

STUDIEN ÜBER DIE ANREGUNG VON ZINKSULFID- UND ZINKKADMIUMSULFID-LEUCHTSTOFFEN DURCH BETA STRAHLEN

Von

I. KÁSA, L. KOVÁCS und L. ERDEY

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

(Eingegangen am 21. November, 1963)

Natürliche radioaktive Elemente (Ra, RaTh, MsTh) enthaltende leuchtende Farbstoffe, die sogenannten Radiolumineszenzstoffen erhalten die zur Lichtemission nötige Energie durch Anregung mit Alphapartikeln verliehen. Nach Literaturangaben liefert die Betastrahlung bei solchen Leuchtfarbstoffen nur 5% des Leuchtens. TYMOFEJEWA stellte fest, daß der Wirkungsgrad des Leuchtens bei radiumhaltigen, d. h. bei durch Alphastrahlung angeregten Leuchtstoffen, etwa 4% beträgt [1].

Die Wirkungsgradangaben zeigen deutlich, daß der Wirkungsgrad des Leuchtens auch bei Anregung durch Alphateilchen, die über höchstes spezifisches Ionisationsvermögen verfügen, ziemlich schlecht ist, obwohl die Umstände der Energieübergabe hier am günstigsten liegen, da sich die Energiequelle zumeist innerhalb des Systems befindet.

Die Erzeugung künstlicher radioaktiver Stoffe schuf die Möglichkeit, zur Anregung Bestrahlen zu gebrauchen. Diese Strahlen haben zwar eine größere Reichweite, doch besitzen sie ein wesentlich niedrigeres Ionisationsvermögen als die Alphastrahlung.

Mit bestrahlenden Isotopen kann die Anregung auf zweierlei Arten erfolgen. Bei der ersten Möglichkeit wird das Isotop, wie bei der Alpha-Anregung, in den Leuchtstoff selbst eingemischt. Bei der zweiten Möglichkeit, die bei unseren Versuchen verfolgt wurde, erfolgt die Anregung durch eine äußere Strahlenquelle.

Die Lichtemission der aus äußeren Betastrahlenquellen angeregten Leuchtstoffe hängt wahrscheinlich von zahlreichen Faktoren ab; unsere Untersuchung galt der Klarstellung folgender Fragen:

1. Welche Größe muß die Strahlenquelle besitzen, um die Leuchtstoffe auf ZnS- und (Zn, Cd)S-Basis, die bekanntlich über sehr gute Quantenwirkung verfügen, anregen zu können?

2. Welcher Zusammenhang besteht zwischen dem ZnS : CdS Verhältnis und der emittierten Lichtintensität?

3. Welcher Zusammenhang besteht zwischen der emittierten Lichtintensität und der Schichtdicke des angeregten Leuchtstoffes?

4. Wie hängt die emittierte Lichtintensität mit der Aktivität der Strahlenquelle und der maximalen Energie des angewandten Isotops zusammen?

Experimenteller Teil

1. Vorbereitung der untersuchten Leuchtsubstanzen

In unseren Versuchen wurden die Leuchtstoffe auf zweierlei Arten aufgetragen. Bei den Selektionsversuchen (Auswahl von Leuchtstoffen mit gutem Quanteneffekt) wurden 70 mg der betreffenden Substanz in ein Aluminiumfolien-Tellerchen von 2 cm \varnothing eingewoben. Die Schichtdicke betrug solchenfalls 22,5 mg/cm² der Substanz.

Bei den übrigen Versuchen wurden 22,5–45,0–60,0 mg/cm² Schichtdicken auf der eine Seite von 1 mm dicken Uhrgläsern von 10 cm² Oberfläche erzeugt; die Substanz wurde auf das Uhrglas aufgetragen, indem sie aus einer Zaponlack-Aceton-Leuchtstoff-Suspension zum Absetzen gebracht wurde.

2. Strahlenquellen

Bei den Selektionsversuchen erfolgte die Anregung aus einem ⁹⁰Sr—⁹⁰Y enthaltenden radioaktiven Glas von 10 cm² Oberfläche und 2 mm Dicke (2)*. Die Aktivität des Glases betrug einige hundert Mikrocuries. Das Verhältnis ⁹⁰Sr : ⁹⁰Y betrug im Zeitpunkt der Versuche 50 : 50%. Die maximale Energie der Bestrahlung beträgt bei ⁹⁰Sr 0,6 MeV, bei ⁹⁰Y 2,2 MeV.

