

ser Vorstellung wird man geführt, wenn man die von SCHINDLER<sup>3</sup> an Kalium-Cyanoferrat(III) durchgeführten Untersuchungen des HALL-Effekts heranzieht. SCHINDLER schließt aus seinen Messungen auf negative Ladungsträger. Mit unseren Vorstellungen

über Ionenleitung wäre dieses Resultat nur in Übereinstimmung, wenn wir den Ladungstransport den  $K^+$ -Ionenlücken zuschreiben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für apparative Unterstützung.

## Beitrag zur Klärung der Emissionsbande um 3600 Å bei NaCl-Kristallen

Von J. DOLEJŠÍ und A. BOHUN

Institut für Technische Physik der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag

(Z. Naturforsch. 16 a, 891–894 [1961]; eingegangen am 4. Mai 1961)

Herrn Prof. Dr. N. RIEHL zum 60. Geburtstag gewidmet

Es wurde die Radio- und Thermolumineszenz bei NaCl-Kristallen verfolgt, die getempert oder vor dem Tempern in Wasser eingetaucht worden waren. Auf Grund der erzielten Versuchsergebnisse wird die Wanderung der 3600-Emissionsbande geklärt.

Verschiedene Sorten von natürlichen und künstlichen NaCl-Kristallen haben außer den im Sichtbaren liegenden Emissionsbanden eine mehr oder weniger ausgeprägte Emissionsbande im nahen Ultraviolett. Diese Bande erscheint nicht nur in der Thermolumineszenz<sup>1,2</sup>, sondern auch in der Radiolumineszenz. Nach ADLER und STEGMÜLLER<sup>3</sup> liegt der Schwerpunkt der durch Thermolumineszenz hervorgerufenen Bande bei 3600 Å mit Halbwertswellenlängen bei 3400 und 3850 Å. Diese UV-Lumineszenz soll dem Rekombinationsakt im reinen Kristall zuschreiben sein, die langwellige Lumineszenz bei 5540 und 6980 Å dagegen einer Verunreinigung des Salzes.

Die HALPERINSche Schule<sup>4–6</sup> hat sich mit dem Einfluß des Temperns und verschiedener Gasatmosphären auf die Thermolumineszenz der Alkalihalogenid-Kristalle beschäftigt. Bei tiefen Temperaturen wurden ebenfalls Emissionsbanden im nahen UV gefunden<sup>4</sup> und die Versuchsergebnisse von HONRATH (vgl. <sup>6</sup>) und von EWLES und BARMBY<sup>7</sup> über den Einfluß von Sauerstoff auf die Thermolumineszenz (grüne TL) wurden bestätigt<sup>5</sup>. Der Einfluß des Temperns auf die Glow-Kurven ist besonders bei niedrigen Temperaturen ( $< 300^\circ\text{K}$ ) bemerkbar<sup>6</sup>.

In letzter Zeit hat sich gezeigt, daß die physikalischen Erscheinungen künstlicher Alkalihalogenid-Kristalle wesentlich durch Hydrolyse beeinflusst werden können (s. unten). Die vorliegende Mitteilung berichtet über den Einfluß von Tempern und Feuchtigkeit auf das Verhalten der Emissionsbande um 3600 Å.

### V Versuchsergebnisse

Die Radiolumineszenz (RL) wurde mittels RÖNTGEN-Licht (RÖNTGEN-Röhre AEG 50 T, 50 kV, 30 mA, Berylliumfenster, Entfernung Probe – Brennpunkt etwa 10 cm) erregt.

Die „reinen“ und die mit Cu dotierten NaCl-Kristalle wurden an Luft aus der Schmelze nach der KYROPOULOS-Methode gezüchtet. Die Spektralzerlegung der RL wurde mittels eines Spektrographen mit der relativen Öffnung 1 : 5,7 aufgenommen. Die Exposition wurde der Lumineszenzintensität angepaßt: bei „reinen“ Kristallen war die Spaltbreite 0,5 mm, Expositionsdauer 10 min; bei den Kristallen mit Cu dagegen 0,02 mm und 4 min. Die so erzielte spektrographische Aufnahme auf dem Agfa Record IR-Film wurde mit einem MOLL-Registrier-

<sup>1</sup> J. DOLEJŠÍ, Czech. J. Phys. B 11 [1961], im Druck.

<sup>2</sup> J. DOLEJŠÍ u. A. BOHUN, Czech. J. Phys. B 10, 529 [1960].

