

lungsabsorption der Grundgitterfluoreszenz in Verbindung mit einer Pyrenabklingzeit von $\tau = 8,9$ bis $9,9 \mu\text{sec}$, wie man sie bei direkter Anregung mit UV-Licht mißt, nicht verträglich sind. Selbst unter Berücksichtigung der völlig verschiedenen Anregungsvorgänge bei UV- und α - oder Kathodenstrahl-anregung bleibt hier ein vorerst nicht zu erklärender Widerspruch, der vielleicht auf einen weniger einfachen Übertragungsmechanismus hinweist.

Die Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Gießen im Rahmen eines Forschungsauftrages der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt, der ich an dieser Stelle für ihre Unterstützung verbindlichen Dank sage. Dank gebührt auch dem Institutsdirektor, Herrn Prof. HANLE, für seine fördernde Anteilnahme und die Bereitstellung von Institutsmitteln, den Herren cand. phys. HAHNE und STROBELT für ihre unermüdlige Hilfe bei der Präparation und den Messungen und der Gesellschaft für Teerverwertung für die freundliche Überlassung der Ausgangssubstanzen.

Lumineszenzschädigung anorganischer Leuchtstoffe durch Ionen

Von R. GRASSER und A. SCHARMANN

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. 16 a, 10–12 [1961]; eingegangen am 20. Oktober 1960)

Herrn Prof. Dr. W. Hanle zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Lumineszenzschädigung von CdWO_4 , Ca-Halophosphat und BN/C durch Ionenbeschuß wird als Funktion der Ionenmasse und der Ionenenergie untersucht. Bei Anregung der Lumineszenz durch Ionen und durch UV-Licht nimmt die Zerstörung mit wachsender Ionenmasse zu. Für Ionenanregung ergibt sich bei leichten Ionen eine Abnahme der Zerstörung mit wachsender Energie, bei schweren Ionen nimmt die Zerstörung mit wachsender Energie zu. Es wird versucht, diese Ergebnisse mit Hilfe der SERRZENSCHE Theorie der Festkörperbeeinflussung durch energiereiche Strahlung zu deuten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Untersuchungen von HANLE und RAU¹, GILFRICH², MARTIN³ und LOTT⁴ über die Einwirkung von Ionen auf Leuchtstoffe fortgesetzt. HANLE und RAU beobachteten bei ZnS/Ag , daß die Lumineszenzabnahme als Funktion der aufgetroffenen Ionen einen rein hyperbolischen Verlauf zeigt:

$$I = \frac{I_0}{1 + CN}.$$

Hierbei sind I_0 die Anfangsintensität der Lumineszenz, N die Zahl der aufgetroffenen Ionen und C die sogenannte Zerstörungskonstante. GILFRICH, MARTIN und LOTT führten diese Untersuchungen fort. Sie untersuchten die Lumineszenzzerstörung verschiedener anorganischer und organischer Leuchtstoffe bei Beschuß mit Wasserstoff- und Heliumionen. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Lumineszenzzerstörung anorganischer Leuchtstoffe durch Ionen verschiedener Masse und Energie.

1. Experimentelles

Zu unseren Untersuchungen benutzten wir eine schon früher beschriebene Apparatur⁴. Sie besteht aus einer PENNING-Ionenquelle, einem Nachbeschleunigungsraum, magnetischem Sektorfeld und dem Meßraum. Die Apparatur gestattet Untersuchungen im Bereich zwischen 4 und 50 kV. Als Probenträger wurden zylinderförmige Messingscheibchen verwendet, die in der Mitte eine 1 mm tiefe Bohrung von 2 mm Durchmesser besitzen. In dieser Vertiefung befindet sich der Leuchtstoff. Das Lumineszenzlicht wird mit Hilfe eines Photovervielfachers (Type FS 9 A) und Galvanometer registriert. Bei Leuchtstoffen, die rasch zerstört werden, wird an Stelle des Galvanometers ein Lichtpunktliniensreiber (Hartmann und Braun, Type RL T 4 N) verwendet. Das zur Messung gelangende Lumineszenzlicht wurde entweder durch die Ionen selbst erregt (Ionenanregung) oder nach Abschalten der Ionenstrahlung mit UV-Licht (UV-Anregung). Alle Untersuchungen wurden an CdWO_4 , $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2/\text{Sb}$, Mn und BN/C durchgeführt. Zur Herstellung des BN/C wurde reinstes BN mit etwas spektralreinem Graphit trocken vermischt und darauf in einem Hochdruckofen⁵ bei etwa 2300°C gegläht. Bei der Darstellung des CdWO_4 wurde CdO und Wolframsäure genau im stöchiometrischen Verhältnis im trockenen Zustand innigst vermischt und eine halbe Stunde bei 1100°C gegläht. Der Ca-Halophosphatleuchtstoff wurde uns von der General Electric Company zur Verfügung gestellt.

