

UNTERSUCHUNG DER THERMOLUMINESZENZ-EIGENSCHAFTEN VON MIT BLEI AKTIVIERTEM ZINKSULFID, VON MIT BLEI UND KUPFER AKTIVIERTEM ZINKSULFID, STRONTIUMSULFID UND VON MIT MANGAN AKTIVIERTEM CALCIUMFLUORID KRISTALLPHOSPHOREN

Von

L. ERDEY, I. KÁSA und L. KOVÁCS

Lehrstuhl für Allgemeine Chemie, Technische Universität,
Budapest und F.-Joliot-Curie—Strahlungsbiologisches Institut,
Budapest

(Eingegangen am 22. Februar, 1965)

Die Thermolumineszenz, deren Mechanismus sich durch die moderne Bandentheorie der Festkörper erklären läßt, rückt mehr und mehr in den Vordergrund der wissenschaftlichen Forschung, zumal sie einerseits weitere Unterlagen zum besseren Verständnis der Festkörperstruktur liefert [1—12, 26, 29], andererseits wahrscheinlich Möglichkeiten eröffnet, durch Anwendung thermolumineszenzfähiger Substanzen viele dosimetrische Probleme der radioaktiven Isotope und der ionisierende Strahlungen emittierenden Einrichtungen zu lösen [13—25].

Obzwar die Thermolumineszenz seit langem bekannt ist, geht ihre Anwendung zu dosimetrischen Zwecken sowie die Synthetisierung geeigneter Substanzen erst auf ein Jahrzehnt zurück. Die Schwierigkeit der praktischen Anwendung von Thermolumineszenz-Dosimetern besteht eben darin, daß die Erzeugung von Substanzen, die alle Erfordernisse befriedigen, ziemlich kompliziert ist.

Da die Erscheinung heute technisch in erster Linie zu dosimetrischen Zwecken genützt wird, ist es verständlich, daß die meisten Veröffentlichungen auf diesem Gebiet die Frage vom dosimetrischen Standpunkt behandeln, während nur wenige der Herstellung der geeigneten Präparate gewidmet sind.

Zu dosimetrischen Zwecken wurden bisher verschiedene Stoffe empfohlen.

ANTONOW—ROMANOWSKI und Mitarbeiter [13] empfahlen 1955 SrS: Eu, Sm als Leuchtstoff. Aus dem unter der Einwirkung von radioaktiven Stoffen erzeugten angeregten Zustand kehren diese Stoffe unter der Einwirkung von Infrarotstrahlung unter Emission von sichtbarem Licht in den Grundzustand zurück.

GINTHER und KIRK [14] entwickelten ein thermolumineszenz-dosimetrische Verfahren mit $\text{CaF}_2 : \text{Mn}$, das von zahlreichen anderen Forschern untersucht wurde [15—18].

DANIELS und Mitarbeiter [19] empfahlen zu dosimetrischen Zwecken das Lithiumfluorid. Diese Methode wurde dann von CAMERON und Mitarbeiter [20] zu einem praktisch verwendbaren Verfahren entwickelt. BRÄUNLICH und SCHARMAN [21], NORIAKI ITOH und TOKUO SUITA befaßten sich ebenfalls mit diesem Verfahren. Manche Forscher benutzten zur Dosimetrie $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$ [23—26]. BRÄUNLICH und Mitarbeiter untersuchten die Thermolumineszenzeigenschaften von $\text{MgF}_2 : \text{Mn}$ [27], BERGER die von $\text{AgCl} : \text{Tl}$ [28], WITZMANN und Mitarbeiter die von $\text{CaSO}_4 : \text{Sm}$ [32].

Zur allgemeinen Charakterisierung von Thermolumineszenz-Stoffen dient die Glow-Kurve (Ausleuchtcurve). Anhand dieser Kurve läßt sich die Erscheinung der Thermolumineszenz gut verfolgen, auch bietet sie die Möglichkeit zur Auswahl geeigneter Stoffe für die Dosimetrie.

