

Auswirkungen von α -Bestrahlung bei Zinksulfidphosphoren

Von N. RIEHL, R. SIZMANN und O. J. STADLER

Aus dem Laboratorium für Technische Physik der Technischen Hochschule München
(Z. Naturforschg. 16 a, 13–20 [1961]; eingegangen am 7. Oktober 1960)

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

Es wurde die Veränderung der Glow-Kurven und des Leuchtspektrums von ZnS- und ZnO-Phosphoren nach α -Bestrahlung untersucht. — Nach der Bestrahlung wurden keine neuen Glow-Kurven gefunden. Etwaige, durch Bestrahlung erzeugte tiefe Traps betätigten sich also nur als Löschzentren. — Berechnungen der durch α -Bestrahlung im Phosphor gebildeten Zn- und S-Fehlstellen werden mitgeteilt. — Nach Bestrahlung von grün-leuchtenden ZnS(Cu)-Phosphoren trat eine blaue Emissionsbande hervor. Dieser Effekt wird auf die Entstehung von blauleuchtenden Zn^{2+} -Fehlstellen zurückgeführt.

Untersuchungen über die Wirkung hochenergetischer Bestrahlung an Phosphoren der Zinksulfidgruppe sind in zweierlei Hinsicht interessant: sie können erstens zur Klärung des allgemeinen Problems der Strahlenwirkung auf Festkörper beitragen und zweitens zur Nachprüfung der bestehenden Vorstellungen über den speziellen Aufbau dieser Phosphore dienen.

Die meisten bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiet befassen sich mit der durch die Bestrahlung verursachten Abnahme der Lumineszenzfähigkeit^{1–3}. In vorliegender Arbeit werden experimentelle Ergebnisse über die Wirkung der Bestrahlung auf die Glow-Kurven sowie Beobachtungen über spektrale Veränderungen der Emission mitgeteilt. Ferner wird eine Berechnung der Anzahl der erzeugten FRENKEL-Defekte gegeben, und schließlich werden einige modellmäßige Deutungsmöglichkeiten diskutiert.

1. Methodisches

a) Bestrahlung

Die Bestrahlung erfolgte entweder mit den α -Teilchen der Ra-Emanation (samt RaA und RaC) oder mit denen des Polonium-210.

Im erstgenannten Fall wurde der pulverförmige Phosphor in ein Glaskügelchen von ca. 1 cm³ Inhalt dicht eingefüllt und in den zwischen den Körnern verbleibenden freien Raum die Ra-Emanation eingebracht. Nach einer gewissen Bestrahlungsdauer (die stets groß gegenüber der Zeit war, die das RaB + C braucht, um sich mit RaEm ins radioaktive Gleichgewicht zu setzen) wurde

die Emanation entfernt, das Abklingen von RaB + C abgewartet und danach die Lumineszenzeigenschaften (Glow-Kurven) des Phosphors untersucht. — Diese Methode wird im folgenden als „Emanationsmethode“ bezeichnet, und die angewandte Bestrahlungsdosis wird als Zahl der α -Teilchen pro cm³ angegeben.

Die Bestrahlung mit den α -Teilchen des Polonium-210 erfolgte in der Weise, daß der Phosphor in einer sehr dünnen Schicht (ca. 6–8 mg/cm², Korngröße ca. 30 bis 50 μ) auf einen Kupferblock aufgebracht wurde, auf dem die Glow-Kurven-Messung durchgeführt werden sollte; dann wurde die Leuchtstoffschicht aus einem Abstand von 2 mm mit einer aus Harwell bezogenen Po-Bestrahlungsplatte bestrahlt⁴. Phosphorschicht und Bestrahlungsplatte hatten einen Durchmesser von 8 mm. — Diese Methode wird im folgenden als „Poloniummethode“ bezeichnet, und die angewandte Bestrahlungsdosis wird hier als Zahl der α -Teilchen pro cm² angegeben.

Mit den uns zur Verfügung stehenden Po-Bestrahlungsplatten konnten Dosen von $2,3 \cdot 10^{14}$ α -Teilchen/cm² erreicht werden, was schon einem sehr hohen Zerstörungsgrad des Phosphors entspricht. — In einem separaten Einzelversuch haben wir noch eine um fast 4 Zehnerpotenzen höhere α -Bestrahlungsdosis realisiert, indem wir auf die Phosphorschicht eine dünne Bor-10-Schicht auflegten und hierauf langsame Neutronen (von unserem Reaktor) einfallen ließen, so daß der Phosphor den durch Neutronenbestrahlung des Bor-10 entstehenden α -Teilchen ausgesetzt war⁵.

b) Glow-Kurven-Messung

Die Glow-Kurven wurden mit einer linearen Aufheizung von 10 °C pro Minute aufgenommen. Zur vorherigen Erregung (bei –183 °C) diente eine Osram-Hg-Lampe HQV 300. Großer Wert wurde darauf gelegt, daß die Phosphorschicht möglichst dünn war (praktisch

¹ N. RIEHL, Physik und technische Anwendungen der Lumineszenz, J. Springer, Berlin 1941, S. 138–142.

² J. BROSER u. R. WARMINSKY, Z. Naturforschg. 6 a, 85 [1951].

³ W. HANLE u. K. H. RAU, Z. Phys. 133, 297 [1953].

⁴ Hierbei wurde — ebenso wie bei Bestrahlung mit Em — sorgfältig auf die Fernhaltung von H₂O-Spuren geachtet, da letztere bekanntlich eine zusätzliche, strahlenchemische Zerstörung der ZnS-Phosphore verursachen können.

⁵ N. RIEHL u. R. SIZMANN, Z. angew. Phys. 11, 202 [1959].



„Einkorn-Schicht“), denn bekanntlich bewirkt eine größere Schichtdicke — infolge ungleichen Temperaturanstieges in verschiedenen Tiefen der Schicht — eine starke Verschmierung der Glow-Maxima.

