

daß man in KCl-Kristallen die OH-Bande mit UV-Strahlung 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 Elektronenstrahlpulsen (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].



ob es sich hierbei wirklich um eine Sättigung der „leuchtenden“ Übergänge handelt, ist ein wichtiges Problem der Kathodolumineszenz.

Eine theoretische Deutung für die Sättigung der Lumineszenz wird von BRIL<sup>5</sup> durch ein einfaches Modell gegeben. Danach regen die Elektronenstrahlen zunächst das Grundgitter an, indem sie Kristallelektronen in energetisch höhere Zustände schaffen. Diese Elektronen kehren nun in den Grundzustand zurück, wobei sie ihre Energie entweder als Wärme an das Gitter abgeben oder auf ein Leuchtzentrum, das in einen angeregten Zustand gebracht wird, übertragen. Bei der Rückkehr des Leuchtzentrums in den Grundzustand wird ein Photon ausgesandt. Die Lebensdauer des angeregten Zustandes der Zentren ist hierbei unabhängig von der Anregungsintensität bzw. von der Zahl der angeregten Zustände des Grundgitters. Aus diesem Modell folgt, daß bei kleiner Anregung die Lumineszenz proportional zur Anregung ist, während sie sich bei hoher Anregung asymptotisch einem konstanten Wert nähert, der proportional der Zahl der vorhandenen Leuchtzentren ist. Ein im Prinzip ähnliches, wenn auch komplizierteres Modell gilt für den Leuchtmechanismus in manganaktivierten Leuchtstoffen<sup>8-10</sup>.

Für den Leuchtmechanismus der wichtigsten Klasse der Phosphore, der Klasse der Zinksulfide, zu denen auch das kupferaktivierte und das silberaktivierte ZnS gehören, wird dagegen heute allgemein das RIEHL-SCHÖNSCHE Modell als gültig anerkannt<sup>11, 12</sup>. Nach diesem Modell existiert unterhalb des Leitfähigkeitsbandes ein Haftstellenterm und oberhalb des Valenzbandes ein Aktivatorterm. Bei Grundgitteranregung werden die Elektronen vom Valenzband in das Leitfähigkeitsband gehoben und können von hier aus entweder über den Haftstellenterm oder den Aktivatorterm in das Valenzband zurückkehren. Während der Übergang über den Haftstellenterm strahlungslos verläuft, ist der Übergang vom Leitfähigkeitsband zum Aktivatorterm mit der Aussendung eines Lichtquants verbunden. Die Lebensdauer des angeregten Aktivatorzentrums ist hierbei von der Zahl der angeregten Zustände des Grundgitters – freie Elektronen und Löcher –

und damit von der Anregungsintensität abhängig. Die quantitative Durchrechnung dieses Modells<sup>13, 14</sup> zeigt, daß es Bereiche höherer Anregungsdichte gibt, in denen die Zahl der leuchtenden Übergänge schwächer als linear (sublinear) mit der Anregungsintensität steigt, daß aber bei extrem hoher Anregung wieder eine konstante Lumineszenzausbeute zu erwarten ist.

Ein derartiges Verhalten der Lumineszenz, also ein in gewissen Bereichen schwächer als proportionales Ansteigen mit der Anregungsintensität, kann aber nicht als Sättigung bezeichnet werden. Eine wirkliche Sättigung liegt vielmehr nur dann vor, wenn die Lumineszenz bei beliebiger Steigerung der Anregungsintensität einen bestimmten Wert nicht überschreitet.

Eine Untersuchung des Problems der Sättigung ist also nicht nur für Anwendungen, etwa für die Entwicklung von Bildschirmröhren, wichtig, sondern auch vom rein physikalischen Standpunkt aus interessant, da hierbei Aussagen über die Art des Leuchtmechanismus gemacht werden können.

Bekanntlich ist nun die bei hohen Elektronenstrahldichten auftretende Erwärmung des Leuchtstoffs eine grundsätzliche Schwierigkeit der experimentellen Untersuchung. Diese Erwärmung macht sich bei polykristallinen Schichten unter stationärer Anregung bereits bei  $10^{-5}$  bis  $10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup> bemerkbar, denn das Wärmeleitungsvermögen solcher Substanzen beträgt z. B. nach einer Angabe von ARCHARD und EINSTEIN<sup>15</sup> lediglich einige  $10^{-4}$  cal grad<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup>. Da die Lumineszenzausbeute der meisten bisher untersuchten Leuchtstoffe bei Temperaturerhöhung abnimmt, kann eine Sättigung vorgetäuscht werden, wenn sich der Leuchtstoff infolge der hohen Elektronenstrahlintensität erwärmt.

Eine Möglichkeit, die Erwärmung des polykristallinen Leuchtstoffs weitgehend herabzusetzen, besteht darin, auf die stationäre Anregung zu verzichten und den Leuchtstoff mit kurzen Elektronenstrahlimpulsen zu bestrahlen<sup>7</sup>. Diese Methode kann allerdings den Nachteil haben, daß die Anklingzeit der Lumineszenz größer ist als die Impulsdauer, die Lumineszenz also innerhalb dieser Zeit noch nicht ihren stationären Wert erreicht hat.

<sup>8</sup> F. A. KRÖGER, Dissertation, Amsterdam 1940.

<sup>9</sup> P. D. JOHNSON u. F. E. WILLIAMS, J. Chem. Phys. **17**, 435 [1949].

<sup>10</sup> H. GOBRECHT u. H.-E. GÜMLICH, Z. Phys. **158**, 226 [1960].

<sup>11</sup> N. RIEHL u. M. SCHÖN, Z. Phys. **114**, 682 [1939].

<sup>12</sup> M. SCHÖN, Ann. Phys., Lpz. **3**, 333 [1948].

<sup>13</sup> M. SCHÖN, Techn.-wiss. Abh. Osram-Ges. **6**, 49 [1953].

<sup>14</sup> H. A. KLASSENS, J. Phys. Chem. Solids **7**, 175 [1958].

