

für diesen Zusammenhang zwischen der Zahl der Gruppen von Bindungslängen und der der Feinstrukturkomponenten in den Maxima der O – K-Spektren kann darin liegen, daß den verschiedenen Bindungslängen MO-Wellenfunktionen unterschiedlicher Energien zugrunde liegen, deren Differenzen sich in der Feinstruktur der Spektren äußern. Die eingehende Begründung dieser Annahme kann jedoch erst eine

theoretische Berechnung der Feinstruktur auf der Basis der MO-Theorie liefern.

Herrn Professor Dr. H. HARTMANN danken wir für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Unterstützung dieser Untersuchung im Rahmen eines Forschungsprogramms: Chemische Bindung in Oxiden, Nitriden und Carbiden.

Zur Lumineszenzschädigung von ZnS/Cu

R. GRASSER und A. SCHARMANN

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

Herrn Prof. Dr. H. GOBRECHT zum 60. Geburtstag gewidmet

(Z. Naturforsch. **24 a**, 937—942 [1969]; eingegangen am 19. März 1969)

The resistance to radiation damage of the blue and green emission bands of ZnS/Cu is found to vary with mass, energy and dose of incident ions. The experimental results are discussed with Schön's kinetic model and our proposed model for luminescent centers in ZnS.

Das interessanteste Ziel der Untersuchungen über die Einwirkung energiereicher Strahlung auf Leuchtstoffe ist ein tieferes Verständnis der bei der Wechselwirkung von Strahlung mit Materie ablaufenden elementaren Prozesse, hier insbesondere der Anregungs-, Leucht- und Schädigungsmechanismen. Der Vorteil dieser Untersuchungen ist die gezielte Beeinflussung bestimmter Leuchtstoffeigenschaften. Alle bisherigen Experimente zeigen, daß die Anregung der Lumineszenz der kristallinen Leuchtstoffe durch energiereiche Strahlung ein komplexer Prozeß ist. Bei Anregung mit schweren Teilchen beobachtet man fast immer nur eine Schädigung der Lumineszenz. Ionen erzeugen eine sehr hohe Fehlstellendichte im Kristall. Der Zerstörungsverlauf kann berechnet werden, wenn man annimmt, daß angeregte Elektronen über die durch Bestrahlung erzeugten Störstellen strahlungslos mit Löchern im Valenzband rekombinieren. Neben der Erzeugung tiefer Haftstellen für strahlungslose Übergänge kann man grundsätzlich auch eine Neubildung von Leuchtzentren und speicherfähigen Haftstellen erwarten. Welcher von den drei prinzipiell möglichen Bildungsprozessen — Beeinflussung der Leuchtzentren, Bildung tiefer Haftstellen für strahlungslose Übergänge, Erzeugung speicherfähiger Haftstellen — für die beobachtete Lumineszenzänderung maßgeblich ist, hängt von der einwirkenden Strahlung, den Festkörpereigenschaften und der Vorgeschichte des untersuchten Leuchtstoffes ab.

Bei Einwirkung energiereicher Strahlung auf Mehrbandenphosphore findet man meist eine unterschiedliche Schädigung der einzelnen Lumineszenzbanden^{2,3}. Dieser experimentelle Befund kann entweder durch eine verschiedene Schädigungsempfindlichkeit der Einzelbanden oder durch Neubildung von entsprechenden Lumineszenzzentren erklärt werden. Unsere hier vorliegenden Untersuchungen an ZnS/Cu-Leuchtstoffen bei Anregung mit Ionen sollen zeigen, daß bei etwa gleich starker Anregung die unterschiedliche Zerstörung der Banden durch deren verschiedene Schädigungsempfindlichkeit verursacht wird.