2. Experimentelle Ergebnisse an Glow-Kurven

a) $\text{ZnS}(\text{Cu})$. Cu-Gehalt — 10^{-4} ; grünleuchtend; Sauerstoffgehalt $< 0,1\%$, hergestellt bei 1250°C .

Dieser Phosphor entspricht den sauerstoffarmen $\text{ZnS}(\text{Cu})$ -Phosphoren, wie sie technisch speziell für Erregung mit α -Strahlen hergestellt werden⁶. — Die Ergebnisse an diesem Phosphor sind in Abb. 1 und 2 dargestellt.

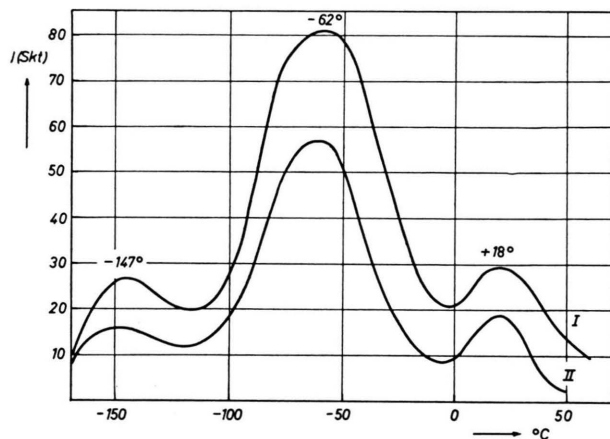


Abb. 1. Glow-Kurven von $\text{ZnS}(\text{Cu})$ vor und nach Bestrahlung (Emanationsmethode). Kurve I: vor der Bestrahlung, Kurve II: nach der Bestrahlung mit $1,2 \cdot 10^{15}$ α -Teilchen/cm².

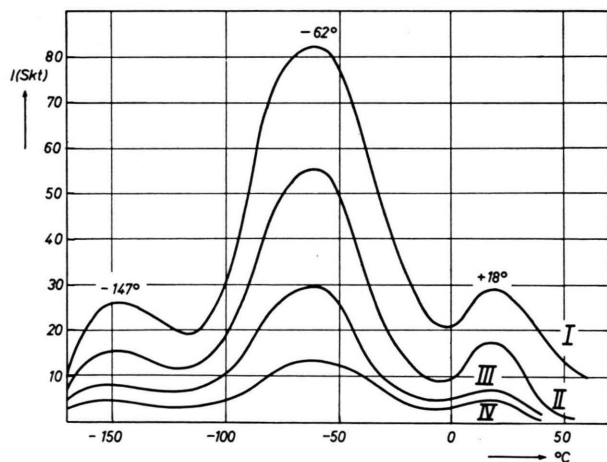


Abb. 2. Glow-Kurven von $\text{ZnS}(\text{Cu})$ vor und nach Bestrahlung (Poloniummethode). Kurve I: vor der Bestrahlung, Kurve II: nach der Bestrahlung mit $1,4 \cdot 10^{12}$ α -Teilchen/cm², Kurve III: nach Bestrahlung mit $2,0 \cdot 10^{13}$ α -Teilchen/cm², Kurve IV: nach Bestrahlung mit $2,3 \cdot 10^{14}$ α -Teilchen/cm².

⁶ Vgl. N. RIEHL u. H. ORTMANN, Angewandte Chemie, Monographie Nr. 72, Verlag Chemie, Weinheim 1957, S. 17.

b) $\text{ZnS}(\text{Ag})$ (technisches Fabrikat). Herstellungstemperatur 1000°C ; besondere Maßnahmen zur Verminderung des Sauerstoffgehaltes waren nicht getroffen. — Die an diesem Phosphor erhaltenen Resultate sind in Abb. 3 dargestellt.

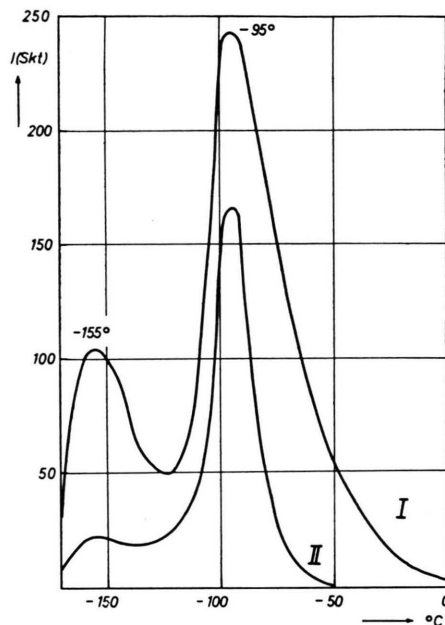


Abb. 3. Glow-Kurven von $\text{ZnS}(\text{Ag})$ vor und nach Bestrahlung (Emanationsmethode). Kurve I: vor der Bestrahlung, Kurve II: nach Bestrahlung mit $1,2 \cdot 10^{15}$ α -Teilchen/cm².

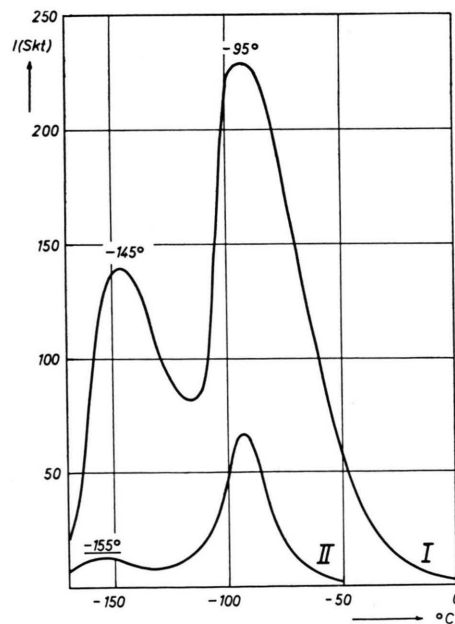


Abb. 4. Glow-Kurven eines aktivatorfreien, bei 900°C hergestellten ZnS -Phosphors vor und nach der Bestrahlung (Emanationsmethode). Kurve I: vor der Bestrahlung, Kurve II: nach Bestrahlung mit $1,2 \cdot 10^{15}$ α -Teilchen/cm².

c) *Aktivatorfreier ZnS-Phosphor*. Herstellungstemperatur 900°C . — Die Resultate sind in Abb. 4 dargestellt.

d) *Aktivatorfreier ZnS-Phosphor*, der bei 1200°C hergestellt ist und infolgedessen wesentlich schwächer leuchtet als der bei 900°C hergestellte. — Die Resultate sind in Abb. 5 dargestellt.