<sup>15</sup> G. D. ARCHARD u. P. A. EINSTEIN, Brit. J. Appl. Phys. **8**, 232 [1957].

In der vorliegenden Arbeit wird die Untersuchung der Sättigung der Lumineszenz nach drei Gesichtspunkten hin erweitert.

1. Es werden nicht nur Lumineszenzbanden untersucht, deren Intensität mit steigender Temperatur abnimmt, sondern auch solche, die in gewissen Temperaturbereichen einen ausgeprägten positiven Temperaturkoeffizienten besitzen, d. h. deren Lumineszenz bei einer Temperaturerhöhung stark zunimmt. Durch geeignete Wahl der Temperatur hat man daher die Möglichkeit, die Intensitätsabhängigkeit sowohl bei negativem als auch bei positivem Temperaturkoeffizienten der Lumineszenz zu untersuchen. Ist der Temperaturkoeffizient positiv, so müßte sich eine Erwärmung infolge der hohen Elektronenstrahldichte nicht durch einen Sättigungseffekt, sondern vielmehr durch eine Superlinearität in der Intensitätscharakteristik bemerkbar machen.

2. Die Erwärmung wird weitgehend dadurch herabgesetzt, daß Untersuchungen an ZnS-Einkristallen durchgeführt werden. Einkristalle haben gegenüber polykristallinen Schichten eine um den Faktor  $10^2$  bis  $10^3$  bessere Wärmeleitfähigkeit, so daß es möglich ist, die Lumineszenz von ZnS bis zu relativ hohen Strahldichten unter stationärer Anregung zu untersuchen. Erst bei ca.  $10^{-1}$  A/cm<sup>2</sup> machen sich auch hier Erwärmungseffekte bemerkbar, die man aber auf Grund der übersichtlichen Verhältnisse im Einkristall besser abschätzen kann als bei polykristallinen Schichten.

3. Die Untersuchungen werden über einen sehr weiten Intensitätsbereich von  $10^{-10}$  bis 1 A/cm<sup>2</sup> bei 60 kV Beschleunigungsspannung ausgedehnt. Dadurch läßt sich prüfen, ob die nach dem RIEHL-SCHÖNSCHEN Modell zu erwartende sublineare Intensitätsabhängigkeit bei weiterer Steigerung der Elektronenstrahldichte wieder in ein lineares Gesetz übergeht oder ob nach dem von BRIL<sup>5</sup> verwendeten Modell eine wirkliche Sättigung der Lumineszenz auftritt.

### 1. Die Erwärmung des Kristalls unter dem Einfluß der Elektronenbestrahlung

Bevor die experimentellen Ergebnisse der Temperatur- und der Intensitätsabhängigkeit der Lumineszenz dargelegt werden, sollen zunächst theoretische Überlegungen über die Erwärmungseffekte, die bei hohen Elektronenstrahldichten im Kristall auftreten, durchgeführt werden.

Um hohe Elektronenstrahldichten bis 1 A/cm<sup>2</sup> zu erreichen, fokussiert man den Elektronenstrahl so, daß eine kreisrunde Fläche mit einem sehr kleinen Durchmesser, der in unserem Fall etwa  $80 \mu$  beträgt, bestrahlt wird. Auf Grund der Arbeiten von EHRENBURG und FRANKS<sup>16</sup> kann angenommen werden, daß die von uns verwendeten Elektronen von 60 kV Beschleunigungsspannung nach  $8 \mu$  Eindringtiefe den weitaus größten Teil ihrer Energie verloren haben\*. Die gesamte Energie des Elektronenstrahls wird also innerhalb eines Volumens von der Form eines flachen Zylinders mit dem Radius  $4 \cdot 10^{-3}$  cm und der Höhe  $8 \cdot 10^{-4}$  cm, d. h. innerhalb von  $4 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>3</sup> absorbiert. Dagegen beträgt das Volumen des gesamten Kristalls etwa  $3 \cdot 10^{-2}$  cm<sup>3</sup> und kann daher gegenüber der Wärmequelle als unendlich ausgedehnt betrachtet werden. Setzt man voraus, daß die Wärmeabgabe durch Temperaturstrahlung von der Oberfläche des Kristalls zu vernachlässigen ist, so ist ein Wärmeleitungsproblem zu lösen, bei dem eine endlich ausgedehnte Wärmequelle von der Form eines flachen Zylinders in einem unendlich ausgedehnten Medium eingebettet ist.

Eine exakte Lösung der Aufgabe, die Temperaturerhöhung des bestrahlten Kristallgebiets als Funktion der Zeit  $t$  anzugeben, ist nicht ohne weiteres möglich. Es ist zweckmäßig, den Zylinder durch eine Kugel anzunähern, da für eine kugelförmige Wärmequelle mit dem Radius  $R$  die vollständige Lösung von CARSLAW und JAEGER<sup>17</sup> angegeben ist. Die Temperaturerhöhung  $T - T_0$  im Mittelpunkt der Kugel ergibt sich danach zu:

$$T - T_0 = \frac{R^2 w}{2 \kappa} \left[ 1 + \left( \frac{2 \kappa t}{\varrho c R^2} - 1 \right) \operatorname{erf} \frac{R}{2} \sqrt{\frac{\varrho c}{\kappa t}} - 2 \sqrt{\frac{\kappa t}{\varrho c \pi R^2}} \exp \left\{ - (R^2 \varrho c) / 4 \kappa t \right\} \right] \quad (1)$$

Dabei ist die Funktion  $\operatorname{erf} x$  durch

$$\operatorname{erf} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\xi^2} d\xi \quad \text{definiert.}$$

In Gl. (1) bedeutet  $w$  die Wärmeproduktion pro sec und cm<sup>3</sup>,  $\kappa$  die Wärmeleitfähigkeit, die nach einer

uns aber hier angebrachter, da sie aus Lumineszenzmessungen an Kristallen gewonnen wurden.

