

Ein reaktionskinetisches Modell mit fünf Übergängen für Photoleiter und Luminophore

Von K. W. BÖER und J. VOIGT

Aus dem Physikalisch-Technischen Institut, Bereich elektrischer Durchschlag,
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
und dem IV. Physikalischen Institut der Humboldt-Universität

(Z. Naturforschg. 16 a, 873—879 [1961]; eingegangen am 3. Mai 1961)

Herrn Prof. Dr. N. RIEHL zum 60. Geburtstag gewidmet

Es wird ein einfaches reaktionskinetisches Modell angegeben, das außer den Elektronenübergängen über das Leitungsband Übergänge über das Valenzband durch einen einzigen effektiven Übergangsparameter berücksichtigt. Dieses fünf Übergänge enthaltende Modell wird hinsichtlich seiner stationären Lösungen für die Leitungselektronenkonzentration und die Lumineszenzintensität als Funktion der Lichtintensität und der Temperatur diskutiert. Ein erster Vergleich mit bekannten experimentellen Ergebnissen wird geführt.

Quantitative Untersuchungen der Photoleitung und Lumineszenz erfolgten häufig in einem reaktionskinetischen Modell, das lediglich Elektronenübergänge zwischen Aktivatoren und Hafttermen einerseits und dem Leitungsband andererseits enthält. Bei Berücksichtigung jeweils nur einer Aktivator- bzw. Hafttermgruppe besitzt dieses Modell die in Abb. 1 angegebenen vier Übergänge. Die zeitliche Abhängigkeit der Elektronenkonzentration im Leitungsband (n) bzw. in den Hafttermen (h) bei Variation der äußeren Parameter, wie z. B. der Temperatur oder der Anregungsintensität, wird durch das folgende Differentialgleichungssystem beschrieben:

$$\begin{aligned}\dot{n} &= a - \beta n(H - h) + \alpha h - \gamma n(n + h), \\ \dot{h} &= \beta n(H - h) - \alpha h.\end{aligned}\quad (1)$$

Hierbei ist H die Konzentration der Haftterme und a die Zahl der pro cm^3 und s durch eine optische Anregung in das Leitungsband geschafften Elektronen. Die griechischen Buchstaben stellen die aus Abb. 1 entnehmbaren Anregungswahrscheinlichkeiten und Übergangskoeffizienten dar.

Dieses Gleichungssystem beschreibt natürlich, da es Abbild eines nur sehr einfachen Modelles ist, das experimentell gefundene Verhalten von Photoleitung und Lumineszenz auch nur in grober Näherung. So sind bemerkenswerte Abweichungen zwischen Experiment und Theorie sowohl für den zeitlichen Verlauf der Photoleitung und Lumineszenz bei Änderungen der Anregungsbedingungen als auch

für die stationären Größen z. B. als Funktion der Anregungsintensität oder der Temperatur gefunden worden. Besonders charakteristisch ist vielleicht die Superlinearität der Zunahme von Photoleitfähigkeit bzw. Lumineszenz mit wachsender Anregungsintensität. (Eine ausführliche Literaturzusammenstellung befindet sich in ¹.)

Es läßt sich nun zeigen, daß eine solche Superlinearität grundsätzlich nicht in einem solchen einfachen Vier-Übergangsmodell erklärt werden kann. Im stationären Fall ergibt sich aus dem System (1) für die Abhängigkeit der Elektronenkonzentration von der Lichtintensität die folgende einfache zu diskutierende Umkehrfunktion $a(n)$:

$$a(n) = \gamma n^2 \left(1 + \frac{\beta H}{\alpha + \beta n}\right). \quad (2)$$

Man kann nun leicht sehen, daß der Anstieg dieser Funktion im doppeltlogarithmischen Maßstab

$$\frac{d \ln n}{d \ln a} = \left\{ 2 - \frac{\beta n}{\alpha + \beta n} - \frac{\beta H}{\alpha + \beta n + \beta H} \right\}^{-1} \quad (3)$$

stets kleiner als 1 ist und höchstens näherungsweise gleich 1 werden kann.

In ganz ähnlicher Weise kann gezeigt werden, daß eine Hinzunahme weiterer Störtermgruppen in der verbotenen Zone mit den der Abb. 1 entsprechenden Übergängen diese Diskrepanz nicht beseitigt, also grundsätzlich kein superlineares Verhalten von Leitfähigkeit oder Lumineszenz zu erklären gestattet. Nimmt man die Existenz von N Hafttermgruppen in der verbotenen Zone an, so ergibt sich für den Anstieg der Leitungselektronenkonzentration mit der

¹ H. A. KLASENS, J. Phys. Chem. Solids 7, 175 [1955].



