

are between 3 and $7 \cdot 10^{-12}$ C/K \cdot mm 2 . For comparison the result of MINKUS² for undoped CdS is also shown. Especially for low temperatures his values are considerably smaller than those of Li-doped CdS. Unfortunately, there are no measurement of Minkus in the region between 100 and 150 K, so that the question re-

² W. J. MINKUS, Phys. Rev. **138**, (4a) 1277 [1965].

Über die Lumineszenz von ZnS–Ga-Kristallen

G. SZIGETI, M. HÁRSY und J. SCHANDA

Forschungsinstitut für Technische Physik
der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest

Herrn Prof. Dr. Nikolaus Riehl zum 70. Geburtstag gewidmet

(Z. Naturforsch. **26 a**, 925–927 [1971]; eingegangen am 9. Februar 1971)

Es wird gezeigt, daß das Verhalten der Lumineszenz- und Photoleitfähigkeit von ZnS-Kristallen, die aus einer Ga-Schmelze gezüchtet sind, mit dem Modell der Donor-Akzeptor-Paare beschrieben werden kann. Die grüne und rote Emission wird als Rekombination des angeregten bzw. Grundzustandes des Ga-Ions mit einer Zn-Lücke gedeutet. Auch der Einfluß der Stöchiometrie und Temperatur auf die Anregungs- und Emissionsspektren kann mit dem Donor-Akzeptor-Modell erklärt werden.

Die Zinksulfide gehören zu den am häufigsten untersuchten Luminophoren. Nach ersten Lumineszenz-Modellen^{1–3} entstand vor 15 Jahren das Konzept des Donor-Akzeptor-Zentrums⁴, das Eigenschaften vereinigte, die bis dahin zu gegensätzlichen Modellen zu gehören schienen (Schön-Klasens und Lamb-Klick). Sowohl SHIONOYA und Mitarbb.^{5–7} als auch RIEHL und Mitarbeiter^{8–10} haben das Donor-Akzeptor-Paar-Modell erfolgreich für das ZnS:Cu,Koaktivator-System verwendet.

Auch das selbstaktivierte Leuchten von mit A^{III}-Elementen koaktiviertem ZnS wurde mit Hilfe dieses Modells interpretiert (z. B.¹¹). Auf Grund von optischen und photoelektrischen Messungen wurde jedoch die Meinung geäußert¹², daß die A^{III}-Elemente, hauptsächlich aber Ga und In, sowohl als einwertige als auch als dreiwertige Ionen in das ZnS-Gitter eingebaut werden können. Demnach erzeugen sie bei Proben mit Zinküberschuß grüne, bei solchen mit Schwefelüberschuß rote Lumineszenz.

Sonderdruckanforderungen an Dr. J. SCHANDA, Forschungsinstitut für Technische Physik der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest, Ujpest 1, Pf. 76.

¹ N. RIEHL u. H. ORTMANN, Verlag Chemie, Weinheim 1957.

² M. SCHÖN, Z. Naturforsch. **6 a**, 287 [1951].

³ H. A. KLASSENS, J. Elect. Chem. Soc. **100**, 72 [1953].

⁴ J. S. PRENER u. F. E. WILLIAMS, Phys. Rev. **101**, 1427 [1956].

⁵ S. SHIONOYA, Proc. Int. Conf. on Lum., Budapest 1966, ed. SZIGETI, Akad. Kiadó, Budapest 1968.

⁶ K. ERA, S. SHIONOYA u. Y. WASHIZAWA, J. Phys. Chem. Sol. **29**, 1827 [1968].

⁷ S. SHIONOYA, J. Luminescence **1**, 2, 17 [1970].

⁸ N. RIEHL, Proc. Int. Conf. on Luminescence, Budapest 1966, ed. SZIGETI, Akad. Kiadó, Budapest 1968.

mains, whether his crystals show there a maximum of the pyroelectric constant too. At present it is not yet possible to say if the very high pyroelectric constant found for the Li-doped CdS-crystals, is caused by the high concentration of Li in the crystal ($\sim 1\%$). If future investigations should confirm this assumption, it would be evident why only these Li-doped CdS-crystals show the tap effect mentioned at the beginning.

In der vorliegenden Arbeit soll über Lumineszenz- und Photoleitfähigkeitsmessungen berichtet werden, die es ermöglichen, zwischen den beiden Vorstellungen zu Gunsten des Donor-Akzeptor-Modells zu entscheiden.