Zu den übrigen Versuchen wurde teilweise eine ²⁰⁴Tl-Strahlenquelle von insgesamt 680 Mikrocurie Aktivität auf 10 cm² Oberfläche in praktisch unendlich dünner Schicht, teilweise das schon oben erwähnte ⁹⁰Sr — ⁹⁰Y-Email von 4 mC/g spezifischer Aktivität in 0,4641–0,9790–1,9025 g/10 cm² Dicke, weiterhin ein ¹⁴⁷Pm enthaltendes Email von 4 mC/g spezifischer Aktivität in 0,6642–0,9967–1,8984 g/10 cm² Dicke und endlich ein ²⁰⁴Tl enthaltendes Email derselben spezifischen Aktivität in 0,6755–0,7882–1,4507 g/10 cm² Dicke benutzt [3].

3. Anregung

Das bei den Selektionsversuchen gebrauchte radioaktive Glas wurde in einen lichtdichten Raum gelegt und das Aluminiumtellerchen mit den 70 mg des Leuchtstoffes auf den geometrischen Mittelpunkt des Glases gestellt.

* Das Glas wurde im Forschungsinstitut für Bergwesen, Budapest hergestellt.

Bei den übrigen Versuchen wurden die mit verschiedenen dicken Leuchtstoffschichten überzogenen 10 cm² großen Uhrgläser mit ihrer Leuchtstoffseite auf die Betastrahlenquelle gelegt, die ebenfalls eine Oberfläche von 10 cm² hatte und sich in einem lichtdicht verschlossenen Raum befand. Strahlenquelle und Leuchtstoff standen miteinander folglich in unmittelbarer Berührung.

4. Lichtmessung

In einen lichtdicht abgeschlossenen Raum wurde ein Elektronenvervielfacher (Typ EMI 6097 B) eingebaut, dessen Achse senkrecht über dem Mittelpunkt der zu messenden Probe stand. Der Abstand zwischen Probe und Meßfläche des Geräts betrug 15 cm.

Das Gerät registriert das emittierte Licht, das einen ihm proportionalen elektrischen Strom entstehen läßt. Der Elektronenvervielfacher hatte eine Empfindlichkeit, die nahe der Farbempfindlichkeit des dunkeladaptierten menschlichen Auges lag, so daß sich die gemessenen Werte mit der Empfindlichkeit des Auges vergleichen ließen [4]. Die emittierte Lichtmenge lieferte eine ihr proportionale elektrische Spannung. Um eine praktische Vorstellung von der Empfindlichkeit des Gerätes zu geben, sei erwähnt, daß eine 1 Volt liefernde Lichtintensität durch das dunkeladaptierte Auge schon registriert wurde.

Ergebnisse und Diskussion

1. Auswahl von Leuchtstoffen mit guter Quantenausbeute

Da die Erfahrung zeigte, das mit Kupfer aktiviertes Zinksulfid bei Anregung mit natürlichen radioaktiven Stoffen einen sehr guten Leuchtstoff darstellt, durfte angenommen werden, daß derartige Stoffe bei Anregung aus einer äußeren Betastrahlenquelle ebenfalls eine hohe Lichtemission aufweisen werden, weshalb auch bei unseren Versuchen Leuchtstoffe auf Zinksulfid- bzw. Zink-Kadmiumsulfid-Basis verwendet wurden. Wir erzeugten 27 verschiedene Leuchtstoffe und untersuchten ihr Verhalten unter Einwirkung eines ⁹⁰Sr — ⁹⁰Y-enthaltendes Glases von 100 μ C Aktivität. Die wichtigsten Daten (Zusammensetzung, Aktivator, Fluß, Glühtemperatur) der erzeugten Präparate sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Lichtemission

Die durch die Strahlenquelle hervorgerufenen, von reinem Zinksulfid bzw. Kadmiumsulfid emittierten Lichtmengen sind, in willkürlichen Einheiten dargestellt, in Tab. 2, die Emission von gemischtem Zink-Kadmiumsulfid hingegen in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tabelle 1
Charakteristische Daten der geprüften Leuchtstoffe