Meßanordnung

Die Ionen wurden in einer Penningschen Quelle erzeugt, mit einer Spannung von 2 kV extrahiert und in einem magnetischen Sektorfeld (30°) monochromatisiert. Nach Fokussierung mit einer elektrostatischen Linse wurden sie zwischen Absaugelektrode und drehbaren Probenträger nachbeschleunigt. Die Ionenenergie war zwischen 2 keV und 30 keV variabel. Der Ionenstrom wurde vor und nach jeder Bestrahlung mit einem Faraday-Käfig gemessen. Das Lumineszenzlicht wurde über einen im Strahlengang durchbohrten Spiegel mit Hilfe eines PSEV (RCA 931 A) und eines Lichtpunkt-Linienschreibers (Hartmann & Braun, Typ RLt 4 N) registriert¹. Die Schädigungskurven der Lumineszenz bei Einstrahlung mit 1 MeV-Protonen wurden mit einer früher angegebenen Anordnung gemessen². Unter-

¹ G. DÖLL, Dissertation, Universität Gießen 1960.

² R. GRASSER u. A. SCHARMANN, Z. Phys. **189**, 339 [1966].



sucht wurden verschiedene ZnS/Cu-Pulver. Die Leuchtstoffe wurden mit Protonen, He^+ - und Xe^+ -Ionen angeregt.

Meßergebnisse

Nach Untersuchungen von RIEHL, SIZMANN und STADLER³ emittiert ZnS/Cu bei Anregung mit α -Teilchen zu Beginn der Einstrahlung überwiegend die grüne Bande; mit zunehmender Zahl der eingeschossenen Teilchen überwiegt dagegen mehr und mehr die blaue Emissionsbande. Nach Bestrahlung mit etwa $6 \cdot 10^{13}$ α -Teilchen/cm² wird visuell nur noch ein blaues Leuchten beobachtet. Das Intensitätsverhältnis der blauen zur grünen Bande steigt von $I_{\text{blau}}/I_{\text{grün}} = 0,38$ auf 1,13. Die Autoren erklären diesen experimentellen Befund durch eine Neubildung blauemittierender Zentren in ZnS/Cu durch α -Bestrahlung.

Eigene Messungen an ZnS lieferten dagegen für die verschiedenen Lumineszenzbanden eine unterschiedliche Schädigungsempfindlichkeit, die bei Beschuß mit nicht zu hochenergetischen Ionen auch von der Masse und Energie der Teilchen abhängig ist⁴. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen das Ergebnis von

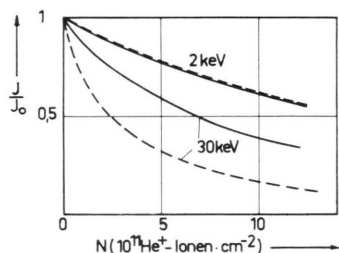


Abb. 1. Relative Lumineszenzintensität von ZnS/Cu (10^{-4}) bei He^+ -Ionenanregung ($j = 5 \cdot 10^{-8}$ A/cm²).
— — — grüne Bande, — blaue Bande.

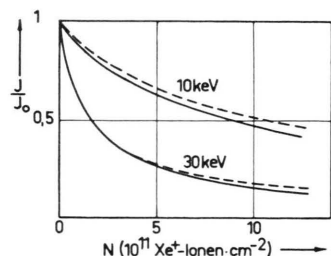


Abb. 2. Relative Lumineszenzintensität von ZnS/Cu (10^{-4}) bei Xe^+ -Ionenanregung ($j = 5 \cdot 10^{-8}$ A/cm²).
— — — grüne Bande, — blaue Bande.

³ N. RIEHL, R. SIZMANN u. O. J. STADLER, Z. Naturforsch. **16a**, 13 [1961].

Messungen an ZnS/Cu bei Bestrahlung mit He^+ - und Xe^+ -Ionen verschiedener Energie bei konstanter Ionenstromdichte ($j = 5 \cdot 10^{-8}$ A/cm²). Regt man den Leuchtstoff mit 30 keV He^+ -Ionen an, so wird die grüne Bande schneller zerstört als die blaue. He^+ -Ionen von 2 keV schädigen beide Banden gleich stark. Bei Beschuß mit Xe^+ -Ionen von 10 keV bzw. 30 keV wird die blaue Bande rascher zerstört als die grüne. 30 keV Xe^+ -Ionenanregung liefert einen geringeren Unterschied in der Schädigungsempfindlichkeit der beiden Banden.