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 digitized 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.

Lichtintensität

$$\frac{d \ln n}{d \ln \alpha} = \left\{ 2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^N \frac{\beta_i n}{\alpha_i + \beta_i n} \beta_i H_i \right) \left(\prod_{j=1}^N (\alpha_j + \beta_j n) \right)^{-1}}{\prod_{j=1}^N (\alpha_j + \beta_j n) + \left(\sum_{i=1}^N \beta_i H_i \right) \left(\prod_{j=1}^N (\alpha_j + \beta_j n) \right)} \right\}, \quad (4)$$

ein Ausdruck, der ebenfalls nicht größer als 1 werden kann.

Bei dem hier angeführten Beispiel der Superlinearität ist es besonders klar zu erkennen, daß eine Erweiterung des in Abb. 1 angegebenen reaktionskinetischen Modells durch Hinzunahme neuer Übergänge durchgeführt werden muß, um eine Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erreichen. Durch eine solche Erweiterung des reaktionskinetischen Modells nehmen natürlich die Schwierigkeiten der mathematischen Behandlung des Modells ganz erheblich zu. Die Erweiterung durch neue Übergänge bedeutet außerdem eine Erhöhung der Anzahl der reaktionskinetischen Parameter und damit die Erschwerung ihrer eindeutigen experimentellen Bestimmbarkeit. Aus diesen Gründen ist man stets bemüht, möglichst ökonomische Modelle zu konstruieren, d. h. Modelle, die bei möglichst geringer Anzahl der Parameter das wesentliche experimentelle Verhalten zu erklären gestatten.

In der vorliegenden Arbeit soll nun ein solches noch möglichst einfaches reaktionskinetisches Modell angegeben und diskutiert werden, das in der Lage ist, auch das superlineare Verhalten von Photoleitung und Lumineszenz zu erklären.

1. Reaktionskinetisches Modell

Eine Vielzahl von Experimenten liefert Hinweise dafür, daß Übergänge von Elektronen nicht nur direkt zwischen Termen in der verbotenen Zone und dem Leitungsband erfolgen, sondern auch das Valenzband wesentlich an den Reaktionsprozessen beteiligt ist. So liefern insbesondere die Tilgung von Photoleitfähigkeit und Lumineszenz, die strahlungslose Rekombination und auch die in der Einleitung erwähnte Superlinearität Hinweise auf Prozesse, an denen Defektelektronen im Valenzband beteiligt sind. Bei Berücksichtigung zweier Termgruppen in der verbotenen Zone (Aktivatoren und Haftterme) läßt sich durch Hinzunahme der den Elektronenüber-

gängen in Abb. 1 entsprechenden Übergänge für Defektelektronen das in Abb. 2 wiedergegebene Modell aufstellen. Es enthält 8 Übergänge *, die bei Anregung im Ausläufer sicherlich alle wesentlichen Übergänge enthalten. (Aus Gründen der räumlichen Entfernung zwischen Aktivatoren und Hafttermen sind direkte Elektronenübergänge zwischen beiden Störtermsorten sicher sehr unwahrscheinlich; gleichfalls unwahrscheinlich ist aus Gründen der bekannten Auswahlregel die Band – Band-Rekombination in Bereichen des ungestörten Gitters.)

Viele Experimente sprechen dafür, daß die Freisetzung eines Defektelektrons von einem Aktivator in das Valenzband und die Rekombination dieses Defektelektrons mit einem Elektron aus einem Haftterm besondere wesentliche physikalische Prozesse sind. Dagegen kann sehr wahrscheinlich der Prozeß der direkten Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband in einen Haftterm vernachlässigt werden. Das bedeutet die Reduzierung dieses Modells auf sieben Übergänge.

Bei vielen Photoleitern und Luminophoren weiß man aus elektrischen Messungen, daß die Konzentration der Defektelektronen im Valenzband gegenüber der Konzentration der Leitungselektronen vernachlässigt werden kann. Aus Gründen der Quasineutralität des gesamten Kristalls kann man dann schließen, daß die Konzentration der Defektelektronen im Valenzband sicher sehr klein gegen die Konzentration der Defektelektronen in den Aktivatoren sein muß. Bei Berücksichtigung dieser Tatsache lassen sich die drei Übergänge, die über das Valenzband führen, in recht guter Näherung zu einem effektiven Übergang eines Elektrons zwischen einem Haftterm und einem Aktivator zusammenfassen. Damit reduziert sich das in Abb. 2 wiedergegebene Modell auf ein Fünf-Übergangsmodell (vgl. Abb. 3).

