTRAATEN jedoch hat nach Wiederholung des Experimentes von ADIROWITSCH diese Abkühl-Emission einer durch Spannungen während des Abkühlens verursachten Triboluminiszenz zugeschrieben (siehe [3]).

Der von uns beobachtete Effekt wird allerdings durch dieses Modell nicht vollständig erklärt. Es müsste noch das Vorhandensein von Traps, die tiefer unter dem Leitfähigkeitsband liegen als die angeregtenZustände der Leuchtzentren, angenommen werden. Dies würde das Vorhandensein von angeregten Traps nach dem Abkühlen erklären. Allerdings taucht hier dann die Frage auf, warum nur gerade eine Trapsorte angeregt wird. Zudem handelt es sich, wie bereits erwähnt, bei den während des Abkühlens angeregten Traps um solche ganz bestimmter Art.

Die am Dickit beobachteten Effekte, insbesondere der Mechanismus der thermischen Anregung der Leuchtzentren und die Natur der während des Abkühlens angeregten Haftstellen, können erst nach weiteren experimentellen Untersuchungen geklärt werden.

Herrn Professor F. G. HOUTERMANS und Herrn Dr. W. LINDT danken wir für wertvolle Diskussionen. Für die Überlassung von Materialproben sind wir Herrn Professor E. NIGGLI und Herrn Dr. T. REMENYIK zu Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis

[1]) G. F. J. GARLICK, Luminescent Materials. Oxford 1949.
[2]) N. F. MOTT und R. W. GURNEY, Electronic Process in Ionic Crystals. Oxford 1950.
[3]) F. A. KRÖGER, Inorganic Crystal Phosphors, Ergeb. d. exakt. Naturwiss. *29*, 61 ff., 1956.
[4]) M. SCHÖN, Techn. Wiss. Abhdg. d. Osram-Ges. *7*, im Druck.
[5]) H. STRUNZ, Mineralogische Tabellen, Leipzig 1957.
[6]) Preliminary Report, Reference Clay Minerals, Columbia Univ. 1950.
[7]) F. MACHATSCHKI, Spezielle Mineralogie, Wien 1953.
[8]) H. STAUFFER, Lizentiatsarbeit, Bern 1957.
[9]) F. G. HOUTERMANS, E. JÄGER, M. SCHÖN und H. STAUFFER, Ann. d. Phys. *20*, 283 ff., 1957.
[10]) E. I. ADIROWITSCH, The phenomenon of cold glow in crystal phosphors. Dokl. Akad. Nauk SSSR, *57*, 133, 1947; E. I. ADIROWITSCH, Abh. Sowj. Phys. *7*, 83, 1951 (siehe hierzu auch [3]).