

mit Teilchen und Antiteilchen, die gemäß den obigen Vorstellungen so gegenseitig aneinander gebunden sind, daß sich ihre Ruhmassen gerade kompensieren und sie außerdem keinen Schwerpunktsimpuls und damit keine Energie besitzen. Man kann auch sagen, das Vakuum sei angefüllt mit Lichtquanten der Energie 0. Ein Teilchen, z. B. ein Elektron, polarisiert auf Grund seiner Wechselwirkung  $\mathfrak{S}_w$  diese Lichtquanten und es entsteht das zu dem Elektron gehörige Coulomb-Feld.

Ist die Deutung zulässig, daß die Mesonen mit ganzzahligem Spin als angeregte Zustände der Licht-

quanten zu betrachten sind, so läßt sich das Zustandekommen des Kernfeldes qualitativ ganz analog dazu erklären.

Näher soll aber auf diese Bilder nicht eingegangen werden, da erst die weitere Entwicklung der Theorie zeigen kann, ob diese Bilder eine gewisse Berechtigung haben.

Hrn. Prof. Heisenberg danke ich für seine wertvollen Anregungen und Unterhaltungen während der Entstehung der Arbeit. Außerdem möchte ich auch Hrn. R. Schulten für seine Mithilfe bei der Durchführung der Rechnungen danken.

## Über die Zerstörung der Lumineszenz von Leuchtstoffen durch $\alpha$ -Teilchen

Von IMMANUEL BROSER und HARTMUT KALLMANN\*

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. 5a, 381—384 [1950]; eingegangen am 22. Juni 1950)

Die Zerstörung der Radio-Lumineszenz von vier verschiedenen Leuchtstoffen durch Bestrahlung mit  $\alpha$ -Teilchen wird quantitativ ausgemessen. Die Zerstörbarkeit nimmt in der Reihe CdS, ZnS,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  und  $\text{CaWO}_4$  ab, die jeweils noch vorhandene Lumineszenz folgt mit wachsender Zahl absorbierter  $\alpha$ -Teilchen nicht dem exponentiellen Gesetz. An CdS-Einkristallen wird festgestellt, daß die zerstörende Wirkung der  $\alpha$ -Teilchen von ihrer Geschwindigkeit abhängt.

Bekanntlich werden Zinksulfidphosphore durch Bestrahlung mit  $\alpha$ -Teilchen langsam zerstört<sup>1</sup>, d. h. sie büßen ihre Leuchtfähigkeit ein. Diese Eigenschaft wirkte sich bei der Anwendung dieser Leuchtstoffe als radioaktive Leuchtfarben sehr nachteilig aus und wurde in diesem Zusammenhang mehrfach diskutiert. Berndt<sup>2</sup> führte die ersten genaueren Messungen über die Zerstörung von ZnS durch  $\alpha$ -Teilchen durch und untersuchte die Abnahme der Radio-Lumineszenz einer Leuchtfarbe über einen Zeitraum von 5 Jahren. Seine Meßergebnisse konnten am besten durch ein exponentielles Gesetz wiedergegeben werden, und es stellte sich heraus, daß der Zerstörungsgrad nur von der Zahl der insgesamt im Leuchtstoff absorbierten  $\alpha$ -Teilchen abhing<sup>3</sup>. Wolf und Riehl<sup>4</sup> fanden, daß die Abnahme der Radio-Lumineszenz unabhängig ist von Art und Zahl der im Phosphor eingebauten Fremdatome (Aktivatoren), daß also die Zerstörbar-

keit nur eine Eigenschaft der Grundsubstanz ZnS darstellt. E. Streck<sup>5</sup> beobachtete — ebenfalls an ZnS-Phosphoren — eine durch die  $\alpha$ -Bestrahlung hervorgerufene Ausscheidung von atomarem Zink aus dem Kristallverband und vermutete, daß über diese Zinkatome ein Teil der Anregungsenergie auf strahlungslosem Wege abgeführt wird. Schließlich seien noch Messungen von Becker<sup>6</sup> erwähnt, der feststellen konnte, daß die Tilgbarkeit des Lumineszenzlichtes von ZnS-Phosphoren durch Bestrahlung mit  $\alpha$ -Teilchen wesentlich erhöht werden kann.

