

tronen im Zn-Orbital also Rechnung getragen wird. Auch der Befund von KOKES²⁵ und BARRY²⁶ kann so gedeutet werden. Nach STONE²⁷ allerdings ist die Tatsache des O¹⁸-Austausches am ZnO auch bei 25 °C nicht mit O₂⁻, sondern mit O⁻ zu deuten. Die Bildung von H₂O₂ an bestrahltem ZnO in Wasser²⁸ spricht jedoch ebenfalls für das Auftreten von O₂⁻.

²⁵ R. J. KOKES, J. Phys. Chem. **66**, 99 [1962].

²⁶ T. I. BARRY, Actes II-ième Congrès International de Catalyse, Paris 1960, S. 1449.

Wir danken der Zinkweiß-Forschungsgesellschaft, Oberhausen, für die Überlassung des ZnO, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für wertvolle Geld- und Sachbeihilfen. Einer von uns (F. S.) ist der Studienstiftung des deutschen Volkes sowie der Fritz-Thyssen-Stiftung, einer (M. V.) der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für Stipendien zu Dank verpflichtet.

²⁷ F. S. STONE, Adv. Catalysis **13**, 1 [1959].

²⁸ E. BAUR u. C. NEUWEILER, Helv. Chim. Acta **10**, 901 [1927].

Photokapazitiver Effekt und Lumineszenz unter IR-Bestrahlung

Von FRANK MATOSSÌ und DIETER SIEBERT

Professur für Physikalische Chemie, Universität Freiburg i. Br., und
Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft, Freiburg i. Br.
(Z. Naturforsch. **19 a**, 454–458 [1964]; eingegangen am 16. Januar 1964)

The photocapacitive effect (change of dielectric constant and loss angle by uv-radiation) is modified by additional infrared radiation either during or after uv excitation. This is investigated in some detail for a phosphor with photodielectric effect where the capacitance change is essentially due to polarization of filled traps. There are indications for the influence of reversible occupation changes among traps. Results with a phosphor whose capacitance change is due to conduction electrons are not yet conclusive with respect to a detailed energy band model; they show, however, that both conduction band and valence band participate in the processes.

Wird ein Phosphor durch UV zur Lumineszenz angeregt, so ändert sich seine Kapazität (photokapazitiver Effekt). Sowohl der photokapazitive Effekt als auch die Lumineszenz können durch kurzwellige IR-Bestrahlung modifiziert werden, die zusätzlich zur anregenden UV-Bestrahlung oder nach deren Abschalten auf den Phosphor einfällt. Messungen dieser Art liegen schon vor¹. Die Untersuchungen, über die hier berichtet werden soll, unterscheiden sich von diesen einmal durch eine eingehende Berücksichtigung der Abhängigkeit der Erscheinungen von der IR-Wellenlänge und dadurch, daß neben Phosphoren mit ausgesprochenem Photoleitungseffekt ein solcher mit photodielektrischem Effekt untersucht wurde. Dabei verstehen wir unter Photoleitungseffekt einen photokapazitiven Effekt, der auf dem Einfluß von Leitungselektronen auf die Kapazität beruht, unter photodielektrischem Effekt einen solchen, der auf die Polarisation von Haftstellen zurückzuführen ist². In dieser Arbeit soll im wesentlichen nur der

IR-Einfluß auf den photodielektrischen Effekt eingehender diskutiert werden. Für einen Phosphor mit Photoleitungseffekt sollen nur einige charakteristische Ergebnisse mitgeteilt werden, deren genauere Diskussion aber erst im Zusammenhang mit noch nicht abgeschlossenen Photolumineszenz-Untersuchungen erfolgen kann.

Experimentelles

Die Methode zur Messung der Änderungen von Kapazität und Verlustwinkel bei Bestrahlung ist anderswärts beschrieben². Hier ist nur nachzutragen, daß die IR-Bestrahlung im Bereich von 0,7 bis 1,5 μ mittels 16 Interferenz- und anderen Filtern in Wellenlängenabständen von etwa 50 nm aus einer 8 V-50 W-Kleinprojektionslampe ausgefiltert wurde, wobei die Bestrahlungsintensität etwa 6 mW/cm² betrug. Auch größere Spektralbereiche mit etwa 240 mW/cm² wurden für qualitative Messungen benutzt (ausgefiltert durch 3 mm RG 10 oder UG 8 Schott-Filter). Die UV-Anregung erfolgte bei 365 nm oder 435 nm mit einer maximalen Bestrahlungsintensität $I_{\max} = 15 \text{ mW/cm}^2$.