<sup>16</sup> W. EHRENBURG u. J. FRANKS, Proc. Phys. Soc., Lond. B **66**, 1057 [1053].

\* Nach dem THOMSON-WHIDDINGTONSchen Gesetz ergibt sich für die Eindringtiefe ein wesentlich größerer Wert; die von EHRENBURG und FRANK angegebenen Daten erscheinen

<sup>17</sup> H. S. CARSLAW u. J. C. JAEGER, Conduction of heat in solids, Oxford at the Clarendon Press, Oxford 1959, S. 349.

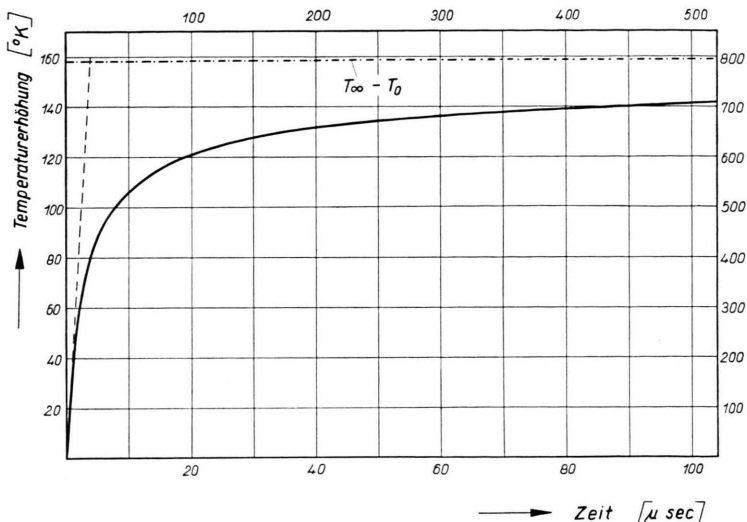
Abb. 1. Temperaturerhöhung im Mittelpunkt einer kugelförmigen Wärmequelle vom Radius  $R=21\ \mu$  bei einer Wärmeproduktion  $w=1,8\cdot 10^7\ \text{cal cm}^{-3}\ \text{sec}^{-1}$  (entsprechend einer Elektronenstrahldichte von  $1\ \text{A/cm}^2$  bei  $60\ \text{kV}$  Beschleunigungsspannung) im unendlich ausgedehnten Medium.

Linke und untere Skala:

$$\kappa = 0,25\ \text{cal grad}^{-1}\ \text{cm}^{-1}\ \text{sec}^{-1}.$$

Rechte und obere Skala:

$$\kappa = 0,05\ \text{cal grad}^{-1}\ \text{cm}^{-1}\ \text{sec}^{-1}.$$



Untersuchung von KLAMPT<sup>18</sup> für ZnS-Kristalle bei Zimmertemperatur etwa  $0,05\ \text{cal grad}^{-1}\ \text{cm}^{-1}\ \text{sec}^{-1}$ , bei  $80^\circ\text{K}$  ca.  $0,25\ \text{cal grad}^{-1}\ \text{cm}^{-1}\ \text{sec}^{-1}$  beträgt,  $\rho$  die spezifische Dichte und  $c$  die spezifische Wärme. Nach Angaben aus der Literatur<sup>19</sup> beträgt für ZnS  $\rho = 4,1\ \text{g/cm}^3$  und  $c = 0,116\ \text{cal grad}^{-1}\ \text{g}^{-1}$ . Für den Temperaturanstieg zu Beginn des Prozesses erhält man aus Gl. (1)

$$T - T_0 = \frac{w}{\rho c} t. \quad (2)$$

Für  $t \rightarrow \infty$  ergibt sich der stationäre Temperaturwert

$$T_\infty - T_0 = \frac{R^2 w}{2 \kappa}. \quad (3)$$

Um den Radius der Kugel zu bestimmen, durch die man den Zylinder zu ersetzen hat, wird dieser zunächst durch ein Rotationsellipsoid angenähert, für das der stationäre Temperaturwert  $T_\infty - T_0$  im Mittelpunkt bestimmt werden kann. Der Radius der Kugel wird so gewählt, daß in ihrem Mittelpunkt der gleiche stationäre Temperaturwert  $T_\infty - T_0$  herrscht wie im Mittelpunkt des Rotationsellipsoids. Die Rechnung ergibt dann für den Radius

$$R = a \sqrt{\frac{h}{\sqrt{a^2 - h^2}}} \arccos(h/a). \quad (4)$$

Dabei ist  $a$  der Radius des Rotationsellipsoids bzw. des Elektronenstrahls und  $h$  die kleine Halbachse bzw. die Eindringtiefe. Mit  $h = 8\ \mu$  und  $a = 40\ \mu$

erhält man für den Radius der äquivalenten Kugel  $R = 21\ \mu$ .

In Abb. 1 ist der zeitliche Verlauf der Temperaturerhöhung im Mittelpunkt der äquivalenten Kugel graphisch dargestellt. Dabei ist für die Elektronenstrahldichte  $i = 1\ \text{A/cm}^2$  gesetzt worden. Den Temperaturverlauf für eine beliebige Strahlstromdichte erhält man daraus, indem man die Temperaturwerte mit dieser Strahlstromdichte multipliziert. Die linke Temperaturskala und die untere Zeitskala gelten für die Wärmeleitfähigkeit bei der Temperatur der flüssigen Luft ( $\kappa = 0,25\ \text{cal grad}^{-1}\ \text{cm}^{-1}\ \text{sec}^{-1}$ ), die rechte Temperaturskala und die obere Zeitskala für Zimmertemperatur ( $\kappa = 0,05\ \text{cal grad}^{-1}\ \text{cm}^{-1}\ \text{sec}^{-1}$ ).