Das Hauptziel der hiesigen Versuche bildete die Herstellung derartiger Substanzen. Die unter der Einwirkung chemisch—physikalischer Veränderungen auftretenden Änderungen in der Thermolumineszenz wurden mit Hilfe der Ausleuchtcurve registriert. Für die Versuche wurden, von analysereinen Präparaten ausgehend, hochreine ZnS -, SrS - und CaF_2 - Grundstoffe erzeugt, die dann zur Herstellung der verschiedenen Phosphore dienten. Die Untersuchungen an mit Blei aktiviertem Zinksulfid, an mit Kupfer und Blei aktiviertem Zinksulfid-Strontiumsulfid und an mit Mangan aktiviertem Calciumfluorid zeitigten die folgenden Ergebnisse.

Experimenteller Teil

Herstellung der Grundstoffe

Zinksulfid und Strontiumsulfid wurden, wie bei der Phosphorerzeugung üblich, hergestellt [30, 31]. Das Zinksulfid wurde aus zuvor gereinigter Zinkchloridlösung mit Schwefelwasserstoffgas gefällt, während das Strontiumsulfid durch Verschmelzen von Strontiumkarbonat und elementarem Schwefel bei entsprechender Temperatur gewonnen wurde.

Calciumfluorid erhielten wir aus der Reaktion von Fluorwasserstoff mit Calciumchlorid. Letzteres wurde durch fraktionierte Fällung aus Calciumkarbonat gewonnen.

Erzeugung von Kristallphosphoren

Der Zinksulfid-Grundstoff wurde mit $1,5 \cdot 10^{-2} \%$ Blei aktiviert und nach Zusatz von 2% Natriumchlorid bei 1100°C geglüht.

Um ein mit Kupfer und Blei aktiviertes Zinksulfid-Strontiumsulfid zu erhalten, wurden die Grundstoffe im Verhältnis von $4 : 1$ vermischt, worauf das Gemisch mit $10^{-2} \%$ Kupfer, $5 \cdot 10^{-3} \%$ Blei und 2% Natriumchlorid vermenget und bei 1100°C geglüht wurde.

Der Calciumfluorid-Grundstoff wurde mit verschiedenen Mengen eines Mangan-Aktivators in Form einer Manganammoniumfluoridlösung versetzt. Einem Teil der Proben wurden außer dem Aktivator noch verschiedene Mengen Lithiumfluorid beigemischt. Endlich folgte das Glühen des Produktes bei 1200°C in Inertgas-Atmosphäre.

Anregung

500 mg der aktivierten Kristallphosphore wurden in ein Glasrohr von 2 mm innerem Durchmesser und 0,75 mm Wanddurchmesser eingewoben, worauf das Rohr abgelötet wurde. Die so hergestellten etwa 50 mm langen Ampullen bestrahlten wir unter gleichbleibenden Umständen mit dem radioaktiven Isotop ^{137}Cs . Die Intensität der Dosis bewegte sich zwischen 1,5–2 r/min. Die gegen Lichtphotonen empfindlichen ZnS : Pb- und ZnS—SrS: Cu, Pb-Phosphore wurden der Strahlung in schwarzer Papierhülle ausgesetzt.

Messung der Thermolumineszenz-Emission

Die Stärke der Lumineszenz wurde mit Hilfe eines Elektronenvervielfachers vom Typ EV 19 gemessen. Das Meßgerät wurde auf die Aufnahme der Ausleuchtcurve eingestellt, die dann in verschiedenen Zeitpunkten nach der Bestrahlung aufgenommen wurde.

Der Verlauf der Ausleuchtcurve wird durch die Geschwindigkeit des Erhitzens beeinflusst, weshalb es richtig ist, die Temperaturgradienten konstant zu halten. Bei unseren Messungen betrug sie 20°C/min. Für unsere über verschiedene t_{max} * Werte verfügbaren Stoffe wurde die Endtemperatur des Erhitzungsgeräts um mindestens 50° über t_{max} eingestellt. Das Erhitzungsgerät war so konstruiert, daß das Licht in jedem Fall von einer Fläche konstanter Größe auf den Photonenvervielfacher gelangte.

