

Praxis der Naturwissenschaften Chemie in der Schule

Aulis Verlag Deubner · Köln und Leipzig



Radiogene Stimulation von Festkörperlumineszenz

R. J. Schwankner, R. Laubinger, M. Hafner und F. Vilser

1 Einführung

Phänomene der Festkörperlumineszenz [1] sind lange bekannt und wurden schon früh beschrieben, vgl. etwa *Goethes* Schilderung dieser Erscheinungen in seiner „Italienischen Reise“ [2].

Bologna, den 20. abends [Oktober 1786]

Diesen heitern schönen Tag habe ich ganz unter freiem Himmel zugebracht. Kaum nahe ich mich den Bergen, so werde ich schon wieder vom Gestein angezogen...

Ich ritt nach Paderno, wo der sogenannte Bologneser Schwerspat gefunden wird, woraus man die kleinen Kuchen bereitet, welche kalziniert im Dunkeln leuchten, wenn sie vorher dem Licht ausgesetzt gewesen, und die man hier kurz und gut Fosfori nennt...

Nachstehend sollen Erregungsmechanismen von Lumineszenz durch elektromagnetische und korpuskulare Bestrahlung von Festkörpern aufgezeigt werden. Grundsätzlich ist dabei zu unterscheiden zwischen einer Stimulation – im Sinne eines Abrufens gespeicherter Anregungszustände im Festkörper – einerseits (vgl. 2 und 5.3) sowie Direkterregung andererseits (siehe 3, 5.1, 5.2). Informationsspeicherung erfolgt als Lumineszenzkontrast.

Die exklusiv durch Wärmezufuhr ausgelösten Phänomene der Thermolumineszenz werden in dieser Darstellung nicht behandelt (vgl. [3, 4]).

2 Rotlicht-Löschung: HeNe-laserstimulierter Haft-, Leitungsbandübergang in ZnS(Cu)

Die gelbgrüne, temperaturabhängige Lumineszenz des II/VI-Halbleiters Zinksulfid hängt empfindlich von der Dotierung ab, in der Regel erfolgt diese mit Kupfer (Sidotsche Blende, *T. Sidot* 1866 [5, 6]).

Schon *Philipp Lenard* [7] ist aufgefallen, dass dem „Dahmschen Entfachen“ (1904) d.h. einer Rotlichtbestrahlung eines durch vorangegangene Belichtung mit Tageslicht aktivierten Zinksulfidleuchtschirms dahingehend Bedeutung zukommt, dass *lokal* d.h. in den auftreffenden Regionen der Rotlichtbestrahlung alle angeregten Festkörperzustände gelöscht werden. Dies macht sich in einem scharf begrenzten kurzzeitigen Aufleuchten mit anschließend anhaltender Kontrastumkehr (Abb. 1) bemerkbar.

Die leichte Verfügbarkeit von HeNe-Gaslasern bzw. gleichfalls im roten Spektralbereich emittierenden Laserdi-

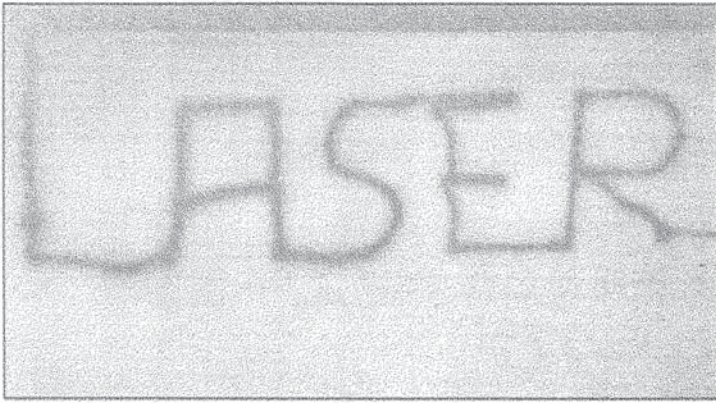


Abb. 1: Die 632,8 nm-Emission eines HeNe-Lasers löscht im Auftreffpunkt auf einem ZnS(Cu)-Leuchtschirm die Lumineszenz durch lokale Beschleunigung der radiativen Rekombination; die vorliegende Aufnahme wurde ca. 2 Minuten nach der „Beschriftung“ gefertigt [8].

