

des entsprechen. In einem solchen Fall können die Frequenzen der Schwingungen orthogonal zur Reaktionskoordinate viel höhere Werte annehmen (höher als Deformationsfrequenzen), so daß unter Umständen mit sehr hohen Nullpunktsenergien im Übergangszustand und folglich mit sehr kleinen Isotopeneffekten zu rechnen ist.

Vermutlich darf man im Normalfall annehmen, daß der Übergangszustand eine lineare Struktur besitzt. Abweichungen von der Linearität mögen verschiedene Ursachen haben: zum Beispiel eine

sterische Hinderung besonderer Art oder vielleicht auch die Bildung einer weiteren H-Brücke zwischen  $\text{H}_3\text{O}^+$  und S über Atome, die an der eigentlichen  $\text{H}^+$ -Übertragungsreaktion nicht direkt beteiligt sind (Ringförmiger Übergangszustand).

Der Autor möchte hier Herrn Professor R. P. BELL, F. R. S. (Oxford), für den Hinweis auf den Tunnel-effekt seinen Dank aussprechen. Ebenso sei den Herren Dr. R. E. ROBERTSON und Dr. J. A. LLEWELLYN vom National Research Council of Canada, Ottawa, für einige wertvolle Hinweise auf Literaturstellen und für die freundliche Überlassung von Photokopien bestens gedankt.

## Über Ultrarotempfänger auf der Basis von Phosphoren

Von R. GROTH

Aus dem Laboratorium Aachen der Philips Zentrallaboratorium GmbH

(Z. Naturforschg. 16 a, 169—172 [1961]; eingegangen am 23. November 1960)

Es wird ein Ultrarotempfänger vorgeschlagen, der auf der Stimulierung UR-empfindlicher Phosphore beruht. Das Prinzip eines solchen Empfängers wird erläutert, und es werden experimentelle Ergebnisse mitgeteilt, die an einem  $\text{SrS}-\text{Ce}-\text{Sm}$ -Phosphor gewonnen wurden, mit dem bei Wellenlängen um  $1 \mu$  eine Empfindlichkeit von  $6 \cdot 10^{-11}$  Watt erreicht wurde.

In der Entwicklung von Ultrarotempfängern sind in den letzten beiden Jahrzehnten große Fortschritte erzielt worden. Einmal wurden die thermischen Empfänger weiter verbessert, zum anderen wurden lichtelektrische Empfänger hoher Empfindlichkeit entwickelt, wie z. B. die PbS- und InSb-Zellen und die Störstellenphotoleiter auf der Basis von Germanium und Silicium<sup>1</sup>.

Grundsätzlich sind auch mit ultrarotempfindlichen Phosphoren leistungsfähige Empfänger möglich. Wenn z. B. in einem solchen Phosphor pro einfallendes UR-Quant ein strahlender Rekombinationsprozeß ausgelöst werden kann und die vom Phosphor emittierten Lichtquanten mit einem Photomultiplier gemessen werden, dann hat ein solcher Empfänger eine hohe Empfindlichkeit, die letzten Endes durch die Rauschvorgänge im Photomultiplier begrenzt wird. Legt man als Abschätzung für den Photomultiplier eine Grenzemfindlichkeit von 100 Quanten/sec (Signal/Rauschverhältnis 1 : 1) zugrunde, dann ergibt sich z. B. für UR-Quanten von 0,2 eV eine Nachweisgrenze von  $4 \cdot 10^{-18}$  Watt. Dieser Wert liegt um mehrere Zehnerpotenzen über der Empfindlichkeit der Thermo- und lichtelektrischen Empfänger ( $10^{-10}$  bis  $10^{-11}$  Watt). Er ist zwar grundsätzlich

nicht erreichbar, weil er ebenfalls um Zehnerpotenzen über der natürlichen Grenze liegt, die jedem Empfänger durch die Temperaturstrahlung der Umgebung gesetzt sind<sup>2</sup>. Die Abschätzung zeigt jedoch, daß diese Grenze auch dann noch erreicht werden kann, wenn die Quantenausbeute bereits wesentlich kleiner als 1 ist.

