

Using the definition  $\psi(x) = \frac{d}{dx} \log \Gamma(x)$  of the  $\psi$  function, (45) can be further transformed to give

$$I_0(n, m; 1) = \frac{1}{[1 - (n-m)^2] \Gamma(1-n) \Gamma(1-m)} \left\{ 1 + n + m + 2nm \frac{\psi(1-m) - \psi(1-n)}{n-m} \right\}. \quad (46)$$

The normalization integral (35) is obtained in the limit  $m \rightarrow n$ . Hence if we apply again L'HOSPITAL's rule the final result is

$$I_0(n, n; 1) = \frac{1 + 2n + 2n^2 \psi'(1-n)}{[\Gamma(1-n)]^2} = \frac{2n^2 + (1-n)^2 [1 + 2n + 2n^2 \psi'(2-n)]}{[\Gamma(2-n)]^2}. \quad (47)$$

Integrals of the Type  $I_\nu(n, m; 1)$  ( $\nu$  positive, integer) may be evaluated in a similar way by additionally multiplying the recurrence relation (41) with an appropriate power of  $q$  before integrating. Thus ultimately one arrives at  $I_0(n, m; 1)$  which is known from eq. (46).

## Energietransport zwischen Rekombinationszentren des Mn, Fe, Co, Ni und Cu bei der Elektrolumineszenz von ZnS-Phosphoren

H.-E. GÜMLICH und R. MOSER

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

(Z. Naturforschg. 20 a, 1490—1505 [1965]; eingegangen am 3. August 1965)

The transport of energy between Mn, Fe, Co, Ni, and Cu recombination centers in ac-electroluminescence of ZnS-phosphors has been investigated. The exchange of energy is explained to be due to hole migration via the valence band: during any cycle of the voltage electrons and holes are separated temporarily and recombine only after the direction of the electric field is reversed. The delay of recombinations gives rise to a change of the distribution of holes over the activators. Shortly after excitation the holes are distributed according to the capture cross sections. When the field is reversed within this period the recombinations take place in centres with high capture cross section. However when the frequency of the electric field is low and the temperature is so high that holes can be liberated by thermal energy, the holes are distributed following the FERMI-Statistics. The change of hole distribution has been studied by varying frequency, temperature and voltage.

Der Anregungsvorgang, der im DESTRIAU-Effekt durch die Wirkung elektrischer Wechselfelder auf ZnS-Phosphore zur Emission sichtbarer Strahlung führt, ist zwar bis heute in den Einzelheiten noch nicht geklärt, aber alle diskutierten Mechanismen (Feld-Ionisation von Aktivatoren, Stoßionisation durch beschleunigte Elektronen, Trägerinjektion) schließen ein, daß die durch den Anregungsprozeß entstandenen freien Ladungsträger durch die elektrischen Felder zeitweise getrennt werden, bevor sie rekombinieren<sup>1</sup>. Diese Verzögerung der Rekombination wurde u. a. von KUBÁTOVÁ und PATEK<sup>2</sup> experimentell nachgewiesen. Durch die Ladungsträgertrennung finden die Rekombinationsprozesse erst dann statt, wenn sich nach Ablauf einer halben Periodendauer das Feld umkehrt. Der Zeitpunkt der Rekombinationen wird so durch die Frequenz des anregen-

den Wechselfeldes gesteuert. Da die Beweglichkeit der Elektronen die der Defektelektronen bei weitem übersteigt, wird die Trennung im wesentlichen aktiv von den Elektronen ausgeführt. Der DESTRIAU-Effekt bietet dadurch die Möglichkeit, die energetische Verteilung der Ladungsträger während der Dauer der Trennung zu untersuchen, weil langsame Umlagerungsprozesse von Ladungsträgern zwischen verschiedenartigen Störstellen, die infolge der Abwesenheit von Rekombinationen der Leitungselektronen dem Emissionsakt vorangehen, verfolgt werden können. Werden die die Ladungsträgertrennung bestimmenden Parameter variiert, so äußert sich dies in einer Änderung der Verteilung der Rekombinationen pro Zeit- und Volumeneinheit, z. B. in einer Verschiebung der spektralen Verteilung.

<sup>1</sup> H.-E. GÜMLICH, Probleme der Festkörperphysik (Herausgeber: F. SAUTER), im Druck [1965].

<sup>2</sup> J. KUBÁTOVÁ u. K. PATEK, Phys. Status Solidi 2, K 265 [1962].



Besonders geeignet zur Untersuchung solcher Energietransportprozesse sind ZnS-Elektrolumino-phore, die neben Cu Elemente mit nicht abgeschlossener 3d-Schale wie Mn, Fe, Co, Ni enthalten. In Cu-Zentren gehen Elektronenübergänge unter Emission blauen, grünen und ultraroten Lichtes vor sich, Mn-Zentren emittieren im gelben Spektralbereich. Leuchtstoffe, die zusätzlich mit Fe, Co oder Ni dotiert sind, zeigen als auffälligstes Merkmal schon bei geringsten Konzentrationen ( $10^{-6}$  g/g ZnS) dieser „Killer“-Elemente eine Verminderung der Ausbeute sichtbarer Lumineszenz. Dies gilt sowohl für die Photo- wie für die Elektrolumineszenz. Untersuchungen von LEHMANN<sup>3</sup> und GOLDBERG<sup>4</sup> haben ergeben, daß die Strahlungsstärke der Elektrolumineszenz superlinear mit der Frequenz des anregenden Feldes zunimmt. Alle genannten Aktivatoren bilden diskrete Niveaus in der verbotenen Zone und haben unterschiedliche Einfangquerschnitte für Elektronen und Defektelektronen.

NAIL, URBACH und PEARLMAN<sup>5</sup> sowie ROBERTS und WILLIAMS<sup>6</sup> postulierten nach Ausbeutemessungen an Ni-dotierten Phosphoren, daß die Elemente der Eisengruppe tiefliegende Elektronenhaftstellen bilden. Der Elektronenhaftstellencharakter z. B. der Co-Störstelle konnte auch aus Glowkurven-Messungen (HOOGENSTRAATEN<sup>7</sup>) gefolgert werden. Der „Killer“-Effekt wird dabei den Rekombinationen von gehafteten Elektronen und Defektelektronen des Valenzbandes zugeschrieben. Entscheidend für diesen Prozeß ist die thermische Befreiung von Defektelektronen aus ionisierten Leuchtzentren (SCHÖN<sup>8</sup> und KLASSENS<sup>9</sup>). KRÖGER<sup>7</sup> hat später diese Vorstellung über die Co-Haftstelle folgendermaßen präzisiert: die gefüllte Co-Elektronenhaftstelle ( $\text{Co}^-_{\text{eff}}$ ) ruft zusätzlich einen diskreten Term in der verbotenen Zone durch Anheben eines Niveaus des Valenzbandes ( $S^-_{\text{eff}}(\text{Co}^-_{\text{eff}})$ ) hervor. Durch Anregung eines Elektrons in das Leitungsband oder durch Loch-einfang aus dem Valenzband geht dieser Komplex in den instabilen Zustand  $S(\text{Co}^-_{\text{eff}})$  über. Der spontane Übergang  $\text{Co}^-_{\text{eff}} \rightarrow S(\text{Co}^-_{\text{eff}})$  bildet den quasi-

neutralen Grundzustand der Co-Haftstelle zurück. Ein entsprechender Mechanismus ist auch für das Entstehen der Mn-Lumineszenz angenommen worden<sup>10</sup>.

Während danach Co der Umladung negativ  $\longleftrightarrow$  neutral unterliegt, haben ESR-Messungen von TITLE<sup>11</sup> ergeben, daß in Fe-dotiertem ZnS neben  $\text{Fe}^{2+}$  auch  $\text{Fe}^{3+}$  vorliegt (Umladung positiv  $\longleftrightarrow$  neutral). RÄUBER, SCHNEIDER und MATOSI<sup>12</sup> fanden mit Hilfe der ESR, daß sich das  $\text{Fe}^{3+}$ -Grundniveau 1,4 eV unter dem Leitungsband befindet. Davon ausgehend hat ALLEN<sup>13</sup> unter Verwendung der RACAH-Parameter geschlossen, daß das Niveau von  $\text{Co}^{2+}$  etwa 1,2 eV, das von Ni etwa 1,3 eV über dem Valenzband liegen muß.

In der vorliegenden Arbeit werden die Energietransportprozesse zwischen Cu-, Mn-, Fe-, Co- und Ni-Zentren, die durch die Verzögerung der Rekombination in elektrischen Feldern verursacht werden, untersucht.

## 1. Die experimentelle Anordnung

Um die Leuchtstoffe elektrischen Feldern aussetzen zu können, wurden sie in eine Kondensatoranordnung zwischen zwei ebene Elektroden gebracht, von denen eine aus leitendem Glas hergestellt, also für die emittierte Strahlung lichtdurchlässig war. Die Leuchtstoffe wurden in Araldit 103 eingebettet und zusätzlich gegen die Elektroden durch Hostaphanfolien von  $10 \mu$  Dicke isoliert. Ein definierter Elektrodenabstand von  $80 \mu \pm 10\%$  wurde durch Abstandsstücke aus Glimmer erreicht. Die leuchtende Fläche der Kondensatoren betrug  $3,6 \text{ cm}^2$  (bei den Tieftemperaturmessungen  $1,0 \text{ cm}^2$ ). An die Leucht-kondensatoren wurden sinusförmige Wechselspannungen mit Frequenzen zwischen 30 Hz und 50 kHz gelegt. Die emittierte Strahlung wurde durch Interferenzdoppelbandfilter (Schott, Typ DAL) bzw. durch Interferenzverlauffilter (Schott, Typ Veril) spektral zerlegt und mit Sekundärelektronen-vervielfachern (RCA 1 P 21 bzw. 6217) registriert.

<sup>3</sup> W. LEHMANN, Phys. Rev. **101**, 489 [1956].

<sup>4</sup> P. GOLDBERG, J. Electrochem. Soc. **106**, 948 [1959].

<sup>5</sup> N. R. NAIL, F. URBACH u. D. PEARLMAN, J. Opt. Soc. Amer. **39**, 690 [1949].

<sup>6</sup> S. ROBERTS u. F. E. WILLIAMS, J. Opt. Soc. Amer. **40**, 516 [1950].

<sup>7</sup> W. HOOGENSTRAATEN, Philips Res. Rep. **13**, 575 [1958].

<sup>8</sup> M. SCHÖN, Z. Phys. **119**, 463 [1942]; Ann. Phys. (6) **3**, 333 [1948].

<sup>9</sup> H. A. KLASSENS, Nature **158**, 306 [1946].

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

<sup>11</sup> R. TITLE, Bull. Amer. Phys. Soc. (2) **7**, 88 [1962].

<sup>12</sup> A. RÄUBER, J. SCHNEIDER u. F. MATOSI, Z. Naturforschg. **17a**, 654 [1962].

<sup>13</sup> J. W. ALLEN, Physics of Semiconductors, Dunod, Paris 1964, S. 781.