¹ W. HANLE u. K. H. RAU, Z. Phys. 133, 297 [1952].

² H. P. GILFRICH, Z. Phys. 145, 241 [1956].

³ W. MARTIN, Z. Phys. 147, 582 [1957].

⁴ R. LOTT, Diplomarbeit, Gießen 1958.

⁵ A. FISCHER, Z. Naturforsch. 13 a, 105 [1958].



2. Meßergebnisse

Die Ionenstromdichte betrug in allen Fällen $3,18 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$. Zur Messung der Lumineszenzabnahme bei UV-Anregung wurde der Ionenbeschuß in gleichmäßigen Zeitintervallen unterbrochen und der durch Ionen geschädigte Leuchtstoff mit UV-Licht angeregt. Abb. 1 bis 3 zeigen, wie die Lumineszenzzerstörung von der Masse der Ionen abhängt. Man sieht, daß die Schädigung bei Anregung mit Ionen wesentlich stärker ist als bei UV-Anregung. Doch gilt in beiden Fällen, daß mit wachsender

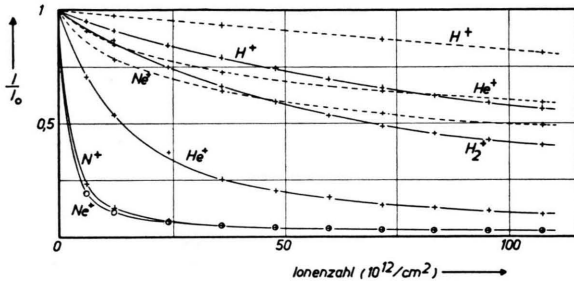


Abb. 1. Relative Lumineszenzintensität von CdWO_4 bei Beschuss mit 20-keV-Ionen.
—— Ionenanregung, - - - - UV-Anregung.

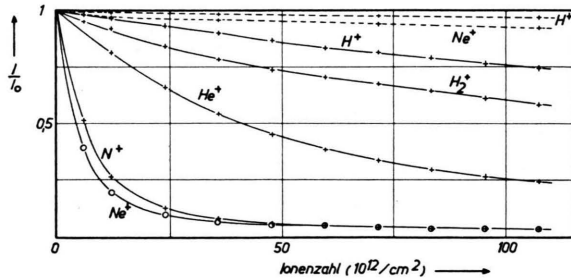


Abb. 2. Relative Lumineszenzintensität von $3 \text{ Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2/\text{Sb}, \text{Mn}$ bei Beschuss mit 20-keV-Ionen.
—— Ionenanregung, - - - - UV-Anregung.

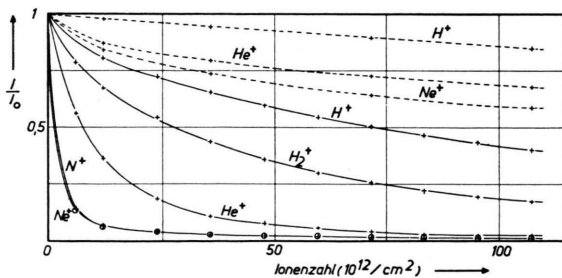


Abb. 3. Relative Lumineszenzintensität von BN/C bei Beschuss mit 20-keV-Ionen.
—— Ionenanregung, - - - - UV-Anregung.