Die zeitliche Änderung der Elektronenkonzentration im Leitungsband und in den Hafttermen wird hier durch folgendes Differentialgleichungssystem beschrieben:

$$\begin{aligned} \dot{n} &= \alpha h - \beta n(H-h) - \gamma n(n+h), \\ \dot{h} &= \beta n(H-h) - \alpha h - \delta(n+h). \end{aligned} \quad (5)$$

Die effektive Übergangswahrscheinlichkeit δ hängt unter Berücksichtigung der Tatsache, daß sie die thermische Anregung eines Defektelektrons aus einem Aktivator in das Valenzband enthält, expo-

* Alle Übergänge sind als Elektronenübergänge gezeichnet.

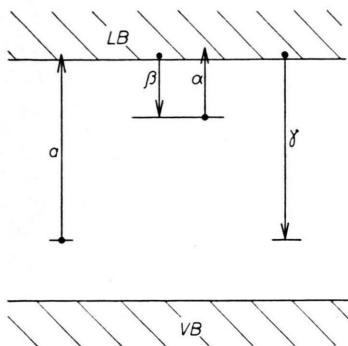


Abb. 1. Elektronenübergänge im Vier-Übergangsmodell.

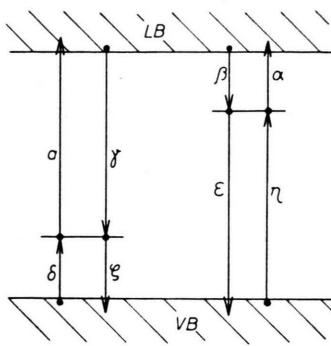


Abb. 2. Elektronenübergänge im Acht-Übergangsmodell.

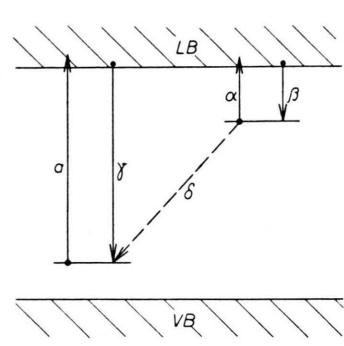


Abb. 3. Elektronenübergänge im Fünf-Übergangsmodell mit dem effektiven Übergang.

nentiell von der Temperatur ab:

$$\delta = \delta_0 \exp(-\Delta E_A / kT). \quad (6)$$

Hierbei ist ΔE_A der energetische Abstand der Aktivatoren von der Oberkante des Valenzbandes.

Infolge der Näherung der Einführung einer konzentrationsunabhängigen effektiven Übergangswahrscheinlichkeit δ können extreme Parameterkombinationen, da sie zur Verletzung der Voraussetzungen zur Einführung dieser Näherungen führen, nicht zugelassen werden.

So muß insbesondere die Bedingung

$$I. \quad \delta < \beta H$$

erfüllt sein, was sich leicht einsehen lässt, wenn man den Besetzungsgrad der Haftstellen in diesem Modell hinschreibt:

$$II. \quad \frac{h}{H} = \frac{\beta H - \delta}{\alpha + \beta n + \delta}. \quad (7)$$

2. Zur stationären Photoleitung

Zur Diskussion der Leitungselektronenkonzentration als Funktion der Lichtintensität untersuchen wir auch hier zweckmäßigerweise wieder die Umkehrfunktion

$$III. \quad a(n) = \gamma n^2 \left(1 + \frac{\beta H - \delta}{\alpha + \beta n + \delta}\right) \left(1 + \frac{\delta}{\gamma n}\right), \quad (8)$$

die sich aus dem Gleichungssystem (5) für den stationären Fall ergibt.

Für die Änderung der Konzentration der Leitungselektronen mit der Anregungsintensität erhält man hieraus im doppeltlogarithmischen Maßstab

$$IV. \quad \frac{d \ln n}{d \ln a} = \left\{ 2 - \frac{\beta n}{\alpha + \beta n + \delta} \frac{\beta H - \delta}{\alpha + \beta n + \beta H} - \frac{\delta}{\delta + \gamma n} \right\}^{-1}. \quad (9)$$

Hier läßt sich leicht einsehen, daß dieser Anstieg durchaus den Wert 1 übersteigen kann. Über das Valenzband verlaufende Übergänge ermöglichen also auch die Erklärung eines superlinearen Anstieges.