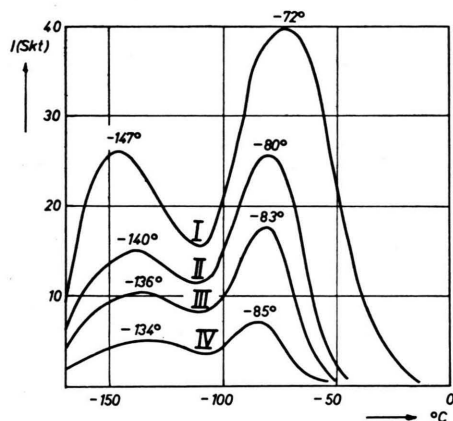


Abb. 5. Glow-Kurven eines aktivatorfreien ZnS-Phosphors, der — in sonst konventioneller Weise — bei 1200°C hergestellt ist (und dementsprechend ein wesentlich schwächeres Leuchten zeigt als der bei 900° hergestellte) vor und nach der Bestrahlung (Poloniummethode). Kurve I: vor der Bestrahlung, Kurve II: nach der Bestrahlung mit $3 \cdot 10^{12}$ α -Teilchen/cm 2 , Kurve III: nach Bestrahlung mit $6 \cdot 10^{12}$ α -Teilchen pro cm 2 , Kurve IV: nach Bestrahlung mit $1 \cdot 10^{13}$ α -Teilchen pro cm 2 .

e) *ZnO-Phosphor (grünleuchtend)*. — Das Resultat ist in Abb. 6 dargestellt.

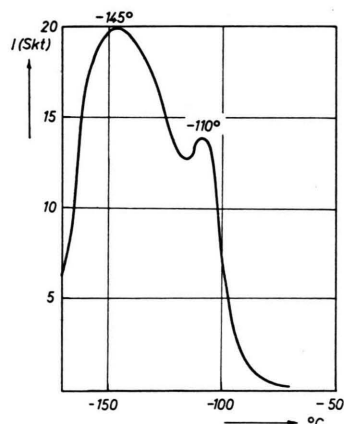


Abb. 6. Glow-Kurven eines grünleuchtenden ZnO-Phosphors vor der Bestrahlung. Nach Bestrahlung mit $1,2 \cdot 10^{15}$ α -Teilchen/cm 3 (Emanationsmethode) war die Lumineszenzfähigkeit bereits vollständig zerstört, so daß keine Glow-Kurve mehr gemessen werden konnte.

Außer den Glow-Kurven wurden an den Phosphoren a) und d) noch Phosphoreszenzabklingkurven bei der

Temperatur des flüssigen Sauerstoffes nach Erregung mit UV bei der gleichen Temperatur aufgenommen. Diese Kurven sind in Abb. 7 und 8 wiedergegeben.

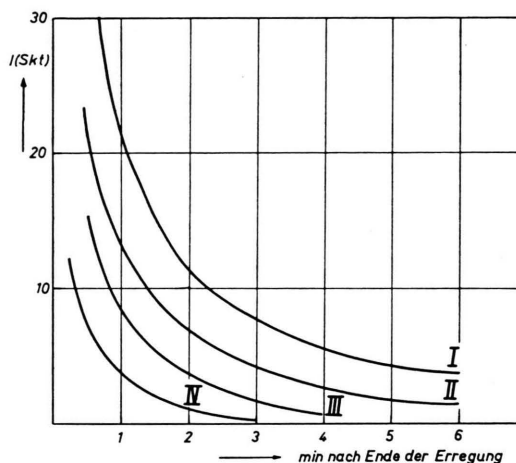


Abb. 7. Abklingkurven von ZnS(Cu) bei -183°C (erregt mit UV bei der gleichen Temperatur), Bestrahlungsmethode: Poloniummethode. Kurve I: vor der Bestrahlung, Kurve II: nach Bestrahlung mit $1,4 \cdot 10^{12}$ α -Teilchen/cm 2 , Kurve III: nach Bestrahlung mit $2,0 \cdot 10^{13}$ α -Teilchen/cm 2 , Kurve IV: nach Bestrahlung mit $2,3 \cdot 10^{14}$ α -Teilchen/cm 2 .

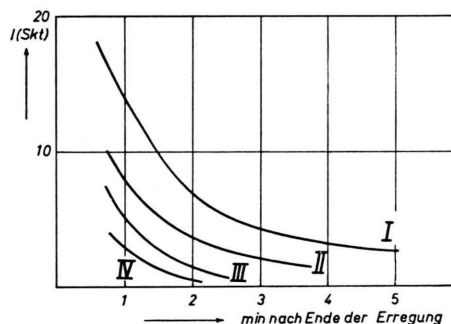


Abb. 8. Abklingkurven des aktivatorfreien, bei 1200°C hergestellten ZnS-Phosphors bei -183°C (erregt mit UV bei der gleichen Temperatur). Bestrahlungsmethode: Poloniummethode. Kurve I: vor der Bestrahlung, Kurve II: nach Bestrahlung mit $3 \cdot 10^{12}$ α -Teilchen/cm 2 , Kurve III: nach Bestrahlung mit $6 \cdot 10^{12}$ α -Teilchen/cm 2 , Kurve IV: nach Bestrahlung mit $1 \cdot 10^{13}$ α -Teilchen/cm 2 .

