

Abb. 2. Verfärbung eines NaCl-Kristalles nach teilweiser Bleichung. Verfärbung mit 6 mA/60 kV-Wo-Strahlung, teilweise Bleichung bei t_1 und t_2 , danach erneute Bestrahlung.

Bleicht man deshalb einen Kristall nach kurzer Verfärbung in diesem Anfangsteil (vgl. Abb. 2, links) und bestrahlt erneut mit gleicher RÖNTGEN-Intensität, so können die während der kurzen Bestrahlung zusätzlich ge-

bildeten Leerstellen vernachlässigt werden. Die neue Verfärbung findet also praktisch unter den gleichen Bedingungen statt wie die erste: Es ergibt sich ein zur ersten Verfärbung paralleler Kurvenverlauf. Der flache lineare Teil der Verfärbungskurve dagegen ist bestimmt durch die Bildungsrate neuer Leerstellen. Wird hier eine Bleichung vorgenommen (vgl. Abb. 2, rechts), so findet eine erneute Bestrahlung eine bestimmte Anzahl freier Anionen-Leerstellen vor, die bei der ersten Bestrahlung noch nicht vorhanden waren und die jetzt nur mit Elektronen besetzt zu werden brauchen und deshalb F-Zentren mit einer großen Bildungsrate liefern: Es ergibt sich ein steiler Anfangsanstieg bei der zweiten Verfärbung. In dieser Zeit werden gleichzeitig auch wieder neue Leerstellen erzeugt, so daß nach Besetzung der „gebleichten“ Leerstellen mit Elektronen der geradlinige Teil der ersten Verfärbungskurve wieder erreicht wird.

Herrn Prof. Dr. MESSERSCHMIDT danke ich sehr für sein der Arbeit entgegengesetztes förderndes Interesse, ebenso Herrn Prof. Dr. BETHGE für vielfältige Anregung und Unterstützung während der Arbeit.

Zur Fluoreszenz nichtdotierter Silberhalogenidkristalle

Von H. D. KOSWIG

Institut für Kristallphysik
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Berlin-Adlershof
(Z. Naturforsch. 16 a, 1103–1106 [1961]; eingeg. am 24. Juni 1961)

Über die Fluoreszenz* nichtdotierter Silberhalogenidkristalle bei tiefen Temperaturen berichten in letzter Zeit eine Reihe von Arbeiten. Als Zentren für den strahlenden Übergang werden darin Silberionenlücken angenommen. Während MATYAS¹ und VACEK² auf Grund theoretischer Überlegungen das Rekombinationszentrum mit einer Silberionenlücke im Volumen bzw. an einer Sprungstelle einer Versetzung identifizieren, unternimmt WIEGAND³ den Versuch, auch von experimenteller Seite Hinweise auf den möglichen Aufbau des Zentrums der strahlenden Rekombination zu erhalten. Er deutet die Änderung des Abklingens der Photoleitung und der Lumineszenz an AgCl-Kristallen in Abhängigkeit von der Zeit nach einer Chlorierung durch die allmähliche Auswanderung von Silberionenlücken

und Defektelektronen. Nach der Chlorierung sollen die Silberionenlücken in höherer Konzentration im Kristall vorhanden sein als dem thermischen Gleichgewichtswert entsprechen würde.

Die Frage nach dem Aufbau des Zentrums des strahlenden Überganges in den nichtdotierten Silberhalogenidkristallen ist insofern interessant, als FARRELL u. a.⁴ zeigten, daß die Silberhalogenide zu den Reinstoff-Phosphoren gehören sollen, d. h. zu den Phosphoren, die ohne Aktivierung Fluoreszenz zeigen. Auch für die Silberhalogenide muß ein Band – Band-Übergang als strahlender Übergang (Bedingung gleicher Wellenzahlvektoren für die entgegengesetzten Ladungsträger) als außerordentlich unwahrscheinlich angesehen werden. Die sogenannte Reinstoff-Lumineszenz dieser Kristalle müßte also in der Realzkristallstruktur ihre Erklärung finden. Neben den sicher vorhandenen Strukturdefekten, z. B. innere Oberflächen, Versetzungen usw., besteht eine ausgeprägte thermische Fehlordnung, insbesondere in der Kationenkomponente des Gitters (FRENKEL-Fehlordnung)⁵.