1. Abhängigkeit der Leitungselektronenkonzentration von der Intensität der Anregung

Bei sehr kleinen Anregungsintensitäten und damit bei sehr kleinen Elektronenkonzentrationen gelten die folgenden Relationen:

$$II. \quad \beta n \ll \alpha + \delta \quad \text{und} \quad \gamma n \ll \delta.$$

Gemäß Gl. (9) ergibt sich dann

$$III. \quad \frac{d \ln n}{d \ln a} = \left\{ 2 - \frac{\beta n}{\alpha + \delta} \frac{\beta H - \delta}{\alpha + \beta H} - 1 \right\}^{-1}, \quad (10)$$

und da der zweite Term in Gl. (10) sicher klein gegen 1 ist, folgt für den Anstieg der Leitungselektronenkonzentration mit der Lichtintensität

$$IV. \quad \frac{d \ln n}{d \ln a} \approx 1. \quad (11)$$

Im Bereich mittlerer Anregungsintensitäten erhält man, wenn

$$V. \quad \beta \gg \gamma \quad \text{und} \quad \alpha \leq \delta$$

gilt, einen Bereich, in dem die Beziehungen

$$VI. \quad \beta n \gg \alpha + \delta \quad \text{und} \quad \gamma n \ll \delta$$

erfüllt sind. Hier erhält man aus Gl. (9) für den Anstieg der Leitungselektronenkonzentration mit der Anregungsintensität

$$VII. \quad \frac{d \ln n}{d \ln a} = \left\{ 2 - \frac{\beta H - \delta}{\beta n + \beta H} - 1 \right\}^{-1}. \quad (12)$$

Der zweite Term dieser Gleichung kann durchaus von der Größenordnung 1 werden, d. h. der Nenner

der rechten Seite kann erheblich kleiner als 1 und damit die Steigung beträchtlich superlinear werden.

Ist die Bedingung III. nicht erfüllt und gilt an ihrer Stelle

$$\text{III a.} \quad \gamma \gg \beta \quad \text{oder} \quad \alpha \gg \delta,$$

so existiert im Bereich mittlerer Anregungsintensitäten ein Gebiet, in dem

$$\text{IV a.} \quad \beta n \ll \alpha + \delta \quad \text{und} \quad \gamma n \gg \delta$$

gilt. In diesem Bereich folgt aus Gl. (9) für den Anstieg der Elektronenkonzentration mit der Lichtintensität

$$\frac{d \ln n}{d \ln a} = \left\{ 2 - \frac{\beta n}{\alpha + \delta} \frac{\beta H - \delta}{\alpha + \beta H} - \frac{\delta}{\gamma n} \right\}^{-1}. \quad (13)$$

Nach Voraussetzung IV a. sind die beiden letzten Terme der Gl. (13) jedoch klein gegen 1, so daß sich für den Anstieg der Wert

$$\frac{d \ln n}{d \ln a} \approx \frac{1}{2} \quad (14)$$

ergibt.

Im Bereich hoher Anregungsintensitäten gilt die Abschätzung

$$\text{V.} \quad \beta n \gg \alpha + \delta, \quad \gamma n \gg \delta.$$

Dann ergibt sich aus Gl. (9)

$$\frac{d \ln n}{d \ln a} = \left\{ 2 - \frac{\beta H - \delta}{\beta(n+H)} \right\}^{-1}. \quad (15)$$

Solange die Elektronenkonzentration im Leitungsband noch klein gegen die Hafttermkonzentration ist, ist der zweite Term von Gl. (15) näherungsweise gleich 1, so daß sich in diesem Bereich der Anregungsintensität für den Anstieg

$$\frac{d \ln n}{d \ln a} \approx 1 \quad (16)$$

ergibt.

Erst bei sehr hoher Anregungsintensität, bei der die Elektronenkonzentration im Leitungsband erheblich größer als die Hafttermkonzentration ist,

$$\text{VI.} \quad n \gg H,$$

folgt dann aus Gl. (15) für den Anstieg der Leitungselektronenkonzentration mit der Anregungsintensität

$$\frac{d \ln n}{d \ln a} \approx \frac{1}{2}. \quad (17)$$

In einigen Beispielen wurde dieses Verhalten numerisch verfolgt und die Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen wiedergegeben.