Experimentelles

Für die Untersuchungen wurden aus der Ga-Schmelze gezüchtete stöchiometrische ZnS-Kristalle sowie solche mit Zink- und Schwefelüberschuß verwendet^{13, 14}. Die Züchtung aus Ga-Schmelze hat den Vorteil, daß das

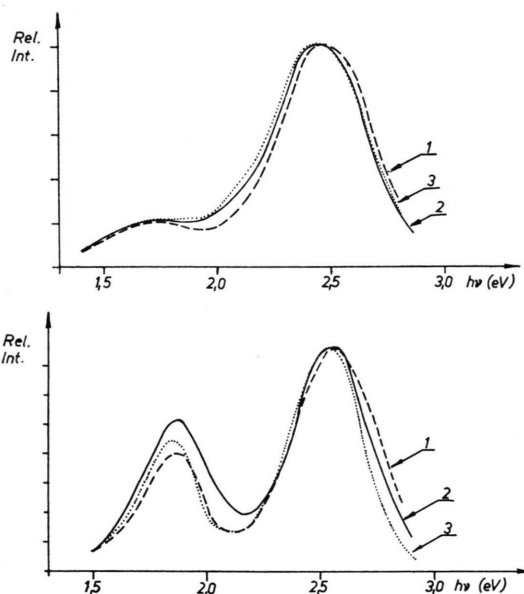


Abb. 1. Emissionsspektrum dreier ZnS: Ga-Proben: a) bei 300 K; b) bei 77 K. Kurve 1: Stöchiometrisch; Kurve 2: Zn-Überschuß; Kurve 3: S-Überschuß.

⁹ N. RIEHL, G. BAUR u. L. MADER, Z. Naturforsch. **24 a**, 1296 [1969].

¹⁰ N. RIEHL, J. Luminescence **1**, 2, 1 [1970].

¹¹ Y. OTOMO u. H. KUSUMOTO, Proc. Int. Conf. on Luminescence, Budapest 1966, ed. SZIGETI, Akad. Kiadó, Budapest 1968.

¹² Y. MITA, J. Phys. Soc. Japan **18** (11), 1739 [1963].

¹³ M. HÁRSY, G. GERGELY, J. SCHANDA, M. SOMOGYI, P. SVISZT u. G. SZIGETI, Proc. Int. Conf. on II–VI Semicond. Comp. 1967, ed.: THOMAS, p. 413, Benjamin, New York, Amsterdam 1967.

¹⁴ M. HÁRSY, Mat. Res. Bull. **3**, 483 [1968].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Produkt vollständig halogenfrei ist und stets einen „Koaktivator“-Überschuß besitzt.

Die Emissionsspektren und die Lumineszenz- und Photoleitfähigkeits-Anregungsspektren wurden bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes aufgenommen. Die Emissionsspektren sind aus den Abb. 1 a und 1 b, die Anregungsspektren aus den Abb. 2 a, 2 b und 2 c, die Photoleitfähigkeitsspektren aus Abb. 3 ersichtlich. Die Photonenenergie des Maximums der einzelnen Banden und das Intensitätsverhältnis der grünen und roten Bande sind in Tab. 1 zusammengestellt.

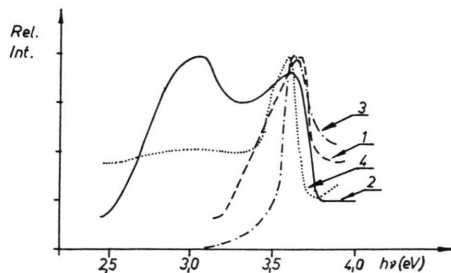


Abb. 2 a. Anregungsspektren der mit Zn-Überschuß hergestellten Kristalle: Kurve 1: grüne Lumineszenz, 100 K; Kurve 2: rote Lumineszenz, 100 K; Kurve 3: grüne Lumineszenz, 300 K; Kurve 4: rote Lumineszenz, 300 K.

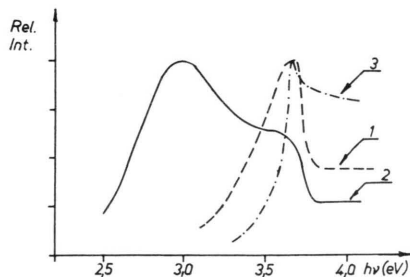


Abb. 2 b. Anregungsspektrum der stöchiometrischen Kristalle. Kurve 1: grüne Lumineszenz, 100 K; Kurve 2: rote Lumineszenz, 100 K; Kurve 3: grüne Lumineszenz, 300 K.

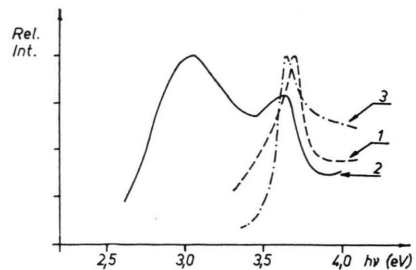


Abb. 2 c. Anregungsspektrum der mit S-Überschuß hergestellten Kristalle. Kurve 1: grüne Lumineszenz, 100 K; Kurve 2: rote Lumineszenz, 100 K; Kurve 3: grüne Lumineszenz, 300 K.