Es ist bekannt, daß diese Fehlordnung durch Fremdotierungen in weitem Maße beeinflußt werden kann. So wird durch Zugabe zweiwertiger Kationen (z. B.

² K. VACEK, Czech. J. Phys. B **10**, 468 [1956]; Abh. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Mathematik, Physik u. Technik 1960, S. 208; J. Chem. Phys. Solids **16**, 337 [1960].

³ D. A. WIEGAND, Phys. Rev. **113**, 52 [1959].

⁴ G. C. FARRELL, P. C. BURTON u. R. HALLAMA, Nature, Lond. **164**, 146 [1949]. Phil. Mag. Ser. 7, **41**, 157 [1950].

⁵ O. STASIW, Elektronen- und Ionenprozesse in Ionenkristallen, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1959.



Cadmium) die Zahl der Silberionenlücken gegenüber dem thermischen Gleichgewichtswert ohne Zusatz vergrößert, wobei gleichzeitig die Zahl der Silberionen auf Zwischengitterplätzen abnimmt. Umgekehrt verringert die Zugabe zweiwertiger Anionen (z. B. Schwefel) die Zahl der Silberionenlücken bei gleichzeitiger Erhöhung der Zahl der Zwischengitterionen und Bromionenlücken. Sieht man von der Anwesenheit eines geringen Anteiles SCHOTTKYScher Fehlordnung ab und betrachtet man nicht die Möglichkeit einer strahlenden Rekombination an Strukturdefekten, dann müßte die Fluoreszenz der nichtdotierten Silberhalogenidkristalle, wenn sie an die Existenz von Silberionenlücken gebunden ist, durch Dotierungen der erwähnten Art entscheidend beeinflußt werden.

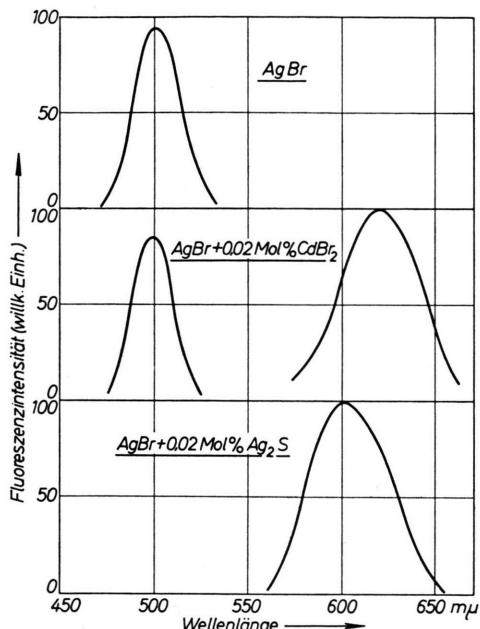


Abb. 1. Spektrale Verteilungen der Fluoreszenzen nichtdotierter und dotierter AgBr-Kristalle bei 22 °K.

Es soll hier kurz über entsprechende Versuche an AgBr berichtet werden. In Abb. 1 sind die spektralen Verteilungen der Fluoreszenzen eines nichtdotierten und eines Cd- bzw. S-dotierten AgBr-Kristalls (Zusatzkonzentration 0,02 Mol-%) bei 22 °K wiedergegeben. Man erkennt, daß bei einer Cd-Dotierung neben der dem Cadmium zuzuordnenden Fluoreszenz noch die Fluoreszenz auftritt, die auch in den nichtdotierten Kristallen beobachtet wird. Eine Erscheinung, die sowohl bei kleinen Konzentrationen (0,005 Mol-%) als auch bei größeren Konzentrationen (0,16 Mol-%) des Zusatzes auftritt, obwohl mit wachsender Cd-Konzentration eine Abnahme der Fluoreszenz des nichtdotierten Kristalls einhergeht. Im Gegensatz dazu wurde bei

einer S-Dotierung das Auftreten der Fluoreszenz des nichtdotierten Kristalls auch bei kleinen Konzentrationen (0,005 Mol-%) des Zusatzes nicht beobachtet. Ähnlich verhalten sich Se- und Te-Dotierungen⁶.