### I. Meßverfahren

Das Prinzip eines solchen UR-Empfängers ist in Abb. 1 dargestellt. Der folgenden Betrachtung wird das KLASENS-SCHÖNSCHE Phosphormodell zugrunde gelegt.

Ein Isolator mit dem Bandabstand  $E$  enthalte durch Dotierung zwei Störstellenniveaus, Aktivatorn A im Abstand  $\epsilon_A$  vom oberen Rand des Valenzbandes und Traps T im Abstand  $\epsilon_T$  vom unteren Rand des Leitungsbandes. Der Phosphor befinde sich auf so niedriger Temperatur, daß thermische Anregungsprozesse dieser Störstellen vernachlässigt werden können. Füllt man die Traps durch Anregung von Elektronen aus dem Valenzband bzw. den besetzten Aktivatoren und strahlt dann Ultrarot der Energie  $h\nu_1$  ein, so können Elektronen optisch

<sup>1</sup> A. R. LAUFER u. a., Proc. Inst. Radio Engrs. 46, 1415 [1959].

<sup>2</sup> R. L. PETRITZ, Proc. Inst. Radio Engrs. 46, 1458 [1959].



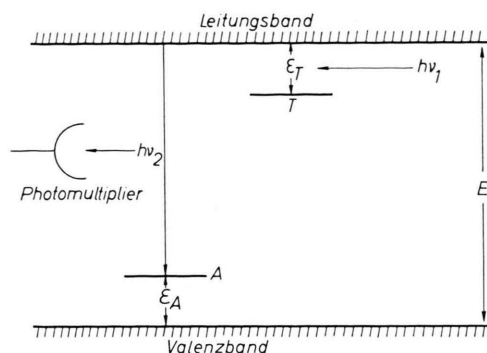


Abb. 1. Prinzip des Empfängers.

aus den Traps ins Leitungsband angehoben werden und strahlend mit leeren Aktivatoren rekombinieren, wobei der Phosphor Licht der Energie  $h\nu_2$  emittiert. Die Quantenausbeute für den Prozeß  $h\nu_1 \rightarrow h\nu_2$  wird dabei von den einzelnen konkurrierenden Rekombinationsprozessen bestimmt, wie z. B. strahlende und strahlungslose Rekombinationen mit den leeren Aktivatoren A, Wiedereinfang in leere Traps T und Übergänge zu sonstigen Gitterstörungen. Sie hängt ferner davon ab, wieviele UR-Quanten im Mittel erforderlich sind, um ein Elektron aus den Traps ins Leitungsband anzuregen.

Nun liegen z. B. bei den Sulfidphosphoren die optimalen Dotierungen zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-4}$  Atomprozenten, d. h. es sind für diese Anregung Absorptionskoeffizienten in der Größenordnung bis  $10 \text{ cm}^{-1}$  zu erwarten. Das bedeutet, daß bei einem Phosphor, der in polykristalliner Form vorliegt, der größte Anteil der UR-Strahlung in einer dünnen Oberflächenschicht diffus reflektiert und nur ein Bruchteil tatsächlich absorbiert wird. Für eine möglichst vollständige Absorption und hohe Quantenausbeute sind also größere Einkristalle erforderlich.

Da der Absorptionskoeffizient für den Übergang Trap-Niveau – Leitungsband proportional der Konzentration der besetzten Traps ist, ist die Quantenausbeute abhängig vom Grad der Auffüllung und nimmt bei längerer UR-Einstrahlung durch die zunehmende Trapentleerung ab. Nun hat ein Empfänger erst dann eine praktische Bedeutung, wenn kontinuierliche und reproduzierbare Messungen durchgeführt werden können. Das läßt sich mit einer „Wechsellichtmethode“ erreichen, bei der die Traps in der ersten Halbperiode bei geschlossenem Photo-

multiplier immer wieder bis zur Sättigung (konstanter Absorptionskoeffizient) aufgefüllt werden und in der zweiten Halbperiode UR eingestrahlt und gleichzeitig der Photomultiplier geöffnet wird.