## 2. Die Präparation der Leuchtstoffe

Die Leuchtstoffe wurden in einer  $\text{H}_2\text{S}/\text{HCl}$ -Atmosphäre 45 Minuten lang bei  $1000^\circ\text{C}$  geglüht. Die  $\text{H}_2\text{S}/\text{HCl}$ -Atmosphäre wurde gewählt, weil einerseits durch ihre Sauerstofffreiheit die „Eigenaktivierung“, also die Bildung blaulumineszierender Fehlstellen verhindert wird, die die Messung der blauen Cu-Bande gestört hätte. Andererseits hält  $\text{H}_2\text{S}$  einen S-Partialdruck aufrecht und verhindert die Dissoziation von ZnS. Schließlich fördert der Cl-Bestandteil der Atmosphäre das Kristallwachstum, ermöglicht den Einbau von  $\text{Cu}^+$  und steuert die Bildung grün emittierender Cu-Zentren.

Nach Beendigung des Glühprozesses wurden die Leuchtstoffe in 65 Minuten auf  $400^\circ\text{C}$  abgekühlt, dann 10 Minuten lang auf einer Temperatur von  $400^\circ\text{C}$  gehalten und schnell auf Zimmertemperatur abgekühlt. Aus der Glühtemperatur und der Glühdauer, der Aktivatorkonzentration und der geringen anfänglichen Abkühlungsgeschwindigkeit dürfen wir schließen, daß die Leuchtstoffe überwiegend kubische Struktur haben<sup>14</sup>. Da die Leuchtstoffpartikel selbst ein und derselben Glühcharge, aber unterschiedlicher Korngröße, voneinander abweichende Elektrolumineszenzeigenschaften haben, wurde durch mehrfaches Sedimentieren und Abdekantieren der leichteren Teilchen ein feines Phosphorpulver mit nur geringer Korngrößenverteilung gewonnen.

Kupfer kann als Aktivator im ZnS Emissionsbanden im blauen, grünen, roten und ultraroten Spektralbereich hervorrufen, wobei die einzelnen Banden durch präparative Maßnahmen bevorzugt werden können. Die Präparationsversuche haben gezeigt, daß durch rasches Einfrieren des bei der Glühtemperatur gebildeten Zustandes die grüne Cu-Bande bevorzugt wird, ebenso durch Verlängerung der Glühdauer und durch Erhöhung der Glühtemperatur. Wurden alle übrigen Parameter konstant gehalten, so ergaben zum Beispiel Glühungen um  $1200^\circ\text{C}$  überwiegend grüne, um  $850^\circ\text{C}$  fast ausschließlich blaue Lumineszenz.

Auch der Anteil von HCl in der Glühatmosfera beeinflusst das Intensitätsverhältnis zwischen blauen und grünen Emissionsbanden<sup>15</sup>. In Abb. 1 ist eine grobe Übersicht über die Verteilung der blauen und grünen Cu-Lumineszenz in Abhängigkeit von der

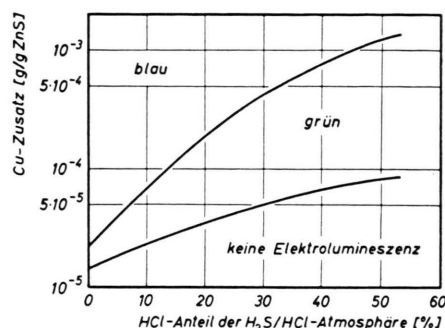


Abb. 1. Die Verteilung der blauen und grünen Lumineszenz von  $\text{ZnS}(\text{Cu})$ -Elektroluminophoren in Abhängigkeit vom Cu-Zusatz und vom HCl-Anteil der Glühatmosfera.

Cu- und HCl-Konzentration gegeben. Die Darstellung ist aus Messungen an 14  $\text{ZnS}(\text{Cu})$ -Leuchtstoffen entstanden, die einheitlich präpariert wurden. Die obere Kurve gibt die Cu- und HCl-Anteile wieder, für welche die Strahlungsstärken beider Banden annähernd gleich sind. Wie die Abbildung zeigt, fördert eine hohe HCl-Konzentration die Ausbildung der grünen Lumineszenzbande, eine Steigerung des Cu-Zusatzes dagegen begünstigt die blaue Emission. Außerdem ist der Darstellung zu entnehmen, daß der Cu-Zusatz einen Mindestwert überschreiten muß, damit die Phosphore im elektrischen Feld angeregt werden können. Wesentlich ist, daß dieser Mindestwert selbst eine Funktion des HCl-Anteils ist. Die Cu-Grenzkonzentration liegt offensichtlich dort vor, wo die Löslichkeit von Cu in ZnS überschritten ist und die Abscheidung von Cu an Gitterfehlern und inneren und äußeren Oberflächen erfolgt. Da die Löslichkeit mit dem HCl-Anteil der Glühatmosfera wächst, kann das Gitter um so mehr Cu lösen, je stärker der chlorierende Einfluß ist. Tatsächlich nehmen die Intensitäten sowohl der blauen als auch der grünen Cu-Bande mit steigender HCl-Konzentration zu. Ist der HCl-Anteil allerdings höher als 50%, so sintert das Glühgut stark zusammen und wird dadurch unbrauchbar. Um sowohl vergleichbare Strahlungsstärken der grünen und blauen Emission und darüber hinaus möglichst hohe absolute Lichtausbeuten zu bekommen, wurden die Phosphore mit  $5 \cdot 10^{-4}$  g Cu/g ZnS in einer  $\text{H}_2\text{S}/\text{HCl}$ -Mischatmosfera mit 33% HCl präpariert.

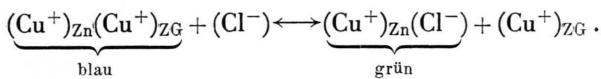
Über den kristallchemischen Aufbau der Cu-Zentren existieren eine Reihe von Hypothesen, es besteht aber darüber noch keine Klarheit.

<sup>14</sup> H. GÖBRECHT, H. NELKOWSKI u. P. ALBRECHT, Z. Naturforschg. **16a**, 857 [1961].

<sup>15</sup> W. VAN GOOL u. A. P. CLEIREN, Philips Res. Rep. **15**, 238 [1960].

RIEHL und SIZMANN<sup>16</sup> lieferten kürzlich ein Modell, das unsere Erfahrungen über den gleichzeitigen Einbau von Cu-Störstellen mit blauer und grüner Emission erklären kann. Dieses Modell schließt ein, daß die für die grüne Emission verantwortlichen Störstellen durch auf Zn-Platz substituierte Cu<sup>+</sup>-Ionen in der Nachbarschaft einer ladungskompensierenden Komponente gebildet werden. Die ladungskompensierende Komponente kann eine S<sup>2-</sup>-Fehlstelle oder ein auf einem S-Platz substituiertes Cl<sup>-</sup>-Ion sein. RIEHL<sup>17</sup> hatte bereits früher gezeigt, daß Anionenlücken Voraussetzung für die Ausbildung von Leuchtzentren sind. Sowohl durch die entschweifende Wirkung des Cl als auch durch eine Erhöhung der Glühtemperatur und der Glühdauer wird die Dissoziation des ZnS gefördert. Damit läßt sich verstehen, daß bei konstanter, der Substanz vor dem Glühprozeß zugefügter Cu-Menge die Formation von Zentren mit grüner Cu-Emission um so größer ist, je länger die Glühdauer ist.

Übertrifft die Menge des zugesetzten Cu die Zahl der S-Lücken und die der Cl<sup>-</sup>-Ionen, so überwiegt die Bildung von Cu-Zentren mit blauer Emission. Dies wurde von VAN GOOL und CLEIREN<sup>15</sup> bestätigt, die das System ZnS(Cu, Al) untersuchten. In ZnS(Cu, Al) tritt die blaue Lumineszenz dann auf, wenn das Konzentrationsverhältnis (Cu)/(Al) > 1 wird. In diesem Fall spielt Al<sup>3+</sup> die Rolle des Ladungskompensators. RIEHL und SIZMANN schlossen aus ihren Untersuchungen, daß überschüssiges Cu<sup>+</sup>, das nicht mehr substitutionell eingebaut werden kann, in den Zwischengitterraum diffundiert. Im RIEHL-SIZMANNschen Modell ist die blau emittierende Cu-Störstelle ein Assoziat zwischen Cu<sup>+</sup> auf Zn-Plätzen (Cu<sup>+</sup>)<sub>Zn</sub> und Cu<sup>+</sup> auf Zwischengitterplätzen (Cu<sup>+</sup>)<sub>ZG</sub>. Dabei können sich Cu-Störstellen mit blauer und mit grüner Emission durch Dissoziation und Assoziation ineinander umwandeln:



Da dieses Gleichgewicht stark temperaturabhängig ist, wird der Einfluß, den Glühtemperatur und Abkühlungsgeschwindigkeit auf das Verhältnis blauer zu grüner Emission der von uns präparierten Phosphore haben, verständlich.

### 3. Die Emissionsspektren der untersuchten Leuchtstoffe

Die Untersuchungen wurden fast ausschließlich mit vier Serien von mikrokristallinen ZnS-Elektroluminophoren mit abgestuftem Gehalt an Eisengruppen-elementen ausgeführt, deren Zusammensetzung in Tab. 1 dargestellt ist.

| Serie | Zusammensetzung (Konz. in g/g ZnS)   |
|-------|--|
| 1     | ZnS(5 · 10 <sup>-4</sup> Cu, 10 <sup>-3</sup> Mn; x Co) x = 0; 10 <sup>-6</sup> ;                            |
| 2     | ZnS(5 · 10 <sup>-4</sup> Cu, 10 <sup>-3</sup> Mn; x Fe) 5 · 10 <sup>-6</sup> ; ...;                          |
| 3     | ZnS(5 · 10 <sup>-4</sup> Cu, 10 <sup>-3</sup> Mn; x Ni) 10 <sup>-3</sup>                                     |
| 4     | ZnS(5 · 10 <sup>-4</sup> Cu; y Co) y = 0; 3 · 10 <sup>-7</sup> ;<br>10 <sup>-6</sup> ; ...; 10 <sup>-4</sup> |

Tab. 1. Zusammensetzung der Leuchtstoffserien.

Die spektrale Verteilung der Elektrolumineszenz-emission von zwei Leuchtstoffen der Serie 1, die als typisch auch für die übrigen Leuchtstoffe anzusehen ist, ist in Abb. 2 gezeigt. Die Kurven sind auf das Emissionsmaximum bei 455 nm normiert. Aus der Zerlegung der Spektren in Einzelbanden wird deutlich, daß drei Banden auftreten: eine blaue Bande mit einem Maximum bei  $\lambda_{\text{bl}} = 455$  nm, eine grüne Bande bei  $\lambda_{\text{gr}} = 515$  nm und eine gelbe Bande bei  $\lambda_{\text{ge}} = 575$  nm. Die gelbe Bande fehlt in den Leuchtstoffen der Serie 4, die kein Mn enthält.

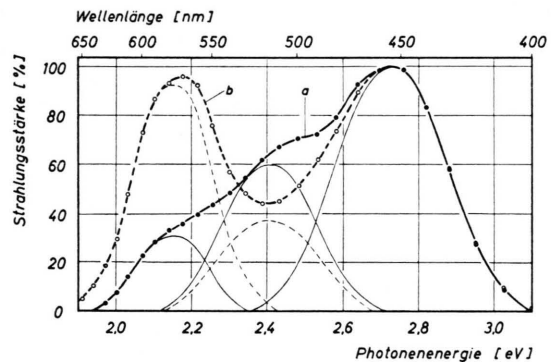


Abb. 2. Emissionsspektren der Elektroluminophore ZnS(Cu, Mn) (a) und ZnS(Cu, Mn; 10<sup>-5</sup> Co) (b) der Serie 1 und ihre Zerlegung in die Einzelbanden. Anregungsbedingungen: U=400 V; f=500 Hz; T=293 °K.