Daß neben der Fluoreszenz des nichtdotierten Kristalls noch eine durch den Zusatz hervorgerufene Fluoreszenz im gelb-roten Spektralgebiet auftritt, erschwert selbst bei gleicher Anregungsdichte (Einstrahlung in die Eigenabsorption) eine quantitative Analyse. Für das Auftreten mehrerer strahlender Übergänge in einer Probe sind nicht allein die Konzentrationsunterschiede der verschiedenen Rekombinationszentren maßgebend, sondern auch die Koeffizienten der strahlenden Übergänge. Nimmt man an, daß sich die Koeffizienten für die verschiedenen Rekombinationszentren nicht um Größenordnungen unterscheiden, dann läßt sich das unterschiedliche Verhalten der kurzweligen Fluoreszenz des nichtdotierten Kristalls bei Cd- und S-Dotierung auf Konzentrationsunterschiede der Rekombinationszentren bei der entsprechenden Dotierung zurückführen. Unter dieser Voraussetzung würde damit die oben geforderte Beeinflussung der strahlenden Rekombination der nichtdotierten Kristalle durch die Dotierung aus den Experimenten der Abb. 1 gefolgt werden können.

Eine weitere Aussage über den Fluoreszenzzustand des nichtdotierten Kristalls kann man durch Bromierung der dotierten Kristalle gewinnen. Aus Brom-Anlaufmessungen^{7, 8} an S-haltigen Kristallen ist wahrscheinlich gemacht, daß das Fremdanion zweifach umgeladen wird, d. h. seine beiden Elektronen an ein Br₂ abgibt und dabei aus einem Zustand mit einer negativen Überschußladung in einen Zustand mit einer positiven Überschußladung im Kristall überführt wird. Zur Ladungsneutralisation muß im Kristall eine Silberionenlücke gebildet werden. Für die Fluoreszenz müßte man also, wenn die Vorstellung der Beteiligung von Silberionenlücken an den Rekombinationszentren richtig ist, erwarten, daß die S-haltigen Kristalle nach einer Bromierung die kurzwellige Fluoreszenz des nichtdotierten Kristalls zeigen. Abb. 2 zeigt die spektrale Verteilung der Fluoreszenz bei 22 °K eines S-dotierten AgBr-Kristalls vor und nach der Bromierung bei 350 °C. Man sieht deutlich das Auftreten der kurzweligen Fluoreszenz des nichtdotierten AgBr. Gleichzeitig verschwindet vollständig die dem Schwefel zuzuordnende Fluoreszenz. Dieser Zustand ist stabil sowohl bei Lagerung bei Zimmertemperatur als auch bei erneuter Temperung der Kristallprobe bei höheren Temperaturen. Es muß bei diesen Experimenten erwähnt werden, daß nicht alle bromierten Proben fluoreszenzfähig sind. Ein Teil der untersuchten Kristalle verliert durch das Bromieren seine Leuchtfähigkeit vollständig (Bromadsorption? Assoziation neutraler S-Atome im Gitter?).

Auch die Bromierung eines Cd-dotierten AgBr-Kristalls führt zu einer zunächst nicht erwarteten Änderung des Fluoreszenzzustandes. Abb. 3 zeigt die spek-

⁶ H. D. Koswig, in Vorbereitung.

⁷ L. JUNG, O. STASIW u. J. TELTOW, Z. phys. Chem. **198**, 186 [1951].

⁸ K. HERRMANN, Diplomarbeit Humboldt-Universität Berlin 1960.