Ein entscheidendes Problem bei einer solchen „Wechsellichtmethode“ ist natürlich das Nachleuchten des Phosphors nach der Anregung in der ersten Halbperiode. Die Fluoreszenz der meisten Phosphore klingt zwar so schnell ab, daß bei Modulationsfrequenzen von einigen 100 Hz keine Schwierigkeiten auftreten. Es verbleibt jedoch ein Phosphoreszenzanteil. Jeder Phosphor enthält (durch Eigenstörungen des Gitters und sonstige Verunreinigungen) flache Störstellen, die bei der Temperatur  $T$  noch nicht eingefroren werden können und eine langsam abklingende Phosphoreszenz hervorrufen. Ihr Anteil in der zweiten Halbperiode ergibt im Photomultiplier einen zusätzlichen Dunkelstrom, der u. U. größer als der eigentliche thermische Dunkelstrom des Photomultipliers werden kann und dann die Grenzempfindlichkeit eines solchen Empfängers bestimmt. Dieses „Dunkellicht“ ist etwa vergleichbar mit dem durch Gitterstörungen bedingten Dunkelstrom eines Photoleiters.

Um eine möglichst hohe Empfindlichkeit zu erreichen, wird man bestrebt sein, die Anregungsintensität so weit zu schwächen, daß das Nachleuchten des Phosphors den Rauschpegel des Photomultipliers nicht störend anhebt. Das ist allerdings nur dann möglich, wenn diese Intensität noch ausreicht, um die Traps für einen größeren UR-Intensitätsbereich immer wieder bis zur Sättigung zu füllen, sonst läßt sich ein höherer Rauschpegel nicht vermeiden.

## II. Experimentelle Ergebnisse

Die unter I beschriebene Wechsellichtmethode wurde an einem  $\text{SrS} - \text{Ce} - \text{Sm}$ -Phosphor, der in polykristalliner Form vorlag, untersucht<sup>3</sup>.

$\text{SrS} - \text{Ce} - \text{Sm}$  zeichnet sich durch große UR-Empfindlichkeit aus. So wird von URBACH, PEARLMAN und HEMMENDINGER<sup>4</sup> eine Ausbeute von einem Lichtquant im Sichtbaren auf 300 UR-Quanten angegeben. In diesem Phosphor wirkt Sm als Trap und Ce als Aktivator. Bei Stimulierung mit kurzwelligem UR emittiert der Phosphor eine Emissionsbande mit einem Maximum bei  $4850 \text{ \AA}$ . Bezüglich näherer Ein-

<sup>3</sup> Herrn Dr. P. ZALM, Philips Research Laboratories, Eindhoven (Niederlande), danken wir vielmals für die Überlassung der Proben.

<sup>4</sup> F. URBACH, D. PEARLMAN u. H. HEMMENDINGER, J. Opt. Soc. Amer. **36**, 372 [1946].

zelheiten sei auf die umfangreichen Untersuchungen von KELLER, MAPES, CHEROFF und PETIT<sup>5, 6</sup> verwiesen.

Die Versuchsanordnung bestand aus den drei Strahlengängen für die UV-Anregung, UR-Stimulierung und die Abbildung des Phosphors auf dem Photomultiplier. Die Strahlengänge waren so angeordnet, daß ihre wechselseitige Unterbrechung durch eine rotierende Scheibe mit 2 Lochreihen erfolgte.

Der Phosphor wurde mit einer Wasserstofflampe im Ausläufer der Bandkante um 3000 Å angeregt. Die Anregungsintensität wurde so weit herabgesetzt, bis der Rauschpegel des Photomultipliers durch das Nachleuchten des Phosphors nicht störend anstieg und dieses „Dunkellichtsignal“ durch eine Nullpunktverschiebung am Verstärkerausgang kompensiert.