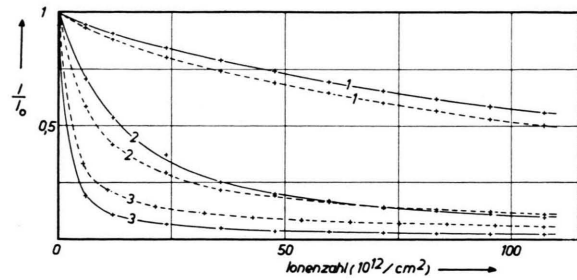


Abb. 4. Relative Lumineszenzintensität von CdWO_4 bei Ionenbeschuss (Ionenanregung). 1: H^+ , 2: He^+ , 3: Ne^+ -Ionen.
- - - - 4-keV-Ionen, ——— 20-keV-Ionen.

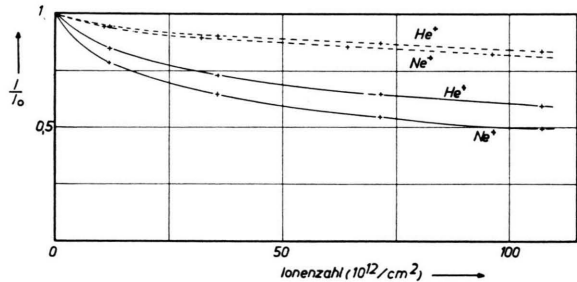


Abb. 5. Relative Lumineszenzintensität von CdWO_4 bei UV-Anregung nach Beschuss mit 4-keV- (- - - -) und 20-keV-Ionen (———).

Ionenmasse die Zerstörung zunimmt. Für Ionenanregung sind die Unterschiede für leichte Ionen größer als für schwere. Abb. 4 und 5 zeigen die Abhängigkeit der Lumineszenzzerstörung von CdWO_4 von der Energie der Ionen bei Ionen- und bei UV-Anregung. Die Meßkurven für BN/C und $3 \text{ Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2/\text{Sb}, \text{Mn}$ zeigen qualitativ das Verhalten wie die Kurven von CdWO_4 (Abb. 4 u. 5). Aus den Meßkurven folgt, daß unabhängig von der Art des Leuchtstoffes bei Beschuss mit leichten Ionen die Schädigung bei Ionenanregung mit steigender Energie der Teilchen innerhalb der Beschusszeit geringer wird. Beschießt man die Leuchtstoffe mit He^+ -Ionen, zeigt sich am Anfang das gleiche Verhalten. Jedoch nähern sich mit wachsender Teilchenzahl die Zerstörungskurven für die beiden hier aufgetragenen Ionenenergien, um sich bei $8 \cdot 10^{13} \text{ Ionen/cm}^2$ zu schneiden. Bei größeren Teilchenzahlen ist die Zerstörung für 20-keV-Ionen größer als für 4-keV-Ionen. Bei Anregung mit schweren Ionen nimmt mit wachsender Energie die Lumineszenz schneller ab. Bei UV-Anregung nimmt die Zerstörung für leichte und schwere Ionen mit wachsender Ionenenergie zu (Abb. 5).

3. Diskussion der Meßergebnisse

Der Unterschied der Zerstörung bei UV- und Ionenanregung kann durch die unterschiedliche Eindringtiefe der erregenden Strahlung erklärt werden. Nach Messungen von YOUNG⁶ dringen Ionen innerhalb des hier verwendeten Energiebereiches nur Bruchteile eines μ in den Leuchtstoff ein, während die Eindringtiefe des UV-Lichtes rund eine Größenordnung mehr beträgt. Daraus folgt, daß durch das UV-Licht ein wesentlich größeres Leuchtstoffvolumen erregt wird als durch Ionen. Bei der Messung der Zerstörung bei UV-Anregung wird also noch Lumineszenzlicht aus unzerstörten Bereichen registriert, und deshalb scheint hier die Zerstörung geringer als bei Ionenanregung zu sein. Mit wachsender Ionenenergie muß die Schädigung bei UV-Anregung wachsen, weil der Anteil des unzerstörten Leuchtstoffbereiches abnimmt.