Als wesentliches Ergebnis folgt, daß zu Beginn des Prozesses der Temperaturanstieg sehr steil ist. So werden für  $\kappa = 0,25\ \text{cal grad}^{-1}\ \text{cm}^{-1}\ \text{sec}^{-1}$  nach  $4\ \mu\text{sec}$  bereits 50% des stationären Wertes erreicht. Dann aber steigt die Temperatur immer langsamer an und nähert sich asymptotisch dem stationären Wert, der in Abb. 2 in Abhängigkeit von der Strahldichte dargestellt ist. Eine die Lumineszenz merklich beeinflussende Erwärmung ist für  $\kappa = 0,05\ \text{cal grad}^{-1}\ \text{cm}^{-1}\ \text{sec}^{-1}$  zwischen  $10^{-2}$  und  $10^{-1}\ \text{A/cm}^2$  und für  $\kappa = 0,25\ \text{cal grad}^{-1}\ \text{cm}^{-1}\ \text{sec}^{-1}$  oberhalb von  $10^{-1}\ \text{A/cm}^2$  zu erwarten.

Die obigen Abschätzungen setzen voraus, daß der Kristall als ein unendlich ausgedehntes Medium betrachtet wird. Wegen der endlichen Größe und damit

<sup>18</sup> I. KLAMPT, Diplomarbeit, Techn. Univ., Berlin 1955.

<sup>19</sup> „Handbook of Chemistry and Physics“, Cleveland, Ohio, Chemical Rubber Publishing Co. 1957.



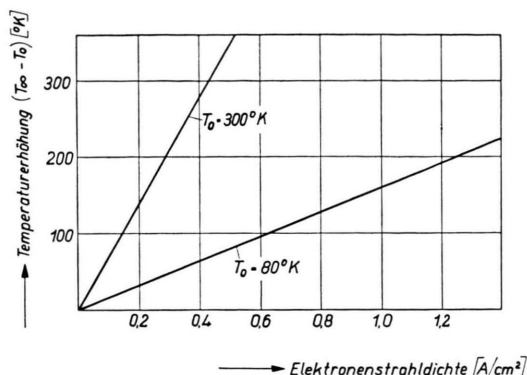


Abb. 2. Temperaturerhöhung im stationären Gleichgewicht als Funktion der Elektronenstrahldichte für die Wärmeleitfähigkeit des ZnS-Kristalls bei zwei verschiedenen Temperaturen.

der endlichen Wärmekapazität des Kristalls ist ein zweiter, allerdings weitaus langsamerer Erwärmungsprozeß zu berücksichtigen. Zwischen Kristall und Kristallhalterung, in der der Kristall eingespannt ist, existiert im allgemeinen ein großer Kontaktwiderstand für die Wärmeleitung, der verhindert, daß die dem Kristall durch den Elektronenstrahl zugeführte Wärmemenge sofort abgeleitet wird. Der Kristall wird dadurch als Ganzes allmählich aufgeheizt. Bei einem Strahlstrom von  $30 \mu\text{A}$ , der zur Erzeugung einer Elektronenstrahldichte von etwa  $0,5 \text{ A/cm}^2$  nötig war, fanden wir z. B. in den ersten 3 sec eine Temperaturerhöhung von  $30^\circ$  pro sec.

Bei hohen Elektronenstrahldichten treten also zwei voneinander wesentlich verschiedene Erwärmungseffekte auf:

1. Eine von der Elektronenstrahldichte und der Wärmeleitfähigkeit abhängige Erwärmung der vom Elektronenstrahl getroffenen Stelle, die so schnell vor sich geht, daß innerhalb von  $4 \mu\text{sec}$  bereits 50% und nach  $10^{-2}$  sec mehr als 99% des stationären Temperaturwertes erreicht werden.

2. Eine langsame Erwärmung des gesamten Kristalls infolge einer schlechten Wärmeleitung vom Kristall zur Kristallhalterung.

Will man den ersten Erwärmungseffekt vermeiden, indem man mit kurzen Elektronenstrahlimpulsen arbeitet, so hat das bei Einkristallen nur dann einen Sinn, wenn man die Impulsdauer merklich kleiner als  $4 \mu\text{sec}$  macht. Dies hat den Nachteil, daß die Lumineszenz während der Impulsdauer ihren stationären Wert meist nicht erreicht. In diesem Fall ist es aber schwer zu übersehen, ob eventuell beobachtete „Sättigungseffekte“ durch die unter-

schiedlichen Anregungsbedingungen bei den verschiedenen Elektronenstrahldichten hervorgerufen wurden, und es erscheint fraglich, ob aus solchen Messungen auf das Verhalten der stationären Lumineszenz geschlossen werden darf. Der zweite Erwärmungseffekt läßt sich durch Verwendung von Einzelimpulsen einer Zeitdauer von etwa  $1/20$  sec völlig ausschalten. Während dieser Zeit ist die Lumineszenz fast immer voll angeklungen, so daß bereits stationäre Anregung vorliegt.

## 2. Apparativer Aufbau

Die Untersuchungen der Temperatur- und der Intensitätsabhängigkeit der Kathodolumineszenz wurden mit Hilfe einer von RUSKA<sup>20</sup> entwickelten elektronenoptischen Bank durchgeführt. Die Strahlspannung betrug bei allen Messungen 60 kV. Mit Hilfe von zwei oder drei magnetischen Linsen konnte die Elektronenstrahldichte über etwa 10 Größenordnungen von  $10^{-10}$  bis  $1 \text{ A/cm}^2$  durch Änderung der Vergrößerung der Abbildung einer Präparatblende von  $100 \mu$  Durchmesser und Änderung der Beleuchtung dieser Blende variiert werden. Bei geringen und mittleren Stromdichten wurde der gesamte Kristall bestrahlt, während zur Erzielung hoher Anregungsdichten der Elektronenstrahl auf kleine kreisförmige Bereiche konzentriert werden mußte. Die Ausmessung der Elektronenstrahldichte wurde mittels eines in den Strahlengang einschiebbaren FARADAY-Käfigs vorgenommen.