Um zu prüfen, wie weit diese UV-Anregung die entleerten Traps bis zur Sättigung wieder auffüllt, wurden Messungen mit verschiedenen UR-Intensitäten bei 20 °C durchgeführt (Abb. 2). Dargestellt ist der durch die UR-Stimulierung des Phosphors hervorgerufene Photostrom in Abhängigkeit von der

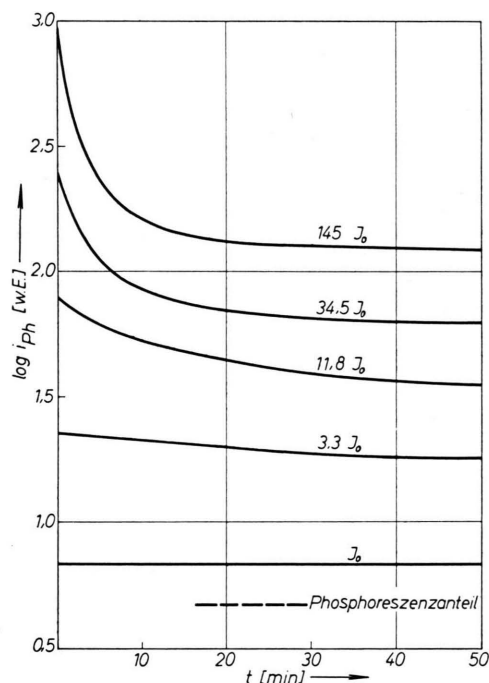


Abb. 2. Photomultiplierstrom in Abhängigkeit von der Zeit für verschiedene UR-Intensitäten (bei gleicher UV-Anregung des Phosphors).

Zeit. Die Ergebnisse zeigen, daß sich bei der UR-Intensität  $I_0$  der Photostrom mit der Zeit nicht ändert, d. h. in diesem Falle reicht die UV-Anregung aus, um die in der einen Halbperiode entleerten Traps in der anderen Halbperiode wieder aufzufüllen. Bei größeren UR-Intensitäten ist das nicht mehr der Fall, der Photostrom nimmt durch zunehmende Trapentleerung ab, bis sich zwischen Entleerung und Auffüllung ein Gleichgewicht gebildet hat.

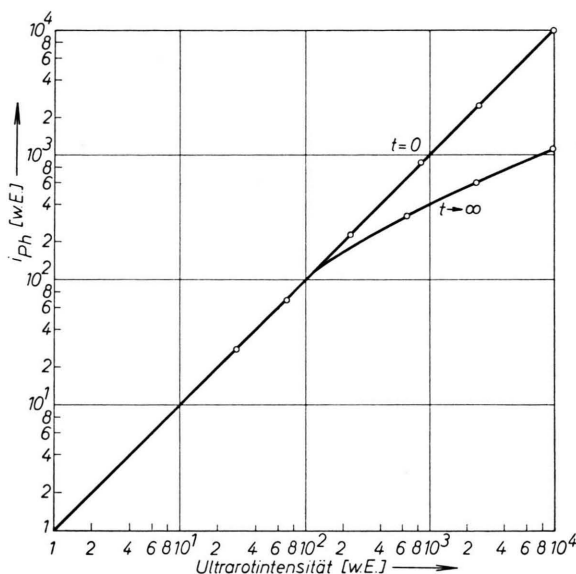


Abb. 3. Photomultiplierstrom in Abhängigkeit von der UR-Intensität für die beiden Grenzfälle  $t=0$  (beginnende Stimulierung) und  $t \rightarrow \infty$  (erreichtes Gleichgewicht).

In Abb. 3 ist der Photostrom für die beiden Grenzfälle  $t=0$  (beginnende Stimulierung) und  $t \rightarrow \infty$  (erreichtes Gleichgewicht) als Funktion der UR-Intensität aufgetragen. Für  $t=0$  besteht Linearität zwischen UR-Intensität und Meß-Signal, während die Kurve für  $t \rightarrow \infty$  bei höheren UR-Intensitäten aus dem linearen Bereich abbiegt. Für kontinuierliche Messungen mit einem solchen Empfänger verbleibt der Bereich in Abb. 3, in dem beide Kurven noch zusammenfallen. Das war bis zu Intensitäten der Fall, die um einen Faktor 200 über der kleinsten, meßbaren UR-Intensität (Signal/Rauschverhältnis 1 : 1) lagen.