<sup>3</sup> H. ADLER u. F. STEGMÜLLER, Acta Phys. Austr. 11, 31 [1957].

<sup>4</sup> A. HALPERIN u. N. KRISTIANPOLLER, J. Opt. Soc. Amer. 48, 996 [1958].

<sup>5</sup> A. HALPERIN et al., Abstr. Int. Conf. on Semicond. Phys., Prague 1960, S. 104.

<sup>6</sup> A. HALPERIN u. M. SCHLESINGER, Phys. Rev. 113, 762 [1959].

<sup>7</sup> J. EWLES u. D. S. BARMBY, Proc. Phys. Soc., Lond. 69, 670 [1956].



photometer durchgemessen. Als Vergleichsquelle diente eine Hg-Lampe Philora.

Es wurden „frische“ (ohne Tempern), getemperte oder „hydrolysierte“ NaCl-Kristalle untersucht. Zum Tempern wurde der Kristall mehrmals auf  $650^\circ\text{K}$  an Luft erhitzt und schnell (etwa in 30 s) abgekühlt (A-Zyklus). Ebenso wurde beim Hydrolysieren verfahren, nur mit dem Unterschied, daß der Kristall vor jedem Zyklus in dest. Wasser getaucht und mit Filtrierpapier getrocknet wurde (B-Zyklus).

### „Reine“ Kristalle

Die Spektralkurve für einen „reinen“ ungetemperten NaCl-Kristall ist in Abb. 1, Kurve a, wiedergegeben. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß im untersuchten UV-Gebiet die Emissionsbande ihren Schwerpunkt um  $3610\text{ Å}$  hat. Der Schwerpunkt verschiebt sich nach der Durchführung des B-Zyklus in Richtung kürzerer Wellenlängen (Abb. 1, Kurve b).

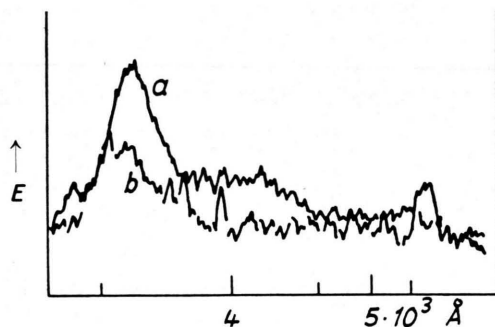


Abb. 1. Spektralkurven für einen „reinen“ künstlichen nicht-hydrolysierten NaCl-Kristall. Kurve a: ungetempert, Kurve b: nach 15-maligem B-Zyklus, (E: RL-Intensität in willkürlichen Einheiten.)

Die RL-Intensität ist kleiner, weil durch die oben beschriebene Bearbeitung beim B-Zyklus sich die Kristalldicke verkleinert. Die Größe dieser Verschiebung ist von der Anzahl der B-Zyklen abhängig. Ähnlich verhalten sich künstliche, in verschiedenem Maße „hydrolysierte“ Kristalle (Abb. 2).

### Kristalle mit Cu-Beimengung

Die Lage des Schwerpunktes ist abhängig von der Cu-Konzentration und der Zahl der B-Zyklen, evtl. der ursprünglichen Hydrolyse des Kristalls. Bei der Konzentration 0,01 Mol-% Cu (in der Schmelze) liegt der Schwerpunkt um  $3580\text{ Å}$ , bei 0,1 Mol-% Cu

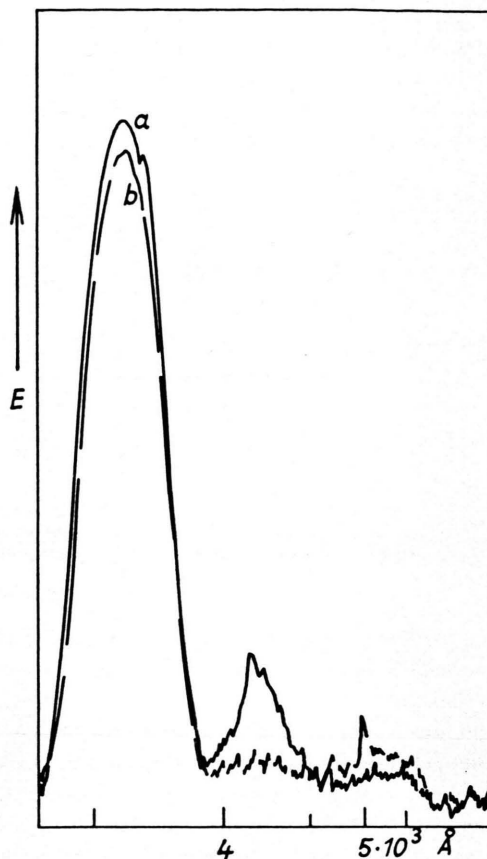


Abb. 2. Spektralkurven für einen „reinen“ hydrolysierten NaCl-Kristall. a, b wie in Abb. 1.