Wie unsere Untersuchungen ergaben, haben weder die Kondensatorspannung noch die Feldfrequenz noch die Anwesenheit von Fe, Co und Ni einen Einfluß auf die Lage der Emissionsmaxima. Eine Tem-

<sup>16</sup> N. RIEHL u. R. SIZMANN, Intern. Conf. on Luminescence, New York 1961.

<sup>17</sup> N. RIEHL, Halbleiter und Phosphore, Vieweg, Braunschweig 1958.



peraturerniedrigung allerdings verschiebt das Maximum der blauen Bande um etwa 0,05 nm/Grad zu kürzeren Wellenlängen. Dagegen beeinflussen diese Parameter das Intensitätsverhältnis der einzelnen Banden ganz wesentlich. Darauf soll ausführlich eingegangen werden.

#### 4. Abhängigkeit der Emission von der Kondensatorspannung

Da die Feldverteilung im Leucht Kondensator, insbesondere innerhalb der Leuchtstoffkristallite, sehr inhomogen ist, muß man sich bei der Beschreibung der Feldstärkeabhängigkeit mit einer Darstellung begnügen, die die Kondensatorspannung  $U$  als Parameter benutzt.

Während die Spannungsabhängigkeit der Emissionsintensität  $I$  einzelner Leuchtmeten innerhalb der Kristallite am besten durch ein Gesetz von der Form

$$I = B \exp(-C \cdot U^{-1})$$

beschrieben wird<sup>18</sup>, folgt die Emission einer Vielzahl von Leuchtpunkten, die sich durch ihre geometrischen Eigenschaften unterscheiden, einem Gesetz<sup>19</sup>

$$I = B \exp(-C \cdot U^{-1/2}).$$

Die Deutung dieser Beziehung, deren Gültigkeit über viele Zehnerpotenzen der Emissionsintensität sichergestellt wurde, ist umstritten. Sie läßt sich z. B. unter Zugrundelegung der Stoßionisationstheorie zusammen mit einfachen Annahmen über den Zusammenhang zwischen maximaler Feldstärke und äußerer Spannung interpretieren. Während sich  $B$  aus diesen Überlegungen nicht sinnvoll physikalisch deuten läßt, enthält  $C$  als wichtigsten Parameter den Abstand  $E$  des zu ionisierenden Niveaus vom Leitungsband:  $C \sim E$ . Eine Folgerung dieser Überlegung ist, daß sich bei direkter Ionisierung der Aktivator-niveaus für Leuchtzentren mit unterschiedlichem Abstand zwischen ihren Grundniveaus und dem Leitungsband verschiedene Werte von  $C$  ergeben müßten.

Diese Forderung besteht nicht, wenn man annimmt, daß nicht die Tiefe der Aktivator-niveaus, sondern die Zahl der verfügbaren Elektronen die Lumineszenz in den einzelnen Banden begrenzt. Bestimmt beispielsweise das Eintunneln von Elektronen

aus einer  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Phase die Intensität der Lumineszenz und geht der Stoßionisationsprozeß nicht direkt an den Leuchtzentren vor sich, dann wird sich keine Gesetzmäßigkeit zwischen der Wellenlänge der Emissionsbande und dem Wert von  $C$  ergeben. Dasselbe gilt auch dann, wenn die Anregung durch Trägerinjektion ohne Stoßionisation erfolgt, die Elektronen also während aller Stadien des Elektrolumineszenzvorganges im thermischen Gleichgewicht mit dem Gitter bleiben.

Bei den Untersuchungen, die im folgenden beschrieben werden, wurde stets die zeitlich integrierte, mittlere Strahlungsstärke eines Leucht Kondensators, also vieler einzelner Leuchtmeten in einer großen Anzahl von Linien, gemessen. Da die Spannungsabhängigkeit auch dann, wenn die Leuchtstoffe mehrere Aktivatoren enthalten, gut dem  $U^{-1/2}$ -Gesetz folgt, wurden die Meßwerte stets in einer logarithmischen Darstellung über  $U^{-1/2}$  aufgetragen. Für die Spannungscharakteristika ergeben sich so Geraden mit den Steigungskonstanten  $C$  und den Ordinatenabschnitten  $\ln B$ . Die Einheiten der Ordinatenachse sind willkürlich, da absolute Messungen in diesem Zusammenhang keine zusätzliche Information erbracht hätten.

#### Spannungsabhängigkeit der Mehrbandenleuchtstoffe ohne Fe, Co und Ni

Abb. 3 zeigt zunächst die Abhängigkeit der Strahlungsstärke der gelben Mn-Bande und der blauen und grünen Cu-Bande von der Kondensatorspannung. Wesentlich ist, daß sich für die blaue und für die grüne Cu-Emission gleiche Steigungen über 6 Größenordnungen der Emissionsstrahlungsstärke ergeben:  $C_{bl} = C_{gr}$ . Im blauen und grünen Spektralbereich findet also durch Feldstärkeänderung keine Verschiebung zugunsten einer der beiden Cu-Banden statt. Dieses Resultat wäre weder zu verstehen, wenn der energetische Abstand zwischen den entsprechenden Niveaus in der verbotenen Zone und dem Leitungsband maßgebend für die Emissionsstärke wäre, noch dann, wenn die Befreiung von Elektronen und Defektelektronen aus rekombinationsbereiten Zentren durch elektrische Felder stattfände.

Im Gegensatz zum Intensitätsverhältnis  $I_{blau}/I_{grün}$  ändert sich das Verhältnis zwischen den Cu-Banden und der Mn-Bande mit der Feldstärke:  $C_{ge} < C_{bl, gr}$ .

<sup>18</sup> A. G. FISCHER, J. Electrochem. Soc. **110**, 733 [1963].

<sup>19</sup> P. ZALM, G. DIEMER u. H. A. KLASSENS, Philips Res. Rep. **10**, 205 [1955].

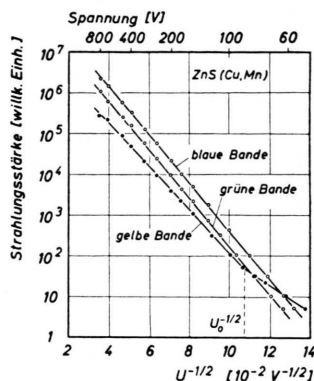


Abb. 3. Spannungsabhängigkeiten der blauen, grünen und gelben Lumineszenz des Leuchtstoffs ZnS(Cu, Mn). Anregungsbedingungen:  $f=750$  Hz;  $T=293$  °K.

Die spektrale Verteilung der Elektrolumineszenz-emission verschiebt sich zugunsten der kürzerwelligen Cu-Lumineszenz, wenn die Feldstärke erhöht wird. Diese Beobachtung kann verschieden gedeutet werden:

1. Man kann annehmen, daß die zunehmende Ladungsträgerdichte zu einer „Sättigung“ der Mn-Zentren führt, die durch die besonders lange Lebensdauer der Mn-Zentren gegeben ist.

2. Man kann andererseits von der Beobachtung von ORANOWSKI<sup>20</sup> ausgehen, daß bei mikroskopischen Messungen einzelne „Leuchtkometen“ nur die Cu-Emission, andere nur die Mn-Emission zeigen. Da Mn ganz offensichtlich auch den Halbleitercharakter von ZnS beeinflusst, somit auch die Eigenschaften der Ladungsträgerquelle, müßten die „Leuchtkometen“ mit überwiegender Mn-Emission eine andere Spannungscharakteristik haben als die „Cu-Leuchtkometen“.

Von den Spannungscharakteristika der blauen und grünen Cu-Emission unterscheidet sich die Mn-Lumineszenz durch eine weitere Eigenschaft. In der halblogarithmischen Darstellung  $\ln I = f(U^{-1/2})$  weist die Spannungscharakteristik der Mn-Emission jeweils einen Knick auf, der in Abb. 3 mit  $U_0$  gekennzeichnet ist. Dabei gilt

$$C_{bl, gr} > C_{ge}(U > U_0) > C_{ge}(U < U_0).$$

Eine allgemeine Regel über die Abhängigkeit der Lage von  $U_0$  von den Parametern der Elektrolumineszenz konnte bisher nicht gefunden werden. Ähnliche Beobachtungen haben auch MATTLE und CEVA<sup>21</sup>

beschrieben. Diese Autoren fanden jedoch, im Gegensatz zu uns, daß die Mn-Lumineszenz im Spannungsbereich  $U > U_0$  schneller mit der Feldstärke zunimmt als die Cu-Emission.

### Der Einfluß der Eisengruppenelemente auf die Spannungscharakteristika der Mehrbanden-Elektroluminophore

Um die Wirkung der Eisengruppenelemente auf die Elektrolumineszenz zu beschreiben, benutzen wir den Ausdruck  $M^{(k)} = I^{(k)}/I^{(0)}$  („Modifikationsfaktor“), wobei  $I^{(k)}$  die Strahlungsstärke der Leuchtstoffe mit der Kollorkonzentration ( $k$ ) ist,  $I^{(0)}$  die Strahlungsstärke der zugehörigen Leuchtstoffe ohne Zusatz von Elementen der Eisengruppe. Unter der Voraussetzung, daß der Einbau dieser Elemente die Erzeugungsrate freier Ladungsträger nicht ändert, ist  $M^{(k)}$  ein Maß für das Verhältnis der Zahl der mit Emission sichtbaren Lichtes rekombinierenden Ladungsträger zur Zahl der ohne Emission sichtbaren Lichtes stattfindenden Rekombinationen.

#### a) Die energetische Wechselwirkung mit Cu-Zentren

In Abb. 4 sind die Spannungscharakteristika der blauen und der grünen Emissionsbande von ZnS(Cu, Co) wiedergegeben. Kurvenparameter ist dabei der Co-Gehalt der Leuchtstoffe. Tab. 2 gibt eine Übersicht über die aus den Kurven ermittelten

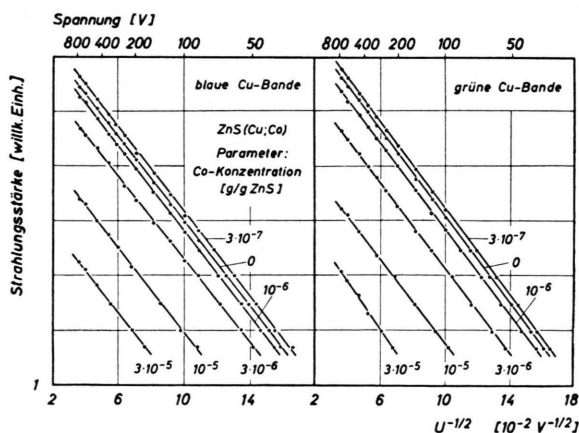


Abb. 4. Spannungsabhängigkeiten der blauen und grünen Cu-Lumineszenz der Leuchtstoffe der Serie ZnS(Cu, Co) mit abgestuftem Co-Gehalt. Anregungsbedingungen:  $f=200$  Hz;  $T=293$  °K.

<sup>20</sup> W. E. ORANOWSKI, Acta Phys. Hung. 14, 115 [1962].