Es liegt also ein relativ umfangreiches Erfahrungsmaterial über die Zerstörung der Lumineszenz von ZnS-Phosphoren vor, dagegen ist kaum etwas über das Verhalten anderer Leuchtstoffe bekannt. Im Rahmen der von uns durchgeführten Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften von Leuchtstoffen<sup>7–10</sup> haben wir daher auch begonnen, den Einfluß

\* Jetzt: New York University, New York, N. Y., USA.

<sup>1</sup> E. Rutherford, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 83, 561 [1910].

<sup>2</sup> G. Berndt, Radioaktive Leuchtfarben, Braunschweig 1920, S. 86.

<sup>3</sup> Vgl. N. Riehl, Lumineszenz, Springer-Verlag, Berlin 1941, S. 133 ff.

<sup>4</sup> P. Wolf u. N. Riehl, Ann. Physik 11, 103 [1931]; 17, 581 [1933].

<sup>5</sup> E. Streck, Ann. Physik 34, 96 [1939]; 35, 58 [1939].

<sup>6</sup> A. Becker, Z. Physik 125, 479 [1949].

<sup>7</sup> I. Broser u. H. Kallmann, Z. Naturforschg. 2a, 439, 642 [1947].

<sup>8</sup> I. Broser, L. Herforth, H. Kallmann u. U. M. Martius, Z. Naturforschg. 3a, 6 [1948].

<sup>9</sup> I. Broser, H. Kallmann u. U. M. Martius, Z. Naturforschg. 4a, 204 [1949].

<sup>10</sup> I. Broser, H. Kallmann u. C. Reuber, Z. Naturforschg. 5a, 79 [1950].



von  $\alpha$ -Strahlen auf die Lumineszenz einer Reihe weiterer Leuchtstoffe zu untersuchen. Unsere im folgenden beschriebenen Messungen bringen einen Vergleich der Zerstörbarkeit von vier physikalisch und technisch interessanten Stoffen. An einem der Leuchtstoffe (CdS), der in Form einheitlicher, größerer Kristalle vorlag, konnte auch die Abhängigkeit der Zerstörung vom Ort innerhalb des Kristalles ermittelt werden.

Die Abhängigkeit der Zerstörung von der Zahl der absorbierten  $\alpha$ -Teilchen

Die Untersuchungen wurden an den vier Leuchtstoffen ZnS, CdS,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  und  $\text{CaWO}_4$  durchgeführt. Die pulverförmigen Substanzen waren in dünner Schicht (5–10 mg/cm<sup>2</sup>) auf Glasplättchen aufgetragen, die CdS-Einkristalle auf entsprechenden Plättchen aufgekittet. Bestrahlt wurden die Proben von außen mit den  $\alpha$ -Teilchen eines dicht über ihnen angebrachten Polonium-Präparates von etwa 1 mC Stärke und 1 cm<sup>2</sup> Oberfläche, wobei darauf geachtet wurde, daß stets die gesamte Leuchtstoffschicht gleichmäßig von  $\alpha$ -Teilchen getroffen wurde. Die Aktivität des  $\alpha$ -Präparates wurde nach einer schon früher beschriebenen Methode<sup>11</sup> ausgemessen und die zeitliche Abnahme der Intensität des Polonium jeweilig in Rechnung gesetzt. Bei der angegebenen Methode der Bestrahlung wird natürlich nur die obere Schicht der Leuchtstoffe (etwa 5 mg/cm<sup>2</sup>) zerstört, aber diese Schicht wird andererseits bei der Messung der Radio-Lumineszenz auch nur zum Leuchten erregt.