(Konzentrationsoptimum) um  $3610\text{ Å}$  und bei 0,5 Mol-% Cu kehrt er zu kürzeren Wellenlängen zurück. Nach dem B-Zyklus wandert der Schwerpunkt zu kürzeren Wellenlängen, und zwar etwa proportional (bis zum gewissen Grade?) der Anzahl der B-Zyklen: nach dem siebenten Zyklus hat er sich aus der ursprünglichen Lage bei  $3610\text{ Å}$  (Abb. 3, Kurve a) nach  $3580\text{ Å}$  verschoben, und nach weiteren sieben Zyklen nach  $3570\text{ Å}$  (Abb. 3, Kurve b).

Bei den durch A-Zyklus bearbeiteten NaCl-Kristallen mit 0,1 Mol-% Cu (sieben- und fünfzehnmal wiederholter A-Zyklus) bleibt die Schwerpunktlage praktisch unverändert.

Abb. 4 zeigt die gleichzeitigen Verläufe der Thermoemission und Thermolumineszenz (vgl. Anmerkung<sup>8</sup>) bei einem NaCl-Kristall mit 0,1 Mol-% Cu, der siebenmal dem B-Zyklus unterworfen war.

<sup>8</sup> A. BOHUN, Čes. čas. fys. 5, 75 [1955]; Czech. J. Phys. 5, 224 [1955].

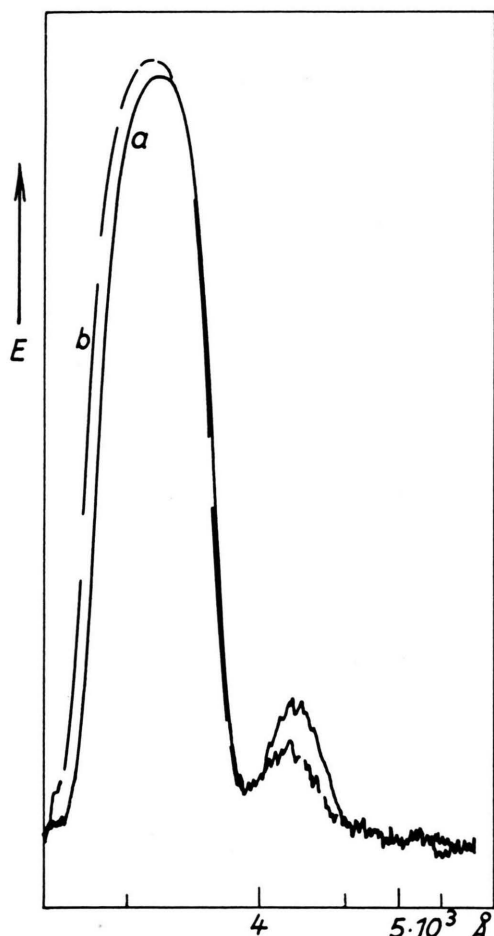


Abb. 3. Spektralkurven für NaCl-Kristalle mit 0,1 Mol-% Cu. Bezeichnung wie in Abb. 1.

Die Thermolumineszenz-Glow-Kurve (Kurve b) unterscheidet sich kaum von der beim unbearbeiteten Kristall. Bei der Thermoemissionskurve (Kurve a) ist das erste, gleich oberhalb der Zimmertemperatur liegende Maximum stärker als beim unbearbeiteten Kristall ausgeprägt.

### Diskussion der Versuchsergebnisse

Wie gesagt, haben wir uns hier nur mit der 3600 Å-Emissionsbande beschäftigt. Die Banden im sichtbaren Gebiet wurden beiseite gelassen. Wegen der 4300 Å-Bande vgl. Anm. 7, S. 532.

Unsere Versuchsergebnisse zeigen, daß die Halbwertsbreite etwa der in <sup>6</sup> angegebenen entspricht.