Nummer des Leucht- stoffs	Zusammensetzung	Aktivator, %	Schmelzpunkt- erniedrigender Zusatz	Glühtemperatur °C
1.	hex. ZnS	Cu (0,01)	2% NaCl	1150
2.	cub. ZnS	Cu (0,01)	2% NaCl	900
3.	hex. ZnS (90) CdS (10)	Cu (0,01)	2% NaCl	1150
4.	hex. ZnS (80) CdS (20)	Cu (0,01)	2% NaCl	1150
5.	hex. ZnS (70) CdS (30)	Cu (0,01)	2% NaCl	1150
6.	hex. ZnS (60) CdS (40)	Cu (0,01)	2% NaCl	1150
7.	hex. ZnS (50) CdS (50)	Cu (0,01)	2% NaCl	1150
8.	hex. CdS	Cu (0,01)	2% NaCl	1150
9.	hex. CdS (90) ZnS (10)	Cu (0,01)	2% NaCl	1150
10.	hex. CdS (80) ZnS (20)	Cu (0,01)	2% NaCl	1150
11.	hex. CdS (70) ZnS (30)	Cu (0,01)	2% NaCl	1150
12.	hex. CdS (60) ZnS (40)	Cu (0,01)	2% NaCl	1150
13.	hex. ZnS	Ag (0,019)	2% NaCl	1150
14.	hex. ZnS (90) CdS (10)	Ag (0,019)	2% NaCl	1150
15.	hex. ZnS (80) CdS (20)	Ag (0,019)	2% NaCl	1150
16.	hex. ZnS (70) CdS (30)	Ag (0,019)	2% NaCl	1150
17.	hex. ZnS (60) CdS (40)	Ag (0,019)	2% NaCl	1150
18.	hex. ZnS (50) CdS (50)	Ag (0,019)	2% NaCl	1150
19.	hex. ZnS (40) CdS (60)	Ag (0,019)	2% NaCl	1150
20.	hex. ZnS (30) CdS (70)	Ag (0,019)	2% NaCl	1150
21.	hex. ZnS (20) CdS (80)	Ag (0,019)	2% NaCl	1150
22.	hex. ZnS (10) CdS (90)	Ag (0,019)	2% NaCl	1150
23.	hex. ZnS (87) CdS (13)	Cu (0,007)	4% NaCl	1200
24.	hex. ZnS (51) CdS (49)	Ag (0,019)	4% NaCl	960
25.	cub. ZnS	Cu (0,01)	4% NaCl	1150
26.	hex. ZnS	Cu (0,01)	4% NaCl	1150
27.	hex. ZnS (60) CdS (40)	Ag (0,02) Ni (0,00002)	6% NaCl	1150

Ein Vergleich der drei Tabellen zeigt, daß die aus ^{90}Sr — ^{90}Y bestehende äußere Strahlenquelle von 100 μC eine gut meßbare Lichtemission verursacht, die besonders bei reinem Zinksulfid hoch ist. Als willkürliche Einheit diene eine Lichtintensität, die durch das dunkeladaptierte Auge bereits wahrgenommen wird.

Die Zn—Cd-Mischsulfide zeigen im Vergleich zum reinen Zinksulfid eine geringere Emission, wobei die Intensität mit steigender Kadmiumkonzentration abnimmt (Abb. 1). Bei einem ZnS : CdS Verhältnis von 70 : 30

Tabelle 2

Anregung von ZnS- und CdS-Leuchtstoffen mit Betastrahlen aus ^{90}Sr — ^{90}Y

Nummer des Leuchtstoffs	Emittiertes Licht in willkürlichen Einheiten	Aktivator
1.	24,9	0,01% Cu
2.	15,8	0,01% Cu
8.	0,0	0,01% Cu
25.	19,5	0,01% Cu
26.	17,0	0,01% Cu
13.	15,6	0,019% Ag

