

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 Rein-stoff-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.

Anmerkung:

Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit wurde uns eine Veröffentlichung von S. SONOIKE und K. AKIMOTO (J. Phys. Soc., Japan 16, 658 [1961]) bekannt, die die Lumineszenz nicht-dotierter und CdCl₂- bzw. FeCl₃-dotierter AgCl-Kristalle im

Temperaturbereich zwischen 90 °K und etwa 160 °K unter-suchen. Wie am hier untersuchten System AgBr+CdBr₂ fin-den 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 Konzentrations-abhängigkeit der Cd-Fluoreszenz im AgCl schließen die Autoren, daß am Lumineszenzvorgang des nichtdotierten Kri-stalls Silberionenlücken und Zwischengitterionen nicht betei-ligt sind, sondern die strahlende Rekombination an Verset-zungen stattfinden soll.

Eigene orientierende Messungen am AgCl+CdCl₂-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 des-halb angebracht, solche Messungen auf tiefere Temperaturen auszudehnen, da für den von den Autoren benutzten Tem-peraturbereich eine Untersuchung der Fluoreszenz nichtdotier-ter 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 opti-scher Anregung von CdS-Einkristallen im Grundgitter-gebiet bei tiefen Temperaturen oft zu beobachtenden grünen und roten Lumineszenz wurde im Schrifttum verschiedentlich berichtet^{1, 2}.

Wir konnten nun beobachten, daß auch eine Verstär-kung 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 nach-weisbar.

Bei allen untersuchten Kristallen nimmt die Emission bei 80 °K im Bereich von 4850 Å bis 5000 Å zu, nach-dem die Kristalloberfläche einer Glimmentladung aus-gesetzt wurde. Tab. 1 gibt die relativen Lumineszenz-intensitäten I_{lum} im Maximum der blauen Lumineszenz-band bei etwa 4870 Å vor und nach den Beglimmun-gen wieder. Mit in die Tab. 1 eingetragen sind die Photoströme I_{phot} bei Anregung mit der Hg-Linie 3650 Å und 1,5 V Saugspannung sowie der träge An-teil des Photostromes I_{tr} , gemessen 2 sec nach Abschal-ten der Lichteinstrahlung.

In Tab. 2 sind die entsprechenden Werte bei mehr-facher Beglimmung eines CdS-Einkristalles zusammen-gestellt. Danach erreicht die Lumineszenzintensität nach

| Kristall-Nr. | vor der Beglimmung | | | Beglimmung ⁶ | 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- beglim- mung 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].



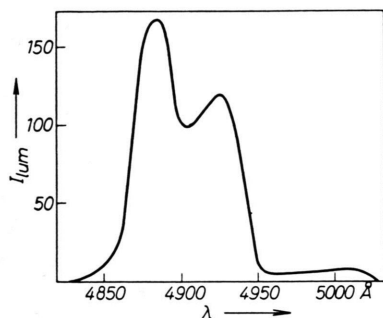


Abb. 1. Spektrale Verteilung der blauen Lumineszenz des Kristalls Nr. 6 nach dem Beglimmen bei 80 °K für die zur c-Achse senkrechte Polarisationsrichtung (Intensitäten in relativen Einheiten).

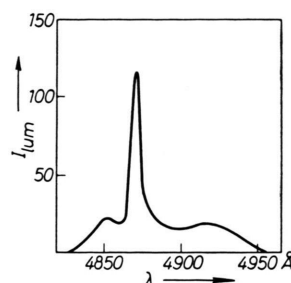


Abb. 2. Spektrale Verteilung der blauen Lumineszenz des Kristalls Nr. 6 nach dem Beglimmen bei 80 °K für die zur c-Achse parallele Polarisationsrichtung (Intensitäten in relativen Einheiten).

nach der Beglimmung ersichtlich, und zwar in Abb. 1 jene senkrecht und in Abb. 2 jene parallel zur c-Achse. Die Emissionsmaxima liegen in einem Spektralbereich, in dem auch andere Autoren bei Temperaturen um 80 °K Emissionsbanden fanden³⁻⁶. EREMENKO⁷ fand im Heliumtemperaturbereich, daß sich die Intensitätsverhältnisse einzelner Linienserien der blauen Lumineszenz von Kristall zu Kristall ändern. Er kommt zu dem Er-

gebnis, daß die blaue Lumineszenz mit verschiedenen Lumineszenzzentren zusammenhängt, über deren Natur bislang nur wenig bekannt ist. Unsere bisherigen Untersuchungen lassen eine Änderung der Intensitätsverhältnisse im Bereich der blauen Lumineszenz bei der Beglimmung vermuten.