<sup>21</sup> J. MATTLE u. T. CEVA, Intern. Conf. on Luminescence, New York 1961.

| Co-Konz.<br>g/g ZnS | $B_{bl}$<br>willk.<br>Einh. | $B_{gr}$<br>willk.<br>Einh. | $C_{bl}$<br>in $U^{1/2}$ | $C_{gr}$<br>in $U_{3/2}$ |
|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 0                   | $6,4 \cdot 10^6$            | $9,9 \cdot 10^6$            | 87,8                     | 89,6                     |
| $3 \cdot 10^{-7}$   | $9,8 \cdot 10^6$            | $1,4 \cdot 10^7$            | 87,5                     | 90,4                     |
| $10^{-6}$           | $4,5 \cdot 10^6$            | $5,3 \cdot 10^6$            | 88,9                     | 88,9                     |
| $3 \cdot 10^{-6}$   | $1,2 \cdot 10^6$            | $1,1 \cdot 10^6$            | 86,3                     | 89,3                     |
| $10^{-5}$           | $6,3 \cdot 10^4$            | $3,8 \cdot 10^4$            | 87,7                     | 88,2                     |
| $3 \cdot 10^{-5}$   | $4,0 \cdot 10^3$            | $3,4 \cdot 10^3$            | 87,3                     | 97,0                     |

Tab. 2. Konstanten  $B$  und  $C$  für die Leuchtstoffe der Serie ZnS (Cu; Co), ermittelt aus Abb. 4.

Werte der Konstanten  $B$  und  $C$  der Gleichung

$$I = B \cdot \exp(-C \cdot U^{-1/2}).$$

Allgemein läßt sich über den Einfluß von Fe-, Co- und Ni- auf die Cu-Emission feststellen:

1. Die Form der Funktion  $I = B \cdot \exp(-C \cdot U^{-1/2})$  wird durch die Eisengruppenelemente nicht beeinflußt.

2. Mit Ausnahme eines Falles, der später behandelt werden soll (Verstärkungseffekt), nehmen die Konstanten  $B^{(k)}$  mit wachsender Konzentration an Eisengruppenelementen ab.

3. Die Steigungskonstanten sowohl der blauen als auch der grünen Emission,  $C_{bl}$  und  $C_{gr}$ , sind unabhängig von der Konzentration ( $k$ ) der Eisengruppenelemente:  $C^{(k)} = C^{(0)} = \text{const.}$  Der Modifikationsfaktor ist also unabhängig von der Feldstärke:

$$M^{(k)}(U) = \frac{B^{(k)} \exp(-C^{(k)} U^{-1/2})}{B^{(0)} \exp(-C^{(0)} U^{-1/2})} = \frac{B^{(k)}}{B^{(0)}} = \text{const.}$$

Da nun das Verhältnis aus den Übergängen über die Niveaus der Leuchtzentren und der Killerzentren spannungsunabhängig ist, folgt, daß mit einer Befreiung von Elektronen oder Defektelektronen durch das elektrische Feld aus den Fe-, Co- oder Ni-Zentren nicht zu rechnen ist. Entweder liegen die Niveaus

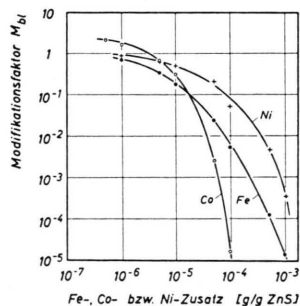


Abb. 5. Abhängigkeit des Modifikationsfaktors von der Killerkonzentration für die blaue Emission der Leuchtstoffe der Serien ZnS (Cu, Mn; Co), ZnS (Cu, Mn; Fe) und ZnS (Cu, Mn; Ni). Anregungsbedingungen:  $f = 10$  kHz;  $T = 293$  °K.

dieser Zentren weit von den Bändern entfernt, oder der wesentliche Teil der Emission spielt sich im praktisch feldfreien Raum der Kristallite ab.

Der Modifikationsfaktor der Cu-Emission ist abhängig von der Konzentration der Eisengruppenelemente (Abb. 5). Während Ni die geringste Killerwirkung hervorruft, Fe etwas mehr auslöscht, zeigt Co in verschiedenen Konzentrationsbereichen sehr unterschiedliche Wirkung. Ist der Co-Gehalt sehr gering ( $10^{-6}$  g Co/g ZnS), so wird die Elektrolumineszenz verstärkt,  $M_{bl}$  ist größer als 1. Mit wachsendem Co-Gehalt geht die Verstärkung in eine Auslöschung über, die bei hohen Co-Konzentrationen schließlich größer ist als die, die durch vergleichbare Ni- und Fe-Konzentrationen erzielt wird.

#### b) Die energetische Wechselwirkung mit Mn-Zentren

In Abb. 6 sind als Beispiel die Spannungscharakteristika der gelben Mn-Banden und zum Vergleich die der blauen Cu-Banden der Leuchtstoffe ZnS (Cu, Mn, Ni) wiedergegeben. Das Verhalten der gelben

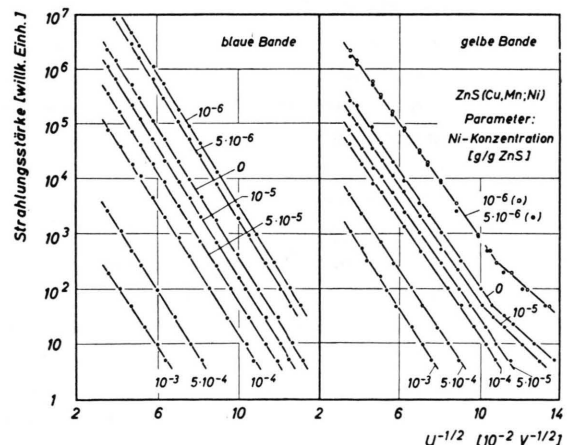


Abb. 6. Spannungsabhängigkeiten der blauen und gelben Lumineszenz der Leuchtstoffe der Serie ZnS (Cu, Mn; Ni) mit abgestuftem Ni-Gehalt (die Meßkurven für  $10^{-6}$  und  $5 \cdot 10^{-6}$  g Ni/g ZnS sind um eine Größenordnung zu höheren Strahlungsstärken verschoben). Anregungsbedingungen:  $f = 750$  Hz;  $T = 293$  °K.

Mn-Bande ist im Vergleich zur Cu-Lumineszenz komplizierter. Allgemein läßt sich die Spannungsabhängigkeit der Intensität der gelben Bande folgendermaßen beschreiben:

1. Auch für die Mn-Emission von Phosphoren, die zusätzlich mit Fe, Co oder Ni dotiert sind, treten Knickpunkte ( $U_0$ ) in der  $\ln I = f(U^{-1/2})$ -Darstellung

auf, die Kurventeile mit unterschiedlicher Steigung trennen. Die Spannungswerte  $U_0$  schwanken unregelmäßig innerhalb enger Grenzen, ein Einfluß der Killerkonzentration auf ihren Wert konnte daher nicht nachgewiesen werden.

2. Die Konstanten  $B_{ge}^{(k)}$ , die für den Bereich höherer Spannung ( $U > U_0$ ) gelten, nehmen für Co- und Ni-haltige Leuchtstoffe mit steigender Konzentration von Killerzentren ab. Bei den Fe-dotierten Leuchtstoffen ließ sich dieser Zusammenhang nicht klar nachweisen, die  $B_{ge}^{(k)}$ -Werte streuen um den Wert  $B_{ge}^{(o)}$  des entsprechenden killerfreien Leuchtstoffs.

3. Die Steigungskonstanten  $C_{ge}^{(k)}$  der Spannungscharakteristika der Mn-Emission ändern sich praktisch nicht mit der Co- oder Ni-Konzentration der Leuchtstoffe. Dagegen nimmt die Mn-Lumineszenz von Leuchtstoffen mit Fe-Zusatz um so schneller mit der Feldstärke zu, je höher die Fe-Konzentration ist. Das heißt also, daß die Modifikationsfaktoren der Mn-Emission Co- und Ni-haltiger Elektrolumino-phore unabhängig von der Feldstärke sind, ebenso wie es für die blaue und grüne Cu-Emission gefunden wurde. Dagegen nimmt die Auslöschung der Mn-Lumineszenz durch Fe-Dotierung ab, wenn die Feldstärke wächst.

#### Der Einfluß der Feldfrequenz und der Temperatur auf die Spannungscharakteristika

Werden Feldfrequenz und Temperatur geändert ( $100 \text{ Hz} \leq f \leq 20 \text{ kHz}$ ;  $78^\circ \text{K} \leq T \leq 293^\circ \text{K}$ ), so bleiben für die Cu-Emission der Leuchtstoffe ohne Zusatz an Eisengruppenelementen die Steigungskonstanten  $C$  der blauen und der grünen Bande gleich:

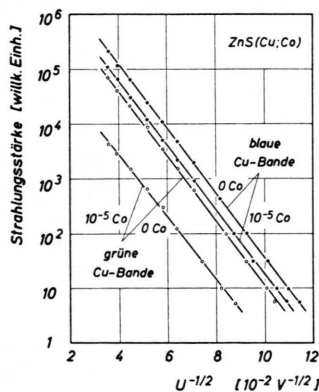


Abb. 7. Spannungsabhängigkeiten der blauen und grünen Lumineszenz der Leuchtstoffe ZnS(Cu; 0 Co) und ZnS(Cu;  $10^{-5} \text{ Co}$ ). Anregungsbedingungen:  $f=200 \text{ Hz}$ ;  $T=78^\circ \text{K}$ .

$C_{bl} = C_{gr}$ . Auch wenn Eisengruppenelemente zugesetzt werden, ist  $C_{bl} = C_{gr}$ . Die Modifikationsfaktoren und das Intensitätsverhältnis der blauen zur grünen Bande sind also feldstärkeunabhängig, auch wenn Feldfrequenz und Temperatur geändert werden. Abb. 7 gibt als Beispiel die Spannungsabhängigkeit der Cu-Banden bei  $T=78^\circ \text{K}$  wieder.

Es muß allerdings hinzugefügt werden, daß die Konstanten  $B$  und  $C$  bei konstanter Spannung selbst Funktionen der Frequenz und der Temperatur sind.

#### Die Spannungsabhängigkeit der Strahlungsstärkeverhältnisse

Um den Einfluß, den Kondensatorspannung, Feldfrequenz, Temperatur und Killerkonzentration auf die spektrale Verteilung der Emission ausüben, zu charakterisieren, wird im folgenden das Strahlungsstärkeverhältnis

$$Q_{k,l} = I_k / (I_k + I_l)$$

benutzt, wobei  $I_k$  und  $I_l$  die Strahlungsstärken der jeweils kürzer- bzw. längerwelligen Emission bedeuten. Die Analogie zum Modifikationsfaktor ist deutlich:  $Q$  und  $M$  sind gleich, wenn  $I_k$  durch  $I^{(k)}$  und  $I_l$  durch  $I^{(0)} - I^{(k)}$  ersetzt werden.

Wird im Falle der Photoanregung die Anregungsintensität und damit die Zahl freier Ladungsträger im Kristall erhöht, so verschiebt sich die spektrale Verteilung der Emission von Mehrbandenphosphoren. Werden die Phosphore durch elektrische Felder angeregt, so liegen ganz offensichtlich andere Bedingungen vor.