Tabelle 3

Anregung von (Zn, Cd)S-Leuchtstoffen mit Betastrahlen aus ^{90}Sr — ^{90}Y

Nummer des Leuchtstoffes	Verhältnis ZnS : CdS	Emittiertes Licht in willkürlichen Einheiten	Aktivator	
3	9 : 1	10,9	0,01% Cu	
4	8 : 2	7,2		
5	7 : 3	2,2		
6	6 : 4	3,7		
7	5 : 5	3,2		
9	1 : 9	0,0		
10	2 : 8	0,0		
11	3 : 7	0,0		
12	4 : 6	0,2		
14	9 : 1	9,9		0,019% Ag
15	8 : 2	7,9		
16	7 : 3	7,4		
17	6 : 4	8,0		
18	5 : 5	8,3		
19	4 : 6	3,0		
20	3 : 7	1,3		
21	2 : 8	0,3		
22	1 : 9	0,0		
27	6 : 4	6,0	0,02% Ag, 0,00002% Ni	
23	8,7 : 1,3	18,0	0,007% Cu	
24	5,1 : 4,9	5,4	0,019% Ag	

durchlaufen die Kurven ein Minimum, während die Kurven bei einem Verhältnis von etwa 50 : 50% ein örtliches Maximum aufweisen. Interessant ist die Tatsache, daß die Lichtkurven der mit Silber aktivierten Mischsulfide immer über den Kurven der mit Kupfer aktivierten verlaufen, während bei reinem

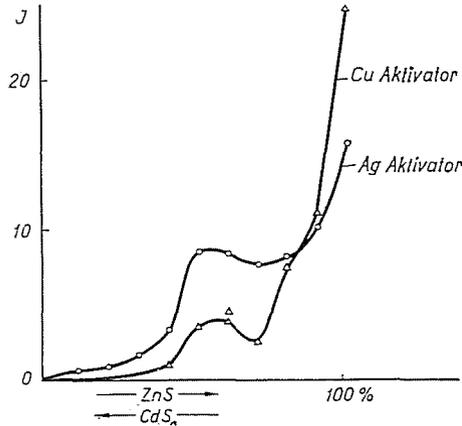


Abb. 1. Abhängigkeit der Intensität des emittierten Lichtes der (Zn, Cd)S-Leuchtstoffe vom ZnS : CdS-Verhältnis

Zinksulfid eben das Gegenteil eintritt, d. h. das mit Kupfer aktivierte Zinksulfid besitzt einen um etwa 62% höheren Lichtwert als das mit Silber aktivierte.

2. Wahl der günstigsten Schichtdicke

Die unter den beschriebenen Umständen auftretende Lichtemission unserer Leuchtstoffe hängt weitgehend von der Schichtdicke der Leuchtsubstanz ab. Bei gegebener Strahlenquelle würde der maximale Lichtwert dann auftreten, wenn alle Teilchen der Strahlung in der oberen Schicht des Farbstoffes absorbiert würden. Wegen des kontinuierlichen Spektrums der Betastrahlung ließe sich dies selbst dann nicht verwirklichen, wenn nur einerlei Isotop als Strahlenquelle diene. Besteht jedoch die Strahlenquelle aus mehreren Komponenten, wie in unserem Fall, so wird die Lage noch komplizierter.

Die Ergebnisse der Versuche zur Bestimmung der günstigsten Schichtdicke von mit Kupfer aktiviertem reinem Zinksulfid sind für eine aus ^{90}Sr — ^{90}Y bestehende Strahlenquelle in Abb. 2 dargestellt. Wie ersichtlich, nimmt die Intensität des emittierten Lichts bis 50 mg/cm² Schichtdicke rasch zu, bei 65—70 mg/cm² zeigt jedoch die Kurve nur noch ein flaches Ansteigen. Bei Betastrahlen mit anderem Energiegehalt ändert sich natürlich die optimale Schichtdicke.

3. Untersuchung des Einflusses von Betastrahlenquellen unterschiedlicher Aktivität und Energie

Die durch Leuchtstoffe emittierte meßbare Lichtmenge hängt von der Elektronendichte ab, die sich in der für das Licht noch durchsichtigen Schicht ausgestaltet. Die Elektronendichte in der betreffenden Schicht hingegen ist ihrerseits von der Aktivität und Energie der Strahlenquelle abhängig.