3. Beobachtungsergebnisse über eine Veränderung des Emissionsspektrums nach der α -Bestrahlung

Das durch α -Teilchen erregte Leuchten von ZnS(Cu) liegt zu Beginn der Einwirkung der α -Teilchen überwiegend in der grünen Bande; die Phosphoreszenz ebenfalls.

Mit zunehmender eingeschossener Teilchenzahl überwiegt dagegen immer mehr die blaue Bande,

wie bereits durch visuelle Beobachtung festgestellt werden konnte. Nach der Bestrahlung mit ca. $6 \cdot 10^{13}$ α -Teilchen/cm² kann durch visuelle Beobachtung nur mehr die blaue Bande beobachtet werden, die Phosphoreszenz dagegen bleibt grün.

Mit Hilfe der Schott-Filter BG 12 und GG 11 werden die beiden Komponenten getrennt und ihre Intensitäten gemessen. Die Messung wird mit einem Sekundärelektronenvervielfacher durchgeführt.

In Tab. 1 sind die unter Berücksichtigung der Filterdurchlässigkeit und der selektiven Empfindlichkeit des SEV erhaltenen Meßergebnisse zusammengestellt, die den Farbumschlag in der Zunahme des Verhältnisses der beiden Banden wiedergeben.

| α -Teilchen/cm ² | I_{bl} [Skt] | I_{gr} [Skt] | I_{bl}/I_{gr} |
|------------------------------------|----------------|----------------|-----------------|
| 0 | 176 | 466 | 0,38 |
| $6 \cdot 10^{13}$ | 61 | 54 | 1,13 |

Tab. 1.

Wohlgermerkt ist dieser Umschlag der Emission zugunsten der blauen Bande nur bei Erregung durch α -Strahlen zu beobachten. Bei Erregung des Phosphors mit UV (365 m μ) tritt er nicht auf. (Dies hängt damit zusammen, daß die örtliche Erregungsdichte bei α -Erregung sehr viel höher ist als bei UV-Erregung; vgl. nähere Diskussion weiter unten.)

4. Ergebnis einer Bestrahlung mit extrem hoher α -Teilchen-Dosis

Durch Anwendung der in Abschnitt 1 erwähnten, von RIEHL und SIZMANN⁵ beschriebenen Methode zur Erzeugung extrem hoher α -Bestrahlungsdosen wurde ein ZnS(Cu)-Phosphor einer Bestrahlungsdosis von nahezu 10^{18} α -Teilchen pro cm² ausgesetzt.

Der Versuch, eine extrem starke Zerstörung bei lumineszenzfähigem Zinksulfid zu erreichen, war insofern von Interesse, als man erwarten könnte, daß bei extrem hoher Dosis an zerstörender Strahlung

vielleicht keine vollständige Vernichtung der Lumineszenzfähigkeit erreichbar sei, sondern — infolge von Rückbildungs- und Rekristallisationsvorgängen — sich ein endlicher, wenn auch kleiner Grenzwert der Lumineszenzfähigkeit einstelle.

Es zeigte sich jedoch, daß bei dieser extrem hohen α -Bestrahlungsdosis die ZnS(Cu)-Schicht ihre Lumineszenzfähigkeit *völlig* einbüßte. Die Schicht nahm ein graues Aussehen an, was auf Ausscheidung von elementarem Zink hindeutet.

5. Berechnung der Zahl der Zn- und S-Frenkel-Defekte

Bei der Bestrahlung von ZnS mit schnellen α -Teilchen werden durch elastische Stoßwechselwirkung Zn- und S-Gitterbausteine auf Zwischengitterplätze verlagert, während im Gitter entsprechende Leerstellen zurückbleiben. Solche Leerstellen-Zwischengitteratom-Paare werden als FRENKEL-Defekte bezeichnet. Im ZnS entstehen also durch die α -Bestrahlung Zn-FRENKEL-Defekte und S-FRENKEL-Defekte (s. Anm. 7–17).

Die Gesamtzahl S der pro cm³ erzeugten FRENKEL-Defekte ist gegeben durch

$$S = s_1 \cdot \bar{s}_2, \quad (1)$$

wobei s_1 die Zahl der *primär* pro cm³ von einem schnellen α -Teilchen verlagerten Gitterbausteine ist, die um einen Kaskadenfaktor \bar{s}_2 vervielfacht wird, der die im Mittel von *einem* primär verlagerten Gitterbaustein *sekundär* gebildeten FRENKEL-Defekte erfaßt.

Die Zahl s_{1Zn} der *primär* pro cm³ von einem schnellen α -Teilchen verlagerten Zn-Gitterbausteine ist nun

$$s_{1Zn} = N_{Zn} \cdot \sigma_{VZn} \cdot \Phi t. \quad (2)$$

Die Zahl s_{1S} der *primär* pro cm³ verlagerten S-Gitterteilchen ist entsprechend

$$s_{1S} = N_S \cdot \sigma_{VS} \cdot \Phi t. \quad (3)$$

⁷ G. H. DIENES u. G. H. VINEYARD, Radiation Effects in Solids, Interscience Publishers, Inc., New York 1957.

⁸ F. SEITZ u. J. S. KOEHLER, Displacements of Atoms During Irradiation, in Solid State Physics, Vol. 2, pp. 307–442, New York 1956.

⁹ Y. H. KINCHIN u. R. S. PEASE, Rep. Progr. Phys. **18**, 1 [1957].

¹⁰ R. SIZMANN, Grundlagen der physikalischen Strahlenwirkung auf Festkörper, Nukleonik **1**, 357 [1959] (mit umfassender Literaturangabe).

¹¹ E. EVERHART, G. STONE u. R. G. CARBONE, Phys. Rev. **99**, 1287 [1955].

¹² W. S. SNYDER u. J. NEUFELD, Phys. Rev. **97**, 1636 [1955]; **99**, 1326 [1955]; **103**, 862 [1956].

¹³ W. A. HARRISON u. F. SEITZ, Phys. Rev. **98**, 1530 [1955].