oden ermöglicht so ein „Beschreiben“ von zuvor tageslichtaktivierten Zinksulfidschirmen. Die so engravierte Information entsteht dabei durch lokale Erhöhung der Rekombinationsraten der Deexcitation der angeregten Festkörperzustände [9]. Eine Informationslöschung erfolgt erst nach vollständigem Abklingen der Rekombination aller Erregungszustände (also auch insbesondere in Bereichen welchen nicht einer Rotlichttilgung unterzogen wurden) bzw. bei Neuerregung der gesamten ZnS-Halbleiterfläche.

Die relativ große Bandlücke (Valenz-, Leitungsband) in ZnS(Cu) von 3,8 eV schließt zudem eine Neuerregung durch Rotlicht (rd. 2 eV) a priori aus.

Die vorgestellte Phänomenologie (Abb. 9) findet insbesondere Anwendung im sog. Radioimaging auf Basis von Festkörperphosphoren (vgl. 5.3).

3 Kathodolumineszenz

Die Beherrschung der Schnittstellen Vakuumdichtheit/Glas-Metalldurchführungen für Entladungselektroden führte im 19. Jahrhundert zum ertragreichen Studium der Gasentladung, welche u. a. in den technischen Anwendungen der Braunschen Röhre gipfelten.

Aus jenen frühen Tagen der Atomphysik sind eine Reihe Demonstrationsröhren in naturwissenschaftlichen Kabinetten und Museen auf uns gekommen, welche den Kathoden nicht nur Schattenkreuze, Flügelräder etc. im Ausbreitungsweg gegenüber stellten, sondern auch fluoreszente Mineralien, Schmetterlingsflügel und ausgewählte Objekte aus Herbarien [11].

In Abb. 2* ist eine derartige Röhre in Funktion d.h. Elektronenbeschuss der miteingeschmolzenen mineralogischen Objekte photographisch dokumentiert.

4 Uranyl-Lumineszenz

4.1 UV-Stimulation

Die ausgeprägte Lumineszenz stimuliert durch Bestrahlung im nahen UV sowohl des gelösten, wie auch des im Festkörper koordinierten linearen Uranylkations (UO_2^{2+} ; $d_{\text{U/O}} = 170\text{--}196 \text{ pm}$), welches in einem breiten Bereich ($360 \text{ nm} < \lambda$

* Die Abb. 2 bis 6 finden Sie in Farbe auf der 4. Umschlagseite.

$< 500 \text{ nm}$) Lichtabsorption zeigt, ist vielfach beschrieben [12]. Diese ausgeprägte gelbgrüne Fluoreszenzfähigkeit kann durch begleitende Schwermetalle in der Matrix geschwächt bis nahezu vollständig unterdrückt werden (Quenching).

Während es nur sehr wenige, sich vom vierwertigen Uran ableitende, primäre nicht-fluoreszierende Uranminerale existieren (e.g. Pechblende UO_2), gibt es über 5000 sekundäre, UV-aktive Uranminerale (Abb. 3).

Der Lumineszenzstimulation uranhaltiger Glasmatrixen durch den UVA-Anteil im Tageslicht verdanken wir eine Vielzahl von Urangläsern. Der typische Urangehalt derartiger Kompositionen liegt zwischen 0,02 und 2 Gewichtsprozent, wobei der Grad der Erregbarkeit von der Abwesenheit fluoreszenz-quenchender Matrixelemente abhängt [12]. So ist z. B. deutlich reduziert UV-aktiv kupferhaltiges Eleonoren(uran)glas bzw. uranhaltiges Bleiglas.