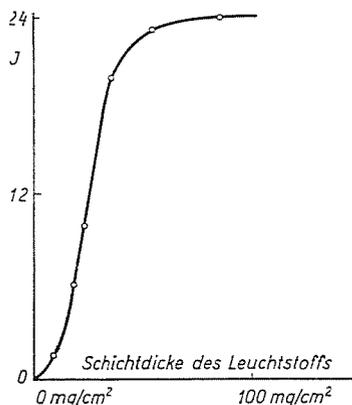


Abb. 2. Abhängigkeit der Intensität des emittierten Lichtes von der Schichtdicke des Leuchtstoffs

In Tab. 4 sind die durch $760 \mu\text{C } ^{204}\text{Th}$ (0,76 MeV) angeregten Lichtintensitäten dargestellt. Die Leuchtstoffe wurden auf 10 cm^2 Oberfläche in Schichtdicken von 22,5–45,0–60,0 mg/cm^2 angewandt. Wie man sieht, ändert sich in diesem Fall die Intensität des durch die Strahlung angeregten Lichtes mit der Schichtdicke kaum; eine Dicke von $60 \text{ mg}/\text{cm}^2$ verschlechtert jedoch die Ausbeute.

In Tab. 5 sind die Energiewerte und die Aktivitäten dreier verschiedener Isotopen (^{90}Sr – ^{90}Y , ^{147}Pm , ^{204}Th) und die durch sie erzeugten Lichtintensitäten dargestellt. Als Leuchtstoff diente mit Kupfer aktiviertes hexagonales Zinksulfid.

Aus den Ergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

a) Die stärkste Lichtstrahlung war bei beinahe gleichen Aktivitäten bei dem Isotopengemisch ^{90}Sr – ^{90}Y zu beobachten. Mit zunehmender Aktivität sowie mit zunehmender Schichtdicke nahm auch die emittierte Lichtmenge geringfügig zu.

b) Beim Isotop ^{147}Pm mit einer Betastrahlung von maximal 0,22 MeV zeigte die Lichtemission mit zunehmenden Aktivitäten ein kaum meßbares Anwachsen, während sie mit wachsenden Schichtdicken ausgesprochen zurückging.

Tabelle 4

Anregung von Leuchtstoffen mit Betastrahlen aus ^{204}Th

Nummer des Leuchtstoffs	Schichtdicke mg/cm ²	Emittiertes Licht in willkürlichen Einheiten
1.	22,5	24,5
	45,0	24,5
	60,0	21,9
3.	22,5	7,9
	45,0	8,2
	60,0	6,8
25.	22,5	19,0
	45,0	17,5
	60,0	18,0
23.	22,5	16,0
	45,0	15,0
	60,0	15,0

Tabelle 5

Anregung von hex. Zns: Cu-Leuchtstoff mit verschiedenen Strahlenquellen unterschiedlicher Aktivität

Isotop	Max. Beta-Energie [MeV]	Aktivität der Strahlen- quelle mC/10 cm ²	Emittiertes Licht in willkürlichen Einheiten		
			22,5	45,0	60,0
			mg/cm ² Schichtdicke		
$^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$	50% 0,6	1,85	155,0	270,0	303,0
		3,90	305,0	540,0	570,0
	50% 2,2	7,62	500,0	680,0	690,0
^{147}Pm	0,22	2,66	9,0	7,0	7,0
		3,98	9,0	8,0	6,5
		7,55	11,5	8,0	6,5
^{204}Th	0,76	0,76	24,5	24,5	21,9
		2,70	35,0	40,0	42,0
		3,13	43,8	46,0	50,5
		5,80	41,0	48,0	49,0

c) Beim Isotop ^{204}Th nahm die emittierte Lichtemission sowohl mit wachsenden Aktivitäten als auch mit wachsenden Schichtdicken wie beim $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ zu, doch waren die gemessenen Lichtwerte um ganze Größenordnungen niedriger als dort.