Die schnellen Ausleuchtwerte wurden mit derselben Apparatur aufgenommen, u. zw. so, daß die Temperatur des Ofens, in den die bestrahlten Proben gelegt wurden, um 50° höher lag als der t_{max} -Wert des betreffenden Stoffes. In diesen Fällen erreichten die Proben das t_{max} d. h. die maximale Lichtintensität in einigen Sekunden.

Diskussion der Ergebnisse

1. Untersuchung von ZnS : Pb

Der ZnS : Pb-Phosphor hat bekanntlich eine gute Lichtstärke, eine Eigenschaft, die ihn zur Messung kleiner Dosen im Prinzip geeignet machen würde. Es war also nur zu untersuchen, wie er sich hinsichtlich der Thermo-

* t_{max} : die der maximalen Lichtintensität zugeordnete Temperatur der Ausleuchtcurve.

lumineszenz verhält. Abb. 1 zeigt die Ausleuchtcurven. Ihre Analyse gestattet folgende Feststellungen:

Wenn mit der Messung des emittierten Lichts einige Minuten nach der Bestrahlung begonnen wurde, ergab sich eine steil ansteigende Kurve (Abb. 1, Kurve 1). Die Anfangstemperatur der Kurve läßt schon bei 40° eine erhebliche Lichtemission erkennen. Das t_{\max} liegt hier bei 110°C.

Begann die Lichtmessung erst zwanzig Stunden nach der Bestrahlung, verlief die Kurve erheblich flacher. Sie umschloß eine kleinere Fläche, das t_{\max} lag bei 142°C. Bei 40°C wurde kein Licht mehr emittiert, die Anfangstemperatur der Kurve betrug 50°C (Abb. 1, Kurve 2).

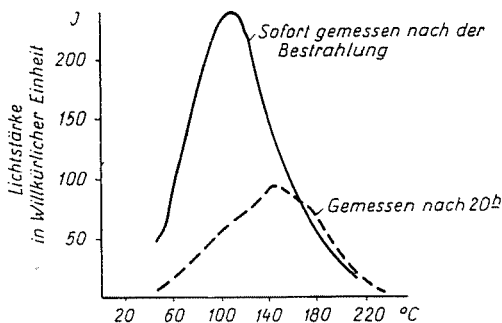


Abb. 1. Ausleuchtcurve von ZnS : Pb 1. sofort nach der Bestrahlung. 2. nach 20 Stunden gemessen

Ein Vergleich der beiden Kurven zeigt, daß der ZnS : Pb-Phosphor schon bei Zimmertemperatur erheblich emittiert. Wenn lange nach der Bestrahlung ausgeleuchtet wird, steigt t_{\max} an, während die Thermolumineszenz wesentlich abnimmt.

2. Untersuchung des ZnS—SrS : Cu, Pb-Phosphors

Ähnliche Erscheinungen, wie soeben beschrieben, konnten auch bei dem mit Blei und Kupfer aktivierten Zinksulfid-Strontiumsulfid beobachtet werden. Die Ausleuchtcurven sind in Abb. 2 dargestellt.

Wie ersichtlich, gibt dieser Phosphor bei gleicher Bestrahlungsdosis einen geringeren t_{\max} -Wert und eine niedrigere Lichtintensität als das ZnS : Pb, hingegen ist der Lichtverlust nach 20stündigem Stehen erheblich geringer. Bei späterer Ausleuchtung läßt sich auch hier eine Zunahme von t_{\max} feststellen. Die Haftstellenenergien ergeben sich bei dem ZnS : Pb und ZnS, SrS : Cu, Pb aus der Näherungsformel $[E-25 \text{ k } T_{\max}]$ (1, 2, 29) zu 0,82—0,90 eV bzw. 0,79—0,84 eV.

Der Anwendung der beiden Stoffe zu dosimetrischen Zwecken stehen mehrere Umstände im Weg. Das größte Hindernis besteht darin, daß sie auch durch Lichtphotonen angeregt werden, weshalb Bestrahlung und Aus-

wertung im Dunkeln erfolgen müssen. Die zweite Schwierigkeit ergibt sich aus dem hohen Lichtverlust bei Zimmertemperatur, weshalb zwischen Bestrahlung und Auswertung immer die gleiche Zeitspanne liegen muß. Hingegen besitzen sie den Vorzug, schon unter der Einwirkung von geringen Energien eine hohe Lichtemission zu zeigen.