Aus den oben beschriebenen Ergebnissen, die besagen, daß unabhängig vom Gehalt an Elementen der Eisengruppe das Verhältnis der blauen zur grünen Emission konstant bleibt, folgt

$$Q_{bl,gr}^{(k)}(U) = B_{bl}^{(k)} / (B_{bl}^{(k)} + B_{gr}^{(k)}) = \text{const.}$$

Die Konstanten  $B_{bl}$  und  $B_{gr}$  werden, wie z. B. aus Tab. 2 ersichtlich ist, unterschiedlich durch den Gehalt der Leuchtstoffe an Co (entsprechendes gilt für Fe- und Ni-Zusätze) beeinflusst. Im Unterschied zum Strahlungsstärkeverhältnis  $Q_{bl,gr} = f(U) = \text{const}$  der Cu-Lumineszenz ist das Verhältnis der Strahlungsstärke der Cu-Emission zur Strahlungsstärke der Mn-Emission spannungsabhängig,  $Q_{bl,ge}$  bzw.  $Q_{gr,ge}$  nehmen mit wachsender Feldstärke zu. Damit ergibt sich aus den Untersuchungen über die Spannungsabhängigkeit zusammengefaßt folgendes Resultat:



Das Verhältnis der Rekombinationen pro Zeiteinheit über „blaue“ Cu-Zentren, „grüne“ Cu-Zentren, Fe-, Co- und Ni-Zentren ist unabhängig von der Feldstärke und damit unabhängig von der Zahl der freien Ladungsträger. Dasselbe gilt für das Verhältnis der Rekombinationen über Mn- und über Co- und Ni-Zentren.

Deutlich abhängig von der Feldstärke ist dagegen das Verhältnis der Rekombinationen über Cu- und über Mn-Zentren und das Verhältnis der Rekombinationen über Mn- und Fe-Zentren.

Die Zusammenstellung dieser Aktivatorkombinationen und ihres Verhaltens im elektrischen Feld macht es deshalb unwahrscheinlich, daß durch das elektrische Feld Elektronen aus dem Valenzband in Akzeptoren gehoben werden und dadurch die Rekombinationsbilanz geändert wird. Die Ergebnisse, die aus den Spannungsabhängigkeiten der Emission folgen, lassen sich vielmehr durch die Annahme deuten, daß die Feldstärken in der Lumineszenzzone, verglichen mit dem Spannungsabfall in der Trägererzeugungzone, sehr klein sind.

### 5. Der Einfluß der Feldfrequenz auf die Elektrolumineszenz

Geht man von der Annahme aus, daß bei konstanter Spannung pro Halbperiode des elektrischen Feldes jeweils die gleiche Zahl freier Ladungsträger und rekombinationsbereiter Zentren geschaffen wird und nur eine Zentrenart vorhanden ist, so muß die Lumineszenz linear mit der Frequenz steigen. Erst wenn Vorgänge, deren Trägheit in der Größenordnung der Feldfrequenz liegt, die Anregung oder Rekombination begrenzen, wächst die Lumineszenz schwächer als linear und erreicht einen Sättigungswert. Sind Rekombinationszentren verschiedener „Trägheit“ im Leuchtstoff vorhanden, so können die Emissionsstrahlungsstärken stärker oder schwächer als linear mit der Frequenz wachsen und früher oder später einen Sättigungswert erreichen. Da durch die Feldfrequenz gleichzeitig die Zeit der Trennung der Löcher und Elektronen vorgegeben ist, läßt sich aus der Frequenzabhängigkeit die durch thermische Energie gesteuerte Umlagerung von Ladungsträgern über die Bänder zwischen Niveaus unterschiedlicher energetischer Lage in der verbotenen Zone bestimmen.

### *Frequenzcharakteristika der Leuchtstoffe ohne Fe, Co und Ni*

Die Leuchtstoffe, die keine Elemente der Eisen-Gruppe enthalten, zeigen folgende Frequenzcharakteristika:

1. Emittieren die Leuchtstoffe nur in einer Bande (z. B. in der blauen oder grünen Cu-Bande), so steigt die Strahlungsstärke bis etwa 2 kHz linear ( $I \sim f^n$  mit  $n=1$ ) oder etwas schwächer als linear an und strebt dann der Sättigung zu. Die Annäherung an die Linearität ist für die blaue weitergehend erfüllt als für die grüne Cu-Bande.

2. Für Mehrbandenphosphore (Cu-Emissionsbanden bei 455 und 515 nm, Mn-Emissionsbande bei 575 nm) gilt dagegen auch im Niederfrequenzbereich ein Gesetz  $I \sim f^n$  nicht mehr, sondern  $n$  selbst ist eine Funktion der Feldfrequenz. Beispielsweise zeigt die blaue Cu-Bande im Bereich niedriger Frequenzen einen superlinearen Anstieg, während die grüne Bande sublinear wächst.

Das Analoge gilt für die Leuchtstoffe, die neben Cu auch Mn enthalten, wobei die sublineare Abhängigkeit der Mn-Lumineszenz von der Feldfrequenz noch ausgeprägter ist als die der grünen Cu-Emission.

Die spektrale Verteilung der Elektrolumineszenz verschiebt sich also mit wachsender Frequenz zugunsten der jeweils kürzerwelligeren Emission.

### *Der Einfluß der Eisengruppenelemente auf die Frequenzcharakteristika der Emission*

Die Anwesenheit von Zentren der Eisen-Gruppe in den Mehrbandenleuchtstoffen ändert die Frequenzabhängigkeit der Emission in charakteristischer Weise. Abb. 8 gibt als Beispiel die Ergebnisse, die mit ZnS(Cu, Co) erhalten wurden, wieder. Typisch für alle Co-haltigen Phosphore der Serien ZnS(Cu, xCo) und ZnS(Cu, Mn, xCo) ist es, daß die Intensität ihrer Emission mit wachsender Frequenz schneller wächst als die der Co-freien Phosphore. Dies gilt sowohl für die blaue und grüne Cu-Bande als auch für die gelbe Mn-Bande. Als Maß für die Sub- bzw. Superlinearität der Elektrolumineszenz können die Maximalsteigungen  $n_{\max}$  der Kurven  $\lg I^{(k)} = f(\lg f)$  im Meßbereich verwendet werden. Die Maximalsteigungen  $n_{\max}$  nehmen zunächst mit steigendem Co-Gehalt der Leuchtstoffe zu und erreichen für  $10^{-5}$  g Co/g ZnS ihren größten Wert. Für die blaue Bande beträgt  $n_{\max} = 2,1$ , für die

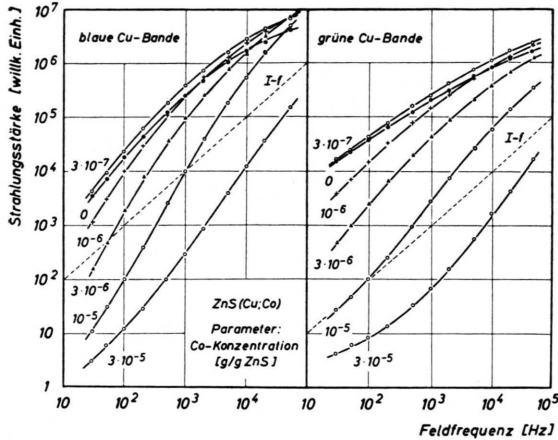


Abb. 8. Frequenzabhängigkeiten der blauen und grünen Cu-Lumineszenz der Leuchtstoffe der Serie ZnS(Cu; Co) mit abgestuftem Co-Gehalt. Anregungsbedingungen:  $U = 300$  V;  $T = 293$  °K.

grüne  $n_{\max} = 1,6$ . Unter diesen Bedingungen wächst die blaue Emission also bereits stärker als quadratisch mit der Feldfrequenz und selbst die grüne Cu-Emission zeigt einen superlinearen Anstieg. Die maximale Lumineszenzzunahme der blauen Bande des entsprechenden Co-freien Phosphors ZnS(Cu) erfolgt nur mit  $n_{\max} = 1,4$ , die der grünen mit  $n_{\max} = 0,8$ . Bei weiterer Zunahme der Co-Konzentrationen werden die Maximalsteigungen  $n_{\max}$  offenbar wieder kleiner. Besonders deutlich ist dies an der blauen Cu-Emission von ZnS(Cu,  $3 \cdot 10^{-5}$  Co) zu sehen.

Die Frequenzcharakteristika der Phosphore mit  $10^{-5}$  und  $3 \cdot 10^{-5}$  g Co/g ZnS durchlaufen in doppeltlogarithmischer Darstellung einen Wendepunkt, der mit wachsendem Co-Gehalt zu höheren Frequenzen verschoben wird. Man kann folgern, daß auch die weniger stark Co-dotierten Phosphore einen Wendepunkt unterhalb von 30 Hz besitzen. Dieser Bereich war unseren Messungen nicht mehr zugänglich.

Abgesehen davon, daß auch bei den Leuchtstoffen mit Fe- und Ni-Zusatz Wendepunkte in den Frequenzkurven fehlen, ähneln die Frequenzcharakteristika der Fe- und Ni-dotierten Phosphore denen der Co-Leuchtstoffe, die auftretenden Unterschiede sind ausschließlich quantitativer Natur.

Aus der Frequenzabhängigkeit der Elektrolumineszenz von Leuchtstoffen, die mit Elementen der Eisengruppe dotiert sind, folgt demnach, daß sich die Auslöschung der Emission mit der Perioden-

dauer des elektrischen Feldes ändert. Die Schwächung der Emission ist besonders intensiv bei großen Periodendauern, also bei langer Trennung von Elektronen und Löchern. Wird die Feldfrequenz erhöht, so nimmt die Auslöschung kontinuierlich ab und geht bei Co-dotierten Phosphoren oberhalb einer vom Co-Gehalt der Leuchtstoffe abhängigen Grenzfrequenz in eine Lumineszenzverstärkung über. Für den Leuchtstoff ZnS(Cu,  $3 \cdot 10^{-7}$  Co) ist sowohl die Strahlungsstärke der blauen als auch die der grünen Cu-Emission über den gesamten Meßbereich größer als für den entsprechenden Co-freien Leuchtstoff. An Fe- und Ni-dotierten Phosphoren wurde der Verstärkungseffekt bisher nicht beobachtet.

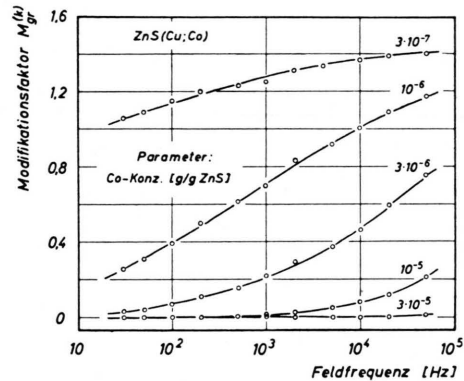


Abb. 9. Frequenzabhängigkeiten des Modifikationsfaktors für die Leuchtstoffe der Serie ZnS(Cu; Co) mit abgestuftem Co-Gehalt (grüne Cu-Lumineszenz). Anregungsbedingungen:  $U = 300$  V;  $T = 293$  °K.