Abb. 4 zeigt Exponate aus den Sammlungen Höttl, Zeh, Lieckfeld und des Verfassers uranhaltiger Glasknöpfe, welche bis heute z. B. in der Form von neuangefertigten Diskothekenschwarzlicht-stimulierten Piercing-Objekten der jeunesse adorée zu bewundern sind.

4.2 X-Stimulation

Im Zuge der Entdeckung der Röntgenstrahlung (Jahreswende 1895/96) wies bereits am 2. April 1896 A. Hutchinson in Nature darauf hin, dass dieselben bei Uranglas und Uranylsalzen Fluoreszenzerscheinungen auszulösen im Stande sind:

“During the past few weeks I found quite a number of inorganic substances fluoresce when exposed to the action of Röntgen rays; thus the following minerals all became more or less luminous, viz. diamond fluor-spar, apatite, autunite, ... uranium nitrate and uranium glass. The fluorescence produced in most of these substances is very weak but autunite, uranium nitrate and uranium glass ... became fairly bright ...” [15].

Diese Hinweise auf röntgenstimulierte Uranylfluoreszenz (von Uranglimmern, Urangläsern und Uranylsalzen) werden auch durch Funde im Firmenarchiv der Fa. Merck gestützt, welche dazu entsprechende Präparate für Röntgenversuche anbot, ja sogar auf Röntgenfluoreszenzschirme auf Uranglasbasis wurde spekuliert [16].

Abb. 5 belegt die Phänomen mit einer intensiven X-Quelle (Röntgentherapieröhre).

4.3 Stimulation durch Gasentladung

In physikalischen Kabinetten haben Gasentladungsröhren überlebt, welche neben den farbwirksamen Effekten: Totaldruck, Spannung, Gaszusammensetzung auch die Glaszusammensetzung variiert wird. Besondere Bedeutung kommt dabei Hohlröhren aus Uranglas zu. Diese zeigen nicht nur im spannungslosen Zustand intensive UVA-Fluoreszenz (Abb. 6) sondern ausgeprägte Gasentladungslumineszenz beim bestimmungsgemäßen Röhrenbetrieb [12].

5 Korpuskularstrahlung

5.1 Radio-Autolumineszenz

Im Zuge des Studiums der Festkörperchemie von Radiumsalzen des [^{226}Ra]Radiums, des einzigen Radioelementes

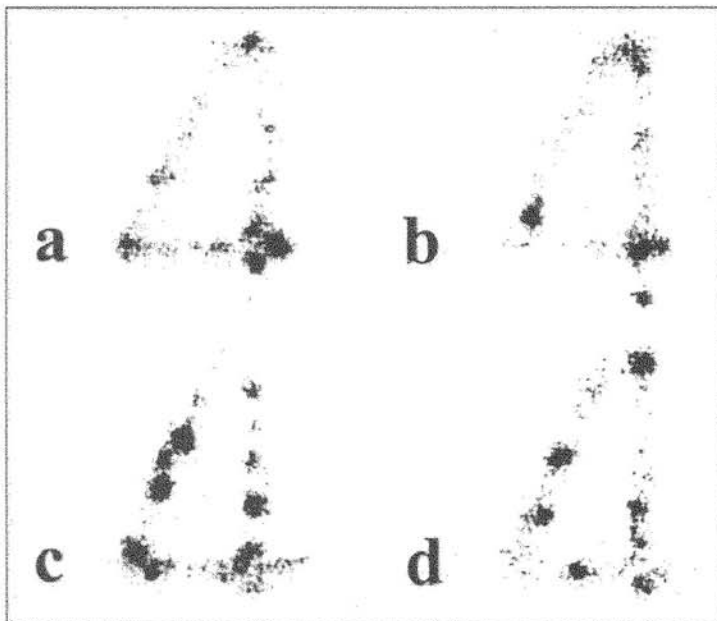


Abb. 7 (oben): Drei Gramm Radiumsalz im eigenen Licht fotografiert; strahlungsgenerierte Lumineszenz-Zentren werden ständig durch Lichtemission erregt (ein Radiumpräparat mit einer Aktivität $>10^{10}$ Becquerel täuscht beim nahestehenden Beobachter durch seine hohe *Gammadosisleistung* auch bei geschlossenem Auge ein „Bild“ vor) [18].