Abb. 4 zeigt den Verlauf der Steigung der Leitungselektronenkonzentration mit der Anregungsintensität als Funktion der Leitungselektronenkonzentration. Scharparameter ist die effektive Wahrscheinlichkeit δ . Aus dieser Abbildung ist deutlich das oben beschriebene Verhalten in den verschiedenen Konzentrationsbereichen abzulesen. Bemerkenswert ist die Verschiebung des Maximums des Anstieges mit wachsenden Werten von δ zu höheren Elektronenkonzentrationen. Gleichzeitig erhöht sich auch der Absolutwert der Steigung, der bei Werten von $\delta \gg \alpha$ einem Sättigungswert zustrebt.

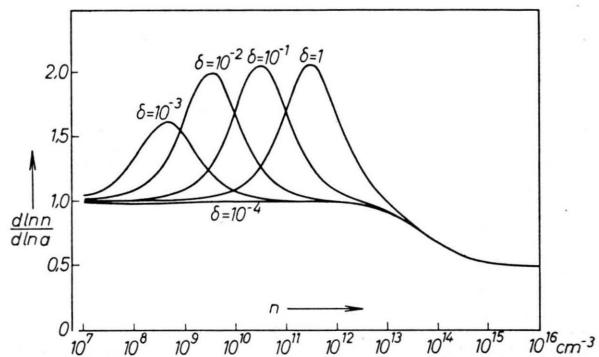


Abb. 4. Anstieg der Elektronenkonzentration mit der Anregungsintensität als Funktion der Elektronenkonzentration. $H = 10^{14} [\text{cm}^{-3}]$, $\beta = 10^{-11} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$, $\gamma = 10^{-12} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$, $\alpha = 10^{-3} [\text{s}^{-1}]$. Scharparameter: $\delta [\text{s}^{-1}]$.

In Abb. 5 ist eine ähnliche Kurvenschar aufgetragen, bei der jedoch die Anregungswahrscheinlichkeit der Elektronen aus Hafttermen in das Leitungsband α Scharparameter ist. Mit zunehmendem α nimmt die maximale Steigung im superlinearen Be-

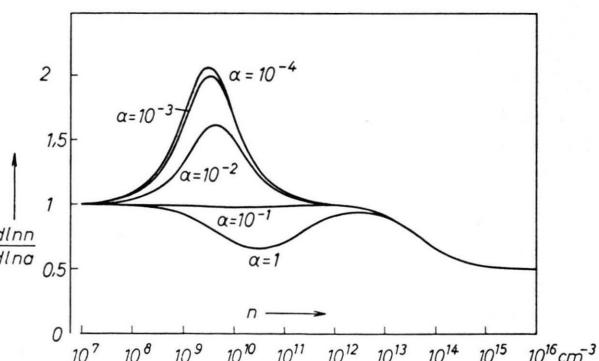


Abb. 5. Anstieg der Elektronenkonzentration mit der Anregungsintensität als Funktion der Elektronenkonzentration. $H = 10^{14} [\text{cm}^{-3}]$, $\beta = 10^{-11} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$, $\gamma = 10^{-12} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$, $\delta = 10^{-2} [\text{s}^{-1}]$. Scharparameter: $\alpha [\text{s}^{-1}]$.

reich ab. Wird α erheblich größer als δ , so tritt kein superlinearer Bereich mehr auf. Bei sehr großem α nimmt der Anstieg sogar unter den Wert 1, minimal auf den Wert $\frac{1}{2}$ ab.

In Abb. 6 ist der Anstieg der Leitungselektronenkonzentration mit der Anregungsintensität als Funktion der Elektronenkonzentration für verschiedene Werte des Scharparameters β aufgetragen. Man erkennt, daß der maximale Anstieg im superlinearen Bereich auch sehr groß gegen 1 werden kann, wenn nur das Verhältnis $\beta/\gamma \gg 1$ ist. Mit abnehmendem β nimmt die maximale Steigung im superlinearen Bereich ebenfalls ab; sobald $\beta < \gamma$ wird, tritt schließlich keine Superlinearität mehr auf.