¹⁴ J. B. SAMPSON, H. HURWITZ u. E. F. CLANCY, Phys. Rev. **99**, 1657 [1955].

¹⁵ C. A. BRUCK, W. E. McHUGH u. R. W. HOCKENBURY, J. Metals **8**, 1362 [1956].

¹⁶ M. BARODY, Phys. Rev. **112**, 1571 [1958].

¹⁷ M. BARODY, Phys. Rev. Letters.

Darin bedeuten N_{Zn} und N_S die Zahl der Zn-Teilchen/cm³ und der S-Teilchen/cm³, Φt ist die Flächendosis der Bestrahlung [1/cm²] und σ_{VZn} bzw. σ_{VS} sind die Wirkungsquerschnitte für die Verlagerung eines Zn-Teilchens bzw. S-Teilchens. Dabei wird angenommen, daß ein Gitterbaustein immer dann aus seinem Gitterplatz geworfen wird, wenn die durch elastische Stoßwechselwirkung übertragene Energie $T > E_V$ ist⁹. Die Verlagerungsenergie E_V hat die Größenordnung 25 eV.

In Abb. 9 sind σ_{VZn} und σ_{VS} in Abhängigkeit von T_M/E_V aufgetragen, berechnet aus numerischen Werten von EVERHART und Mitarbeitern¹¹ für das abgeschirmte COULOMB-Potential nach BOHR

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \cdot e^{-r/a}, \quad (4)$$

wobei der Abschirmradius $a = a_B / (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}$ mit $a_B = 5,29 \cdot 10^{-9}$ cm (BOHRscher Elektronenbahnradius des Wasserstoffatoms), Z_1, Z_2 = Kernladung der Stoßpartner und e = Elementarladung.

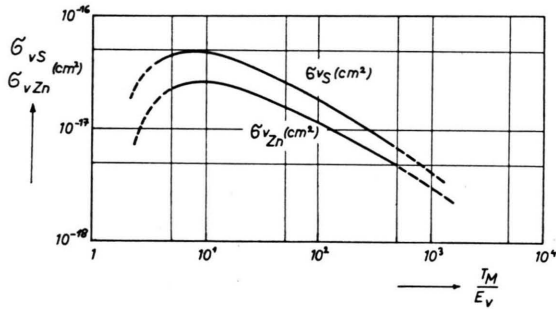


Abb. 9. Wirkungsquerschnitt σ_{VZn} für die Verlagerung eines Zn-Gitterbausteines und Wirkungsquerschnitt σ_{VS} für die Verlagerung eines S-Gitterbausteines in Abhängigkeit von T_M/E_V , dem Verhältnis der maximal übertragbaren Energie T_M und der Verlagerungsenergie E_V , berechnet für ein BOHRsches Potential. (Die gestrichelten Kurvenfortsetzungen sind geschätzt.)

T_M ist die maximal von einem schnellen Teilchen auf die Gitterteilchen übertragbare Energie

$$T_{Mij} = \frac{4 M_i M_j}{(M_i + M_j)^2} \cdot E = k_{ij} E. \quad (5)$$

In unserem Fall ist $k_{\alpha-Zn} = 0,218$ und $k_{\alpha-S} = 0,395$, E ist die kinetische Energie des α -Teilchens.

Im allgemeinen erhalten die primär verlagerten Zn- und S-Teilchen durch einen Stoß mit einem α -Teilchen genügend Energie $T > E_V$, um ihrerseits

weitere Gitterteilchen zu verlagern (Stoßkaskaden). Im vorliegenden Fall kann

1. ein primär verlagertes Zn-Teilchen sowohl ein weiteres Zn-Teilchen als auch ein S-Teilchen verlagern,
2. ein primär verlagertes S-Teilchen sowohl ein weiteres S-Teilchen als auch ein Zn-Teilchen verlagern.

Die Zahl s_{1Zn} der primär pro cm³ verlagerten Zn-Teilchen vervielfacht sich also um einen Faktor \bar{s}_{2Zn-Zn} , der die im Mittel von einem primär verlagerten Zn-Teilchen sekundär gebildeten Zn-FRENKEL-Defekte umfaßt. Die von einem primär verlagerten S-Teilchen sekundär gebildeten Zn-FRENKEL-Defekte werden durch den Faktor \bar{s}_{2S-Zn} erfaßt. Entsprechendes gilt für die Zahl s_{1S} der primär pro cm³ verlagerten S-Teilchen, welche um den Faktor \bar{s}_{2S-S} vergrößert wird, der die im Mittel von einem primär verlagerten S-Teilchen sekundär gebildeten S-FRENKEL-Defekte umfaßt. Die von einem primär verlagerten Zn-Teilchen sekundär erzeugten S-FRENKEL-Defekte werden durch den Faktor \bar{s}_{2Zn-S} erfaßt.

Werden diese Faktoren nach dem Modell von KINCHIN und PEASE⁹ berechnet und nimmt man an:

1. der Ionencharakter der Gitterteilchen bleibt unberücksichtigt;
2. Stöße eines verlagerten Gitterbausteines mit einem Zn- oder S-Teilchen sind gleich wahrscheinlich^{16, 18};
3. die maximal von einem verlagerten Teilchen auf ein Zn- oder S-Teilchen übertragbaren Energien unterscheiden sich so wenig, daß der Einfluß dieses Energieunterschiedes auf die Stoßkaskade vernachlässigbar ist¹⁶⁻¹⁸,

so erhält man:

$$\bar{s}_{2Zn-Zn} = \frac{1}{2} \left(\frac{T}{2 E_V} + 1 \right), \quad (6)$$

$$\bar{s}_{2S-Zn} = \frac{1}{2} \left(\frac{T}{2 E_V} - 1 \right), \quad (7)$$

$$\bar{s}_{2S-S} = \frac{1}{2} \left(\frac{T}{2 E_V} + 1 \right), \quad (8)$$

$$\bar{s}_{2Zn-S} = \frac{1}{2} \left(\frac{T}{2 E_V} - 1 \right). \quad (9)$$

Die Gesamtzahl S_{Zn} der Zn-FRENKEL-Defekte und die Gesamtzahl S_S der S-FRENKEL-Defekte sind schließ-