Abb. 8 (unten): Mit Hilfe des Einsatzes von Restlichtverstärkern gelingt es das räumlich wie zeitlich stochastische Verhalten des radioaktiven Zerfalls durch die lokal auftretenden Szintillationen in der Leuchtmasse von Ziffern eines Weckerzifferblattes sichtbar zu machen. Die wiedergegebene Bildsequenz ist im zeitlichen Abstand von je 40 ms aufgezeichnet. Dem unbewaffneten Auge erscheint dagegen eine gleichmäßige Lumineszenz der Leuchtziffer [23].

hoher spezifischer Aktivität, welches natürlich vorkommt, fielen schon sehr früh Leuchterscheinungen auf. Hierbei handelt es sich um die Population und Deexcitation von durch Korpuskularstrahlung geschaffene Gitterdefekte in den Radiumhalogenidgittern. Die Emission an Korpuskular- und Gammastrahlung ist hier so intensiv, dass hier u. a. dauerhafte Lumineszenz beobachtet wird (Abb. 7). Diese Erscheinung schwächt ab im Zuge der fortschreitenden radiogenen Zerstörung des Ionengitters sowie der Aufnahme von Feuchtigkeit durch dieselben. Allerdings sind Radiumsalzlösungen bedingt durch den Čerenkov-Effekt ebenfalls selbstleuchtend, da die emittierten geladenen Teilchen (Helium-Kerne und Elektronen) sich in der Salzlösung schneller als die jeweilige Medienlichtgeschwindigkeit fortbewegen) [19].

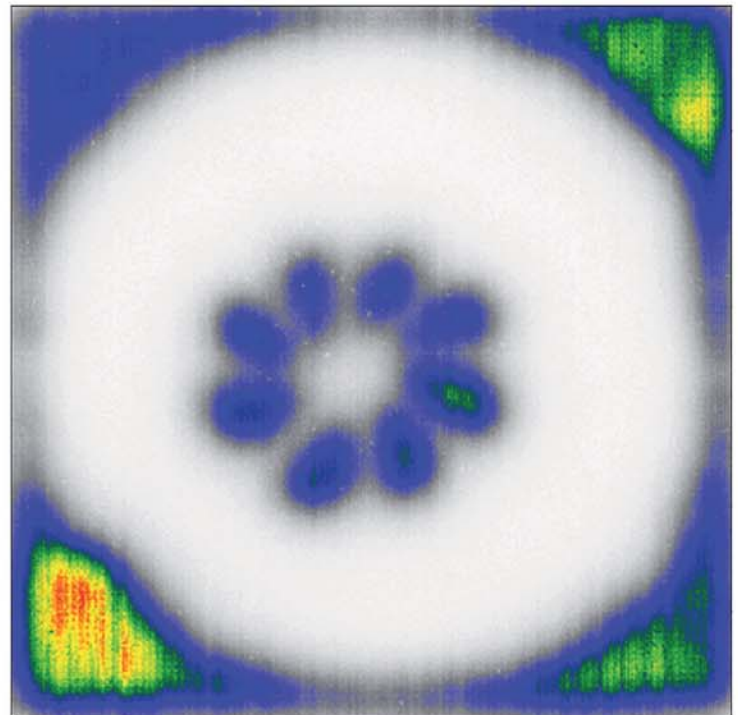
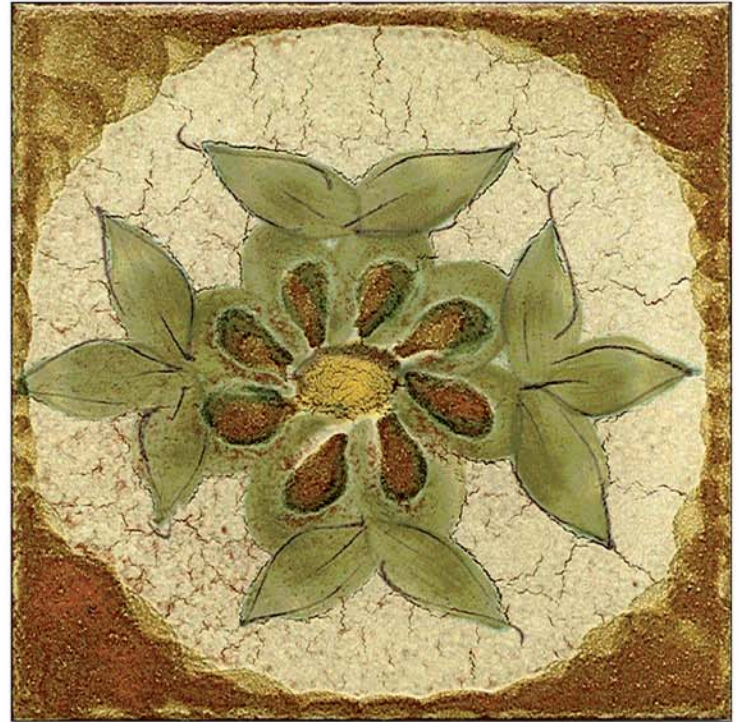