Herrn Dr. F. ECKART danke ich für seine Unterstützung, Herrn Dr. E. SCHNÜRER für zahlreiche Hinweise.

³ L. R. FURLONG u. C. F. RAVILIOUS, Phys. Rev. **98**, 954 [1955].

⁴ D. G. THOMAS u. J. J. HOPFIELD, Phys. Rev. **116**, 573 [1959].

⁵ D. C. REYNOLDS, Phys. Rev. **118**, 478 [1960].

⁶ L. S. PEDROTTI u. D. C. REYNOLDS, Phys. Rev. **120**, 1664 [1960].

⁷ W. W. EREMENKO, Optika i. Spekt. **4**, 348 [1958].

Dielektrische Relaxationserscheinungen an hochgereinigtem Selen

Von F. ECKART und W. LUDWIG

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

(Z. Naturforsch. **16 a**, 1107—1108 [1961]; eingeg. am 13. Juli 1961)

In früheren Arbeiten^{1,2} ist über dielektrische Relaxationserscheinungen an verschiedenen mit Brom dotiertem, polykristallinem Selen berichtet worden. Es ergab sich ein für eine anomale Dispersion typisches Frequenzverhalten. Die nach Abzug der Leitfähigkeitsverluste erhaltenen Dispersionskurven lieferten Maxima in den dielektrischen Verlusten. Diese Maxima verschieben sich gemäß einem $\exp(-E_0/kT)$ -Gesetz mit zunehmender Temperatur T nach höheren Frequenzen. Aus der Verschiebung dieser Dispersionsmaxima mit der Temperatur konnte eine mittlere Aktivierungsenergie E_0 bestimmt werden. Diese Aktivierungsenergie kann man unter Annahme von Platzwechselvorgängen als mittlere Potentialschwellenhöhe zwischen zwei Gleichgewichts-Konfigurationen deuten, zwischen denen relaxierende

Ladungsträgersprünge erfolgen können. E_0 hängt u. a. von der Konzentration von Halogenbeimengungen in eindeutiger Weise ab. Mit abnehmender Halogenkonzentration wird E_0 größer, d. h. die Dispersionsmaxima verschieben sich bei einer bestimmten Temperaturänderung stärker. Außerdem verschieben sich mit abnehmendem Halogengehalt für eine gegebene Temperatur die Dispersionsmaxima nach kleineren Frequenzen. Die dielektrischen Verluste nehmen hierbei ab, und die Dispersionskurven werden breiter.

Diese Messungen wurden an Selen mit bewußter Br-Dotierung verschiedener Konzentration durchgeführt. Dabei konnte u. a. auch noch an Selen mit 0 Gew.-% Br eindeutig eine Frequenz-Dispersion gefunden und eine zugehörige mittlere Aktivierungsenergie bestimmt werden. Es wurde vermutet, daß diese eindeutig bei Temperaturen unterhalb 0 °C zwischen 1 kHz und 1000 kHz meßbaren Frequenzdispersionsmaxima der dielektrischen Verluste durch restliche Chlorbeimengungen im Selen bedingt sind. Eine Verfeinerung der Reinigungsmethode im Hinblick auf restliche Cl-Beimengungen ermöglichte es, derartige Messungen an Selen-Proben mit einem maximalen Cl-Gehalt von weniger als 0,5 g/t durchzuführen. Da etwaige Dispersionsmaxima erwartungsgemäß nur bei sehr niedrigen Frequenzen auf-

¹ W. LUDWIG, Z. Naturforsch. **15 a**, 285 [1960].

² W. LUDWIG u. F. ECKART, Z. Phys. **162**, 127 [1961].