Der zu untersuchende Kristall wurde in einem Kryostat (Abb. 3) an einem Kupferrahmen befestigt, dessen Temperatur durch Verwendung von flüssigem Stickstoff und einer Heizwicklung zwischen 78 und  $450^\circ\text{K}$  eingestellt werden konnte. Die Temperaturmessung wurde mit Hilfe eines direkt auf dem Kristall aufgetragenen Thermoelementes durchgeführt. Zur Vermeidung von Verschmutzungen der Kristalloberfläche bei tiefen Temperaturen war der Kristall bis auf zwei Öffnungen für den Durchtritt der Elektronen bzw. des Lumineszenzlichtes von einem Glasdewargefäß dicht umgeben, das mit flüssigem Stickstoff gefüllt war. Die Beobachtung der Lumineszenz erfolgte von der vom Elektronenstrahl nicht getroffenen Seite des Kristalles her mit Hilfe eines gekühlten Sekundärelektronen-Vervielfachers. Die Aussonderung der einzelnen Lumineszenzbanden wurde mit Interferenzfiltern vorgenommen.

## 3. Intensitätsabhängigkeit bei geringen und mittleren Elektronenstrahldichten

Die experimentellen Ergebnisse zur Frage der Sättigungserscheinungen sollen am Beispiel zweier verschiedener Einkristalle diskutiert werden.

<sup>20</sup> E. RUSKA, Z. wiss. Mikroskopie u. mikroskop. Technik **60**, 317 [1952].

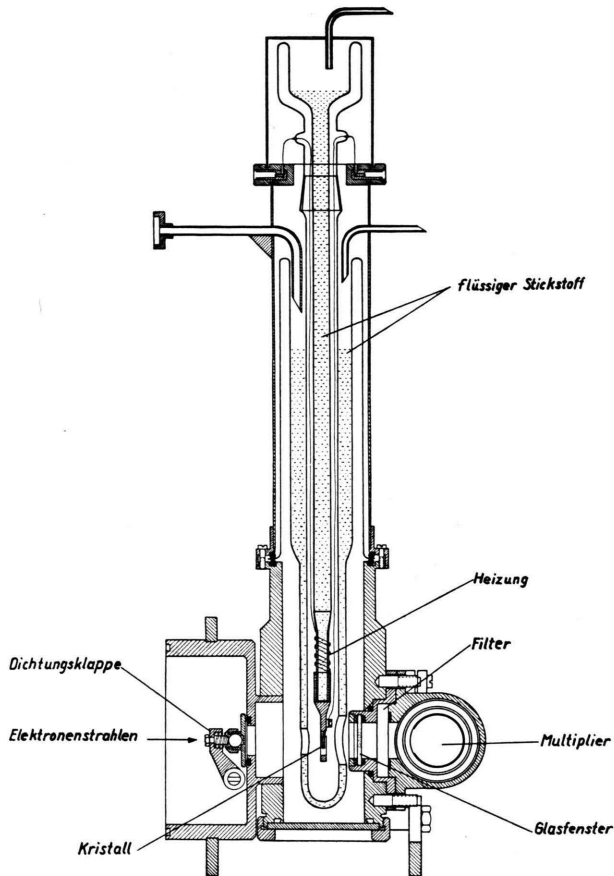


Abb. 3. Kryostat zur Messung der Temperaturabhängigkeit der Kathodolumineszenz von Einkristallen.

Der ZnS-Kristall Nr. 4 hat drei Lumineszenzbanden: eine violette bei  $400\text{ m}\mu$ , eine blaue bei  $450\text{ m}\mu$  und eine grüne bei  $535\text{ m}\mu$ . Die Temperaturabhängigkeit dieser Banden zwischen  $78^\circ$  und  $450^\circ\text{K}$  bei einer Elektronenstrahldichte von  $10^{-4}\text{ A/cm}^2$  ist in Abb. 4 wiedergegeben. Während die violette Lumineszenz, die merklich nur bei tiefen Temperaturen auftritt, mit abnehmender Temperatur zunimmt, zeigen die blaue und die grüne Bande ein komplizierteres Verhalten. Die Lumineszenz dieser Banden nimmt mit abnehmender Temperatur zunächst zu, erreicht ein Maximum und fällt dann auf etwa  $1/5$  bis  $1/10$  des Maximalwertes ab. Bei tiefen Temperaturen steigt die Lumineszenz wieder an.

Der Kristall Nr. 6 hat nur zwei Lumineszenzbanden: eine grüne bei  $535\text{ m}\mu$  und eine blaue bei  $450\text{ m}\mu$ , deren Temperaturabhängigkeit bei einer Elektronenstrahldichte von  $10^{-6}\text{ A/cm}^2$  in Abb. 5 dargestellt ist. Bei hohen Temperaturen ist die Inten-

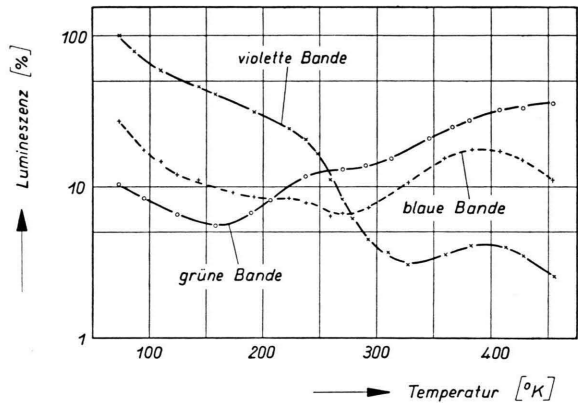


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der violetten, blauen und grünen Bande des ZnS-Kristalles Nr. 4 bei einer Elektronenstrahldichte von  $i=10^{-4}\text{ A/cm}^2$ .

sität der grünen Bande wesentlich größer als die der blauen, während bei tiefen Temperaturen die blaue Bande stärker als die grüne ist. Mit abnehmender Temperatur tritt ein sehr starker Lumineszenzabfall beider Banden auf.