Abb. 9a (oben): Mit Uran(VI)oxid-haltiger Glasur colorierte Dekorfliese ($20 \times 20 \text{ cm}^2$).

Abb. 9b (unten): Die zweidimensionale Aufzeichnung der Betaaktivitätsverteilung der ersten radiogenetischen, im säkularen Gleichgewicht befindlichen Töchter der Uran-Radium-Reihe (^{234}Th]Thorium, ^{234}Pa ; $^{234\text{m}}\text{Pa}$]Protactinium) im Objekt von Abb. 9a erfolgte in der wiedergegebenen Darstellung mit Großflächendetektor (MWPC/MICAD).

5.2 Radiolumineszente Leuchtmassen

Einer Entdeckung von *F. Giesel* folgend wurden Zinksulfidschirme zum Nachweis auftretender Korpuskularstrahlung herangezogen [20]. Die Zubereitung radiolumineszenter Leuchtfarben auf der Basis von Sidotscher Blende, d. h. kupferdotiertes Zinksulfidpulver im ppm-Bereich mit ^{226}Ra]Radiumverbindungen sowie mit Bindemittel versetzt, wurde ab 1907 in der Uhrenindustrie genutzt (JUNGHANS) [21, 22].

Die bei der Alphaemission freiwerdende kinetische Energie von Alphapartikel und Rückstoßkern liegt in der

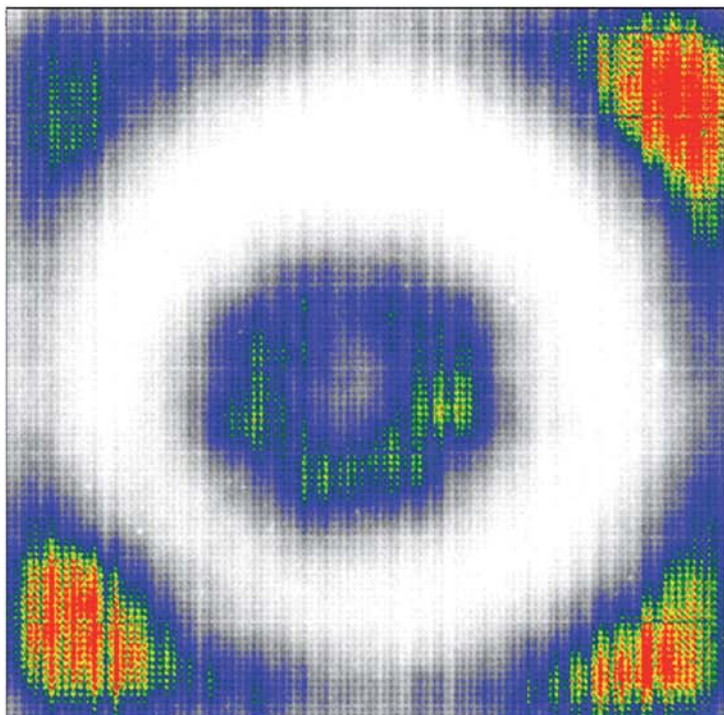


Abb. 9c: Hier wird die mit Hilfe von Phosphorimaging (siehe Text) ausgelesene Darstellung der zweidimensionalen Betaaktivitätsverteilung des Objekts von Abb. 9a wiedergegeben (Expositionszeit bei beiden Methoden identisch, 1425 Minuten).