Zur Messung der Lumineszenz diente ein Sekun-

därelektronenvervielfacher nach Weiß, dessen Photostrom mit einem Galvanometer bestimmt wurde. Um jeden anderen Alterungseinfluß als den durch  $\alpha$ -Teilchen von vornherein auszuschalten, wurde der dauernd der Bestrahlung ausgesetzte Leuchtstoff mit einem zweiten gleichartigen, jedoch nicht bestrahlten Leuchtstoff verglichen. Dadurch erübrigte sich auch eine Konstanzhaltung der Empfindlichkeiten der Meßgeräte und der geometrischen Bedingungen bei den Messungen.

Unsere Meßergebnisse sind in Abb. 1 wiedergegeben. Aufgetragen ist die jeweils noch vorhandene Radio-Lumineszenz im Vergleich mit einem unzerstörten Leuchtstoff derselben Art als Funktion der Zahl der  $\alpha$ -Teilchen, die auf ein cm<sup>2</sup> Oberfläche der Schicht treffen. Man erkennt, daß die Zerstörbarkeit der verschiedenen Leuchtstoffe ganz unterschiedlich ist. Nach unseren Messungen wirkt die  $\alpha$ -Bestrahlung am stärksten auf die CdS-Kristalle (Kurve IV); bei ZnS (Kurve III) wird eine gleichstarke Abnahme der Lumineszenz erst dann beobachtet, wenn die Zahl der absorbierten  $\alpha$ -Teilchen zehnmal so groß ist.  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  (Kurve II) zeigt eine zwar schwache, aber doch noch deutliche Abnahme der Lumineszenz, und nur  $\text{CaWO}_4$  (Kurve I) bleibt in seiner Lumineszenz unbeeinflusst von absorbierten  $\alpha$ -Teilchen.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Wolf und Riehl<sup>13</sup> konnten wir feststellen, daß der Zerstörungsgrad nur von der Zahl der auffallenden  $\alpha$ -Teilchen, also nur vom Produkt Zeit  $\times$  Präparatstärke, abhing. Die Messungen an ZnS wurden sowohl an Cu- als auch an Ag-aktivierter Substanz durchgeführt, wobei im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Abweichung im Kurvenverlauf festzustellen war. Für die Untersuchungen an CdS-Kristallen wurden bisher nur Kristalle mit maximaler Lichtausbeute verwendet (nach Angaben von Kallmann und Warminsky<sup>12</sup> bei  $\alpha$ -Anregung etwa 23%), die in ihrem Verhalten aber alle der Kurve IV entsprachen. Eine äußerliche Verfärbung oder Trübung, wie sie von Streck an ZnS<sup>5</sup> beobachtet wurde, konnte in keinem Fall festgestellt werden; eine

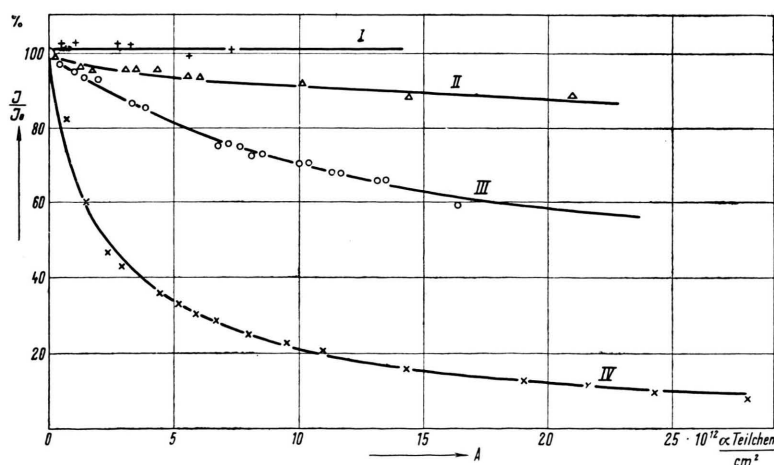


Abb. 1. Abnahme der Lumineszenz durch Bestrahlung mit  $\alpha$ -Strahlen.  $\text{CaWO}_4$  (Kurve I),  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  (Kurve II), ZnS-Cu und ZnS-Ag (Kurve III), CdS-Kristalle (Kurve IV).