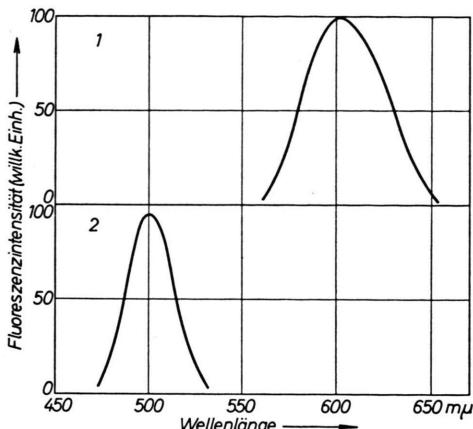


Abb. 2. Einfluß einer Bromierung auf die spektrale Verteilung der Fluoreszenz von $\text{AgBr} + 0,02 \text{ Mol-}\%$ Ag_2S -Kristallen bei 22°K . Kurve 1: vor dem Bromieren, Kurve 2: nach dem Bromieren.

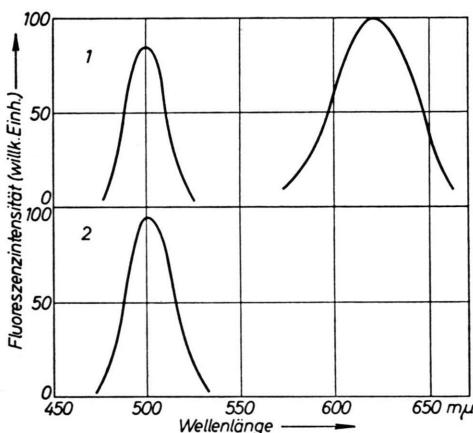


Abb. 3. Einfluß einer Bromierung auf die spektrale Verteilung der Fluoreszenz von $\text{AgBr} + 0,02 \text{ Mol-}\%$ CdBr_2 -Kristallen bei 22°K . Kurve 1: vor dem Bromieren, Kurve 2: nach dem Bromieren.

trale Verteilung der Fluoreszenz bei 22°K vor und nach dem Bromieren bei 350°C . Auch hier führt die Bromierung zu einer Löschung der dem Cd zuzuordnenden Fluoreszenz. Jedoch ist dieser Zustand nicht stabil. Sowohl nach Lagerung als auch nach Temperung bei höheren Temperaturen zeigt ein bromierter Cd-dotierter Kristall wieder die Fluoreszenz im Langwelligen. Diese Nichtstabilität weist darauf hin, daß es sich im Gegensatz zu den Bromierungsversuchen bei S-Dotierung hier um keinen wirklichen Umladungsvorgang handelt. Vielmehr scheint es sich um Vorgänge mit maßgeblicher Beteiligung von Defektelektronen zu han-

** Hier wäre also bei einer bestimmt vorgegebenen Anregungsart und Meßempfindlichkeit nach der sogenannten minimalen Konzentration der Rekombinationszentren gefragt, bei der man gerade noch die Fluoreszenz nachweisen könnte.

deln, die für gewisse Zeiten im Kristall stabilisiert werden können.

Mit diesen Versuchen ist bei Beachtung der Fehlordnungstheorie der Silberhalogenide wahrscheinlich gemacht, daß am Rekombinationszentrum der kurzweligen Fluoreszenz des nichtdotierten AgBr -Kristalls Silberionenlücken beteiligt sind. Im einfachsten Fall würde es sich dann um isolierte Silberionenlücken im Kristall handeln. Jedoch können die vorgelegten Experimente keine Entscheidung ermöglichen, ob der Rekombinationsvorgang an Strukturdefekten des Gitters oder im Volumen erfolgt.

