

Im Valenzband sind die effektiven Massen für Löcher noch größer³⁴, $m^*/m_0 = 0,3$, was mit dem gemessenen Wert nicht vereinbar ist.

Nach den neueren Erkenntnissen über die Struktur des Valenzbandes in Germanium tritt aber noch nach KAHN⁴ eine selektive zusätzliche Absorption der Löcher ein durch Übergänge in dem dreifach überlappten Valenzband. Diese Absorption soll die der freien Ladungsträger übertreffen. Sie zeigt sich optisch in drei Absorptionsbanden. Diese Banden liegen bei 3,4, 4,7 und 10 μ ⁶. Danach befindet man sich in dem Spektralbereich bis 2,8 μ auf der kurzwelligen Flanke des ersten Bandes. Nach KAHN ist diese Absorption ebenfalls proportional zur Zahl der Ladungsträger (d. h. Löcher im Valenzband), so daß sich von dieser Seite aus mit Hilfe der Trägervariation durch Dotierung keine Entscheidung zwischen dieser Auffassung und der DRUDEschen Theorie treffen läßt. Quantitative Angaben liegen für diesen Spektralbereich nicht vor.

Die Variation der Zahl der freien Ladungsträger mit der Temperatur im Eigenleitungsbereich macht einen Vergleich jedoch möglich. Die Aktivierungsenergie der Ladungsträger beträgt $\frac{1}{2} \Delta E = 0,75/2$ eV. Im Fall der Bandabsorption nach der Auffassung von KAHN tritt jedoch multiplikativ eine zweite exponentielle Absorptionssteigerung hinzu infolge der Verbreiterung der Absorptionsbande:

$$K \sim N \cdot \exp[(E_0 m_3 - h \nu m_3)/k T (m_1^* - m_3^*)] \quad (8) \\ \sim \exp(-\Delta E/2 k T) \cdot \exp[(h \nu - E_0)/2,0 k T]$$

(Zahlenkoeffizienten nach KAHN hier angegeben für die feste Wellenlänge von 2,416 μ).

Der Absorptionskoeffizient wächst danach mit der Aktivierungsenergie $\frac{1}{2}(\Delta E + 0,23)$ eV, während unsere Messungen bei 2,416 μ streng nur $\frac{1}{2} \Delta E$ ergaben. Der Unterschied liegt außerhalb der Fehlergrenze. Da außerdem der von der DRUDE-FRÖHLICHschen Theorie erwartete Frequenzgang mit λ^2 — soweit er nicht durch die unselektive Zusatzabsorption verdeckt ist — bis 2,8 μ stets gut erfüllt war, sind wir zu der Annahme berechtigt, daß in diesem Bereich wieder die kontinuierliche Absorption der freien Löcher das Bandenspektrum derselben stark überwiegt. Danach würden die Übergänge im Valenzband keine ausreichende Deutung des hohen Korrekturfaktors 2300 erlauben.

Lediglich bei der starkdotierten p-Probe (Abb. 11) war bei tiefer Temperatur die λ^2 -Abhängigkeit nicht gut erfüllt, es wäre nicht ausgeschlossen, daß hier der Ausläufer der Bande neben dem kontinuierlichen Spektrum sichtbar würde.

Die unselektive Zusatzabsorption darf nicht auf Streuung zurückgeführt werden. Vielleicht gibt der massenspektroskopisch und durch Bildung eines Kohlegerüstes beim Verbrennen im Chlorstrom nachgewiesene Kohlenstoffgehalt einen Anhaltspunkt.

Die Verfasser danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Einzelteile zur Ultrarot-Apparatur, der Süddeutschen Apparate-Fabrik, Nürnberg, für die Überlassung eines Monochromators und Thermoelementes und besonders für die zahlreichen Germanium-Einkristallproben. Herrn Prof. Dr. SEILER danken wir für die weitgehende Unterstützung, insbesondere für die Herstellung spezieller Proben.

³⁴ J. M. GOLDEY u. S. C. BROWN, Phys. Rev. **98**, 1761 [1955].