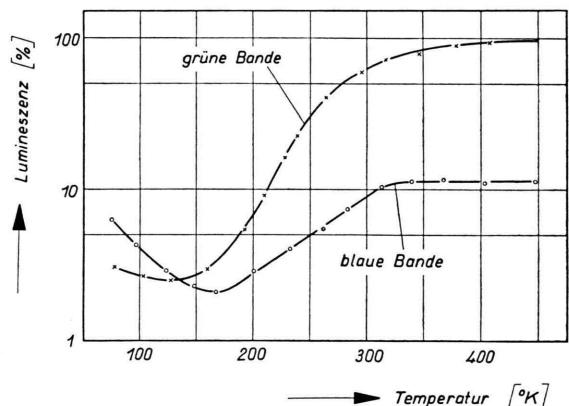


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der blauen und grünen Bande des ZnS-Kristalles Nr. 6 bei einer Elektronenstrahldichte von  $i=10^{-6}\text{ A/cm}^2$ .

Es ist besonders bemerkenswert, daß es bei beiden Kristallen Bereiche gibt, in denen die Gesamtlumineszenz mit abnehmender Temperatur abnimmt. Der Bereich mit positivem Temperaturkoeffizienten der Lumineszenz verschiebt sich dabei mit zunehmender Anregungsintensität zu höheren Temperaturen hin. Eine ausführliche Beschreibung dieses Verhaltens sowie der Versuch einer quantitativen Deutung mit Hilfe des RIEHL-SCHÖNSCHEN Modells soll in einer späteren Arbeit gegeben werden.

In der vorliegenden Arbeit wollen wir uns auf die Diskussion der Intensitätsabhängigkeit dieser

Lumineszenzbanden beschränken. Als typisches Beispiel sind in Abb. 6 die bei stationärer Anregung aufgenommenen Intensitätscharakteristiken der grünen Lumineszenz des ZnS-Einkristalls Nr. 4 bei verschiedenen Temperaturen in doppeltlogarithmischem Maßstab dargestellt. Es zeigt sich, daß die Lumineszenz bei geringen Elektronenstrahldichten proportional zur Anregungsintensität ist. Bei höheren Elektronenstrahldichten nimmt die Lumineszenz zunächst mit der Wurzel und schließlich wieder etwas stärker als mit der Wurzel aus der Anregungsintensität zu. Der Übergang vom sublinearen zum linearen Bereich mit zunehmender Anregungsdichte, wie er aus dem RIEHL-Schönschen Modell zu erwarten wäre<sup>13</sup>, ist also angedeutet. Interessant ist der Einfluß der Temperatur auf die Intensitätscharakteristik: Mit abnehmender Temperatur verschiebt sich der stark sublineare Bereich der Lumineszenz zu niedrigeren Elektronenstrahldichten hin.

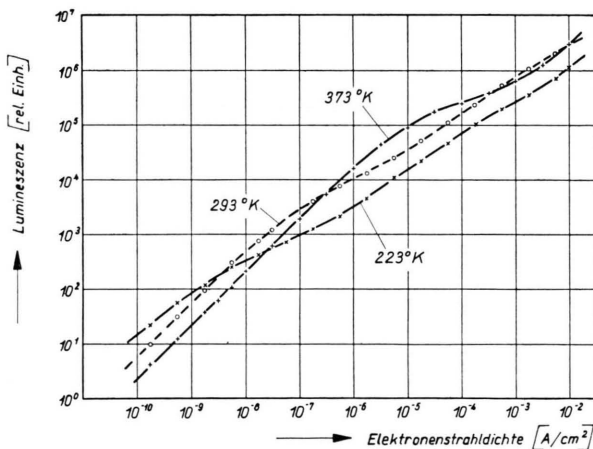


Abb. 6. Lumineszenz der grünen Bande des ZnS-Kristalles Nr. 4 als Funktion der Elektronenstrahldichte bei verschiedenen Temperaturen.

Ähnliche Kurvenscharen erhält man auch für die blaue Bande des ZnS-Kristalls Nr. 4 und für die grüne des ZnS-Kristalls Nr. 6. Die violette Bande des ZnS-Kristalls Nr. 4 zeigt bei 78 °K im gesamten Intensitätsbereich strenge Linearität.

Die hier wiedergegebenen Messungen zeigen deutlich, daß sich innerhalb des gewählten Meßbereiches von 10<sup>-10</sup> bis 10<sup>-2</sup> A/cm<sup>2</sup> keine reellen Sättigungseffekte der Lumineszenz feststellen lassen, sondern daß lediglich Sublinearitäten in der Intensitätscharakteristik auftreten, die aber bei weiterer Steigerung der Anregungsintensität wieder verschwinden.

#### 4. Intensitätsabhängigkeit bei extrem hohen Elektronenstrahldichten

Da bei stationärer Anregung der Lumineszenz der Kristall einige Sekunden bestrahlt werden muß, ehe der Meßwert abgelesen werden kann, macht sich oberhalb von 10<sup>-2</sup> A/cm<sup>2</sup> die in Abschnitt 1 bereits diskutierte Aufheizung des gesamten Kristalls störend bemerkbar. Bei extrem hohen Elektronenstrahldichten muß man daher die quasistationäre Anregung anwenden, d. h. man muß mit Elektronenstrahlpulsen arbeiten, die diesen Erwärmungseffekt ausschalten, deren Impulsdauer jedoch gegenüber der Anklingzeit der Lumineszenz groß ist. Wie bereits erwähnt, erweist sich eine Impulsdauer von etwa 1/20 sec als günstig.

Einzelimpulse von der gewünschten Impulsdauer wurden mit Hilfe eines in den Strahlengang der Elektronen gestellten Photoverschlusses erzeugt. Die Lumineszenzimpulse wurden auf dem Schirm eines Oszillographen beobachtet und fotografiert.