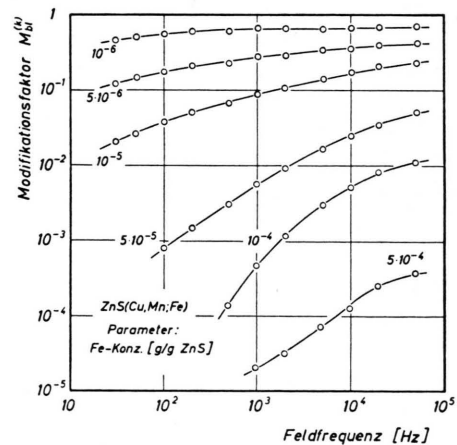


Abb. 10. Frequenzabhängigkeiten des Modifikationsfaktors für die Leuchtstoffe der Serie ZnS(Cu, Mn; Fe) mit abgestuftem Fe-Gehalt (blaue Cu-Lumineszenz). Anregungsbedingungen:  $U = 300$  V;  $T = 293$  °K.

Übersichtlich läßt sich die Auslöschung der Lumineszenz als Funktion der Periodendauer des elektrischen Feldes darstellen, wenn man die Modifikationsfaktoren als Funktion der Frequenz diskutiert. Abb. 9 gibt die Modifikationsfaktoren der grünen Bande der Leuchtstoffe  $\text{ZnS}(\text{Cu}, x\text{Co})$ , Abb. 10 die der blauen Bande von  $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Mn}, \text{Fe})$  wieder. Dabei lassen sich drei Bereiche unterscheiden:

1. Die Modifikationsfaktoren streben bei hinreichend niedrigen Feldfrequenzen gegen einen konstanten Wert  $M_0^{(k)} \approx 0$ . Nimmt der Gehalt an Elementen der Eisengruppe ab, so werden die Kurven  $M^{(k)}(f)$  zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Das Gebiet frequenzunabhängiger Modifikationsfaktoren liegt deshalb für geringere Killerdotierungen außerhalb der Meßgrenze.

2. Zu höheren Frequenzen hin schließt sich ein Mittelbereich an, in dem die Modifikationsfaktoren zunehmen. Die auslöschende Wirkung der Eisen-gruppenelemente wird also mit steigender Frequenz kleiner.

3. Wird die Feldfrequenz weiter erhöht, so tritt erneut ein Bereich auf, in dem sich die Modifikationsfaktoren asymptotisch einem konstanten Wert nähern. Der Grenzwert  $M_\infty^{(k)}$  der Modifikationsfaktoren ist eine Funktion der Killerkonzentration.

#### *Die Frequenzabhängigkeit der Strahlungsstärkeverhältnisse und ihre Beeinflussung durch Löschzentren*

Wie bereits bemerkt, verschiebt sich die spektrale Verteilung der Elektrolumineszenz von Mehrbandenphosphoren zugunsten der jeweils kürzerwelligen Bande, wenn die Feldfrequenz erhöht wird. Die Frequenzabhängigkeit der Strahlungsstärkeverhältnisse wird darüber hinaus durch die Dotierung der Leuchtstoffe mit Fe, Co und Ni beeinflusst. Die Abb. 11 und 12 geben als Beispiele das Verhältnis der Strahlungsstärken verschiedener Banden der Serien  $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Mn}, x\text{Co})$  und  $\text{ZnS}(\text{Cu}, x\text{Co})$  als Funktion der Frequenz wieder. Parameter ist dabei die Co-Konzentration der Phosphore. Entsprechende Kurven ergeben sich auch für die Leuchtstoffe der übrigen Serien.

Die Dreiteilung der Kurven, die bereits bei der Diskussion der Frequenzabhängigkeit des Modifikationsfaktors vorgenommen wurde, bewährt sich auch hier, wie Abb. 11 zeigt. Da sich die Kurven, die das Verhältnis der Strahlungsstärken der blauen und gelben Emissionsbande  $Q_{\text{bl,ge}}^{(k)}$  als Funktion der Fre-

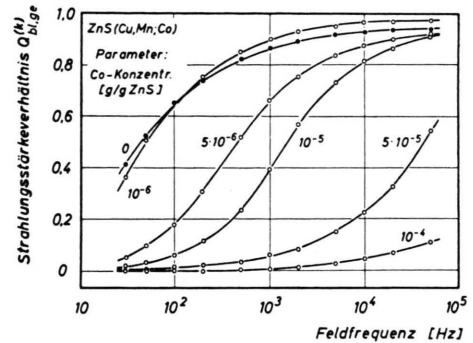


Abb. 11. Frequenzabhängigkeiten des Strahlungsstärkeverhältnisses  $Q_{\text{bl,ge}}^{(k)}$  für die Leuchtstoffe der Serie  $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Mn}; \text{Co})$  mit abgestuften Co-Gehalt. Anregungsbedingungen:  $U = 300 \text{ V}$ ;  $T = 293^\circ \text{K}$ .

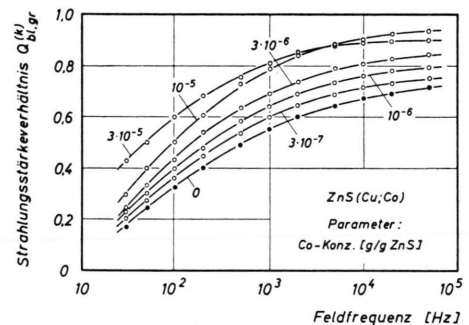


Abb. 12. Frequenzabhängigkeiten des Strahlungsstärkeverhältnisses  $Q_{\text{bl,gr}}^{(k)}$  für die Leuchtstoffe der Serie  $\text{ZnS}(\text{Cu}; \text{Co})$  mit abgestuften Co-Gehalt. Anregungsbedingungen:  $U = 300 \text{ V}$ ;  $T = 293^\circ \text{K}$ .

quenz zeigen, mit steigendem Co-Gehalt in Richtung nach höheren Frequenzen verschoben, werden alle drei Abschnitte sichtbar. Die Co-Dotierung verschiebt die Kurven, soweit man es innerhalb der Meßgrenzen nachprüfen kann, parallel zueinander. Im mittleren Bereich durchlaufen die Kurven ein Intervall, in dem die Strahlungsstärkeverhältnisse für jeden Leuchtstoff mit steigender Frequenz zunehmen, das heißt, daß bei höheren Frequenzen die kürzerwellige Emission bevorzugt wird.

Zu kürzeren und zu längeren Periodendauern hin schließen sich Frequenzbereiche an, in denen sich die Strahlungsstärkeverhältnisse asymptotisch einem Grenzwert nähern. Die spektrale Verteilung der Elektrolumineszenz wird nach Erreichung des Grenzwertes durch die Feldfrequenz nicht mehr geändert. Für das Strahlungsstärkeverhältnis  $Q_{\text{bl,gr}}^{(k)}$  ist zwar der obere Frequenzbereich konstanter Emissionsverteilung angedeutet, der untere wurde aber nicht erreicht.

Die Abb. 11 und 12 liefern darüber hinaus Informationen über die Abhängigkeit der spektralen Zusammensetzung der Emission von der Kollorkonzentration unter konstanten Anregungsbedingungen. Bemerkenswerterweise unterscheiden sich dabei  $Q_{bl, ge}$  und  $Q_{bl, gr}$ .

1. Das Strahlungsstärkeverhältnis  $Q_{bl, ge}$  wird kleiner, wenn der Co-Gehalt wächst (Abb. 11). Die Löschzentren verschieben also die Emissionsverteilung zugunsten der längerwelligen Bande.

2. Das Strahlungsstärkeverhältnis  $Q_{bl, gr}$  nimmt zu, wenn die Co-Konzentration der Leuchtstoffe erhöht wird (Abb. 12). Die Löschzentren bewirken in diesem Falle eine Verschiebung der spektralen Emissionsverteilung zugunsten der kürzerwelligen Bande. Die durch die Co-Dotierung hervorgerufene Blauverschiebung des Verhältnisses  $Q_{bl, gr}$  ist dabei um so stärker, je höher die Feldfrequenz ist.

#### *Der Verstärkungseffekt bei Co-Dotierung*

Wie z. B. aus Abb. 5 ersichtlich ist, vermag die Dotierung von ZnS-Leuchtstoffen mit Co die Elektrolumineszenz zu verstärken. Dies ist deshalb besonders bemerkenswert, weil Co unter den Eisen- gruppenelementen auch am stärksten auslöschend wirkt.

Unter den Abb. 5 zugrunde liegenden Anregungsparametern tritt eine Verstärkung der Elektrolumineszenz nur auf, wenn die Co-Zusätze kleiner als  $3 \cdot 10^{-6}$  g Co/g ZnS sind. Abb. 8 und 9 zeigen darüber hinaus, daß die Verstärkung um so ausgeprägter ist, je höher die Feldfrequenz gewählt ist. So beobachtet man den Verstärkungseffekt schließlich auch bei starken Co-Konzentrationen, wenn man zu höheren Feldfrequenzen übergeht. In Abb. 8 ist z. B. die blaue Bande des Phosphors ZnS(Cu;  $3 \cdot 10^{-7}$  Co) im ganzen durchmessenen Frequenzbereich stärker als die des Co-freien Phosphors. Die blauen Banden der Leuchtstoffe mit  $10^{-6}$ ,  $3 \cdot 10^{-6}$  und  $10^{-5}$  g Co/g ZnS werden dagegen erst bei 1,6 kHz, 13 kHz bzw. 40 kHz heller als die des Co-freien Leuchtstoffes. Abb. 9 zeigt außerdem, daß die Elektrolumineszenzverstärkung erwartungsgemäß nicht unbegrenzt mit der Feldfrequenz wächst, sondern einem konstanten Wert zustrebt.

In Abb. 8 ist in der Nähe der oberen Meßgrenze zu sehen, daß die Strahlungsstärke des Leuchtstoffes mit einem Gehalt von  $3 \cdot 10^{-6}$  g Co/g ZnS die des Leuchtstoffes mit  $10^{-6}$  g Co/g ZnS und diese wieder die Strahlungsstärke des Leuchtstoffes mit

$3 \cdot 10^{-7}$  g Co/g ZnS für jeweils höhere Feldfrequenzen übertrifft. Daraus darf geschlossen werden, daß der Verstärkungseffekt mit der Co-Konzentration zunimmt.

Schließlich ist für die Deutung des Verstärkungseffektes wichtig, daß mit Co-Zusätzen alle Emissionsbanden stärker werden.

Die Mitteilungen, die über ähnliche Effekte bereits veröffentlicht wurden, unterscheiden sich in einigen Punkten: GOLDBERGS<sup>4</sup> Untersuchungen an Phosphoren mit entweder blauer oder grüner Cu-Emission zeigten nur eine Verstärkung der blauen, nicht aber der grünen Emission. Dafür fand GOLDBERG aber im Gegensatz zu uns auch eine Verstärkung durch Fe- und Ni-Dotierung. ARPIARIAN<sup>22</sup> beobachtete eine Phosphoreszenzverstärkung in einem engen Bereich der Co-Konzentration, ohne daß eine Angabe über die Emissionsbanden gemacht wurde. Fe und Ni dagegen führten in ARPIARIANS Untersuchungen zu einer um so stärkeren Abnahme sowohl der Fluoreszenz als auch der Phosphoreszenz, je stärker die Konzentration dieser Elemente war.

Unsere Ergebnisse sind offensichtlich in gutem Einklang mit denen von ARPIARIAN. Offenbar hat man es sowohl bei der Photo- als auch bei der Elektrolumineszenz mit einer Konkurrenz zweier Effekte, einer Lumineszenzauslöschung und einer Lumineszenzverstärkung, zu tun.