Um die Ergebnisse unserer Messungen bei Ionenanregung als Funktion der Ionenmasse und Ionenenergie zu deuten, liegt es nahe, die SEITZsche Theorie der Festkörperbeeinflussung durch energiereiche Strahlung⁷ heranzuziehen, wobei uns durchaus bewußt ist, daß dies bei unseren Versuchsbedingungen nur eine Arbeitshypothese sein kann.

Für die Lumineszenzschädigung sollen die im Leuchtstoff gebildeten Gitterdefekte (FRENKEL-Defekte) verantwortlich gemacht werden. Will man die Konzentration dieser Defekte berechnen, benötigt man die Eindringtiefe der einfallenden Ionen. Messungen der Eindringtiefe von Ionen im hier betrachteten Energiebereich wurden bisher nur an ZnS durchgeführt⁶. Wenn man diese Messungen auf die hier untersuchten Leuchtstoffe überträgt, ergibt unsere Rechnung, daß bei konstanter Ionenenergie die im Leuchtstoff gebildete Fehlstellendichte mit wachsender Ionenmasse zunächst stark, später schwächer zunimmt. Dies stimmt mit den gefundenen Meßergebnissen überein (Abb. 1–3). Bei konstanter Ionenmasse sollte nach SEITZ mit wachsender Ionenenergie die gebildete Fehlstellendichte und damit die Lumineszenzschädigung abnehmen. Das stimmt noch

für ganz leichte Ionen. Die Ergebnisse für schwere Ionen lassen sich dagegen nicht mit der SEITZschen Theorie erklären, da bei kleinen Energien die Ionen keine RUTHERFORD-Stöße, bei denen es auf die Wechselwirkung der (abgeschirmten) COULOMB-Felder der Kerne ankommt, mit den Gitterbausteinen machen, sondern – anschaulich gesprochen – Billardkugelschläge. Legt man diese Vorstellung zugrunde, erhält man die für schwere Ionen gefundene Zunahme der Fehlstellendichte (Lumineszenzzerstörung) mit wachsender Energie⁸. Dieses Verhalten könnte auch durch Ausheilprozesse bedingt sein. Trifft ein Ion auf einen bereits gestörten Kristall, so tritt in Konkurrenz zur Defektbildung der dazu inverse Prozeß einer Stoßausheilung der FRENKEL-Defekte. Der Ausheilprozeß ist um so wahrscheinlicher, je größer die Konzentration der FRENKEL-Defekte ist. Der Effekt gewinnt daher für die Zerstörung erst dann an Bedeutung, wenn die Fehlstellendichte so groß wird, daß die Wahrscheinlichkeit für die Rückbildung vergleichbar mit der der Neubildung von Störstellen wird. Diese Bedingung ist abhängig von der Masse, der Energie und der Intensität der auftreffenden Ionen. Die Rekombination der Zwischengitteratome mit Leerstellen nimmt mit der Masse und der Intensität der Teilchen zu, da hierbei die Konzentration der Fehlstellen anwächst. Mit zunehmender Energie der Ionen für eine Ionenart wird die Dichte der FRENKEL-Defekte kleiner, d. h. die Rückbildung von Störstellen fällt mit steigender Energie. Bei genügend hoher Konzentration der Defekte im Kristallgitter wird schließlich durch den Ausheilprozeß die Fehlstellendichte für 4 keV-Ionen kleiner als für 20 keV-Ionen. Auch hiermit läßt sich der experimentelle Befund über die unterschiedliche Abhängigkeit der Zerstörung von der Energie bei den verschiedenen Ionen erklären.

HEIßN Professor Dr. W. HANLE danken wir für stete Förderung und sein Interesse an dieser Arbeit, dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft und der General Electric Company, Large Lamp Division, Cleveland, Ohio, für Zuwendungen.

⁶ I. R. YOUNG, J. Appl. Phys. **26**, 1302 [1955].

⁷ F. SEITZ u. I. S. KOEHLER, Solid State Physics **2**, 305 [1956].

⁸ G. DÖLL, Dissertation, Gießen 1960.