¹⁸ Die Annahmen 2. und 3. haben zur Voraussetzung, daß bei der Energieübertragung zwischen Zn- und S-Teilchen der

entsprechende Faktor k in Gl. (5) nicht weit von 1 abweicht. Im vorliegenden Fall ist $k = 0,89 \approx 1$.

lich gegeben durch

$$S_{Zn} = \frac{N_0}{2} \Phi t \cdot \sigma_{V Zn} \cdot \bar{s}_{2 Zn Zn} + \frac{N_0}{2} \Phi t \cdot \sigma_{V S} \cdot \bar{s}_{2 S - Zn}, \quad (10)$$

also mit Gl. (6) und (7)

$$S_{Zn} = \frac{N_0}{2} \Phi t \left(\sigma_{V Zn} \cdot \frac{\bar{T}}{2 E_v} + \sigma_{V S} \cdot \frac{\bar{T}}{2 E_v} + \sigma_{V Zn} - \sigma_{V S} \right). \quad (11)$$

Mit Gl. (8) und (9) erhält man analog für S_S :

$$S_S = \frac{N_0}{2} \Phi t \left(\sigma_{V S} \cdot \frac{\bar{T}}{2 E_v} + \sigma_{V Zn} \cdot \frac{\bar{T}}{2 E_v} + \sigma_{V S} - \sigma_{V Zn} \right), \quad (12)$$

wobei $N_0/2 = N_S = N_{Zn}$.

Statt die Zahl der FRENKEL-Defekte auf die Volumeneinheit zu beziehen, ist es üblich, z. B. die Defektkonzentration $c_{Zn} = S_{Zn}/N_0$, d. h. die Zahl der Zn-FRENKEL-Defekte pro Gitterbaustein, anzugeben. In Abb. 10 sind c_{Zn} und c_S in Abhängigkeit von T_M/E_v für eine Flächendosis von $3,2 \cdot 10^{14}$ α -Teilchen pro cm^2 aufgetragen.

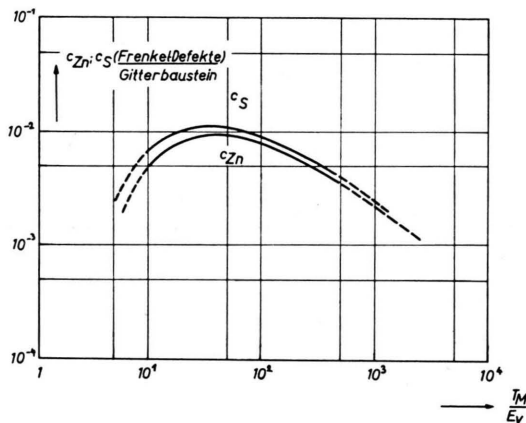


Abb. 10. Zn-FRENKEL-Defektkonzentration c_{Zn} , d. h. Zahl der Zn-FRENKEL-Defekte pro Gitterbaustein und S-FRENKEL-Defektkonzentration, d. h. Zahl der S-FRENKEL-Defekte pro Gitterbaustein in Abhängigkeit von T_M/E_v [Gln. (11) und (12)].

Die mittleren Defektkonzentrationen \bar{c}_{Zn} und \bar{s}_S erhält man durch graphische Integration der in Abb. 10 gezeichneten Kurven.

$\bar{c}_{Zn} = 4 \cdot 10^{-4}$ Zn-FRENKEL-Defekte/Gitterbaustein,

dem entspricht eine mittlere Defektdichte \bar{S}_{Zn} von

$$\bar{S}_{Zn} = 1 \cdot 10^{19} \text{ Zn-FRENKEL-Defekte/cm}^3.$$

Die entsprechenden Werte für die S-FRENKEL-Defekte sind ungefähr um den Faktor 2 größer.

6. Diskussion der Ergebnisse

a) Für die Abnahme der Lumineszenzfähigkeit nach α -Bestrahlung wird heute nicht wie früher eine „Zerstörung von Leuchtzentren“ verantwortlich gemacht, sondern das Auftreten von gewissen Fehlordnungszuständen, die Anlaß zu strahlungslosen Übergängen geben. Diese Übergänge treten in Konkurrenz zu den leuchtenden Übergängen der Leuchtzentren und setzen somit die Lumineszenzfähigkeit herab. Auf Grund dieser Annahme gelangt man nicht nur zu einer einwandfreien Wiedergabe des quantitativen Zusammenhangs zwischen applizierter α -Strahlen-Dosis und verbleibender Leuchtfähigkeit, sondern auch zu einer Deutung der Tatsache, daß die beobachtete prozentuale Abnahme der Leuchtfähigkeit abhängig ist von der Erregungsdichte bei der Beobachtung¹⁹. Die Wirkung der durch α -Bestrahlung erzeugten Fehlordnungszustände ist also ähnlich der Wirkung von „Killern“, „Löschzentren“ u. dergl.²⁰. SCHÖN hat insbesondere die Vorstellung diskutiert, daß für solche strahlungslosen Übergänge gewisse tief liegende unbesetzte Terme („tiefe Traps“) verantwortlich gemacht werden müssen (wobei der strahlungslose Übergang einen Übergang von dem tiefen Trap in ein Loch im Valenzband darstellt). Dies veranlaßte einige Forscher, zu prüfen, ob solche durch die Bestrahlung erzeugten tiefen Traps nicht in den Glow-Kurven bestrahlter (oder sonst irgendwie „zerstörter“) Phosphore in Erscheinung treten. BROSER und REICHHARDT²¹ fanden, daß an einem „druckzerstörten“ $\text{ZnS}(\text{Cu})$ -Phosphor ein neues, bei höherer Temperatur liegendes Glow-Maximum hinzugekommen war. MARTIN²² beobachtete nach einem Bombardement mit 10^{14} H_2^+ -Ionen pro cm^2 eine gewisse Verstärkung der bei höheren Temperaturen liegenden Maxima der Glow-Kurve. Es wurde daher die Möglichkeit diskutiert, daß dieser Effekt eine Auswirkung der infolge der Bestrahlung entstandenen und für die strahlungslosen Übergänge verantwortlichen tiefen Traps sei.