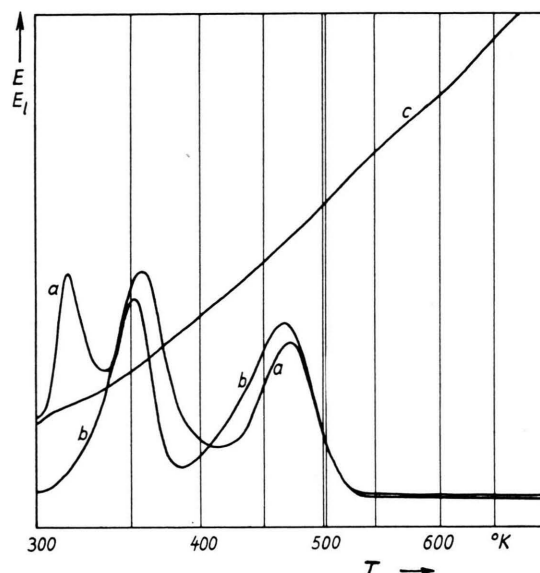


Abb. 4. Thermoemission (Kurve a) und Thermolumineszenz (Kurve b) bei NaCl mit 0,1 Mol-% Cu. Kurve c: Temperaturverlauf. ( $E$ ,  $E_L$ : Thermoemissions- und Thermolumineszenzintensität in willkürlichen Einheiten.)

An der Kurve Abb. 1, 2 ist aber eine Andeutung von mindestens zwei Emissionsbanden ersichtlich. Die kurzwelligere Bande hat ihr Maximum um 3570 Å, die langwelligere bis um 3710 Å. Die letztgenannte Bande ist durch Anwesenheit von Cu hervorgerufen. Die kurzwelligere Bande ist dann besonders gut ausgeprägt, wenn die mit RÖNTGEN-Licht bestrahlten Kristalle ursprünglich bei genügend hoher Temperatur absichtlich oder unabsichtlich mit Wassermolekülen (adsorbierte Wasserhaut oder Wasserdampf) in Berührung gestanden haben. COMPTON<sup>9</sup> und MARTYNOVA mit SAMOJLOV<sup>10</sup> meinen, daß in solchen Fällen Hydrolyse stattfindet und die OH<sup>-</sup>-Ionen ins Kristallinnere diffundieren. Die Autoren<sup>10</sup> geben an, daß diese Ionen die Cl<sup>-</sup>-Ionen substituieren. ETZEL und PATTERSON<sup>11</sup> haben festgestellt, daß die hydrolysierten NaCl-Kristalle, die zu OH<sup>-</sup> zugehörigen Absorptionsbanden um 1900 Å und 2,7  $\mu$  haben. Nach der additiven Verfärbung entsteht die U-Zentrenbande, die der OH-Bande proportional ist. Die Entstehung der OH-Bande kann verhindert werden, wenn man in die Schmelze Ca oder Sr gibt. Dagegen hat Cd keinen Einfluß. ROLFE<sup>12</sup> gibt an,

<sup>9</sup> W. D. COMPTON, Phys. Rev. **107**, 1271 [1957].

<sup>10</sup> O. J. MARTYNOVA u. J. F. SAMOJLOV, Ž. neorg. chim. **2**, 2829 [1957].

<sup>11</sup> H. W. ETZEL u. D. A. PATTERSON, Phys. Rev. **112**, 1112 [1958].

<sup>12</sup> J. ROLFE, Phys. Rev. Lett. **1**, 56 [1958].

daß man in KCl-Kristallen die OH-Bande mit UV-Bestrahlung bei 78 °K ausbleichen kann. Das UV-Licht zersetzt OH in O und H, wobei neue Absorptionsbanden entstehen, die O-, H- und F-Zentren zugehören sollen. Betreffs des Einflusses von O<sub>2</sub> auf die Thermolumineszenz sei auf die Resultate von HALPERIN et al.<sup>5</sup> und die dort zitierte Literatur verwiesen.

Vergleicht man die eben beschriebenen Ergebnisse mit unseren oben angegebenen, so kann gesagt werden, daß eine auffällige Ähnlichkeit zwischen dem Verhalten der OH-Absorptionsbande und der 3570 Å-Emissionsbande besteht. Zum Beispiel entsteht, wie an anderer Stelle ausführlicher gezeigt werden wird, diese Emissionsbande nicht, falls der Kristall Ca enthält. In Kristallen mit Ca (0,5 Mol-%) und Spuren von Cu wird die Emissionsbande um 3710 Å beson-

ders intensiv. In Kristallen mit Cd dagegen wird die Emissionsbande um 3570 Å sehr stark, auch wenn der Kristall Cu als Beimengung enthält. Das ist im Einklang mit den Ergebnissen in <sup>1</sup>.