Wenn auch durch diese Dotierungsversuche die Beteiligung von Silberionenlücken am Zentrum der strahlenden Rekombination des nichtdotierten Kristalls wahrscheinlich gemacht worden ist, so bleibt doch die Frage offen, ob man für den „reinen“ Kristall unter allen Umständen mit dem Auftreten einer Fluoreszenz rechnen kann, d. h., ob man bei einer entsprechenden Untersuchungstemperatur eine ausreichende Konzentration ** von Silberionenlücken im Kristall antreffen kann. Man kann aus den bekannten Fehlordnungskonzentrationen für hohe Temperaturen auf die Konzentrationen bei den Untersuchungstemperaturen unterhalb 150°K extrapoliieren. STASIW und TELTOW⁹ zeigen, daß eine solche Extrapolation der Fehlordnungskonzentrationen von hohen Temperaturen auf Zimmertemperatur und darunter auf der Basis reiner Volumenprozesse kaum sinnvoll durchzuführen ist. Die von den Autoren angegebenen Gitterkonzentrationen für die FRENKEL-Fehlordnung auf der Grundlage der Volumenrekombination bei Vernachlässigung SCHOTTKYSCHER Fehlordnung liegen für 20°C bzw. -182°C in der Größenordnung von etwa 10^{-9} bzw. 10^{-32} . Man erhielte also für den „reinen“ Kristall bei den Untersuchungstemperaturen für die Silberionenlücken Gitterkonzentrationen, die sicher für eine Untersuchung der Fluoreszenz viel zu klein sind. Daß man jedoch bei den Temperaturen unterhalb 150°K auch für den „reinen“ Kristall noch Fluoreszenz beobachten kann, könnte eine Erklärung darin finden, daß durch Einfrieren der Fehlordnung von höheren Temperaturen ein bei der Untersuchungstemperatur gegenüber dem thermischen Gleichgewichtswert höhere Lückenkonzentration vorhanden ist. Die in den Kristallen sicher vorhandene Realstruktur kompliziert dieses Problem weiter, da diese Erscheinungen wesentlich in die Fehlordnungsbilanz eingreifen können.

Eine weitere Schwierigkeit bei der Beantwortung der Frage entsteht dadurch, daß man sich bei den oben angegebenen Konzentrationen in Bereichen befindet, wo für die Kristalle mit sogenannten ungewollten Dotierungen gerechnet werden muß. Für die Silberhalogenide werden für einen großen Teil der Verunreinigungs elemente spektroskopische Nachweisgrenzen von etwa 10^{-6} bis 10^{-7} angegeben¹⁰. Damit liegt man also

⁹ O. STASIW u. J. TELTOW, Abh. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Mathematik, Physik u. Technik 1960, S. 295.

¹⁰ F. MOSER, R. NAIL u. F. URBACH, J. Chem. Phys. Solids 9, 217 [1959].

in einem Bereich der Fehlordnungskonzentrationen, wo nicht mehr entschieden werden kann, ob die für die Fluoreszenzerscheinungen notwendige Lückenkonzentration durch Verunreinigungseffekte nichtgewollter Art oder durch Behinderung der Gleichgewichtseinstellung durch Einfrieren und Realstruktur der Kristalle bedingt wird.

Es erscheint daher angebracht, den Begriff der Reinstoff-Phosphore für die Silberhalogenide, im mindesten aber für AgBr , aufzugeben. Vielmehr sollte man von der Fluoreszenz an gittereigenen, aber fehlgeordneten Teilchen sprechen.

Herrn Prof. Dr. O. STASIW danke ich herzlich für zahlreiche Diskussionen.

Annmerkung:

Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit wurde uns eine Veröffentlichung von S. SONOKE und K. AKIMOTO (J. Phys. Soc., Japan **16**, 658 [1961]) bekannt, die die Lumineszenz nichtdotierter und CdCl_2 - bzw. FeCl_3 -dotierter AgCl -Kristalle im

Temperaturbereich zwischen 90°K und etwa 160°K untersuchen. Wie am hier untersuchten System $\text{AgBr} + \text{CdBr}_2$ finden sie im AgCl eine durch den Cd-Zusatz hervorgerufene Fluoreszenz, die gegenüber der Fluoreszenz des nichtdotierten Kristalls langwelliger liegt. Aus dem Temperaturverhalten im oben angegebenen Bereich und aus der Konzentrationsabhängigkeit der Cd-Fluoreszenz im AgCl schließen die Autoren, daß am Lumineszenzvorgang des nichtdotierten Kristalls Silberionenlücken und Zwischengitterionen nicht beteiligt sind, sondern die strahlende Rekombination an Versetzungen stattfinden soll.