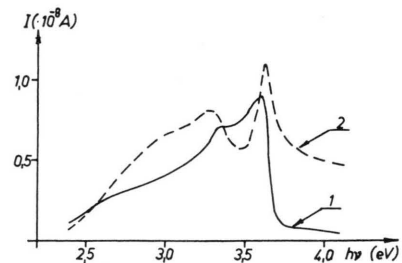


Abb. 3. Photoleitfähigkeitsanregungsspektren bei Zimmertemperatur. Kurve 1: Kristall mit Zn-Überschuß; Kurve 2: Kristall mit S-Überschuß.

Diskussion

Die Meßergebnisse können an Hand der Abb. 4 gedeutet werden. Den in den Anregungsspektren vorhandenen Band-Band-Übergängen entspricht der mit 1 bezeichnete Übergang. Die in der Photoleitung starke, in der Lumineszenz von den benachbarten Banden überdeckte, nur schwache Bande bei 3,34 eV entspricht dem Übergang von der als Akzeptor betrachteten Zn-Lücke zum Leitfähigkeitsband (Übergang 2). Die nur in der Lumineszenz vorhandene langwellige Bande kann dem Term-Term-Übergang von der Zn-Lücke zu dem dreiwertigen Ga-Ion (Übergang 3) zugeordnet werden.

Tab. 1.

Proben		ZnS : Ga [Zn : S = 1 : 1]			ZnS : Ga [ZnS + 1% Zn]			ZnS : Ga [ZnS + 1% S]		
Lumineszenz	<i>T</i> [K]	300	77		300	77		300	77	
	<i>h</i> ₁ [eV]	2,43	2,55		2,43	2,55		2,47	2,58	
	<i>h</i> ₂ [eV]	1,74	1,84		1,74	1,86		1,72	1,86	
	<i>I</i> ₁ / <i>I</i> ₂	4,8	1,7		4,2	1,5		5,3	1,9	
Anregung	<i>T</i> [K]	300	100		300	100		300	100	
	Emissions-Farbe	grün	grün	rot	grün	rot	grün	rot	grün	rot
	<i>h</i> ν [eV]	3,67	3,67		3,64	3,58	3,67	3,63	3,67	3,64
	<i>h</i> ν [eV]			2,98				3,06		3,06
Photoleitung	<i>h</i> ν [eV]						3,58			3,64
	<i>h</i> ν [eV]						3,34			3,30

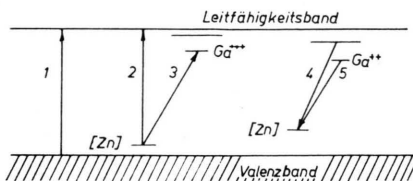


Abb. 4. Bändermodell: 1. Anregung: Band-Band; 2. Anregung: Term-Band; 3. Anregung: Term-Term; 4. Rekombination: Term-Term; 5. Rekombination: Term-Term.

Im Rekombinationsakt werden zwei Banden emittiert, die den Übergängen vom angeregten (Übergang 4) bzw. Grundzustand (Übergang 5) des Ga-Ions zur Zn-Lücke entsprechen.

Dieses Modell kann also ohne weitere Voraussetzungen das Fehlen einer Photoleitung in der 3,06 eV-Bande und den großen Energieunterschied zwischen Anregungs- und Rekombinationsbanden erklären. In einem Lamb-Klick-Modell würde die 3,06 eV-Anregung ein Elektron zu einem Ga^{+++} -Ion heben. Das Bandenmaximum der entsprechenden Rekombination liegt bei 1,86 eV, was für ein einzelnes, einwertiges Ion eine zu große

Relaxation bedeuten würde. Im vorgeführten Modell ist diese Relaxation durchaus möglich.

Nun muß noch das von der Zusammensetzung abhängige Intensitätsverhältnis der beiden Banden gedeutet werden. Da bei einem so großen Überschuß an Ga^{3+} -Ionen mit einer Bildung von Zn-Lücken immer zu rechnen ist und zwischen der Zn-Lücke und dem Ga-Ion eine Coulombsche Wechselwirkung besteht, wird bei relativer Abnahme der Anzahl der Zn-Lücken die Zahl der eng benachbarten $[\text{Zn}]\text{-Ga}^{3+}$ -Assoziate langsamer abnehmen als die der weit voneinander entfernten Paare, so daß die Intensität der roten Bande relativ zunimmt. Dementsprechend wächst die Bedeutung der 3,3 eV-Photoleitfähigkeitsbande mit wachsender Anzahl der Zn-Lücken (S-Überschuß), da diese Bande einem Übergang von der Zn-Lücke zur Leitfähigkeitsbande entspricht.