¹ H. KALLMANN, B. KRAMER u. A. PERLMUTTER, Phys. Rev. **99**, 391 [1955]. — H. KALLMANN, B. KRAMER u. P. MARK, Phys. Rev. **109**, 721 [1958]. — B. KRAMER u. A. TURNER, J. Electrochem. Soc. **110**, 366 [1963].

² D. SIEBERT u. F. MATOSSÌ, Phys. kondens. Materie (im Druck).



Bei den Phosphoren handelt es sich hier um „Flu Gelb“ [(Zn, Cd)S:Ag, photodielektrischer Effekt] und „EL 3104“ (ZnS:Cu, Photoleitungseffekt) der Firma W. M a i e r KG., Schwenningen, die in üblichen Pulverzellen benutzt wurden.

Ergebnisse

a) Photodielektrischer Effekt

Abb. 1 zeigt in den ausgezogenen Kurven charakteristische „Lichtkurven“ des photodielektrischen Effekts von „Flu Gelb“ bei 300 °K. Daß es sich im wesentlichen nicht um Photoleitungseffekt handelt, erkennt man z. B. schon an dem kleinen Verlustfaktor. Schärfere Kriterien für das Vorliegen von photodielektrischem Effekt² bestätigen diese Aussage. Die Kurven „mit IR“ in Abb. 1 werden weiter unten zur Diskussion herangezogen.

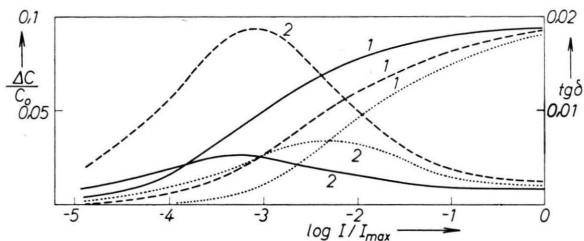


Abb. 1. Lichtkurven mit und ohne IR-Einstrahlung, 300 °K. 1: $\Delta C/C_0$; 2: $\text{tg } \delta$. — ohne IR, 1 kHz; Verlauf für 10 kHz nahezu identisch. --- mit IR, 1 kHz. mit IR, 10 kHz. I = Intensität der UV-Strahlung; C_0 = Dunkelkapazität.

In Abb. 2 ist auf Grund von Oszillogrammen der zeitliche Verlauf der Kapazitätsänderung, des Verlustfaktors und der Lumineszenz bei 110 °K aufgezeichnet. Der Phosphor wurde dabei erst mit UV

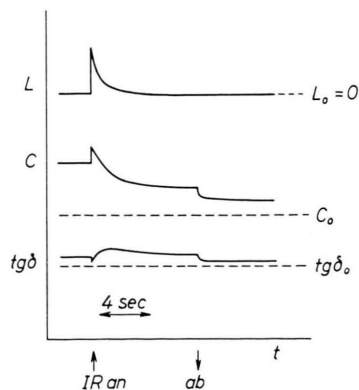


Abb. 2. IR-Einfluß auf Flu Gelb bei 110 °K nach 3 Min. Dunkelpause. C = Kapazität, $\text{tg } \delta$ = Verlustfaktor, L = Lumineszenz. Der untere Index 0 bezeichnet die Werte ohne UV.

angeregt, dann wurde eine Dunkelpause von 3 Min. eingeschaltet; dann setzte IR-Bestrahlung ein. Da Flu Gelb bei 100 °K praktisch keinen Abfall der Kapazität zeigt, was ebenfalls für photodielektrischen Effekt charakteristisch ist, ist der Ausgangswert der Kapazität der gleiche wie während der UV-Bestrahlung. Die Lumineszenz dagegen ist in der Zeit von 3 Min. praktisch schon völlig abgeklungen. In Abb. 2 ist die UV-Anregung nicht bis zum möglichen Höchstwert der Kapazität (vgl. Abb. 1) durchgeführt worden; nur dann findet man vor dem Abfall der Kapazität die in Abb. 2 zu bemerkende kurzzeitige Zunahme der Kapazität bis etwa zu diesem maximalen Wert. Im anderen Fall tritt nur eine mehr oder weniger verzögerte Abnahme auf.