#### *Der Einfluß der Temperatur auf die Frequenzabhängigkeiten der Modifikationsfaktoren und Strahlungsstärkeverhältnisse*

Abb. 13 stellt die bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes gemessenen Frequenzcharakteristika der blauen und grünen Cu-Emission dar. Zum Vergleich sind die in Abb. 8 wiedergegebenen Kurven der Strahlungsstärken bei Zimmertemperatur heranzuziehen. Die Einheiten der Strahlungsstärke sind nicht identisch.

Während bei Zimmertemperatur die jeweils kürzerwellige Emission superlinear, die längerwellige sublinear mit der Frequenz wächst, sind sowohl Superlinearität als auch Sublinearität bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes verschwunden, die blaue und die grüne Bande sind in guter Näherung als lineare Funktionen der Frequenz zu beschreiben (Abb. 13). Die Strahlungsstärke jeder Bande ver-

<sup>22</sup> N. ARPIARIAN, J. Phys. Radium 17, 674 [1956].



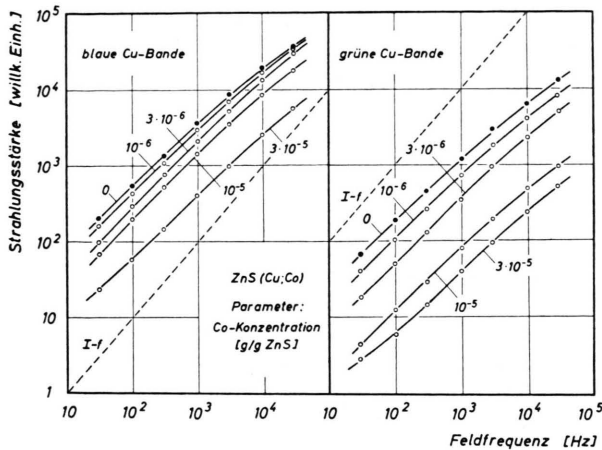


Abb. 13. Frequenzabhängigkeiten der blauen und grünen Cu-Lumineszenz von Leuchtstoffen der Serie ZnS(Cu, Co) mit abgestuftem Co-Gehalt. Anregungsbedingungen:  $U=300$  V;  $T=78^\circ\text{K}$ .

hält sich daher so, wie für die Frequenzabhängigkeit der Emission von Einbandenleuchtstoffen zu erwarten ist. Ganz analog gilt für die Fe-, Co- und Ni-dotierten Leuchtstoffe, daß deren bei Zimmertemperatur superlineare Frequenzcharakteristika bei Abkühlung in eine lineare Funktion  $I=I(f)$  übergehen. Bei  $78^\circ\text{K}$  erhält man, wenn man vom Sättigungsbereich absieht, sowohl für die grüne als auch für die blaue Cu-Emission der Phosphore mit abgestuftem Co-Gehalt eine Schar etwa paralleler Geraden in doppeltlogarithmischer Darstellung mit annähernd linearer Frequenzabhängigkeit.

Allgemein läßt sich über den Einfluß der Temperatur auf die Frequenzabhängigkeit der Strahlungstärkeverhältnisse und Modifikationsfaktoren folgendes sagen:

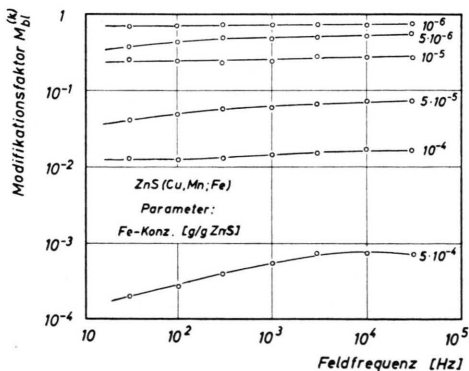


Abb. 14. Frequenzabhängigkeiten des Modifikationsfaktors für die Leuchtstoffe der Serie ZnS(Cu, Mn; Fe) mit abgestuftem Fe-Gehalt (blaue Cu-Lumineszenz). Anregungsbedingungen:  $U=300$  V;  $T=78^\circ\text{K}$ .

1. Die Modifikationsfaktoren, die bei Zimmertemperatur mit steigender Feldfrequenz bis zu einem Grenzwert zunehmen, sind bei Stickstoff-Temperatur frequenzunabhängig. Als Beispiel ist in Abb. 14 die Frequenzabhängigkeit des Modifikationsfaktors der Leuchtstoffserie ZnS(Cu, Mn, xFe) dargestellt. Vergleicht man die entsprechenden bei Zimmertemperatur gemessenen Kurven (Abb. 10) mit den Tieftemperatur-Kurven, so stellt man fest, daß sich die Zimmertemperatur-Kurven für hohe Frequenzen asymptotisch den (frequenzunabhängigen) Tieftemperatur-Werten  $M_{78^\circ\text{K}}^{(k)}$  nähern. Für eine konstante Frequenz wächst der Modifikationsfaktor mit fallender Temperatur auf den Grenzwert  $M_{78^\circ\text{K}}^{(k)}$  an, die lumineszenzauslöschende Wirkung geht also bis zu einem Grenzwert zurück.

Für die Co-dotierten Leuchtstoffe der Reihe ZnS(Cu, Co) gilt zwar auch, daß der Modifikationsfaktor bei tiefer Temperatur frequenzunabhängig ist. Die Grenzwerte, die sich bei hohen Frequenzen und Zimmertemperatur einerseits, bei Stickstoff-Temperatur andererseits ergeben, sind aber nicht identisch. Der Grund dafür ist in der Tatsache zu sehen, daß der bei Zimmertemperatur und hohen Frequenzen auftretende Verstärkungseffekt der Co-dotierten Phosphore bei Stickstoff-Temperatur weitgehend verschwunden ist.

2. Das Strahlungstärkeverhältnis  $Q_{bl, gr}$ , das sich bei Zimmertemperatur mit steigender Feldfrequenz zugunsten der kürzerwelligen Bande verschiebt, ist bei Stickstoff-Temperatur für jeden Leuchtstoff der Serie ZnS(Cu, Co) frequenzunabhängig (Abb. 15). Die bei Zimmertemperatur gemessenen Strahlungstärkeverhältnisse  $Q_{bl, gr}$  streben mit wachsender Frequenz asymptotisch gegen die (frequenzunabhängi-

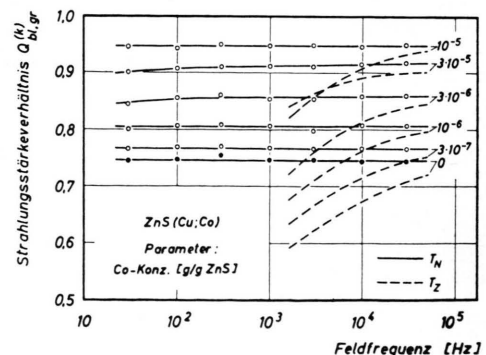


Abb. 15. Frequenzabhängigkeiten des Strahlungstärkeverhältnisses  $Q_{bl, gr}$  für die Leuchtstoffe der Serie ZnS(Cu, Co) mit abgestuftem Co-Gehalt. Anregungsbedingungen:  $U=300$  V;  $T_N=78^\circ\text{K}$ ,  $T_Z=300^\circ\text{K}$ .

gen) Werte, die sich bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes einstellen. Abb. 16 stellt dieses Verhalten am Beispiel des ZnS(Cu, Co) für fünf verschiedene Temperaturen dar. Die spektrale Verteilung der aus der Cu-Emission bestehenden Elektrolumineszenz wird also bei Abkühlung zugunsten der kürzerwelligen Emissionsbande bis zu einem Grenzwert verschoben.

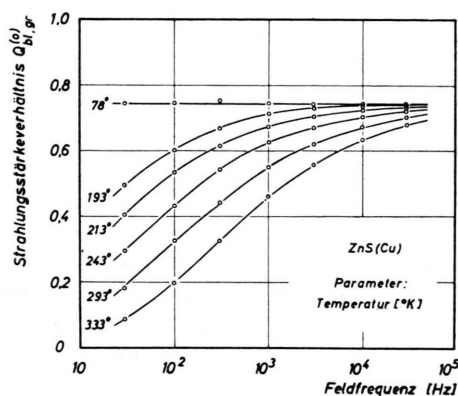


Abb. 16. Frequenzabhängigkeiten des Strahlungsstärkeverhältnisses  $Q_{bl,gr}$  für den Leuchtstoff ZnS(Cu; 0 Co) bei verschiedenen Temperaturen. Anregungsbedingung:  $U=300$  V.

Die beschriebenen Ergebnisse zeigen, daß der Energieaustausch zwischen verschiedenartigen Rekombinationszentren in der Elektrolumineszenz eine Funktion der Temperatur ist. Unterschreitet die Temperatur einen Minimalwert, so kommt der Energieaustausch zum Erliegen. Dies gilt nicht nur für den Austausch zwischen blau und grün emittierenden Cu-Zentren einerseits, sondern andererseits auch für den zwischen Cu-Zentren und den Zentren, die durch Einbau der Elemente der Eisengruppe gebildet werden. Ist der Minimalwert der Temperatur unterschritten, so wird die Verteilung der Ladungsträgerrekombinationen über Leuchtzentren und Killerzentren unabhängig von der Dauer der Ladungstrennung.

## 6. Diskussion

Bereits von der Photolumineszenz der Kristallphosphore her ist bekannt, daß das Strahlungsstärkeverhältnis der Emission von Mehrbandenphosphoren von der Wellenlänge und Intensität der anregenden Strahlung sowie von der Temperatur abhängt. Sowohl mit wachsender Anregungsintensität als auch mit abnehmender Temperatur wird die jeweils kür-

zerwellige Emission bevorzugt. Schon SCHÖN<sup>8</sup> und KLASENS<sup>9</sup> haben diese spektrale Verschiebung der Photolumineszenz durch Defektelektronenwanderung beschrieben.

Während in der Photolumineszenz Abweichungen von der Linearität der Emissionsstrahlungsstärke als Funktion der Anregungsdichten auftreten, so ist es in der Elektrolumineszenz die Feldfrequenz, deren Anwachsen nichtlineare Änderungen der Strahlungsstärke zur Folge hat.

Nimmt man als einfachstes Modell nur zwei Zentrenarten an, die jeweils ein diskretes Energieniveau im Abstand  $E_1$  und  $E_2$  über dem Valenzband bilden und die Einfangquerschnitte  $q_1$  und  $q_2$  haben, so spielt sich der Elektrolumineszenzprozeß folgendermaßen ab: durch Ladungsträgerinjektion, Stoßionisation oder Feldionisation entstehen in der Anregungszone freie Ladungsträger. Die freien Defektelektronen werden durch das elektrische Feld, das in der Nähe der Anregungszone herrscht, geringfügig verschoben, wegen ihrer kleinen Beweglichkeit und wegen des großen Wirkungsquerschnittes der flachen Akzeptoren aber sehr schnell eingefangen. Wird das elektrische Feld hinreichend schnell umgepolt, so treffen die in die Lumineszenzgebiete zurückkehrenden Elektronen eine Verteilung rekombinationsbereiter Aktivatorn an, die durch das Verhältnis der Konzentrationen der Zentren und durch deren Löchereinfangquerschnitte gegeben ist. Findet die Rückkehr der Leitungselektronen zeitlich verzögert statt (niedrige Frequenzen) und genügt die thermische Energie, um Elektronen aus dem Valenzband in wenigstens eine Zentrenart zu heben (höhere Temperatur), so treffen die rückkehrenden Elektronen eine Defektelektronenverteilung an, die der Quasi-FERMI-Statistik entspricht. Bei genügend niedrigen Temperaturen ist die Verteilung der Rekombinationen auf die verschiedenen Zentrenarten frequenzunabhängig, weil die thermische Energie nicht ausreicht, um Defektelektronen aus Rekombinationszentren freizumachen.