Bezüglich des Einflusses der Temperatur kann folgendes gesagt werden: Bei Kühlung wächst die Population im Grundzustand des Ga-Ions und damit auch das Rot/Grün-Verhältnis.

Die Autoren sind Frl. K. JOSEPOVITS für die sorgfältige Durchführung der Untersuchungen zu Dank verpflichtet.

Zur Anregung charakteristischer Röntgen-Strahlung durch Photoelektronen

HORST EBEL, FRANK LANDLER
und HANSJÖRG DIRSCHMID

Institut für Angewandte Physik, Technische Hochschule Wien
und I. Institut für Mathematik, Technische Hochschule Wien

(Z. Naturforsch. 26 a, 927—928 [1971]; eingegangen am 5. März 1971)

Wird eine Probe durch das kontinuierliche Spektrum einer Röntgen-Röhre zur Fluoreszenzstrahlung angeregt, so können Photoelektronen aus dem K-Niveau, die von primären Photonen mit mindestens der doppelten Anregungsenergie E_K herrühren, ihrerseits die charakteristische K-Strahlung anregen. Die Einschränkung auf das K-Niveau wird zur Vereinfachung der Überlegungen vorgenommen und ist zulässig, da beispielsweise bei Kupfer die Absorption zu etwa 90% in diesem Niveau erfolgt.

Beim Eindringen wird die auf die Probenoberfläche auftreffende primäre Photonenzahl $N_0(\lambda) \cdot d\lambda$ aus dem Wellenlängenintervall λ bis $\lambda + d\lambda$ bis zum Erreichen des Schichtelements Δx in der Tiefe x exponentiell geschwächt¹. Die Photonenzahl $N(\lambda, x) \cdot d\lambda$ in der Tiefe x beträgt

$$N(\lambda, x) \, d\lambda = N_0(\lambda) \, d\lambda \exp[-\mu(\lambda) x / \sin \varphi]. \quad (1)$$

φ ist der Winkel zwischen der einfallenden Strahlung und der Probenoberfläche und $\mu(\lambda)$ der lineare Ab-

sorptionskoeffizient der Probe für eine Strahlung der Wellenlänge λ . Im Schichtstück Δx werden $dN(\lambda, x)$ Photonen im K-Niveau absorbiert.

$$dN(\lambda, x) = N(\lambda, x) \, d\lambda \, \mu(\lambda) \cdot \frac{S_K - 1}{S_K} \cdot \frac{\Delta x}{\sin \varphi} \quad (2)$$

$S_K \dots$ Absorptionskantensprung.

Mit dem Faktor k , der die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, daß das Photoelektron sein Ursprungsatom ohne Energieverlust zu verlassen vermag, erhält man die Anzahl der Elektronen dN_e aus den Gln. (1) und (2) zu

$$dN_e = k \, \mu(\lambda) \cdot \frac{S_K - 1}{S_K} \cdot \frac{\Delta x}{\sin \varphi} \, N_0(\lambda) \, d\lambda \cdot \exp[-\mu(\lambda) x / \sin \varphi]. \quad (3)$$

Auf diese Elektronen können die Überlegungen von MOTT und MASSEY² angewandt werden.

Beträgt der K-Ionisationsquerschnitt des betrachteten Elementes $Q(E, E_K)$, so ist die Zahl dz der K-Ionisationen eines Elektrons der Energie E , das im Target den Weg dx zurücklegt, durch den Ausdruck

$$dz = \frac{\rho L}{A} Q(E, E_K) \, dx \quad (4)$$

gegeben ($\rho L/A$ ist die Zahl der Atome je Volumeneinheit). Somit wird die Anzahl der erzeugten i -Photonen

$$dn_i = W \, p_i \, dz \quad (5)$$

$W \dots$ Auger-Faktor, $p_i \dots$ Übergangswahrscheinlichkeit.

Sonderdruckanforderungen an Dozent Dr. HORST EBEL, Institut für Angewandte Physik, Technische Hochschule Wien, A-1040 Wien, Karlsplatz 13.

* Herrn Prof. Dr. F. REGLER zu seinem 70. Geburtstag gewidmet.

¹ R. O. MÜLLER, Spektrochemische Analysen mit Röntgen-Fluoreszenz, Oldenbourg, München 1967.

² N. F. MOTT u. H. S. MASSEY, The Theory of Atomic Collisions, Clarendon Press, Oxford 1949.