Zur Anregung von Leuchtstoffen durch aktive Gase

VON W. HANLE UND H. NIERMANN

Aus dem Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule, Gießen
(Z. Naturforsch. **11 a**, 395—397 [1956]; eingegangen am 8. März 1956)

Herrn Prof. P. PRINGSHEIM zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz von Leuchtstoffen wird bei Anregung durch aktiven Stickstoff, UV-Licht und Elektronen gemessen. Soweit die Leuchtstoffe überhaupt durch aktive Gase angeregt werden können, nimmt die Lumineszenzintensität mit der Temperatur bis zu einem Maximum zu. Dies wird auf die Entfernung einer Gasschicht von der Leuchtstoffoberfläche zurückgeführt. Das Ergebnis wird für die Deutung der Flammenanregung herangezogen.

Es ist bekannt, daß aktiver Wasserstoff und aktiver Stickstoff gewisse anorganische und organische Leuchtstoffe zur Lumineszenz anregen. Die Aus-

beute der so erregten Lumineszenz ist bei normaler Temperatur im allgemeinen recht gering. Wir haben jedoch festgestellt, daß sie bei Temperatur-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

erhöhung über Zimmertemperatur hinaus mitunter stark ansteigt, während die Lumineszenzausbeute bei Anregung durch UV-Licht oder Elektronen bei Temperaturerhöhung abnimmt¹. Diesen scheinbaren Widerspruch zu klären, war das Ziel der folgenden Untersuchungen.

Im Anschluß an Untersuchungen über die Natur des aktiven Wasserstoffs kam BONHOEFFER² zu der folgenden Deutung des Anregungsvorganges: Aktiver Wasserstoff enthält atomaren Wasserstoff. Wird das aktivierte Gas aus dem Entladungsraum abgezogen, so findet bevorzugt Rekombination der Atome im Dreierstoß zu Molekülen an Grenzflächen statt, wobei diese als dritter Stoßpartner die Rekombinationsenergie übernehmen. Als Grenzfläche kann auch ein Leuchtstoff dienen, der die Rekombinationsenergie dann als Anregungsenergie übernimmt. Ähnliches gilt für die Anregung durch aktiven Stickstoff³. Es liegt nahe, einen solchen Mechanismus auch für die Flamme anzunehmen.

SOMMERMEYER⁴ hat für die Quantenausbeute des von BONHOEFFER vorgeschlagenen Anregungsmechanismus einen extrem niedrigen Wert (etwa $5 \cdot 10^{-6}$) gefunden im Vergleich zu der bei Anregung durch UV-Licht oder Elektronen erzielbaren Ausbeute. Jedoch beobachteten wir, daß die Lumineszenzintensität auf recht beträchtliche Werte bei einigen Leuchtstoffen ansteigt, wenn man sie unter gleichzeitiger Erwärmung der Einwirkung aktiver Gase aussetzt. Es schien deshalb interessant, die Temperaturabhängigkeit der durch aktive Gase, UV-Licht und Elektronen angeregten Lumineszenz zu messen und zu vergleichen.

Es wurde ein Anlage gebaut, die die Durchführung der Versuche ohne zwischenzeitliche Veränderung der Lage der Leuchtstoffe, ihrer Umgebung usw. in einer einzigen Anlage an der gleichen Probe gestattete. Der Leuchtstoff befand sich in einer dünnen Schicht auf einer elektrisch heizbaren Platte, deren Temperatur durch ein Thermoelement gemessen wurde. Er konnte abwechselnd mit UV-Licht, Elektronen oder durch aktive Gase angeregt werden. Die Lumineszenzintensität wurde mit einem Photomultiplier gemessen. Der aktive Stickstoff (die Versuche wurden fast ausschließlich mit aktivem Stickstoff durchgeführt) wurde in einem Entladungsrohr erzeugt und an dem Leuchtstoff vorbei abgepumpt. Der Druck betrug 1 bis 5 Torr N_2 . Zur An-

regung mit UV-Licht wurde eine Hg-Spektrallampe von hoher Konstanz verwendet.