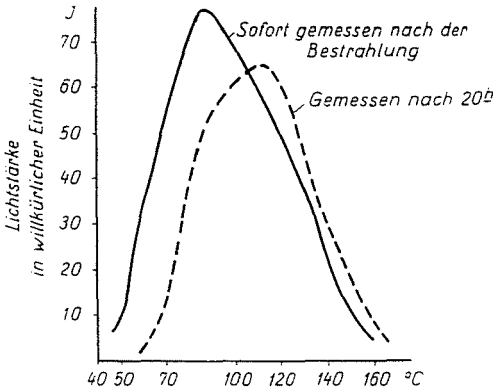


Abb. 2. Ausleuchtcurve von ZnS—SrS: Cu, Pb. 1. sofort nach der Bestrahlung. 2. nach 20 Stunden gemessen

Zu erwähnen ist, daß die Ausleuchtcurven der mit Lichtphotonen angeregten Phosphoren ZnS : Pb und ZnS—SrS : Pb, Cu, die 20 Stunden nach der Beleuchtung aufgenommen wurden, mit den Kurven 2 in Abb. 1 übereinstimmen.

3. Untersuchung des CaF₂ : Mn-Phosphors

Aus der Reihe der Erdalkalifluoride wurde das in der Literatur viel behandelte und über gute Thermolumineszenz-Eigenschaften verfügende CaF₂ : Mn untersucht [4—19]. Die Versuche sollten in erster Linie Aufschluß darüber geben, wie die Thermolumineszenz von den Herstellungsumständen

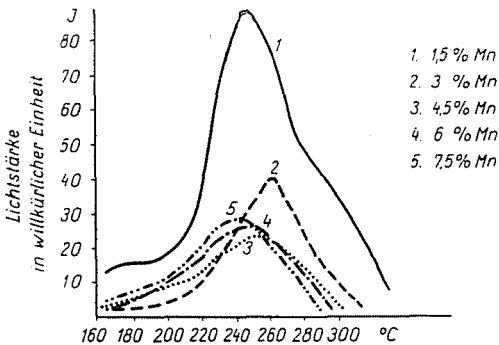


Abb. 3. Ausleuchtcurven von CaF₂: Mn mit unterschiedlichen Mangangehalt

abhängig ist. Zunächst wurde also die Wirkung der Aktivatorkonzentration auf Grund der Ausleuchtcurve geprüft (Abb. 3).

Die Maxima der Kurven liegen zwischen 240–250°C mit Ausnahme von Kurve 2, die es bei 260°C erreicht. In Tab. 1 sind die maximalen Lichtintensitäten der Prüfstoffe bei schneller Ausleuchtung zusammengefaßt. Wie aus Abb. 3 und Tab. 1 erhellt, ergibt sich bei den unter unseren Versuchsum-

Tabelle 1

Maxima der schnellen Ausleuchtungskurven von CaF_2 : Mn mit unterschiedlichem Mangan-gehalt

Nummer	Mn-Gehalt %	Lichtstärke in willkürlicher Ein- heit I_{max}
1	1,5	960
2	3,0	220
3	4,5	185
4	6,0	280
5	9,0	340

ständen hergestellten CaF_2 : Mn-Phosphoren bei 1,5% Mangangehalt eine erheblich höhere Lichtintensität als bei den anderen Manganzusätzen.

Die Haftstellenenergien betragen bei einem durchschnittlichen $T_{\text{max}} = 520^\circ\text{K}$ 1,12 eV.