##### a) Diskussion der Oszillogramme

Da die Lumineszenz stark temperaturabhängig ist, könnte man erwarten, daß während der Impulsdauer eine Änderung der Lumineszenz zu beobachten ist, wenn die vom Elektronenstrahl getroffene Stelle während dieser Zeit eine merkliche Temperaturerhöhung erfährt. Wie jedoch die vorangegangenen Überlegungen über die Erwärmungseffekte gezeigt haben, stellt sich der wesentliche Teil der Temperaturerhöhung bereits innerhalb einiger  $\mu$ sec ein, während die Lumineszenz meist größere Anklingzeiten hat. Außerdem besitzt schon der Photover schluß eine Öffnungs- und Verschußzeit von 2 msec. Der Einfluß der Temperaturerhöhung auf den Verlauf des Lumineszenzimpulses wird daher nur in Ausnahmefällen erkennbar sein. Abb. 7 zeigt als Beispiel zwei Oszillogramme der blauen Bande des ZnS-Kristalls Nr. 6 bei 78 °K unter einer Anregung von 0,65 und 0,20 A/cm<sup>2</sup>. Abgesehen von einer auf eine Aufheizung des ganzen Kristalls zurückzuführenden leichten Neigung im oberen Oszillogramm ist eine Abnahme der Lumineszenz während der Dauer des Impulses nicht erkennbar. Daß aber eine beträchtliche Lumineszenzabnahme in Bruchteilen einer msec stattgefunden haben muß, kann aus dem Oszillogramm, den theoretischen Überlegungen (siehe Abb. 2) und der gemessenen Temperaturabhängigkeit der blauen Emissionsbande (s. Abb. 5) geschlos-

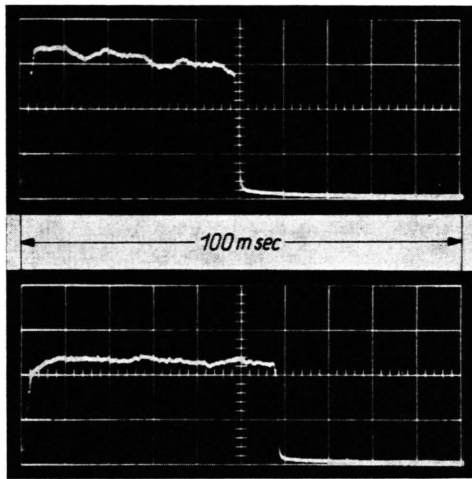


Abb. 7. Zeitlicher Verlauf der blauen Lumineszenz des ZnS-Kristalles Nr. 6 bei 78 °K und hohen Elektronenstrahldichten. Oben:  $i=0,65 \text{ A/cm}^2$ , unten:  $i=0,2 \text{ A/cm}^2$ .

sen werden: Eine Verdreifachung der Elektronenstrahldichte erhöht den stationären Wert der Lumineszenzintensität nur geringfügig, da die hierdurch bewirkte Heraufsetzung der Temperatur des Anregungsgebietes von ca. 100° auf 180 °K eine entsprechende Verminderung der Ausbeute verursacht. Nur wenn die Temperturerhöhung einen sehr starken Abfall der Ausbeute zur Folge hat, läßt sich zu Beginn des Impulses eine Abnahme der Lumineszenz erkennen. Einen derartigen Fall zeigen die Oszillogramme in Abb. 8 der violetten Bande des ZnS-Kristalls Nr. 4 bei 78 °K. Eine Vervierfachung der

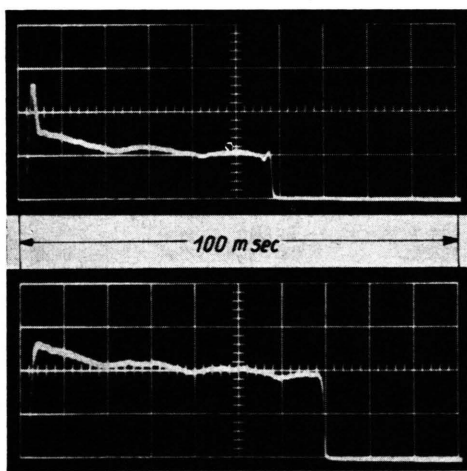


Abb. 8. Zeitlicher Verlauf der violetten Lumineszenz des ZnS-Kristalles Nr. 4 bei 78 °K und hohen Elektronenstrahldichten. Oben:  $i=0,55 \text{ A/cm}^2$ , unten:  $i=0,15 \text{ A/cm}^2$ .

Elektronenstrahldichte bewirkt hier eine Verminderung der Lumineszenzintensität auf etwa die Hälfte und damit eine Abnahme der Ausbeute um den Faktor 8. Mindestens um diesen Wert nimmt also die Lumineszenz zu Beginn des Impulses ab, und es erscheint verständlich, daß sich in diesem extremen Fall der letzte Teil des Erwärmungsprozesses im Oszillogramm erkennen läßt.

Im allgemeinen jedoch kann man aber aus der Tatsache, daß während der Impulsdauer keine Abnahme der Lumineszenz zu erkennen ist, nicht schließen, daß keine Erwärmung stattgefunden hat.

#### b) Intensitätscharakteristiken

Zur Darstellung der Intensitätsabhängigkeit der Lumineszenz bei sehr hohen Elektronenstrahldichten wurden die mittleren Impulshöhen aus den Oszillogrammen entnommen und als Funktion der Elektronenstrahldichte aufgetragen (Abb. 9 und 10). Das wichtigste Ergebnis der Untersuchungen ist die Tatsache, daß mit zunehmender Anregungsintensität sowohl „Sättigungserscheinungen“ als auch Superlinearitäten auftreten können und daß dieses Verhalten der einzelnen Emissionsbanden ursächlich mit der Temperaturabhängigkeit der Ausbeuten zusammenhängt.

Verringert sich nämlich die Ausbeute mit wachsender Temperatur, so kann sich die Intensitätscharakteristik einem konstanten Wert nähern oder aber auch über ein Maximum gehen, wenn infolge der hohen Elektronenstrahldichte eine Erwärmung auftritt. Dieses Verhalten zeigen die violette Emissionsbande des ZnS-Kristalls Nr. 4 (Abb. 9) und die blaue Bande des Kristalls Nr. 6 (Abb. 10); beide Banden besitzen bei der gewählten Temperatur von 78 °K starke negative Temperaturkoeffizienten. Echte Sättigungserscheinungen können hier zwar nicht völlig ausgeschlossen werden, jedoch reichen bereits die berechneten Temperaturerhöhungen aus, um den gefundenen Verlauf der Intensitätskurven zu deuten.