Schaltet man IR während der UV-Bestrahlung bei 300 °K ein, so erhält man als typischen Fall den in Abb. 3 dargestellten Verlauf von Kapazität und Lumineszenz.

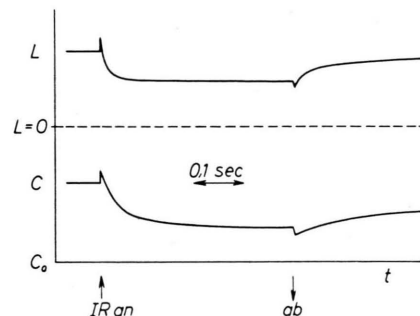


Abb. 3. IR-Einfluß auf Flu Gelb bei 300 °K während UV-Anregung.

In Abb. 4 ist die Wellenlängenabhängigkeit einiger charakteristischer Daten wiedergegeben: 1. die Änderung der Kapazität nach 1 Min. IR-Bestrahlung, bezogen auf den Wert mit UV-Bestrahlung bei voller „Sättigung“ der Haftstellen nach Erreichen des Höchstwertes der Kapazität (110 °K); 2. die Größe des Lumineszenz-Ausleuchtungsblitzes (110 °K); 3. die Daueränderung der Kapazität durch IR bei während UV-Bestrahlung (300 °K). Im letzteren Fall war keine merkliche Änderung der Lumineszenz beobachtbar.

Ein merkwürdiges Ergebnis erhält man dann, wenn man bei 110 °K nach erstmaliger IR-Bestrahlung diese wiederholt. Das Resultat erstmaliger Bestrahlung war in Abb. 2 gegeben. Bei Wiederholung (ohne Zwischenbestrahlung mit UV) nimmt die Kapazität jetzt wieder zu, und zwar etwa zu dem Niveau vor dem Abschalten von IR in Abb. 2. Bei mehr-

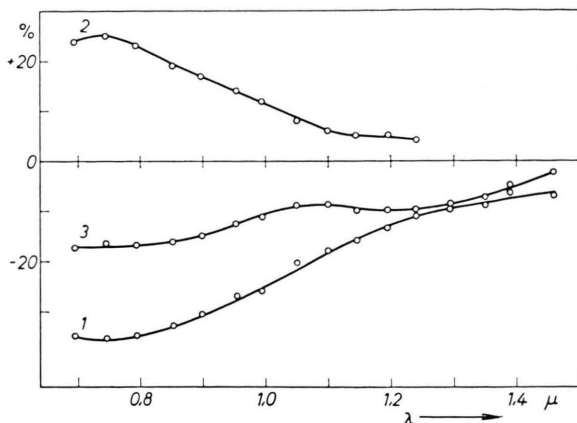


Abb. 4. IR-Ausleuchtungsspektren für Flu Gelb. 1: Kapazitätsänderung $\Delta C/(C_{\max} - C_0)$ (110 °K), 2: Lumineszenzblitz L_m ; 1 und 2 nach voller Sättigung der Haftstellen und 3 Min. Dunkelpause, L in willkürlichen Einheiten. – 3: Daueränderung der Kapazität während UV-Anregung (300 °K) in % des Gleichgewichtswerts von $C - C_0$ (C_{\max} = Kapazität für $I = I_{\max}$).

facher Wiederholung pendelt die Kapazität dann zwischen diesem Niveau (bei IR an) und dem niedrigsten Niveau der Abb. 2 (bei IR ab). Ein allmähliches Sinken dieser Niveaus findet außerordentlich langsam statt. Der Verlustfaktor steigt jedesmal während IR-Bestrahlung an und nimmt zwischen zwei IR-Bestrahlungen wieder ab. Da nach Abb. 4 keine selektiven Spektralbereiche vorhanden sind, konnte man zur deutlicheren Beobachtung dieses Verhaltens einen breiteren IR-Bereich benutzen. Ein Lumineszenzblitz tritt nur beim erstmaligen Einschalten von IR auf, später nicht mehr.