Für Messungen mit größeren Intensitäten muß die UV-Anregung entsprechend verstärkt werden. Das hat dann jedoch ein erhöhtes Nachleuchten des

<sup>5</sup> S. P. KELLER, J. E. MAPES u. G. CHEROFF, Phys. Rev. **108**, 663 [1957].

<sup>6</sup> S. P. KELLER u. G. D. PETIT, Phys. Rev. **111**, 1533 [1958].

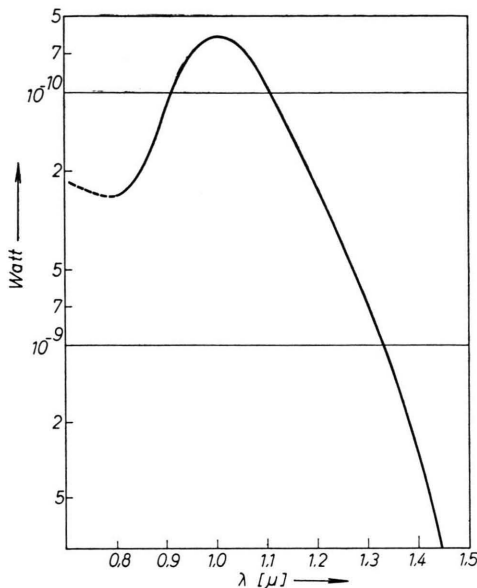


Abb. 4. Spektrale Empfindlichkeit von SrS—Ce—Sm bei 20 °C.

Phosphors und damit ebenfalls ein Absinken der unteren Empfindlichkeitsgrenze zur Folge.

Die spektrale Empfindlichkeit, die mit SrS—Ce—Sm erreicht wurde, ist in Abb. 4 dargestellt. Im Maximum der Empfindlichkeit bei Wellenlängen um  $1\ \mu$  ergibt sich ein Wert von  $6 \cdot 10^{-11}$  Watt (Modulationsfrequenz 600 Hz, Bandbreite des Verstärkers 1 Hz, Photomultiplier RCA IP 21).

Das ist allerdings noch keineswegs die Grenzempfindlichkeit, die mit diesem Phosphor erreichbar sein

dürfte. Da die Proben in polykristalliner Form vorlagen, ist anzunehmen, daß der größte Anteil der UR-Strahlung bereits in einer dünnen Oberflächenschicht diffus reflektiert wird. Remissionsmessungen im Bereich der Stimulierungsbande, einmal nach Füllung der Traps, einmal nach Entleerung, bestätigen diese Vermutung. Sie ergaben bei einer Meßgenauigkeit von 1 bis 2% keinen Unterschied. Es werden also weniger als 2% der Ultrarotstrahlung vom Phosphor tatsächlich absorbiert. Daher sollte mit größeren Einkristallen eine wesentliche Steigerung der Grenzempfindlichkeit möglich sein.

Eine Erhöhung der Lichtintensität, die zum Photomultiplier gelangt, ist außerdem durch eine Optik mit größerem Öffnungswinkel zu erreichen. Bei unserer Versuchsanordnung wurde nur ca. jedes 25. Lichtquant erfaßt.

Keine Erhöhung der Empfindlichkeit ist andererseits durch Kühlung des Phosphors zu erwarten. Messungen bei 90 °K ergaben zwar bei  $1\ \mu$  annähernd die gleiche Intensität an emittiertem, sichtbarem Licht, jedoch wurde das Nachleuchten des Phosphors so stark, daß der Rauschpegel des Photomultipliers erheblich anstieg.

Ein Ultrarotempfänger mit SrS—Ce—Sm hat wohl wegen seiner selektiven Empfindlichkeit in einem schmalen Wellenlängenbereich um  $1\ \mu$  kaum praktisches Interesse. Die Ergebnisse zeigen jedoch, wie aussichtsreich es ist, mit Phosphoren, die bei größeren Wellenlängen empfindlich sind, Empfänger zu entwickeln. So kämen als Basissubstanzen etwa ZnS- und CdS-Einkristalle in Frage.