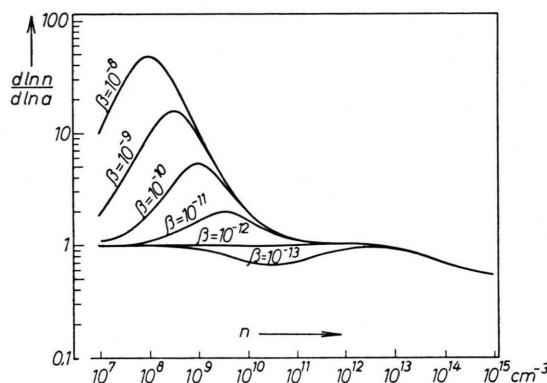


Abb. 6. Anstieg der Elektronenkonzentration mit der Anregungsintensität als Funktion der Elektronenkonzentration. $H = 10^{14} \text{ [cm}^{-3}\text{]}, \gamma = 10^{-12} \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]}, \alpha = 10^{-3} \text{ [s}^{-1}\text{]}, \delta = 10^{-2} \text{ [s}^{-1}\text{]} \text{ Scharparameter: } \beta \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]}.$

Aus der Abschätzung IV., die sich zu

$$\text{VII. } (\alpha + \delta)/\beta \ll n_{\text{Superlin}} \ll \delta/\gamma$$

umformen läßt, sieht man, wie der Konzentrationsbereich, in dem eine Superlinearität zu erwarten ist, um so größer wird, je größer das Verhältnis β/γ ist.

Umgekehrt lassen sich aus einem experimentell gefundenen superlinearen Verlauf der Photoleitfähigkeit mit der Lichtintensität bereits entsprechende Abschätzungen über die Größenordnung des Verhältnisses der angegebenen Reaktionsparameter gewinnen.

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Ergebnisse stimmen qualitativ recht gut mit dem experimentell gefundenen Verlauf (vgl. z. B. Anm. ²) überein.

2. Abhängigkeit von der Temperatur

Weitere Hinweise auf die Anwendbarkeit des vorgeschlagenen Modells zur Erklärung der Photoleitungseigenschaften können durch Diskussion der Temperaturabhängigkeit der stationären Photoleitfähigkeit gewonnen werden. Da die Anregungswahrscheinlichkeiten α und δ exponentielle Funktionen der Temperatur sind, ist natürlich auch die Leitfähigkeit bei konstanter optischer Anregung von der Temperatur abhängig. Relativ einfach läßt sich aus Gl. (8) der Ausdruck für die Ableitung der Leitungselektronenkonzentration nach der Temperatur angeben. Es gilt:

$$\frac{dn}{dT} = - \frac{\partial \alpha / \partial T}{\partial \alpha / \partial n}. \quad (18)$$

Der Nenner von Gl. (18) stellt die bereits diskutierte Funktion der Steigung der Elektronenkonzentration mit der Anregungsintensität dar und ist eine positiv definite Funktion dieser Elektronenkonzentration. Für das Studium des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit reicht es daher aus, Vorzeichenbetrachtungen des Zählers von Gl. (18) durchzuführen. Es gilt nun:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial T} = + \frac{n}{T} \frac{\beta H}{\alpha + \beta n + \delta} \left\{ \delta \cdot \frac{\Delta E_A}{k T} \left(1 + \frac{\alpha + \beta n + \delta}{\beta H} \right) - \left(\alpha \cdot \frac{\Delta E_H}{k T} + \delta \frac{\Delta E_A}{k T} \right) \left(\frac{\gamma n + \delta}{\alpha + \beta n + \delta} \right) \right\}, \quad (19)$$

sobald man voraussetzt, daß

$$\text{VIII. } \delta \ll \beta H$$

erfüllt ist.

Für verschiedene Werte der Parameter sowie für verschiedene Konzentrationsbereiche kann dieser Wert sowohl positive als auch negative Vorzeichen besitzen. Eindeutig läßt sich jedoch sagen, daß im superlinearen Bereich, also unter den Bedingungen III. und IV., der Temperaturkoeffizient der Leitungselektronenkonzentration stets kleiner als Null ist. Es gilt nämlich

$$\frac{\partial \alpha}{\partial T} = \frac{H}{T} \left\{ \delta \frac{\Delta E_A}{k T} \left(1 + \frac{n}{H} \right) - \left(\alpha \frac{\Delta E_H}{k T} + \delta \frac{\Delta E_A}{k T} \right) \frac{\delta}{\beta n} \right\}, \quad (20)$$

wobei der Summand mit dem negativen Vorzeichen sicher gegenüber dem ersten Summanden vernachlässigt werden kann.

Außerdem kann man leicht einsehen, daß in diesem Bereich infolge der starken Konzentrationsabhängigkeit des Nenners von Gl. (18) der Temperaturkoeffizient der Photoleitfähigkeit stark konzentrationsabhängig ist.

² R. H. BUBE, Proc. Inst. Radio Engrs 43, 1836 [1955].