Untersuchungen an ZnS bei Bestrahlung mit 1 MeV-Protonen ergaben, daß die am stärksten angeregte Bande anfänglich auch am schnellsten zerstört wird². Abbildung 3 zeigt das Ergebnis einer

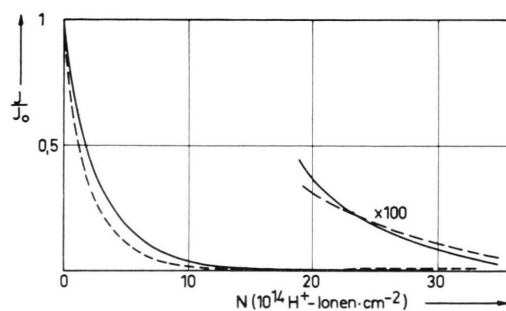


Abb. 3. Relative Lumineszenzintensität von ZnS/Cu (10^{-4}) bei Anregung mit 1 MeV-Protonen.
— — — grüne Bande, — blaue Bande.

Messung an ZnS/Cu-Pulver bei Anregung mit 1 MeV-Protonen bei längerer Beschußzeit. Unabhängig von der anfänglichen Intensität der Einzelbanden ist nach längerem Beschuß immer die langwellige Emission stärker vorhanden. Zu Beginn wird die intensivere grüne Bande stärker zerstört als die schwächere blaue Bande. Nach Bestrahlung mit etwa $23 \cdot 10^{14}$ Protonen/cm² kehrt sich jedoch das Schädigungsverhalten um. Auch beim eigenaktivierten ZnS und den anderen fremdaktivierten Zinksulfiden beobachteten wir bei 1 MeV-Protonen-Bestrahlung nach längerer Beschußzeit visuell nur noch die langwellige Lumineszenz.

Diskussion

Schwere geladene Teilchen verlieren beim Durchgang durch Materie ihre Energie durch elastische und unelastische Stöße mit den Gitterbausteinen.

⁴ A. SCHARMANN u. R. GRASSER, Intern. Lumineszenzsymposium Phys. Chem. der Szintillatoren, Thieme-Verlag, München 1966.

Etwa die Hälfte der durch elastischen Stoß übertragenen kinetischen Energie dient zur Fehlstellenbildung, die zur Strahlenschädigung führt.

Beim unelastischen Stoß geben die hier eingeschossenen, geladenen Teilchen (Ionen, maximale Energie 1 MeV) ihre Energie durch Elektronenanregung und Ionisation der Gitterbausteine ab. Die für die Wechselwirkung eines schweren geladenen Teilchens der Masse M und Energie E mit den Hüllenelektronen der Gitterbausteine (Masse m) charakteristische Größe ist der Energieparameter

$$\varepsilon = (m/M) \cdot E.$$

ε ist die Energie eines Elektrons, das die gleiche Geschwindigkeit wie ein Ion mit der Masse M und Energie E besitzt. Für ε größer $I/10$ (I ist die kleinste Anregungsenergie gebundener Elektronen in der bestrahlten Materie) beginnt der Energieverlust durch Elektronenanregung und Ionisation. In ZnS entspricht die niedrigste Anregungsenergie etwa dem energetischen Abstand zwischen Valenzband und Leitungsband (3,7 eV). Bei Beschuß mit He^+ -Ionen von 30 keV ($\varepsilon = 4,05$ eV) und vor allem mit 1 MeV-Protonen ($\varepsilon = 545$ eV) findet hauptsächlich Elektronenanregung und Ionisation statt. Die Xe^+ -Ionen ($\varepsilon = 0,04$ bzw. $0,12$ eV) und 2 keV He^+ -Ionen ($\varepsilon = 0,27$ eV) werden im wesentlichen durch elastische Stöße abgebremst. Mit Hilfe der Wirkungsquerschnitte für Verlagerungsstoß und Ionisierung⁵ ergibt sich bei 1 MeV-Protonen für das Verhältnis des Energieverlustes infolge Ionisation zum Energieverlust durch elastischen Stoß ein Wert von rund 10^3 . Der Energieverlust durch Anregung und Ionisation ist wesentlich größer als der durch elastische Prozesse.