<sup>11</sup> I. Broser u. H. Kallmann, Ann. Physik 3, 317, 4, 61 [1948].

<sup>12</sup> H. Kallmann u. R. Warminsky, Ann. Physik 4, 57 [1948].

solche wäre besonders leicht an den durchsichtigen, einheitlichen CdS-Kristallen erkennbar gewesen.

Eine Diskrepanz zwischen den Messungen von Wolf und Riehl sowie Streck einerseits und unseren Messungen andererseits besteht hinsichtlich der Zahl von  $\alpha$ -Teilchen, die bei ZnS eine bestimmte Zerstörung der Lumineszenz hervorrufen. Die Halbwertszeit wird von Wolf und Riehl bei einer Radiumleuchtfarbe, die pro Gramm 0,01 mg Radium enthält, zu etwa 5000 Tagen angegeben; dies bedeutet, daß etwa  $3,5 \cdot 10^{12}$   $\alpha$ -Teilchen in einer 5 mg/cm<sup>2</sup> dicken und 1 cm<sup>2</sup> großen Leuchtstoffschicht absorbiert werden müssen, damit die Radio-Lumineszenz auf die Hälfte abklingt. Bei unseren Messungen wurde eine sehr viel langsamere Abnahme des Leuchtens beobachtet. Die für ZnS gefundenen Werte von Riehl und Wolf entsprechen ungefähr den von uns für CdS ermittelten Halbwertszahlen.

Weiterhin haben wir im Gegensatz zu den genannten Autoren gefunden, daß der Zusammenhang zwischen der jeweilig noch vorhandenen Lumineszenz und der Zahl der absorbierten  $\alpha$ -Teilchen keineswegs eine Exponentialfunktion ist. Dies ist besonders gut an Kurve IV der Abb. 1 erkennbar, vor allem deshalb, weil die Zerstörung des CdS-Phosphors auf wenige Prozent der anfänglich vorhandenen Lumineszenz durchgeführt wurde und weil die Genauigkeit der Messungen hier besonders groß war.

#### Die Abhängigkeit der Zerstörung vom Ort im Kristall

Durch Verwendung von einheitlichen größeren CdS-Kristallen zur Untersuchung der Lumineszenzzerstörung ergab sich die Möglichkeit, auch die Abhängigkeit der Zerstörung vom Ort im Kristall festzustellen.

Sehr einfach war zu erkennen, daß sich die zerstörende Wirkung der  $\alpha$ -Teilchen auch in einem einheitlichen CdS-Kristall nur auf die Bereiche erstreckt, die von  $\alpha$ -Teilchen tatsächlich getroffen werden: Kristalle, die dicker als etwa 10 mg/cm<sup>2</sup> waren und auf der Vorderseite durch  $\alpha$ -Teilchen zerstört wurden, zeigten bei Anregung der unzerstörten Rückseite eine unvermindert starke Lumineszenz.

Schwieriger zu lösen war die Frage, ob die  $\alpha$ -Teilchen an verschiedenen Stellen ihrer Bahn beim Eindringen in den Kristall auch eine unterschiedlich

starke Zerstörung verursachen, ob also eine Abhängigkeit der Zerstörung von der Geschwindigkeit der  $\alpha$ -Teilchen existiert.

Ein zerstörter und ein unzerstörter Kristall wurden in ein evakuierbares Glasgefäß gebracht<sup>11</sup>, in dem die Reichweite der  $\alpha$ -Teilchen — und damit ihre Eindringtiefe in die Kristalle — durch Variation des Luftdruckes geändert werden konnte. Die ziemlich homogenen  $\alpha$ -Teilchen drangen also mit abnehmendem Luftdruck in immer tiefere Schichten der Kristalle ein, und aus der Änderung der Lumineszenzlichtintensität mit der Änderung des Druckes ließen sich Rückschlüsse auf den Zustand des zerstörten Kristalles in den verschiedenen Schichttiefen ziehen.