### Schlußfolgerungen

Aus den Versuchsergebnissen und deren Diskussion geht hervor, daß die 3600 Å-Emissionsbande mindestens aus zwei Banden zusammengesetzt ist und daß man diese Bande nicht nur den Cu-Spuren<sup>2</sup> zuschreiben kann. Der Schwerpunkt dieser Bande wandert zu längeren oder kürzeren Wellenlängen, je nachdem ob der Einfluß von Cu oder von Kristalldefekten überwiegt, die beim Kontakt des Kristalls mit H<sub>2</sub>O u. ä. bei höheren Temperaturen und evtl. durch RÖNTGEN-Bestrahlung entstehen.

## Zum Problem der Sättigung der Lumineszenz von ZnS-Kristallen

Von I. BROSER und W. KLEIN

Aus dem Institut für Elektronenmikroskopie am Fritz-Haber-Institut  
der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. 16 a, 894—902 [1961]; eingegangen am 8. Mai 1961)

*Herrn Prof. Dr. N. RIEHL zum 60. Geburtstag gewidmet*

An ZnS-Einkristallen wurde die Intensität verschiedener Emissionsbanden in Abhängigkeit von der 60-kV-Elektronenstrahldichte ( $10^{-10}$  bis  $1 \text{ A/cm}^2$ ) und der Temperatur (80 bis 450 °K) aufgenommen. Bei hohen Anregungsdichten wurde mit Elektronenstrahlimpulsen (50 ms) gemessen. Die bei geringen Elektronenstrahldichten lineare Lumineszenzcharakteristik geht bei einigen Banden in einen sublinearen Bereich über, in dem die Lumineszenz etwa mit der Wurzel aus der Anregungsintensität steigt, und wird dann allmählich wieder linear. Der sublineare Bereich verschiebt sich mit abnehmender Temperatur zu geringeren Elektronenstrahldichten hin und beginnt z. Tl. bereits bei  $10^{-9} \text{ A/cm}^2$ .

Bei  $10^{-1} \text{ A/cm}^2$  und darüber spielt die Erwärmung der vom Elektronenstrahl getroffenen Stelle eine Rolle. Dies ergibt sich aus der Abschätzung der Temperaturerhöhung und dem Temperaturkoeffizienten der Lumineszenz. Ist der Temperaturkoeffizient negativ, so bewirkt die Erwärmung, daß die Lumineszenz immer schwächer ansteigt oder sogar mit steigender Anregungsintensität wieder abnimmt. Dagegen nimmt die Lumineszenz bei hohen Elektronenstrahldichten superlinear mit der Anregung zu, wenn die Lumineszenzausbeute einen positiven Temperaturkoeffizienten besitzt.

Bei den von uns untersuchten Kristallen gibt es keine echte Sättigung der Lumineszenz. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit dem RIEHL-SCHÖNSCHEN Modell für den Leuchtmechanismus in ZnS-Phosphoren. Der Begriff der Sättigung von Leuchtzentren wird nicht benötigt.

Während die Kathodolumineszenz bei geringen Elektronenstrahldichten im allgemeinen proportional zur Anregungsdichte zunimmt, beobachtet man an den meisten Leuchtstoffen bei höheren Anre-

gungsdichten, daß die Lumineszenz schwächer als proportional ansteigt. Dieser Effekt, der in zahlreichen Arbeiten untersucht worden ist<sup>1-7</sup>, wurde als „Sättigung der Lumineszenz“ bezeichnet. Die Frage,

<sup>1</sup> W. B. NOTTINGHAM, J. Appl. Phys. **8**, 762 [1937].

<sup>2</sup> W. B. NOTTINGHAM, J. Appl. Phys. **10**, 73 [1939].

<sup>3</sup> S. T. MARTIN u. L. B. HAEDRICK, J. Appl. Phys. **10**, 116 [1939].

<sup>4</sup> J. W. STRANGE u. S. T. HENDERSON, Proc. Phys. Soc., Lond.

**58**, 383 [1946].

<sup>5</sup> A. BRIL, Physica **15**, 361 [1949].

<sup>6</sup> A. BRIL u. F. A. KRÖGER, Philips Techn. Rdsch. **12**, 122 [1950].

<sup>7</sup> P. A. EINSTEIN, Brit. J. Appl. Phys. **8**, 190 [1957].