Größenordnung von >4 Megaelektronenvolt. Pro Alphaumwandlung wird also genügend Energie freigesetzt und im Gitter absorbiert, um jeweils bis zu 10^6 Anregungszustände im II/VI-Halbleiter Zinksulfid zu erzeugen.

Dies geschieht streng lokal und unter der Voraussetzung einer homogenen Durchmischung der radiolumineszenten Leuchtfarbe bei gleichmäßiger Auftragung auf das Ziffernblatt, bedingt durch den radioaktiven Zerfall räumlich wie zeitlich stochastisch (Abb. 8) [23]. Diese lokalen Lichtemissionen werden als Szintillationen bezeichnet. Der Szintillationseffekt findet in der nuklearen Messtechnik bis dato breite Verwendung [24].

5.3 Radioimaging

Die Analyse zweidimensionaler Verteilung von Tracern in anorganischen und organischen Matrices ist ein wesentliches Werkzeug aktueller Radioanalytik. Das klassische Film-Verfahren der Autoradiographie wurde so zunächst durch Großflächendetektoren, welche sich de facto aus mehreren hunderttausend Proportionalzählröhrchen (Micro Channel Array, MICAD) mit nachgeschalteten Gitternetzelektroden (Multi Wire Proportional Counter, MWPC) zur zweidimensionalen Lokalisierung zusammensetzen, abgelöst. Gründe dafür sind Verzicht auf den Entwicklungsprozess und Verbrauchsmaterial sowie unmittelbare Verfolgung des Bildkontrastes usw.

In Abb. 9a ist eine mit UO_3 glasierte Keramikfliese wiedergegeben, welche zum einen mit dem geschilderten Detektionsprinzip bzgl. ihrer Betaaktivität aufgezeichnet wurde (Abb. 9b). Die Falschfarbendarstellung spiegelt dabei den Uranglasur-Auftrag wieder (digitale Autoradiographie).

Die zweite ebendort wiedergegebene zweidimensionale Aktivitätsaufzeichnung ist hingegen mit Hilfe des Phosphorimagingssystems aufgezeichnet (Abb. 9c). Hierbei wird die Probe auf einen Festkörperphosphor zwecks Exposition aufgelegt, wobei die Korpuskularstrahlung Anregungszustände in der sog. Phosphorscreen erzeugt. Nach beendeter

Exposition wird mit einem rasternden HeNe-Laserstrahl die lokale Dichte der Anregungszustände ausgelesen (vgl. 2 und Abb. 1).

Diesem Verfahren, bei welchem die Phosphorscreens nach Rotlichttilgung wieder eingesetzt werden können, kommt im Bereich der Bio- und forensischen Analytik steigende Bedeutung zu.