Zwischen den beiden Grenzfällen (niedrige Frequenz und gleichzeitig hohe Temperatur einerseits – hohe Frequenz bzw. niedrige Temperatur andererseits) können durch geeignete Wahl der Parameter alle Zwischenstufen realisiert werden.

In dieses Modell lassen sich alle von uns untersuchten Zentren, die von Elementen mit nicht aufgefüllter 3d-Schale herrühren, sowie die beiden Cu-Zentren einfügen. Offensichtlich haben die „blauen“

Cu-Zentren den größten Wirkungsquerschnitt für den Einfang von Defektelektronen. Der energetische Abstand ihrer Grundniveaus vom Valenzband und die Temperatur sind die Parameter, die den Energietransport von den „blauen“ Cu-Zentren zu den „grünen“ Cu-Zentren und zu den Killerzentren bestimmen. Dies trifft analog für die „grünen“ Cu-Zentren zu, die ebenfalls um so mehr Energie an die Fe-, Co- und Ni-Zentren abgeben, je niedriger die Frequenz ist. Man kann daraus schließen, daß die Fe-, Co- und Ni-Terme oberhalb der Cu-Niveaus liegen, bzw. daß die Einfangquerschnitte der Zentren der Eisengruppenelemente für Defektelektronen kleiner sind als die der Cu-Zentren.

Eine Deutung des sich der auslöschenden Wirkung des Co überlagernden Verstärkungseffektes ist in diesem Modell nicht möglich. Es kann als sicher gelten, daß er nicht durch die über dem Valenzband liegenden Akzeptortermine hervorgerufen wird. Vielmehr scheint ein Zusammenhang zu bestehen mit den Elektronenhafstellen, die durch Co etwa 0,5 eV unter dem Leitungsband des ZnS gebildet werden. Der Versuch von GOLDBERG<sup>4</sup>, die verstärkende Wirkung des Co in der Elektrolumineszenz auf die Unterdrückung des photodielektrischen Effektes zurückzuführen, scheint erfolglos zu sein, da auch die Photolumineszenz durch Co verstärkt wird.

Die Untersuchungen über die Änderung der spektralen Emissionsverteilung durch die Dotierung der Leuchtstoffe mit Elementen der Eisengruppe lassen keine einheitliche Tendenz erkennen. Diskutiert man ein 3-Term-Modell, in dem zwei Zentrenarten für optische Übergänge (Cu, Mn) und die energetisch am höchsten über dem Valenzband gelegene Zentrenart für strahlungslose Übergänge (z. B. Co) verantwortlich sind, so folgt, daß die jeweils kürzerwellige Emission stärker gelöscht werden sollte. Dies zeigte sich für die Strahlungsstärkeverhältnisse  $Q_{bl, gr}$  (Abb. 11). Auch bei Photolumineszenzuntersuchungen an Leuchtstoffen mit Killerzusätzen ist stets eine Begünstigung der längerwelligen Emission gefunden worden<sup>23</sup>. Dagegen widerspricht die Blauverschiebung mit steigendem Co-Gehalt für die Verhältnisse  $Q_{bl, gr}$  (Abb. 12) den Erwartungen, die aus dem Modell folgen.

Die Feldstärke-Unabhängigkeit der Rekombinationsverteilung auf die verschiedenen Zentren, soweit Cu, Fe, Co und Ni betroffen sind, steht in schein-

barem Gegensatz zu den Beobachtungen, die in der Photolumineszenz gemacht wurden. Dort wurde ganz allgemein geschlossen, daß eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte zu einer Änderung der Rekombinationsverteilung führt. Da auch mit der Feldstärke die Zahl der freien Ladungsträger wächst, muß man annehmen, daß dieser Effekt kompensiert wird: die leuchtenden Bezirke in den Kristallen wachsen ebenfalls, wodurch die Ladungsträgerdichte konstant bleibt, eine Änderung der Rekombinationsverteilung deshalb also nicht stattfindet. Die Unabhängigkeit der Modifikationsfaktoren und der Strahlungsstärkeverhältnisse von der Feldstärke liefern uns darüber hinaus die Gewißheit, daß eine Befreiung von Defektelektronen aus tiefgelegenen Akzeptoren durch das elektrische Feld, wenn überhaupt, so nur in geringem Maße eine Rolle spielt. Daraus läßt sich der Schluß ziehen, daß in den Lumineszenzzonen der Kristalle eine Feldstärke herrscht, die genügt, um den Defektelektronen eine Driftgeschwindigkeit zu geben, die dafür sorgt, daß ihre räumliche Dichteverteilung auch bei Feldstärkeänderung etwa konstant bleibt, die aber nicht genügt, die Ladungsträger wesentlich aus dem thermischen Gleichgewicht zu bringen und durch Tunneleffekt oder Stoßprozesse Ladungsträger zu befreien.

Die Elektrolumineszenz der Mn-Zentren ist komplizierter. Es gilt als sicher, daß Mangan als  $Mn^{2+}$  in die Phosphore eingebaut wird und daß die gelbe Emissionsbande einem Übergang vom im tetragonalen Kristallfeld aufgespaltenen  ${}^4G$ -Niveau des freien Ions zum  ${}^6S$ -Niveau hin erfolgt<sup>24</sup>. Über die Lage des Grundniveaus herrscht bis heute keine Einigkeit. Entweder liegt, wie aus einfachen Betrachtungen der Ionisationspotentiale folgt, das  $Mn^{2+} - {}^6S$ -Niveau unter dem Valenzband des ZnS oder das  ${}^6S$ -Niveau des  $Mn^{2+}$  liegt, wie ALLEN<sup>13</sup> abgeschätzt hat, in der verbotenen Zone 0,25 eV über dem Valenzband. Die Lumineszenzenergie müßte in beiden Fällen durch einen Resonanzprozeß von einem Übergang zwischen Termen in der verbotenen Zone und Bändern auf das  $Mn^{2+}$ -Ion übertragen werden<sup>24</sup>.

Da die vom Cu emittierte blaue und grüne Emission von ZnS(Cu, Mn) vom  $Mn^{2+}$  reabsorbiert wird, ist eine zusätzliche Art der Erregung der gelben Emission zu erwarten.

Damit stehen drei Arten der Lumineszenzerregung des  $Mn^{2+}$  in Konkurrenz:

<sup>23</sup> E. F. APPLE, Intern. Conf. on Luminescence, New York 1961.

<sup>24</sup> F. A. KRÖGER, Luminescence in Solids Containing Manganese, Verlag von Campen, Amsterdam 1940.

1. die direkte Anregung durch Stoß zwischen im elektrischen Feld beschleunigten „heißen“ Elektronen und  $Mn^{2+}$ -Zentren,
2. die Übertragung der beim Übergang von Elektronen zwischen Störstellen und Bändern freiwerdenden Energie durch Resonanz an  $Mn^{2+}$ -Zentren,
3. die Reabsorption der Emission von Cu-Zentren in  $Mn^{2+}$ -Zentren.

Im ersten Fall dürfte eine verzögerte Rekombination nicht beobachtet werden. Im zweiten Fall müßte sich die Mn-Emission einordnen lassen in das System anderer Übergangselemente, die Niveaus in der verbotenen Zone bilden. Im letzten Falle müßten die Spannungskurven der gelben bzw. grünen und blauen Emission streng parallel liegen.

Das Auftreten von zwei Steigungskonstanten  $C$  oberhalb und unterhalb von  $U_0$  in der Spannungscharakteristik der Mn-Emission zeigt, daß mindestens zwei verschiedene Mechanismen vorliegen, die allerdings noch nicht sicher identifiziert werden können.

In einer folgenden Arbeit soll das Problem des Energietransportes zwischen unterschiedlichen Rekombinationszentren in der Elektrolumineszenz reaktionskinetisch behandelt werden<sup>25</sup>.

Wir danken Herrn Prof. Dr. I. BROSER für zahlreiche wertvolle Diskussionen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Verwaltung des ERP-Sondervermögens für die materielle Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>25</sup> I. BROSER, H.-E. GÜMLICH u. R. MOSER, Z. Naturforschg. **20 a** [1965], im Druck.

## Zur Theorie nichtlinearer Spinorfelder

H. MITTER

Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München

(Z. Naturforschg. **20 a**, 1505—1518 [1965]; eingegangen am 30. Juli 1965)

The formal structure of a relativistic field theory is examined using functional techniques for GREEN's functions. The consequences of a locally conserved current constructed from a nonlocal bilinear covariant are studied. They result in a modified form of the TAKAHASHI identities. Some problems are briefly discussed, which arise, if one tries to match conventional techniques as e.g. the BETHE-SALPETER-method or the SCHWINGER-FRADKIN formal solution with noncanonical quantisation. The consistency of some approximation methods in relation to the afore mentioned problems and to the existence of local currents is investigated. An expansion of the mass operator in powers of the interaction, using exact propagators, turns out to be consistent only with canonical quantisation. For TAMM-DANCOFF-like approximations the problem is more intricate.

### I. Einleitung und Problemstellung

Die relativistische Quantentheorie wechselwirken der Felder weist eine sehr komplizierte Struktur auf, so daß es bisher nicht gelungen ist, exakte Lösungen in nichttrivialen Fällen anzugeben. Für die Diskussion von Näherungsverfahren ist es aber von Wichtigkeit, die formale Struktur einer Theorie so klar wie möglich vor Augen zu haben. Die folgende Arbeit verfolgt in erster Linie den Zweck, diese Struktur für eine Spinortheorie mit Selbstwechselwirkung herauszuarbeiten. Dadurch wird es möglich sein, eine übersichtliche Diskussion bereits verwendeter

Näherungsverfahren vorzunehmen und mögliche Verbesserungen anzugeben.

Wir betrachten die Feldgleichung

$$D\psi + l^2 Q^r \psi (\bar{\psi} Q^r \psi) = 0. \quad (1)$$

$\psi$  sei dabei ein quantisiertes Spinorfeld, das der Vertauschungsrelation

$$\{\psi(x), \bar{\psi}(y)\} = 0 \quad \text{für } (x-y)^2 \text{ raumartig} \quad (2)$$

genügt.  $D$  sei ein invarianter Differentialoperator erster Ordnung,  $Q$  seien geeignete Matrizen. Für die einfachste Form der von HEISENBERG und Mitarbeitern studierten Theorie ist z. B.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> H. P. DÜRR, W. HEISENBERG, H. MITTER, S. SCHLIEDER u. K. YAMAZAKI, Z. Naturforschg. **14 a**, 441 [1959]. — H. P. DÜRR, *ibid.* **16 a**, 327 [1961]. — Für eine zusammenfas-

sende Darstellung siehe W. HEISENBERG, Introduction to the unified field theory of elementary particles, J. Wiley, New York, im Erscheinen.