Geprüft wurde weiterhin, wie der Lithiumfluoridzusatz die Thermolumineszenz des CaF_2 : Mn-Phosphors beeinflusst. Bei jeder Probe wurden 1 Mol Calciumfluorid 0,06 Mol Manganammoniumfluorid zugegeben, worauf die Proben der Reihe nach mit 0,02, 0,04, 0,08 Mol Lithiumfluorid versetzt wurden. Aus den Meßergebnissen, die in Abb. 4 dargestellt sind, geht eindeutig hervor, daß Lithiumfluorid die Intensität der durch gleiche Bestrahlungsdosen

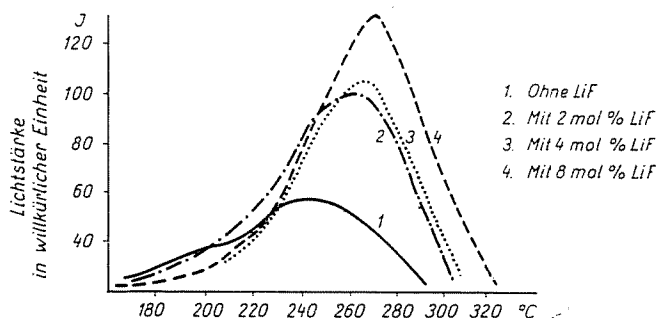


Abb. 4. Ausleuchtcurven von CaF_2 : Mn

erzeugten Thermolumineszenz verstärkt und die Kurvenmaxima geringfügig in Richtung der höheren Temperaturen verschiebt. Das t_{\max} lag bei allen drei Lithiumfluorid enthaltenden Proben zwischen 267–270°C. Die Haftstellenenergien ergaben sich, mit $T_{\max} = 540^\circ\text{K}$ gerechnet, zu 1,16 eV.

Die mit $\text{CaF}_2 : \text{Mn}$ ausgeführten Experimente deuten darauf hin, daß sowohl Änderungen der Aktivatorkonzentration wie Änderungen in der Konzentration der Zusatzstoffe die Thermolumineszenz-Eigenschaften erheblich beeinflussen. Der mit Mangan aktivierte Calciumfluorid-Phosphor bietet also mit entsprechenden Mengen geeigneter Zusätze Stoffe, die sich zu dosimetrischen Zwecken eignen.

*

Wir danken Herrn Dipl.-Ing. Otto Róka für die Zusammenstellung des Auswertungsgeräts und für seine Mithilfe bei den Experimenten.

Zusammenfassung

Die Untersuchung der mit Blei aktivierten Zinksulfid-, der mit Kupfer und Blei aktivierten Zinksulfid-Strontiumsulfid- und der mit Mangan aktivierten Calciumfluorid-Phosphore zeitigte folgende Ergebnisse:

Der $\text{ZnS} : \text{Pb}$ -Phosphor emittiert nach Einwirkung von radioaktiver Bestrahlung schon bei Zimmertemperatur erheblich. Dieser Umstand sowie seine Anregbarkeit durch Lichtphotonen erschweren seine Anwendung zu dosimetrischen Zwecken.

Der $\text{ZnS}-\text{SrS} : \text{Cu}, \text{Pb}$ -Phosphor besitzt ähnliche Thermolumineszenz-Eigenschaften mit dem Unterschied, daß der Absolutwert des emittierten Lichtes und der t_{\max} -Wert niedriger liegen. Bei Lagerung ergab sich hingegen ein relativ geringerer Lichtverlust als beim ersten Phosphor.

Beim $\text{CaF}_2 : \text{Mn}$ -Phosphor wurde festgestellt, daß Änderungen in der Konzentration des Aktivators und der Zusatzstoffe seine Thermolumineszenz stark beeinflussen. Es wurden $\text{CaF}_2 : \text{Mn}$ -Pulver hergestellt, die zu dosimetrischen Zwecken geeignet sind.