Literatur

- [1] R.J. Schwankner, Ein Beitrag zur Festkörperphosphoreszenz von ZnS – thermisch und laserbeeinflusster H-L – Übergang, PdN-Physik **27**, 19–23 (1978).
- [2] J.W. von Goethe, Italienische Reise. Hamburger Ausgabe, München 1988.
- [3] M. Eiswirth, R.J. Schwankner, Thermolumineszenz durch Kernstrahlung im Modellexperiment, Praxis (Physik) **37**, 34–36 (1) (1988).
- [4] N. Riehl (Hrsg.), Einführung in die Lumineszenz. München 1970.
- [5] K. A. Hofmann – U. R. Hofmann: Anorganische Chemie. Braunschweig 1945.
- [6] H. Rupp, Die Leuchtmassen und ihre Verwendung. Berlin 1937.
- [7] P. Lenard, Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht. Heidelberg 1918.
- [8] R.J. Schwankner, M. Eiswirth, H. Venghaus, Luminescent Processes Elucidated By Simple Experiments on ZnS, J. Chem. Edu. **58**, 806–809 (1981).
- [9] R.J. Schwankner, M. Eiswirth, A. Schöpf, M. Steiner, Kaltes Licht – am Beispiel der Festkörper- und Chemilumineszenz, PdN-Physik **40**, 25–33 (3) (1991).
- [10] F. Bukatsch, O.P. Krätz, R.J. Schwankner und G. Probeck, So interessant ist Chemie. Köln 1987.
- [11] Dorotheum, Antique Scientific Instruments. Wien 2003.
- [12] R.J. Schwankner, R. Laubinger, F. Vilser, Uranglas, in: H. Wolf (Hrsg.): Uranglas – Uranglasuren, Schriftenreihe des Bergbau- und Industriemuseums Ostbayern, Bd. 40, 11–30, Theuern 2000.
- [13] T. Jungwirth, Radon-Exhalation aus nanowegsamem Festkörpern: Feuchteinfluss bei Uranglimmern, Diplomarbeit Fachgebiet Radiochemie FH München 1999.
- [14] F. Kirchheimer, Das Uran und seine Geschichte. Stuttgart 1963.
- [15] A. Hutchinson, Nature **53**, 524 (1896).
- [16] E. Merck, Präparate für Röntgenversuche, Darmstadt um 1900 [Merck Firmenarchiv, I. Possehl].
- [17] vgl. [12]; aufgenommen von G. Lieckfeld, Neuherberg.
- [18] R.J. Schwankner, Das Portrait: Otto Hönigsmid 1878–945, ChiuZ **15**, 163–174 (1981).
- [19] R.J. Schwankner, Die Natur des Radiums von F. Soddy, Herausgegeben und bearbeitet in Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Bd.: 289, Harri Deutsch, Frankfurt/M. 2002.
- [20] R.G.A. Fricke: Friedrich Oskar Giesel. Wolfenbüttel 2001.
- [21] J. Braunbeck, Der strahlende Doppeladler – Nukleares aus Österreich-Ungarn. Graz 1996.
- [22] G. Berndt, Radioaktive Leuchtfarben. Braunschweig 1920.
- [23] R.J. Schwankner, Desintegration von Einzelatomen im Blick: Das Spintaroskop StrahlenschutzPraxis **9**, 43–49 (2003).
- [24] G.F. Knoll, Radiation, Detection and Measurement. New York–Chichester–Brisbane–Toronto–Singapur 1989.

Anschrift der Verfasser:

Prof. Dr. Robert J. Schwankner, Dipl.-Ing. Rudolf Laubinger, Dipl.-Ing. Monika Hafner und Dipl.-Ing. Florian Vilser, Radiometrisches Seminar, Fachhochschule München, Karlstr. 6, D-80333 München

Abbildungen 2 bis 6 zum Beitrag, R. J. Schwankner/R. Laubinger, M. Hafner/F. Vilser:
Radiogene Stimulation von Festkörperlumineszenz



Abb. 2: Durch Kathodenstrahlen werden in die Entladungsröhre miteingeschmolzene, der Kathode gegenüber gestellte mineralogische Objekte zur VIS-Lumineszenz (Kathodolumineszenz) erregt [11].



Abb. 3: Sekundäres Uranmineral Uranocircit ($\text{Ba}[\text{UO}_2/\text{PO}_4]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$); Bergen, Sachsen) aus der Gruppe der Uranglimmer, aufgenommen im Normal- und UVA-Licht [13].



Abb. 4: Allein für das Jahr 1897 sind im ganzen Deutschen Reich 991 Tonnen Bijouteriewaren, Knöpfe, Perlen, Kunstfrüchte etc. im Wert von 757.000 Mark gefertigt worden [14]; als nicht-fluoreszent in UVA-Exposition erweisen sich dabei z. B. mit Uran(VI)oxid (UO_3) glasierte Knöpfe (vgl. herzförmiges Objekt).