Eine quantitative Untersuchung von Gl. (9) zeigt schließlich, daß sich der superlineare Anstieg der Elektronenkonzentration mit der Lichtintensität als Funktion der Leitungselektronenkonzentration mit wachsender Temperatur in Richtung auf höhere Elektronenkonzentrationen verschiebt. Dieses Verhalten ist in Abb. 7 wiedergegeben. Die Elektronenkonzentration am Maximum dieses Anstieges ist in weiten Bereichen exponentiell von der Temperatur abhängig.

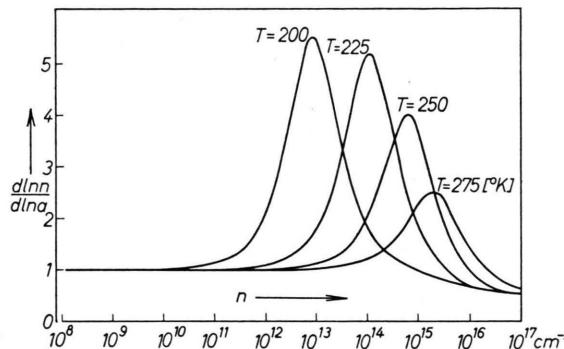


Abb. 7. Anstieg der Elektronenkonzentration mit der Anregungsintensität als Funktion der Elektronenkonzentration. $H = 10^{16} \text{ [cm}^{-3}]$, $\beta = 10^{-9} \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}]$, $\gamma = 10^{-11} \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}]$, $\alpha = 10^{13} e^{-0,6/kT}$, $\delta = 10^{13} e^{-0,4/kT}$. Scharparameter: Temperatur.

Auch diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund (vgl. Anm. ²).

3. Zur stationären Lumineszenz

Bekanntlich wird für die Lumineszenz der Übergang eines Elektrons aus dem Leitungsband in einen ionisierten Aktivator verantwortlich gemacht. Es wird daher die Lumineszenzintensität \mathfrak{L} proportional der Häufigkeit der entsprechenden Rekombinationsübergänge angesetzt:

$$\mathfrak{L} \sim l = \gamma n(n + h). \quad (21)$$

Damit folgt aus Gl. (5) für den stationären Fall:

$$l = \frac{a}{1 + [\delta/\gamma n(a)]}. \quad (22)$$

Aus dieser einfachen Beziehung läßt sich für hohe Lichtintensitäten, bei der die Abschätzung V. erfüllt ist, entnehmen:

$$l \sim a. \quad (23)$$

In dem gesamten Bereich, in dem n groß gegen δ/γ

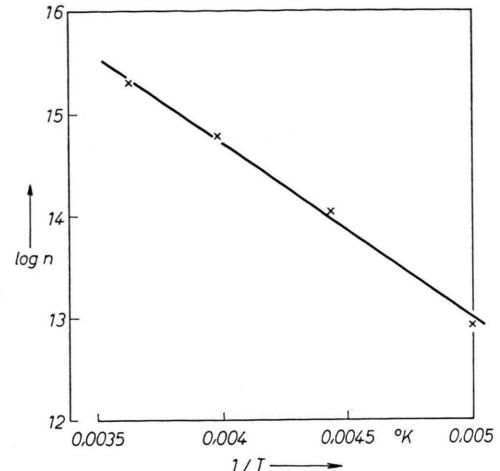


Abb. 8. Abhängigkeit der Elektronenkonzentration im Maximum des Anstiegs der Elektronenkonzentration mit der Anregungsintensität als Funktion der reziproken Temperatur.

ist, hat man also eine Proportionalität der Lumineszenzintensität zur Anregungsintensität zu erwarten.

Für kleinere Elektronenkonzentrationen, bei denen nur der zweite Teil der Bedingung IV. erfüllt zu sein braucht (d. h. $n \ll \delta/\gamma$), ergibt sich

$$l = \gamma n a / \delta. \quad (24)$$

Dieses Ergebnis zeigt, daß die Superlinearität der Lumineszenz steiler als die Superlinearität der Leitungselektronenkonzentration ist. Kann man diese in einem gewissen Konzentrationsbereich durch ein Potenzgesetz $n \sim a^K$ approximieren, so ergibt sich in diesem Bereich für die Lumineszenzintensität eine Abhängigkeit entsprechend:

$$l \sim a^{K+1}. \quad (25)$$

Auch dieses Verhalten, daß nämlich die Superlinearität der Lumineszenz steiler als die Superlinearität des Photostromes ist, steht in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen (vgl. Anm. ³).