Die Messungen gibt Abb. 2 wieder. Kurve I zeigt die Abhängigkeit der Lichtintensität vom Druck  $p$  im Glasgefäß bei einem unzerstörten Kristall, veranschaulicht also die Abnahme der Lumineszenzintensität mit wachsender Bremswirkung der Luft. Da bei einem derartigen Kristall die erzeugte Lichtintensität proportional der absorbierten Energie  $E$ , die Eindringtiefe  $T$  der  $\alpha$ -Teilchen in den Kristall aber gleich

$$T = T_0 (1 - p/p_0) \quad (1)$$

ist ( $T_0$  = größte Eindringtiefe beim Druck  $p = 0$ ;  $p_0$  = Druck im Gefäß, bei dem die  $\alpha$ -Teilchen den Kristall gerade nicht mehr erreichen), gibt die Kurve I auch den Zusammenhang zwischen der im Kristall absorbierten Energie und der Eindringtiefe der  $\alpha$ -Teilchen wieder, also

$$\text{Kurve I: } E = f(p) = F(T). \quad (2)$$

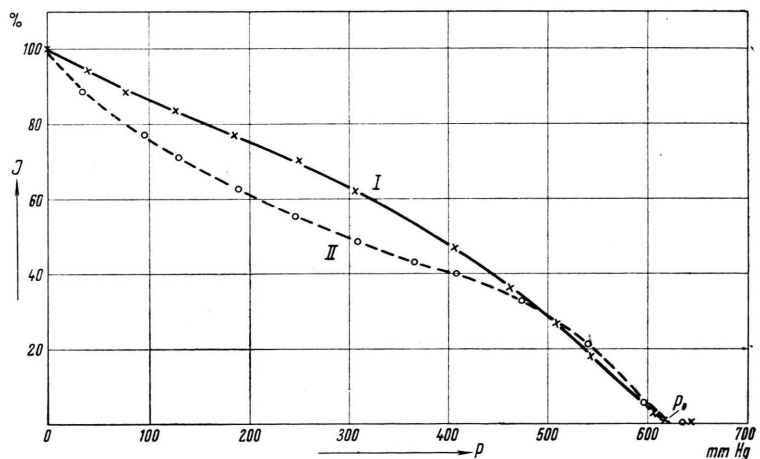


Abb. 2. Lumineszenz von CdS-Kristallen als Funktion des Druckes der absorbierenden Luftschicht. Unzerstörter Kristall (Kurve I); zerstörter Kristall (Kurve II).

Anders liegen die Verhältnisse bei dem zerstörten Kristall (Kurve II). Hier ist die Abhängigkeit der Lichtintensität vom Druck im Glasgefäß eine andere als bei dem unzerstörten Kristall, die Lumineszenz also nicht mehr der absorbierten  $\alpha$ -Teilchen-Energie proportional. Die Lichtintensitäten der Kurven I und II, die beide für  $p = 0$  auf 100% normiert wurden, sind naturgemäß nicht gleich, sondern verhalten sich etwa wie 1:20; die Lumineszenz des zerstörten Kristalles betrug nur noch etwa 5% des Anfangswertes (vgl. Kurve IV, Abb. 1). Es gilt also für

$$\text{Kurve II: } J = f'(p) = F'(T), \quad (3)$$

wobei  $J$  die beim Eindringen der  $\alpha$ -Teilchen bis zur Tiefe  $T$  gemessene Lumineszenzlichtintensität des zerstörten Kristalles bedeutet. Der Zusammenhang zwischen  $p$  und  $T$  gehorcht dabei auch hier der Gl. (1).