Der Zweck vorliegender Arbeit war es, zunächst nachzuprüfen, ob nach α -Bestrahlung solche tiefe

¹⁹ J. BROSER u. R. WARMINSKY, Ann. Phys., Lpz. 7, 289 [1950].

²⁰ Vgl. N. RIEHL, Lumineszenz und ihre technischen Anwendungen 1941. — M. SCHÖN, Z. Naturforsch. 6a, 251 [1951]; Tech. wiss. Abh. OSRAM-Ges. 6 [1953]. — N. R. NAIL,

F. URBACH u. D. PEARLMAN, Cornell Symp. Solid Lum. Mat. 1948, S. 190.

²¹ J. BROSER u. W. REICHHARDT, Z. Phys. 134, 222 [1953].

²² W. MARTIN, Z. Phys. 147, 582 [1957].

Traps auftreten, welche sich in der Glow-Kurve manifestieren. Wie aus den in Abschn. 2 mitgeteilten Ergebnissen ersichtlich, ist die experimentelle Antwort auf diese Frage eindeutig negativ. In keinem Fall sind nach α -Bestrahlung neue, bei höherer Temperatur liegende Glow-Maxima hinzugetreten oder schon vorhandene Hochtemperatur-Maxima verstärkt worden.

Dieses Ergebnis bedeutet, wohlgemerkt, durchaus keine Schwierigkeit für die oben erwähnte Vorstellung von der Erzeugung tiefer Traps infolge Bestrahlung. Es bedeutet lediglich, daß diese neu-erzeugten tiefen Traps nur zu strahlungslosen Übergängen ins Valenzband beitragen, daß aber eine Rückkehr des getrappten Elektrons ins Leitfähigkeitsband (und somit ein Beitrag zur Glow-Kurve) nicht auftritt.

Ferner ist aus diesem Ergebnis noch zu ersehen, daß hier ein deutlicher Unterschied zwischen der Zerstörung durch α -Strahlen einerseits und der „Druckzerstörung“ andererseits zutage tritt. Während nach Druckzerstörung ein neues Glow-Maximum im höheren Temperaturgebiet der Glow-Kurve auftrat²¹, ist nach der Zerstörung durch α -Strahlen nichts von einem solchen Effekt zu merken. Wenn auch zweifelsohne gewisse gemeinsame Züge bei diesen beiden Arten der Zerstörung von Phosphoren bestehen, so ist es doch keineswegs statthaft, die Natur des Zerstörungseffektes in beiden Fällen völlig gleichzusetzen, wozu in der einschlägigen Literatur eine gewisse Neigung zu finden ist. Auch wenn man von dem eben mitgeteilten Beobachtungsergebnis absehen würde, so sind doch die beiden Zerstörungsmechanismen an sich so verschieden, daß man schwerlich eine völlige Parallelität in der Auswirkung auf die Lumineszenzeigenschaften erwarten sollte.

Im Zusammenhang mit der Veränderung von Glow-Kurven durch Bestrahlung muß noch auf die Ergebnisse von SMITH und TURKEVICH²³ hingewiesen werden. Diese Autoren haben einen ZnS(Cu)-Phosphor mit schnellen Neutronen bestrahlt (bis zu $5,8 \cdot 10^{16}$ n/cm²). Auch hierbei traten keine bei höheren Temperaturen liegende neue Glow-Maxima

auf. Es besteht also in dieser Hinsicht Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen.

Bei allen irgendwie zerstörten ZnS-Phosphoren tritt eine Verlagerung der Temperaturlage der Glow-Maxima auf (meist in Richtung tieferer Temperatur). Es ist jedoch ausdrücklich davor zu warnen, hieraus voreilige Schlüsse zu ziehen oder gar zu glauben, daß eine Veränderung von Trap-Tiefen stattgefunden habe bzw. neue Trap-Arten entstanden seien. Die Temperaturlage der Glow-Maxima ist eine recht komplizierte Funktion verschiedener Faktoren²⁴ (Zentren- und Trap-Konzentrationen usw.), so daß eine einwandfreie Deutung der Verschiebung dieser Maxima nach Bestrahlung erst auf Grund einer Kenntnis der Veränderung aller dieser verschiedenen Faktoren möglich wäre.

b) Ein sehr interessantes Ergebnis unserer Versuche sehen wir in der Tatsache, daß nach α -Bestrahlung eine starke blaue Bande in der Emission des ZnS(Cu)-Phosphors aufgetreten ist (s. Abschn. 3). Dies deutet auf die Entstehung neuer Leuchtzentren infolge der α -Bestrahlung (wahrscheinlich derselben blauleuchtenden Zentren, wie sie beim aktivatorfreien ZnS bekannt sind).

Die Vermutung liegt nahe, daß diese bei α -Bestrahlung erzeugten blauleuchtenden Zentren mit den Zn²⁺-Fehlstellen identifiziert werden können, denn einerseits werden durch α -Strahlen Zn-FRENKEL-Defekte erzeugt (d. h. Zn²⁺-FRENKEL-Defekte sowie Zwischengitter-Zn²⁺-Ionen) und andererseits wird heutzutage das blauleuchtende Zentrum des aktivatorfreien ZnS als Zn²⁺-Fehlstelle aufgefaßt²⁵.