Es gibt eine große Zahl von Leuchtstoffen, welche sich durch aktive Gase anregen lassen. Nicht bei allen konnte die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzausbeute untersucht werden. Einige, wie Bariumplatincyanür und Uranylinitrat, enthalten Kristallwasser und verändern ihre Struktur bei Temperaturerhöhung. Andere wiederum zeigen Ermüdungserscheinungen bei der Anregung durch aktive Gase oder Flammen, die auf chemische Reaktion des Leuchtstoffs mit der Gasatmosphäre zurückzuführen sind.

Abb. 1 zeigt zunächst die Meßergebnisse für einen Zinksilicat-Mangan-Leuchtstoff. Sowohl bei der Anregung durch Elektronen als auch durch UV-Licht nimmt die Lumineszenzintensität ständig bei Erhöhung der Temperatur ab. Bemerkenswert ist, daß dieser Leuchtstoff bei Anregung durch UV oder Elektronen selbst bei 300°C noch mit ca. 80%

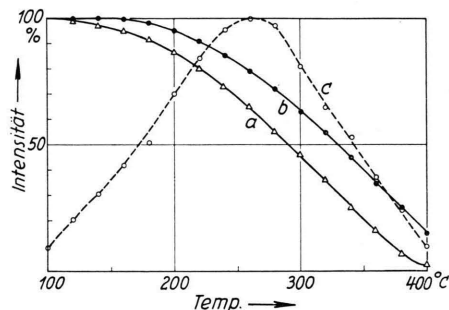


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzintensität von Zinksilicat-Mangan bei Anregung durch UV-Licht (a), Elektronen von 6 kV (b) und aktiven Stickstoff (c).

seiner Maximalintensität luminesziert. Oberhalb 400°C leuchtet er weder bei Anregung durch aktiven Stickstoff noch durch UV-Licht und Elektronen. Entsprechendes zeigt Abb. 2 für einen ZnS-Mn-Leuchtstoff.

Bemerkenswert sind die Meßergebnisse bei Borstickstoff, Abb. 3, der sich zu außerordentlich intensiver Lumineszenz durch Flammen und aktive Gase anregen läßt. Bei der Anregung durch aktiven Stickstoff nimmt die Lumineszenzintensität bis über Temperaturen von 650°C hinaus ständig zu. Sie erreicht beträchtliche Intensitäten. Auch bei Anregung durch

¹ F. A. KRÖGER, *Some Aspects of Luminescence of Solids*, Elsevier Publishing Comp. Inc., 1948.

² K. F. BONHOEFFER, *Erg. exakt. Naturw.* **6**, 201 [1927]; *Z.*

phys. Chem. **113**, 199 [1924]; *Z. phys. Chem.* **116**, 391 [1925].

³ S. K. MITRA, *Phys. Rev.* **90**, 516 [1953].

⁴ K. SOMMERMEYER, *Z. phys. Chem. (B)* **41**, 433 [1938].

UV-Licht und Elektronen besitzt dieser Leuchtstoff bei dunkler Rotglut noch erhebliche Lumineszenzfähigkeit.

Charakteristisch ist der Vergleich von ZnS/Cu und ZnS/Ag. Die Lumineszenzausbeute nimmt bei ZnS/Cu erst bei relativ hohen Temperaturen ab (Abb. 4). Dementsprechend läßt es sich durch aktiven Stickstoff gut anregen. ZnS/Ag dagegen zeigt bei Anregung durch Elektronen oder UV-Licht bereits bei relativ niedrigen Temperaturen (etwa 200°C) praktisch keine Lumineszenzfähigkeit mehr (Abb. 5). Daher ist es verständlich, daß dieser Leuchtstoff durch aktive Gase überhaupt nicht zur Lumineszenz angeregt werden kann.