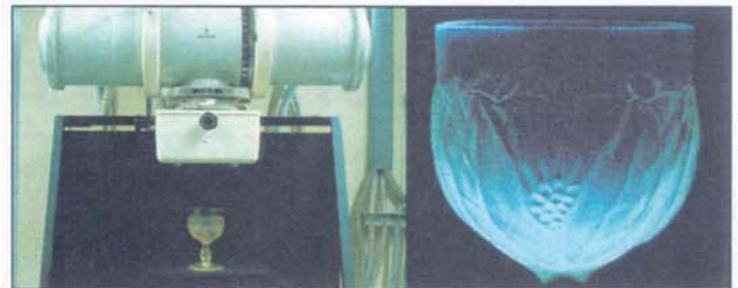


Abb. 5: Röntgenstimulierte Uranyl-Lumineszenz eines geätzten Uranglases (Urangehalt rd. 0,2 Gewichtsprozent; Anodenspannung der verwendeten Röntgen-Therapieröhre $U = 250 \text{ kV}$) [17].

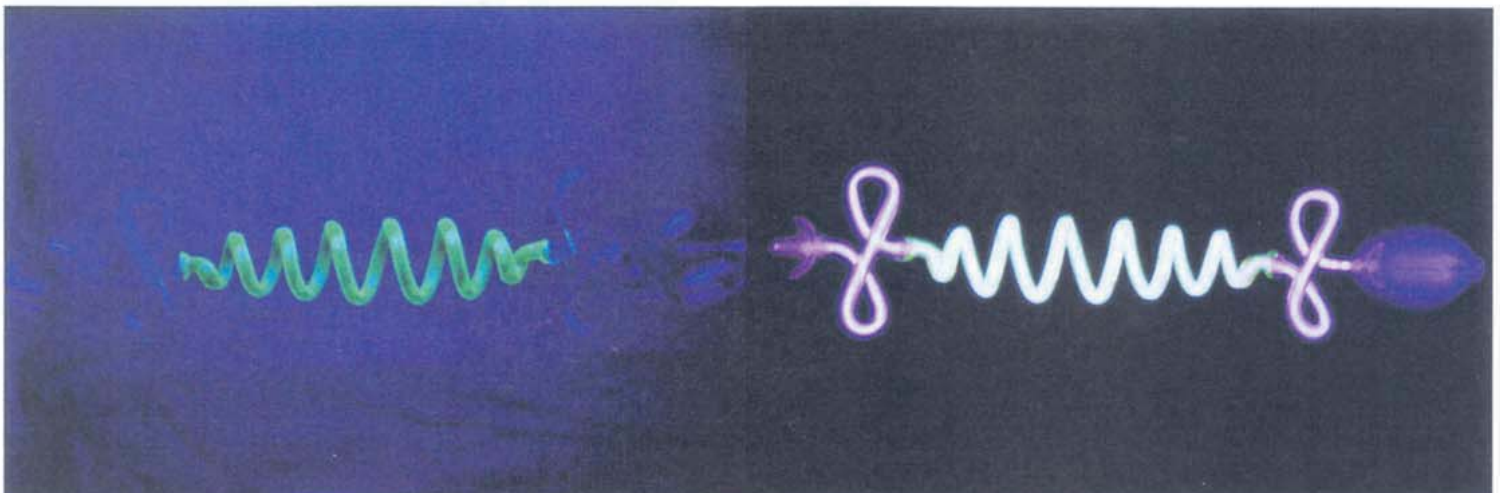


Abb. 6: Gasentladungsröhre im UVA-Licht und im Betrieb aufgenommen ($U = 6 \text{ kV}$); die aus Uranglas bestehenden Teile zeigen im bestimmungsgemäßen Gebrauch ausgeprägte Lumineszenz im Gasentladungsraum.