Bei Beschuß von Leuchtstoffen mit Ionen erzeugen die Teilchen Anregungskanäle. Wählt man Partikel geeigneter Energie, so kann man lokal extrem hohe Anregungsdichten erreichen. KALLMANN und Mitarbeiter^{6,7} schließen aus ihren Messungen des Anklingens der Lichtemission unter konstanter Bestrahlung mit 5,3 MeV α -Teilchen auf eine Erregungsdichte von etwa 10^{18} Elektronen pro cm^3 in ZnS. Zu Beginn der Anregung sind Elektronendichten von 10^{19} bis 10^{20} cm^{-3} möglich. Mit Hilfe der Beziehung für den Energieverlust pro Weglänge

kann man abschätzen, daß bei 1 MeV-Protonen-Bestrahlung die Elektronendichte in den Anregungskanälen etwa von der gleichen Größenordnung ist.

Beschießt man die Leuchtstoffe mit 10 bzw. 30 keV Xe^+ - und 2 keV He^+ -Ionen, so ist die Geschwindigkeit der in den Kristall einfallenden Teilchen klein gegen die Geschwindigkeit der Bahnelektronen, d. h. wir befinden uns außerhalb des Gültigkeitsbereichs der Bornschen Näherung. In diesem Geschwindigkeitsbereich muß zur Berechnung des Wirkungsquerschnittes für Anregung und Ionisierung durch Ionen die recht komplizierte „Perturbed Stationary State Method“ angewendet werden⁸. Dabei wird die kinetische Energie der eindringenden Ionen als Störung betrachtet. Diese „Perturbed Stationary State Method“ wurde speziell auf das Problem der kinetischen Emission von Sekundärelektronen von Molybdän bei Ionenbeschuß angewandt⁹. Aus der Theorie folgt Proportionalität zwischen dem Ionisationsquerschnitt und dem Quadrat der Energie der anregenden Ionen. Theorie und Experiment¹⁰ zeigen befriedigende Übereinstimmung.

Überträgt man dieses Ergebnis auf die Anregung von Leuchtstoffen durch langsame Ionen, so sollte die Lichtausbeute, die proportional zur Zahl der quasifreien Elektronen im Leitungsband ist, mit dem Quadrat der Energie der anregenden Ionen wachsen. Dieses Verhalten zeigt ZnS/Ag bei Anregung mit Ionen schwerer als He^+ bis zu Energien von etwa 20 keV¹¹. Die Eindringtiefe der Ionen ist praktisch proportional der Energie^{12–14}. Die Erregungsdichte im Leuchtstoff ist näherungsweise durch das Verhältnis von Lichtausbeute zur Reichweite der anregenden Ionen bestimmt. Daraus folgt, daß mit zunehmender Ionenenergie die Anregungsdichte im erregten Kristallvolumen zunimmt. Mit wachsender Ionenmasse nimmt im allgemeinen die Erregungsdichte ab. Über die gemessenen Sekundärelektronenemissions-Faktoren¹⁰ lassen sich die Anregungsdichten bei den hier verwendeten langsamen Ionen ganz grob zu etwa 10^{13} bis 10^{15} Elektronen pro cm^3 abschätzen.

Geht man von der Annahme aus, daß durch Teilchenbeschuß im Kristall tiefe Haftstellen erzeugt werden, über die in das Leitungsband angeregte

⁵ G. LEIBFRIED, Bestrahlungseffekte in Festkörpern, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1965.