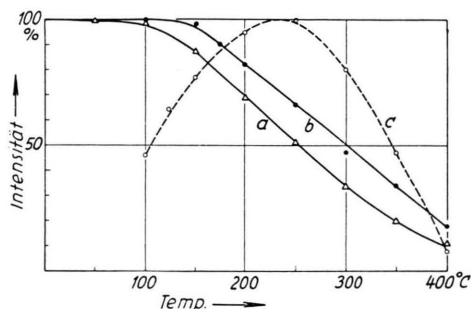


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzintensität von ZnS/Mn bei Anregung durch UV-Licht (a), Elektronen von 6 kV (b) und aktiven Stickstoff (c).

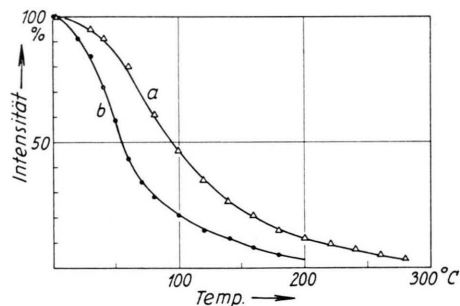


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzintensität von ZnS/Ag bei Anregung durch UV-Licht (a) und Elektronen von 4 kV (b).

Arsenate und Germanate lumineszieren bei Anregung durch UV oder Elektronen noch intensiv bei Temperaturen bis zu 400°C. Beide lassen sich aber nicht durch aktive Gase anregen. Wir möchten dies auf den unterschiedlichen Leuchtmechanismus zurückführen.

Auch ZnO kann bei keiner Temperatur durch aktive Gase angeregt werden. In der Wasserstoff-

Flamme leuchtet ZnO grün, jedoch dürfte es sich hierbei um Temperaturstrahlung handeln.

Die Lumineszenz ist also in der Regel durch aktive Gase bei Zimmertemperatur nicht oder nur schlecht anregbar. Wir möchten dies dahin deuten, daß die Leuchtstoffe zunächst eine Gasschicht adsorbiert haben, wodurch sie weitgehend gegen die Übertragung der Energie vom aktiven Stickstoff oder Wasserstoff abgeschirmt werden. Durch Wärme wird diese Gasschicht abgelöst, so daß nun die bei der Rekombination des aktiven Gases freiwerdende Energie unmittelbar dem Leuchtstoff übertragen werden kann. Der Anregung entgegen wirkt die thermische Löschung. In der Flamme ist die Voraus-

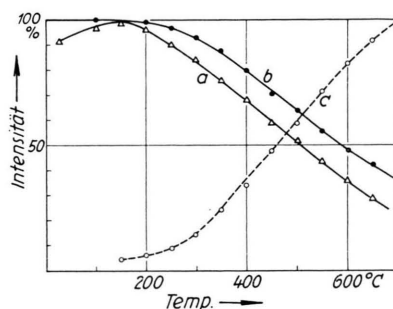


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzintensität BN/C bei Anregung durch UV-Licht (a), Elektronen von 9 kV (b) und aktiven Stickstoff (c).

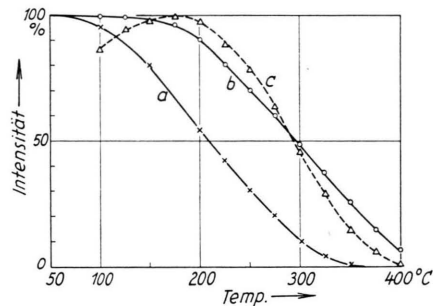


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzintensität von ZnS/Cu bei Anregung durch UV-Licht (a), Elektronen von 6 kV (b) und aktiven Stickstoff (c).

setzung der Gasschichtablösung erfüllt. So ist es verständlich, daß Leuchtstoffe in der Flamme angeregt werden können und Lumineszenz beobachtet wird, obwohl bei den hohen Temperaturen die Lumineszenz durch Elektronen oder UV schon weitgehend gelöscht ist. Damit dürfte die Sonderstellung der Flammenanregung, die ihr früher eingeräumt wurde, nicht mehr haltbar sein.