Daß aber solche Sättigungseffekte bei den verwendeten Intensitäten sicher keine Rolle spielen, zeigen die Charakteristiken der grünen und der blauen Bande des ZnS-Kristalls Nr. 4 bei 243 °K (Abb. 9) und der grünen Bande des ZnS-Kristalls Nr. 6 bei 223 °K (Abb. 10), bei denen im Gebiet starker Anregung ein superlineares Ansteigen der Lumineszenz zu beobachten ist. Hier handelt es sich ausnahmslos um Banden, die in den untersuchten Temperatur-



bereichen einen positiven Temperaturkoeffizienten haben und — was wesentlich ist — die auch den Hauptteil der Gesamtlumineszenz darstellen. Eine

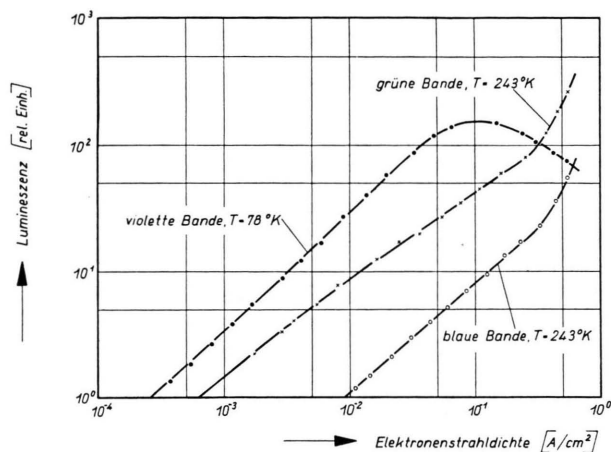


Abb. 9. Lumineszenz der violetten, blauen und grünen Bande des ZnS-Kristalles Nr. 4 als Funktion der Elektronenstrahldichte. (Das Intensitätsverhältnis zwischen den einzelnen Banden ist nur bei gleicher Temperatur richtig wiedergegeben.)

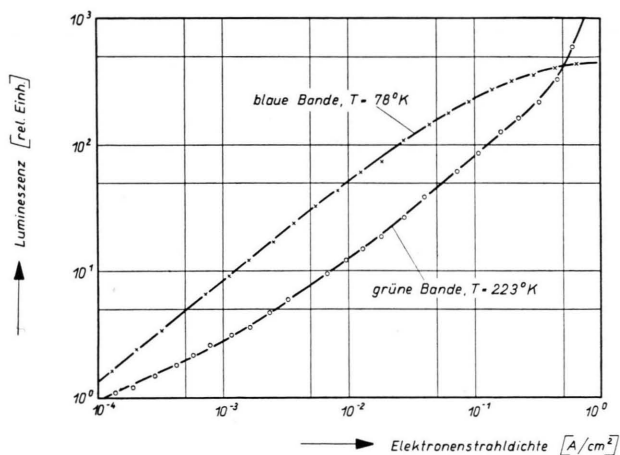


Abb. 10. Lumineszenz der blauen und grünen Bande des ZnS-Kristalles Nr. 6 als Funktion der Elektronenstrahldichte. (Das eingezeichnete Intensitätsverhältnis zwischen den beiden Banden entspricht nicht dem wahren Verhältnis.)

Superlinearität kann also nicht etwa dadurch hervorgerufen werden, daß die mehr als lineare Zunahme der Intensität einer Bande auf Kosten einer anderen erfolgt. Man könnte nun einwenden, daß auch im Bereich superlinearer Intensitätsabhängigkeit ein „echter“ Sättigungseffekt durch einen Temperatureffekt verdeckt wird. Dies erscheint aber — zumindest unter Zugrundelegung der Ansätze von BRIL<sup>5</sup> — als recht unwahrscheinlich, da die Sättigung dadurch zustande kommen soll, daß alle Zentren ionisiert sind und eine weitere Steigerung der Zahl der Anregungsprozesse auch durch Änderung der Temperatur nicht mehr möglich ist.

Ein quantitativer Vergleich zwischen Temperatur- und Intensitätsabhängigkeit ist allerdings schwierig, da die Temperaturcharakteristik, insbesondere die der blauen und grünen Lumineszenz, intensitätsabhängig ist und eine direkte Messung der Temperaturabhängigkeit bei den hier interessierenden hohen Anregungsdichten prinzipiell unmöglich erscheint. So ist die Tatsache, daß bei den Intensitätscharakteristiken der grünen und der blauen Lumineszenz in Abb. 9 und Abb. 10 die Superlinearität erst bei etwa 0,2 bis 0,3 A/cm<sup>2</sup> auftritt, also bei einer Stromdichte, bei der nach den gemachten Abschätzungen die Temperaturerhöhung bereits mehr als 100° betragen muß, dadurch zu erklären, daß sich der Bereich positiver Temperaturkoeffizienten mit zunehmender Anregungsdichte zu höheren Temperaturen hin verschiebt, so daß bei 223 bzw. 243°K eine geringe Erwärmung die Ausbeute und damit den normalen Verlauf der Intensitätscharakteristik noch nicht merklich beeinflußt.

Herrn Professor Dr. E. RUSKA möchten wir für die stete Förderung der Arbeit unseren Dank aussprechen. Frau Dr. R. BROSER-WARMINSKY danken wir herzlich für die Züchtung und Überlassung einiger ZnS-Einkristalle und Herrn Dr. P. SCHISKE für wertvolle Diskussionsbeiträge zum Wärmeleitungsproblem. Weiterhin sind wir Fräulein D. HOSCH und Herrn K. HAUSCHILD für technische Hilfe zu Dank verpflichtet.