⁶ H. KALLMANN u. G. M. SPRUCH, Phys. Rev. **103**, 94 [1956].

⁷ H. KALLMANN u. J. DRESNER, Phys. Rev. **114**, 71 [1959].

⁸ N. F. MOTT u. H. S. W. MASSEY, The Theory of Atomic Collisions, 3rd Ed., Clarendon Press, Oxford 1965.

⁹ O. v. ROOS, Z. Phys. **147**, 210 [1957].

¹⁰ C. BRUNNÉE, Z. Phys. **147**, 161 [1957].

¹¹ G. DÖLL, Z. Phys. **162**, 215 [1961].

¹² I. R. YOUNG, J. Appl. Phys. **26**, 1302 [1955].

¹³ L. MORBITZER u. A. SCHARMANN, Z. Phys. **177**, 174 [1964].

¹⁴ L. MORBITZER u. A. SCHARMANN, Z. Phys. **181**, 67 [1964].

Elektronen strahlungslos mit Löchern im Valenzband rekombinieren, so kann man mit Hilfe der Reaktionskinetik auf der Grundlage des Bändermodells den Zerstörungsverlauf berechnen^{15, 16}. Beschränkt man sich auf einen Leuchtstoff mit Rekombinationsleuchten, der nur je eine Sorte von Aktivatoren und Haftstellen hat, so erhält man das Differentialgleichungssystem nach SCHÖN¹⁷. Dieses Gleichungssystem läßt sich nur unter vereinfachten Annahmen genähert integrieren. Für den Fall des eigen- und fremdaktivierten Zinksulfids sind aber bereits die Schönschen Differentialgleichungen eine zu grobe Näherung; denn einerseits liefern spektrale Untersuchungen der Lumineszenz an einem Leuchtstoff mehrere Banden im Emissionsspektrum^{2, 18} und andererseits zeigen Thermolumineszenzmessungen, daß die Zinksulfide mit Sicherheit Haftstellen verschiedener energetischer Tiefe besitzen^{19–21}.

Das Schönsche Termschema für Grundgitteranregung zeigt Abb. 4. α , β , γ , δ , ε , \varkappa sind die entsprechenden Übergangskoeffizienten, Z ist die Erregungsdichte, A die Konzentration der Leuchtzentren, H die Konzentration der Haftstellen, n die Konzentration der Leitungselektronen, p die Konzentration der Löcher im Valenzband, h die Konzentration der gehafteten Elektronen und f die Konzentration der in den Aktivatoren eingefangenen Löcher.

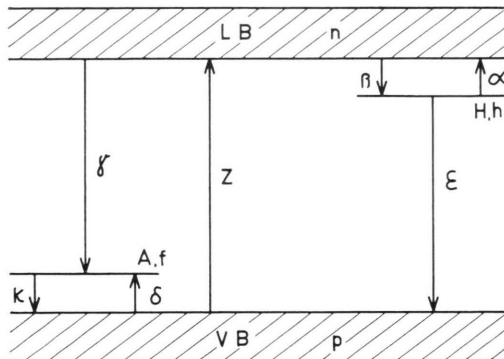


Abb. 4. Termschema nach SCHÖN für Grundgitteranregung¹⁷.

Bei Teilchenanregung gilt auf Grund der großen Anregungsdichte während der Anregung $n \gg h$. Sehr klein ist h auch wegen der strahlungslosen Übergänge. Da eine wiederholte Anregung praktisch nicht stattfindet, d. h. innerhalb der Abklingzeit

keine Überlappung der Anregungskanäle vorliegt, ist $h \ll H$. Bei einmaliger Erregung ist für $t > 0$ stets $Z = 0$. Bei normaler Temperatur zeigen die Leuchtstoffe meist nur eine geringe Phosphoreszenz, so daß der Übergang $\alpha \cdot h$ vernachlässigt werden kann. Wenn bei Teilchenbeschuß die Veränderungen im Leuchtstoffkristall auf jeden einzelnen Lichtblitz gleich stark wirken, kann die gemessene Schädigung als Summe dieser Einzelwirkungen betrachtet werden. Bei gut aktivierten Kristallen, CdS, ist p vernachlässigbar gegen f , so daß für die Neutralitätsbedingung folgt