Die Tatsache, daß allerdings bei sehr kleinen Lichtintensitäten in diesem Modell stets eine Superlinearität der Lumineszenz mit der Anregung zu erwarten ist, konnte experimentell nicht bestätigt werden und liegt offenbar daran, daß in diesem Bereich die Voraussetzungen zur Einführung des Fünf-Übergangsmodells verletzt sind.

Die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz läßt sich aus Gl. (22) entnehmen. Im Bereich der

³ N. R. NAIL, F. URBACH u. D. PEARLMAN, J. Opt. Soc. Amer. 39, 690 [1949].

Superlinearität der Lumineszenz ist die Temperaturabhängigkeit durch die Temperaturabhängigkeit des Quotienten $n(a) : \delta$ bestimmt. Da δ mit wachsender Temperatur steil zunimmt, n im Bereich der Superlinearität aber mit wachsender Temperatur rasch abnimmt, sinkt die Lumineszenz mit der Temperatur sehr steil ab.

Eine ausführlichere Betrachtung über die Gültigkeitsgrenzen dieses Modells soll in einer folgenden Arbeit publiziert werden.

Für anregende Diskussionen danken wir Herrn Dr. S. OBERLÄNDER, für die Ausführung der numerischen Rechnungen Frau W. LEUSCHNER.

The Relationship of Phosphor Properties to Preparative Methods in some ZnS:Cu/Cl Phosphors¹

By F. H. BROWN, H. KALLMANN and K. LUCHNER²

Radiation and Solid State Laboratories, New York University, New York 3, N. Y.
(Z. Naturforsch. 16 a, 879—884 [1961]; eingegangen am 8. Mai 1961)

Dedicated to Prof. N. RIEHL on his sixtieth birthday

A series of ZnS : Cu/Cl phosphors were prepared of various Cu and Cl concentrations and using different methods of introducing Cu. These were investigated with respect to luminescent and electrical properties. Some effects on these properties of preparative methods and impurity concentrations are presented.

Since this publication is in honor of Professor RIEHL's sixtieth birthday it is appropriate that we take the opportunity to report on our attempts to relate phosphor properties to preparative methods. It was Professor RIEHL who introduced us to this subject by his extensive work in the field as well as by his kindness in personal discussions.

Several series of ZnS phosphors were prepared and measured in this laboratory, in which activators, coactivators, firing temperatures, atmospheres and cooling rates were varied. An important point of the investigation was that many different phosphor properties were determined for each phosphor as described in Section III.

In each case samples without activator but containing coactivator were also prepared. Various concentrations of activator were later permitted to diffuse into these samples at a relatively low temperature³. The results obtained with one series of ZnS : Cu/Cl phosphors are herein reported.

1. Preparation

Precipitated, non-luminescent ZnS was used as starting material. Analysis showed that the impurity con-

tent is low enough for phosphor use⁴. Solutions of CuSO₄ and NaCl were dried onto the grains while stirring. The samples were placed in quartz test tubes which were put, open end first, into second quartz test tubes of slightly larger diameter. The sample tubes were stacked in a quartz closed-end tube, 4" ID x 39" long, so that they would lie in the flat zone of the furnace. The tube is fitted with a Corning type flange. It is closed with a cap fitted with three ground glass joints. These permit the insertion of the controlling thermocouple, the quartz gas inlet tube which extends to the far end of the large tube and a gas exit tube. A gas tight seal is effected by a neoprene O-ring.

The furnace used is a horizontal tube furnace using six Kanthal elements and having a flat zone of approximately 12". It is provided with a control system which allows a preset heating rate, soak time, soak temperature, and cooling rate.

In the present case prepurified N₂ was passed through the system at a rate of 3.5 ft³/min for one half hour, then at 0.3 ft³/min during the firing cycle. The samples were fired at 1150 °C for two hours. They were cooled to 700° in the first hour and then linearly to room temperature during a further nine hours. After removal from the furnace the phosphor powders were washed with KCN solution and prepared for measurement.

Appropriate quantities of CuSO₄ solution were dried onto portions of the activator-free samples produced

¹ The support of this investigation by the Office of Ordnance Research under contract DA 30-069-ORD 2635 is gratefully acknowledged.

² On leave from the Labor für Technische Physik, Technische Hochschule, Munich, German Federal Republic.

³ N. RIEHL and H. ORTMANN, On the Production of Zinc Sulfide Phosphors, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1957.

⁴ i. e., Cu < 10⁻⁴%; Ag < 10⁻⁵%.