Eigene orientierende Messungen am $\text{AgCl} + \text{CdCl}_2$ -Kristall bei etwa gleichen Cd-Konzentrationen zeigten, daß sowohl eine Cd-abhängige als auch die blau-grüne Fluoreszenz des nichtdotierten Kristalls bei 22°K auftritt. Es erscheint deshalb angebracht, solche Messungen auf tiefere Temperaturen auszudehnen, da für den von den Autoren benutzten Temperaturbereich eine Untersuchung der Fluoreszenz nichtdotierter Kristalle durch strahlungslose Übergänge, die durch Dotierungen und Verunreinigungen stark beeinflußt werden können, erschwert wird und daher Aussagen über den Aufbau der Fluoreszenzzentren fraglich erscheinen.

Zur Lumineszenz von CdS-Einkristallen

Von H. FRIEDRICH

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Physikalisch-Technisches Institut,
Bereich Elektronische Halbleiter

(Z. Naturforschg. **16 a**, 1106—1107 [1961]; eingeg. am 3. Juli 1961)

Über die Erzeugung und Verstärkung der bei optischer Anregung von CdS-Einkristallen im Grundgittergebiet bei tiefen Temperaturen oft zu beobachtenden grünen und roten Lumineszenz wurde im Schrifttum verschiedentlich berichtet^{1, 2}.

Wir konnten nun beobachten, daß auch eine Verstärkung der blauen Lumineszenzbande möglich ist. Die verwendeten spektralreinen CdS-Kristalle zeigten bei 80°K die blaue Lumineszenz und eine schwache rote Lumineszenz. Die grüne Lumineszenz war bei dieser Temperatur an den untersuchten Kristallen nicht nachweisbar.

Bei allen untersuchten Kristallen nimmt die Emission bei 80°K im Bereich von 4850 \AA bis 5000 \AA zu, nachdem die Kristalloberfläche einer Glimmentladung ausgesetzt wurde. Tab. 1 gibt die relativen Lumineszenzintensitäten I_{lum} im Maximum der blauen Lumineszenzbande bei etwa 4870 \AA vor und nach den Beglimmungen wieder. Mit in die Tab. 1 eingetragen sind die Photoströme I_{phot} bei Anregung mit der Hg-Linie 3650 \AA und 1.5 V Saugspannung sowie der träge Anteil des Photostromes I_{tr} , gemessen 2 sec nach Abschalten der Lichteinstrahlung.

In Tab. 2 sind die entsprechenden Werte bei mehrfacher Beglimmung eines CdS-Einkristalles zusammengestellt. Danach erreicht die Lumineszenzintensität nach

Kristall-Nr.	vor der Beglimmung			Beglimmung	nach der Beglimmung		
	I_{lum} rel. Einh.	I_{phot} mA	I_{tr} mA		I_{lum} rel. Einh.	I_{phot} mA	I_{tr} mA
5	3,3	11,2	0,1	15 min 1100 V 0,5 mA	31,6	22,4	3
6	30,2	7	0,15	20 min 1100 V 0,5 mA	177	11,6	3,2
9	6,2	2,12	0,35	12 min 2000 V 0,35 mA	8,6	6,5	2,7

Tab. 1.

	Gesamt-beglüm- 10^{-1} Watt · sec	I_{lum} rel. Einh.	I_{phot} mA	I_{tr} mA
vor Begl.	0	24,8	0,67	0,008
1. Begl.	23	63,4	1,18	0,02
2. Begl.	59	457	1,98	0,31
3. Begl.	86	500	2,02	0,33
4. Begl.	98	545	2,3	0,49
5. Begl.	134	184	2,0	0,56

Tab. 2.

der 4. Beglimmung den maximalen Wert, der dem etwa 20-fachen des Ausgangswertes entspricht.

Aus den Abb. 1 und 2 ist schließlich die spektrale Verteilung der blauen Lumineszenz des Kristalls Nr. 6

¹ R. J. COLLINS, J. Appl. Phys. **30**, 1135 [1959].

² B. A. KULP u. R. H. KELLEY, J. Appl. Phys. **31**, 1057 [1960].