$$n \approx f.$$

Bei schlecht aktivierten Leuchtstoffen, ZnS, ist f vernachlässigbar gegen p , und es wird

$$n \approx p.$$

Für den untersuchten ZnS/Cu(10^{-4})-Leuchtstoff kann man die Aktivatordichte etwa mit $A = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ annehmen. Die Konzentration der blau- und der grünleuchtenden Zentren ist praktisch gleich.

Aus dem Vorhergehenden folgt, daß, im Falle von ZnS, bei Anregung mit 1 MeV-Protonen sicher alle Aktivatoren, bei Bestrahlung mit 30 keV He⁺-Ionen praktisch alle Aktivatoren ionisiert sind. Damit gilt

$$f = A.$$

Setzt man die Konzentration der für strahlungslose Übergänge verantwortlichen tiefen Haftstellen vor Beschuß gleich Null und die Zahl der gebildeten Haftstellen H pro cm^3 proportional zu der zu ihrer Erzeugung führenden Teilchenintensität N

$$H = s \cdot N, \quad (1)$$

so liefert das Schönsche Differentialgleichungssystem im Falle gut aktivierter Kristalle, CdS, für die relative Quantenausbeute η/η_0 als Funktion der insgesamt aufgefallenen Teilchen N die Formel von BROSER-WARMINSKY¹⁵

$$\eta/\eta_0 = 1 - \ln(1 + a/N)^{N/a},$$

$a = \gamma Z_0/\beta s$ = reziproke Zerstörungskonstante, Z_0 = Anfangserregungsdichte.

Bei schlecht aktivierten Kristallen ergibt sich die Formel von HANLE und RAU¹⁶

$$\eta/\eta_0 = 1/(1 + C \cdot N) \quad (2)$$

$$(C = \beta s/\gamma A = \text{Zerstörungskonstante}).$$

¹⁵ I. BROSER u. R. WARMINSKY, Z. Naturforsch. **6 a**, 85 [1951].

¹⁶ W. HANLE u. K. H. RAU, Z. Phys. **133**, 297 [1952].

¹⁷ M. SCHÖN, Techn.-wiss. Abh. Osram-Ges. **6**, 49 [1953].

¹⁸ W. VAN GOOL, Philips Res. Repts., Suppl. 1961.

¹⁹ R. H. BUBE, Phys. Rev. **80**, 655 [1950].

²⁰ H. ARBELL u. A. HALPERIN, Phys. Rev. **117**, 45 [1960].

²¹ R. GRASSER, A. SCHARMANN u. A. W. C. THEODORS, Proc. Intern. Conf. on Luminescence, Budapest 1966.

Für großes N gehen beide Schädigungsformeln ineinander über.

Die Beziehung von HANLE und RAU¹⁶ kann auch, ohne die Schönschen Gleichungen, direkt aus der relativen Lichtausbeute bei Teilchenanregung abgeleitet werden, wenn man annimmt, daß das Verhältnis von strahlungslosen zu strahlenden Übergängen proportional der Zahl der durch Teilchenbeschuss gebildeten Kristallfehlstellen, d. h. der Teilchenintensität N ist. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn sowohl strahlender als auch strahlungsloser Übergang Prozesse erster Ordnung sind. Die Formel von HANLE und RAU¹⁶ ist daher nicht speziell auf Kristallphosphore mit relativ zur Erregungsdichte niedriger Leuchtzentrendichte beschränkt.