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Zerstörung vom Ort im Kristall aus den Gl. (2) und (3) kann nun leicht folgendermaßen vorgegangen werden: Aus den Kurven ergeben sich die Beträge der Lumineszenzintensitäten, die am Ort  $T$  im Intervall  $dT$  erzeugt werden, zu  $\eta_0 \cdot dE/dT$  (Kurve I), bzw.  $dJ/dT$  (Kurve II), wobei  $\eta_0$  die von  $T$  unabhängige Lichtausbeute des unzerstörten Kristalles bedeutet. Bildet man den Quotienten

$$\eta = \frac{dJ/dT}{dE/dT} = \frac{dJ/dp}{dE/dp} \quad (4)$$

( $T$  gemessen in willk. Einheiten),

<sup>13</sup> Für Hilfe bei den Messungen danken wir Fr. J. Klampert.

so erhält man für jeden Punkt im zerstörten Kristall einen Wert, auf den die Lumineszenzausbeute durch  $\alpha$ -Zerstörung abgesunken ist.

Wir haben auf graphischem Wege aus den Kurven der Abb. 2 den Quotienten (Gl. 4) ermittelt und — wiederum in willkürlichen Einheiten — in Abb. 3 wiedergegeben. Man erkennt, daß die Lichtausbeute  $\eta$  nicht an allen Stellen des Kristalles gleichmäßig ist. Interessant ist, daß die Lumineszenzausbeute durch ein Minimum geht. Der langsame Anstieg der Kurve am Ende der Reichweite ist leicht zu erklären: Bei der Dauerbestrahlung befand sich das 1 cm<sup>2</sup> große  $\alpha$ -Präparat dicht über dem Kristall, so daß eine Winkelverteilung der  $\alpha$ -Teilchen im Kristall ein langsames Abnehmen der Zahl der zerstörenden  $\alpha$ -Teilchen in den tieferen Schichten verständlich macht und keine scharfe Grenze zwischen zerstörtem und unzerstörtem Teil des Kristalles zu erwarten ist. Überraschender ist der Anstieg der Lichtausbeute an der Kristalloberfläche, die sicher von allen  $\alpha$ -Teilchen durchsetzt wurde. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die  $\alpha$ -Teilchen am Beginn ihrer Bahn, wo sie die größte Geschwindigkeit haben, weniger zerstörend wirken als am Ende ihrer Lebensdauer, was beim Vergleich mit ihrer Ionisationswirkung verständlich erscheint. So kommt es, daß der Kristall in einer Tiefe von etwa  $T_0/2$  mehr als doppelt so stark zerstört sein kann als an der Oberfläche, ein Zustand, der naturgemäß um so stärker ausgeprägt ist, je länger die Zerstörung der Lumineszenz durchgeführt wurde<sup>13</sup>.

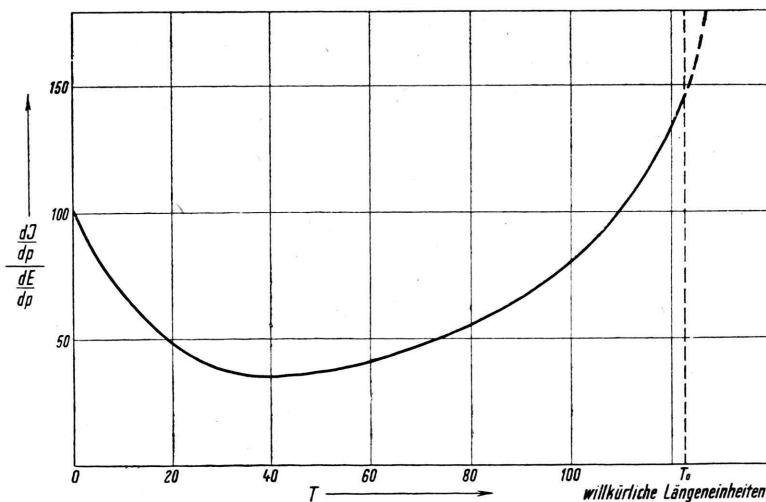


Abb. 3. Abhängigkeit der Lichtausbeute vom Ort im zerstörten Kristall.