Diese Deutungsmöglichkeit veranlaßte uns zu dem in Abb. 5 und 8 wiedergegebenen Versuch mit einem bei 1200 °C hergestellten aktivatorfreien ZnS-Phosphor, der schwächer als normal leuchtete, d. h. höchstwahrscheinlich eine geringe Konzentration an blauleuchtenden Zentren (Zn²⁺-Fehlstellen) hatte. Man könnte erwarten, daß die Zerstörung der Lumineszenz durch α -Strahlen bei diesem Phosphor langsamer erfolgt als bei den üblichen, gut leuchtfähigen aktivatorfreien ZnS-Phosphoren, denn hier könnte die Neuerzeugung von Leuchtzentren (Zn²⁺-Fehlstellen) durch α -Strahlen einen Teil der löschenden Wirkung dieser Strahlen wettmachen. Es ergibt sich tatsächlich ein Unterschied, der Zerstörbarkeit in der erwarteten Richtung (wobei allerdings nicht bewiesen ist,

²³ A. W. SMITH u. J. TURKEVICH, Phys. Rev. **94**, 857 [1954].

²⁴ Vgl. hierzu M. SCHOEN, Techn.-wiss. Abh. OSRAM-Ges. **7**, 175 [1958].

²⁵ Bei mechanischer Zerstörung („Druckzerstörung“) von ZnS(Cu)-Kristallen hat F. FREY (Ann. Phys., Lpz. **12**, 147 [1948]) ebenfalls eine Verstärkung der blauen Bande ge-

funden. Es liegt nahe, auch diesen Effekt auf das Entstehen blauleuchtender Zn²⁺-Fehlstellen zurückzuführen, denn auch bei mechanischer Zerstörung ist die Entstehung solcher Fehlstellen zu erwarten. Hier hätten wir also eine Wirkung, die bei α -Bestrahlung und bei Druckzerstörung gleich ist.

daß nicht andere Ursachen für den Unterschied verantwortlich sind).

Man kann nun die Frage stellen, welche der durch α -Bestrahlung erzeugten Störstellen des Gitters für die löschend wirkenden tiefegelegenen Traps verantwortlich sind. Betrachten wir das Ergebnis der Rechnung in Abschn. 5, so sehen wir, daß die Anzahl der aus den Gitterplätzen herausgeschlagenen Schwefelatome bzw. S^{2-} -Ionen etwa 2-mal größer ist als die Zahl der herausgeschlagenen Zn^{2+} -Ionen. Da eine S^{2-} -Fehlstelle zweifelsohne als tiefliegender Trap für

Elektronen fungieren kann, könnte man versucht sein, die löschende Wirkung in α -zerstörten ZnS-Phosphoren auf die durch die Bestrahlung erzeugten Schwefellücken zurückzuführen²⁶.

c) Schließlich sei noch auf die außerordentlich starke zerstörende Wirkung der α -Bestrahlung auf die Lumineszenzfähigkeit des ZnO-Phosphors (Abb. 6) hingewiesen. Vom Standpunkt der Bändertheorie der Phosphore ist dies insofern nicht überraschend, als hier der Aktivatorterm sehr nahe am Valenzband liegt, so daß hier von vornherein eine stärkere Auswirkung strahlungsloser Übergänge auf die Lumineszenzfähigkeit erwartet werden könnte. Jedoch ist es keineswegs sicher, daß diese Erklärungsmöglichkeit ausreichend ist.

Wir danken Herrn H. BRADATSCH für Unterstützung bei der Durchführung der Versuche.

²⁶ Neuerdings haben B. A. KULP u. R. H. KELLEY (J. Appl. Phys. **31**, 1057 [1960]) gefunden, daß bei CdS die Verlagerungsenergie E_V für Schwefel nur 8,7 eV beträgt und nicht 25 eV. Sollte auch bei ZnS der Wert von E_V für Schwefel kleiner als 25 eV sein, so würde die Wahrscheinlichkeit der S-Fehlstellen-Erzeugung noch mehr die der Zn-Fehlstellen-Erzeugung überwiegen.

Elektronenmikroskopische Beobachtungen an schnell gewachsenen Spinell-Einkristallen

Von E. BRÜCHE und K.-J. SCHULZE

Aus dem Physikalischen Laboratorium Mosbach *

(Z. Naturforsch. **16 a**, 20—24 [1961]; eingegangen am 10. Oktober 1960)

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

1. Am Beispiel des synthetischen Spinells $MgAl_2O_4$, der sich für Untersuchungen dieser Art besonders gut eignet, wird die Anwendung der elektronenmikroskopischen Beobachtungsmethode zu kristallographischen Studien sehr kleiner Objekte gezeigt.

2. Bei Spinellproben von Degussit SP 23 wird im Vergleich mit anderen Proben die Oberflächenstruktur einzelner Gefügekörner von 0,2 bis 0,5 mm Größe untersucht.

3. Unter Bezug auf den bekannten Aufbau dieser kubisch-hexakisoktaedrischen Kristalle und in stetem Vergleich mit der „Kristallkugel“ werden die Polgebiete des Oktaeders und des Würfels aufgesucht und in ihren Eigenschaften studiert.

4. Neben den Terrassen-Gebieten und Formen, die von $\{100\}$ - und $\{111\}$ -Ebenen gebildet werden, werden die Übergänge zwischen den Polen, insbesondere die $\{110\}$ -Gebiete, demonstriert.

Seit 1927 HAUSER und SCHOLZ¹ Einkristall-Kugeln aus Kupfer von 5 und mehr Zentimetern Durchmesser hergestellt und die Wirkungen chemischer Ätzmittel und andere Beeinflussungen auf ihre Oberfläche untersucht haben, ist die „Methode der Kristallkugel“ vielfach angewandt worden. Sie erlaubt an der verschiedenen Modellierung der Kugelober-

fläche durch Anätzung, Oxydation usw. die Symmetrie des Kristallgitters unmittelbar abzulesen. Durch Oberflächenangriff bilden sich mehr oder minder ausgeprägte und nach der Lage des Gitters orientierte Stufungen, die bei geeigneter Beleuchtung der Kugel als kleine Spiegel wirken und so durch ihr Aufleuchten in Bändern und Bezirken

* Angeschlossen der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen. (V. 72/60.)

¹ K. W. HAUSER u. P. SCHOLZ, Wiss. Veröffentl. Siemens-Konzern **3**, 144 [1927].