Literatur

1. RANDALL, J. T.—WILKINS, M. H. F.: Proc. Roy. Soc. London A **184**, 366 (1945); 390 (1945).
2. STÖCKMANN, F.: Naturwiss. **39**, 226 (1952). **39**, 246 (1952).
3. HALPARIN, A.—BRAUER, A. A.: Phys. Rev. **117**, 408 (1960).
4. DUBININ, W. G.: Optika i Spektroskopia **11**, 518 (1961).
5. KAUFMAN, J. V. R.: J. Chem. Phys. **38**, 1388 (1963).
6. FOWLER, W. B.—DREXLER, D. K.: Phys. Rev. **128**, 2158 (1962).
7. NADEAN, J. S.: J. Appl. Phys. **33**, 3480 (1962).
8. KÄNZIG, W.: Phys. and Chem. Solids **17**, 80 (1960); **17**, 88 (1960).
9. WIEGAND, D. A.—SMOLUCHOWSKI, J.: Phys. Rev. **116**, 1069 (1959).
10. O'CONNOR, J. R.: Phys. Rev. **130**, 1790 (1963).
11. RABBINER, N.: Phys. Rev. **132**, 224 (1963).
12. WRZESINSKA: Zur Physik und Chemie der Kristallphosphore, II. Tagung der Unterkommission Leuchtstoffe der Sektion für Physik 27.—29. Nov. 1961 in Berlin.
13. ANTONOW-ROMANOWSKI, V. V.—KEIRIM-MARKUS, I. D.—POROSCHINA, M. S.—TRAPE-SCHNIKOWA, S. A.: Tagung der Akademie der Wissenschaften der UdSSR über die friedliche Nutzung der Atomenergie 1.—5. Juli 1955. Sitzung der Abteilung Physik und Mathematik II., Akad. Verl. Berlin, 1957.

14. GINTHER, R. J.—KIRK, R. D.: Naval Research Laboratory, Washington D. C., Report of NRL Progress September 12—20, 1956.
15. SCHULMANN, J. H.—ATTIX, F. H.—WEST, E. J.—GINTHER, R. J.: Rev. Sci. Instr. **31**, 1263 (1960)
16. FRANK, M.—HERFORTH, L.: Zur Physik. Chemie Kristallphosphore Tagung, Unterkomm. Leuchtstoffe Sekt. Physik 2. Berlin. **1961**, 66—73 (Publ.) (1962).
17. FRANK, M.—HERFORTH, L.: Kernenergie **5**, 173 (1962).
18. SCHMIDT, W. F.—MOONEY, R. W.: Elektrochem. Soc. **110**, 340 (1963).
19. DANIELS, F.—BOYD, C.—SAUNDERS, D.: Sci **117**, 343 (1955).
20. CAMERON, J. R.—DANIELS, F.—JOHNSON, N.—KENNEY, G.: Sci. **134**, 333 (1961).
21. BRÄUNLICH, P.—SCHARMAN, A.: Nukleonik **4**, 65 (1962).
22. NORIAKI ITOH—TOKUO SUITA: Technol. Rept. Osaka Univ. **12**, No. 508—536, 291—6 (1962).
23. BENGT BJÄRNGARD: Rev. Sci. Instr. **33**, 1129 (1962).
24. FÉLSZERFALVI, J.—PATKÓ, J.: Atomki Közlemények **IV**, 3—4, 169—176 (1962).
25. BENGT BJÄRNGARD: Aktiebologet Atomenergi Stockholm AE **109**, 24 (1963).
26. ARKHANGELSKAYA, V. A.—RASUMOWA, T. K.: Optika i Spektroskopia Akad. Nauk SSSR, Otd. Fiz—Mat—Nauk, Sb Statei **1**, 299 (1963).
27. BRÄUNLICH, P.—HAULE, W.—SCHARMAN, A.: Z. Naturforsch. **16**, a 869 (1961).
28. BERGER, ZD.: Zur Physik. Chem. Kristallphosphore. Tagung Unterkomm. Leuchtstoffe. Sekt. Physik. 2. Berlin **1961**, 145—7 (Publ. 1962).
29. GÖRLICH, P.—KARRAS, H.—KÖTHE, A.—KÜHNE, K.: Phys. Stat. Sol. **1**, 366 (1961).
30. LEVERENZ, H. W.: An Introduction to Luminescence of Solids. Wiley, New-York—London (1950).
31. LJOWSCHIN, W. L.: Folyékony és szilárd anyagok fotolumineszcenciája. Akad. Kiadó, Budapest 1956.
32. WITZMANN, H.—HERZOG, G.—WUNTKE, K.: Z. phys. Chem. **225**, 325 (1964).

Prof. Dr. LÁSZLÓ Erdey } Budapest XI., Gellért tér 4, Ungarn
 Dr. IMRE KÁSA }
 LÁSZLÓ KOVÁCS Budapest VIII., Mező I. út 19. Ungarn