Untersuchungen des Lumineszenzabklingens an verschiedenen dotierten ZnS-Kristallen nach UV- und Elektronenanregung lieferten einen exponentiellen Abklingverlauf der einzelnen Emissionsbanden. Die Abklingzeiten sind unabhängig von der Anregungsdichte². Messungen des Abklingverhaltens nach Ionenanregung lassen bei den strahlenden Übergängen in ZnS ebenfalls auf Prozesse erster Ordnung schließen²². So kann auch bei Anregung mit langsamen Ionen die Schädigung der Lumineszenz der Zinksulfide durch die Beziehung (2) dargestellt werden.

Ist die Konzentration der tiefen Haftstellen für strahlungslose Übergänge vor Beschuss nicht mehr vernachlässigbar, d. h. ist der Leuchtstoff „vorzerstört“, so muß Gl. (1) erweitert werden. Eine Vorzerstörung der Kristalle kann berücksichtigt werden durch den Ansatz

$$H = H_0 + s N,$$

H_0 ist die Konzentration der zu strahlungslosen Übergängen führenden tiefen Haftstellen vor Beschuss. Verwendet man bei der Herleitung der Schädigungsformel für schlecht aktivierte Leuchtstoffe statt (1) diesen Ansatz, so ergibt sich

$$\eta/\eta_0 = 1/(1 + C^* \cdot N),$$

$$C^* = \beta s/(\gamma A + \beta H_0).$$

Für den leuchtenden Rekombinationskoeffizienten γ für Sulfidleuchtstoffe findet man in der Literatur Werte von 10^{-13} bis 10^{-14} cm³·sec⁻¹^{23, 24}, der Rekombinationskoeffizient für den strahlungslosen Übergang

in die Haftstelle β ist etwa 10^{-9} cm³·sec⁻¹²⁵. Die Konzentration an tiefen Haftstellen vor Beschuss H_0 liegt etwa bei 10^{14} bis 10^{15} Defekten/cm³^{6, 25}. Damit wird γA etwa 10^4 bis 10^5 sec⁻¹, βH_0 10^5 bis 10^6 sec⁻¹. γA und βH_0 besitzen vergleichbare Werte; dann ist die Zerstörungskonstante C^* um so kleiner, je größer die Haftstellenkonzentration vor Beschuss, d. h. die Vorzerstörung der Lumineszenz, ist.

Damit lassen sich unsere Meßergebnisse an ZnS/Cu bei Ionenbeschuss mit Teilchenenergien zwischen 2 keV und 1 MeV qualitativ verstehen. Die relative Schädigungsempfindlichkeit der Lumineszenzbanden ist abhängig von der Anregungs- und Ionisierungsdichte der eingeschossenen Ionen und von der Konzentration der tiefen Haftstellen vor Beschuss. Solange die Erregungsdichte sehr gering ist und Übertragungseffekte keine Rolle spielen, werden die Lumineszenzbanden normal zerstört, d. h. die blaue Bande wird stärker geschädigt als die grüne². Dies gilt bei Anregung mit 10 keV und 30 keV Xe⁺-Ionen. Von 10 keV Xe⁺ über 30 keV Xe⁺ zu 2 keV He⁺-Ionen muß der Unterschied der Zerstörungskonstanten der beiden Banden abnehmen, wie das Experiment zeigt, da mit wachsender Erregungsdichte zunehmend Übertragungseffekte den Schädigungsverlauf beeinflussen. Bei sehr hoher Anregungsdichte wird die Bande, die am stärksten angeregt wird, auch am stärksten zerstört. Der hier untersuchte ZnS/Cu-Leuchtstoff emittiert bei Beschuss mit 30 keV He⁺-Ionen und 1 MeV-Protonen stärker im grünen Spektralbereich als im blauen. Nach der kinetischen Beschreibungsweise ist dann die blaue Bande vorzerstört, so daß deren Schädigung langsamer erfolgt.