Um die Natur des bei Betastrahlung emittierten Lichts zu untersuchen wurden die länger als 10^{-2} sec dauernden Strecken der Abklingkurve von mit

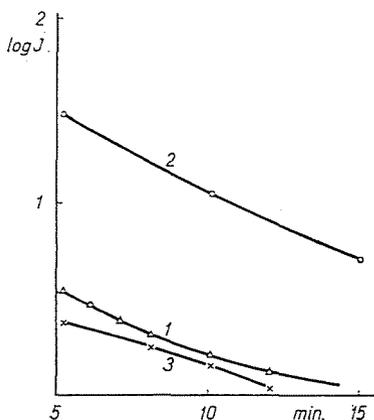


Abb. 3. Abklingkurven von $\text{ZnS} : \text{Cu}$. — 1. Anregung mit natürlichem Licht, 2. Gemeinsame Anregung mit natürlichem Licht und Betastrahlen, 3. Anregung mit Betastrahlen

Kupfer aktiviertem Zinksulfid bei Bestrahlung mit natürlichem Licht, bei radioaktiver Betastrahlung und bei beiden zusammen aufgenommen. In Abb. 3 sind die Logarithmen der in verschiedenen Zeitpunkten gemessenen Intensitäten in Funktion der Zeit aufgetragen. Kurve 3, die die Anregung durch Betastrahlung darstellt, bildet im Gegensatz zu den beiden anderen eine Gerade. Dies spricht dafür, daß das Abklingen hier anders vor sich geht. Die Kurve 1, wo die Anregung mit natürlichem Licht erfolgte, beschreibt, wie von anderen Verfassern schon früher festgestellt [5, 6, 7, 8], eine Hyperbel. Die beiden Kurven verlaufen verhältnismäßig nahe nebeneinander, d. h. die Lichtintensitäten zeigen nach Aufhören der Anregung ziemlich ähnliche Werte. Anders bei Kurve 2, bei der der Leuchtstoff einer gemeinsamen Anregung durch natürliches Licht und Betastrahlung ausgesetzt war. Die Form der Kurve fällt zwischen die der Kurven 1 und 3, so daß angenommen werden darf, daß hier die beiden Abklingvorgänge gleichzeitig verlaufen. Auffallend ist hingegen, daß die nach der Anregung zu gleichen Zeitpunkten gemessenen Lichtintensitäten hier ungefähr um eine Größenordnung höher liegen, als wenn die Anregung gesondert erfolgt.

Zusammenfassung

Zinksulfid- und Zink-Kadmiumsulfid-Leuchtstoffe wurden einer Anregung durch Betastrahlen unterworfen. Es wurde festgestellt, daß die Lichtemission mit wachsendem Kadmiumgehalt abnimmt. Bei 50–55% Zinksulfidgehalt tritt ein örtliches Maximum, bei 70% Zinksulfidgehalt ein örtliches Minimum auf. Mit Silber aktiviertes Zink-Kadmiumsulfid emittiert auf Einwirkung von Betastrahlen ein stärkeres Licht, als wenn mit Kupfer aktiviert wird, während die Verhältnisse bei reinem Zinksulfid eben umgekehrt liegen. Bei hexagonalem ZnS : Cu (0,01) wurde auch die optimale Schichtdicke für Betastrahlung aus einem ^{90}Sr — ^{90}Y -Isotopengemisch bestimmt. Im weiteren wurde die Wirkung verschiedener Betastrahlenquellen bei unterschiedlichen Aktivitäten untersucht. Endlich wurde das Abklingen des Leuchtens von hexagonalem ZnS : Cu (0,01) nach Betabestrahlung geprüft und festgestellt, daß der Abklingvorgang anders verläuft als bei Anregung mit natürlichem Licht.

Literatur

1. Тимофеева, Т. В.: Изв. А. Н. СССР сер. физ. **13**, 135 (1949).
2. Bányászati Kutató Intézet Közleményei **7**, 217 (1962).
3. Bányászati Kutató Intézet Közleményei, im Druck.
4. PRICE, W. I.: Nuclear Radiation Detection McGraw Hill, London (1958).
5. ЖЭТФИ 1032 (1933); Phys. Zs. Sowjetunion, **5**, 811 (1934).
6. Acta Physica Polonica, **5**, 379 (1936).
7. CAUSTAL, R.: J. de Chim. Phys. **28**, 345 (1931).
8. LJOWSCHIN, W. L.: Polyékony és szilárd anyagok fotolumineszcenciája. Akad. Verl. Budapest (1956).

Prof. Dr. László ERDEY

Dr. Imre KÁSA

László KOVÁCS

} Budapest, XI. Gellért tér 4. Ungarn.