Normalerweise wird die kurzwellige Lumineszenz rascher zerstört als die langwellige. Um das zu erklären, muß man mehr über die physikalische Natur des Leuchtzentrums wissen. Zur Deutung schlugen wir vor, daß das Lumineszenzlicht von einem Leucht-komplex mit zwei anregbaren Zuständen emittiert wird und die langwelligen Banden durch Übergänge in stärker lokalisierten Termen verursacht werden, während die blaue Emission durch gemischte Term \rightarrow Term- und Band \rightarrow Term-Übergänge zustande kommt². Je weniger die Bänder am Leuchtvorgang beteiligt sind, desto stabiler ist die Lumineszenz ge-

²² U. WEGNER, Dissertation, Universität Gießen 1968.

²³ I. BROSER u. CL. REUBER, Z. Naturforsch. **9 a**, 689 [1954].

²⁴ J. FASSBENDER u. H. LEHMANN, Ann. Phys. Leipzig **6**, 275 [1949].

²⁵ H. EDER, Z. Phys. **166**, 386 [1962].

²⁶ B. STECH, Z. Naturforsch. **7 a**, 175 [1952].

²⁷ A. SCHARMANN, Festkörperprobleme IV, Friedr. Vieweg und Sohn, Braunschweig 1965.

gen Teilchenbeschuß. Dann muß aber nach längerer Einstrahlung, wie Abb. 3 zeigt, unabhängig von der anfänglichen Intensität der Einzelbanden, immer die langwellige Emission stärker vorhanden sein. Wir können also auf Grund unserer Untersuchungen schließen, daß die anfänglich schwächere Zerstörung der blauen Bande bei ZnS/Cu nicht durch eine Neubildung von blauemittierenden Zentren verursacht wird.

Die Schädigungsempfindlichkeit der langwelligen Banden der Zinksulfide ist etwa um eine Größenordnung kleiner als die der kurzwelligen Banden. So ist die Zerstörungskonstante der blauen Bande des ZnS/Mn um den Faktor 10 bis 15 größer als die der orangefarbenen Bande. Die orangefarbene Bande wird ungefähr so rasch wie die Lumineszenz der Wolframatleuchtstoffe zerstört.

Wir finden, daß die Lumineszenzzerstörung um so kleiner ist, je weniger die Bänder am Leuchtprozeß beteiligt sind. Betrachtet man den Bandabstand der Leuchtstoffe, so sieht man, daß mit zunehmender Breite der verbotenen Zone die Schädigungsempfindlichkeit der Lumineszenz abnimmt (Zinksulfide: $C \sim 10^{-13} \text{ cm}^2$, Sauerstoffphosphore: $C \sim 10^{-14} \text{ cm}^2$, Halogenide: $C \sim 10^{-15} \text{ cm}^2$). Diesen Gang würde man auch nach dem Zerstörungsverhalten der

Einzelbanden beim ZnS erwarten, da mit wachsendem Bandabstand der Leuchtprozeß immer mehr zwischen festgebundenen Zuständen eines Zentrums erfolgt, d. h. der „Zentrencharakter“ zunimmt.

Überträgt man das Ergebnis von ZnS auf die übrigen Leuchtstoffe, so läßt sich der experimentelle Befund qualitativ zwanglos deuten, im Gegensatz zu der früheren Ansicht, daß die verschiedene Schädigungsempfindlichkeit im wesentlichen durch die chemische Stabilität der Gitterbausteine und den Raumerfüllungsgrad verursacht wird²⁶. Beide Faktoren haben Einfluß auf die Zerstörung, wie z. B. die Messungen an hexagonalem und kubischem ZnS zeigen²⁷, liefern aber nicht die richtige Abhängigkeit für die verschiedenen Leuchtstoffklassen.

Die hier mitgeteilten experimentellen Ergebnisse lassen erkennen, daß erst über gesicherte Vorstellungen vom Leuchtzentrencharakter ein quantitatives Verständnis der Lumineszenzschädigung zu erwarten ist.

Herrn Professor Dr. W. HANLE danken wir für sein stets förderndes Interesse an dieser Arbeit, Herrn Dipl.-Phys. J. SCHÄFER für die Durchführung eines Teiles der Messungen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung für dauernde Unterstützung.