Zur Ergänzung der IR-Beobachtungen wurden auch Kapazitäts-Glow-Kurven aufgenommen. Abb. 5

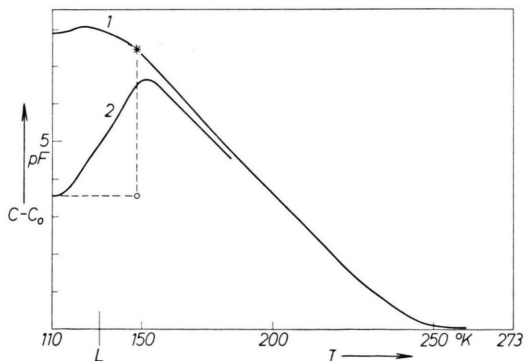


Abb. 5. Kapazitäts-Glow-Kurve für Flu Gelb. 1: Anregung bei 110 °K, Aufheizungsgeschwindigkeit 3°/Min. – 2: nach Aufheizung auf 150 °K (Kurve 1 bis *) erneute Abkühlung auf 110 °K, dadurch Erniedrigung von $C - C_0$ auf Punkt ○; dann erneutes Aufheizen. L = Lage des Maximums der Lumineszenz-Glow-Kurve.

zeigt zwei charakteristische Beispiele. Das in Kurve 2 von Abb. 5 gezeigte Verhalten trat auch bei anderen Temperaturen auf. Je höher die mit * markierte Temperatur gewählt wurde, um so mehr sank die Kapazität bei Abkühlung auf 110 °K ab und erreichte dann beim Wiederaufheizen nahezu die ursprüngliche Kurve 1 etwas oberhalb der *-Temperatur.

b) Photoleitungseffekt

Bei dem Phosphor EL 3104, der ausgesprochenen Photoleitungseffekt aufweist, treten bei IR-Bestrahlung nach abgeschalteter UV-Anregung im allgemeinen plötzliche Kapazitätzunahmen und Lumineszenzzunahmen auf mit nachfolgender Abklingung. Abb. 6 zeigt die Ausleuchtungsspektren der Kapazitäts-„blitze“ und der „grünen“ und „blauen“ Lumineszenzblitze für 110 °K. Bei 300 °K wird nach 3 Min. Dunkelpause kein IR-Einfluß beobachtet. IR-Einfluß bei andauernder UV-Anregung besteht nach Erreichung des Gleichgewichts im wesentlichen aus einer Verminderung sowohl der Kapazität als der Lumineszenz.

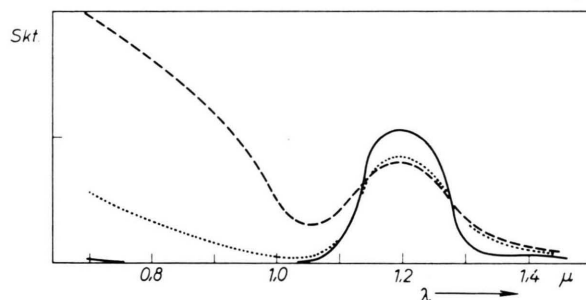


Abb. 6. IR-Ausleuchtungsspektren für EL 3104 bei 110 °K. — Kapazität. — — — grüne Lumineszenz. ····· blaue Lumineszenz.

Diskussion

a) Photodielektrischer Effekt

Das oben geschilderte Verhalten von Flu Gelb läßt sich wie folgt interpretieren, wobei als wesentliche Voraussetzung eingeht, daß einerseits dieser Phosphor photodielektrischen Effekt zeigt, seine Kapazität also hauptsächlich durch Verschiebungspolarisation von Elektronen in Haftstellen bestimmt ist, daß aber andererseits ein Elektron, das irgendwie aus den Haftstellen ins Leitungsband gerät, dort individuell einen größeren Beitrag zur Kapazität liefern würde als in der Haftstelle. Gleichgültig aber, ob photodielektrischer Effekt oder Photoleitungseffekt

vorliegt, das überhaupt erreichbare Maximum der Kapazität ist unabhängig davon nur gegeben durch das Einbettungsmittel und den Volumenanteil des Phosphors².

Wir beginnen mit der Kapazitäts-Glow-Kurve, Abb. 5. Die Abnahme der Kapazität bei Aufheizung weist eindeutig darauf hin, daß Haftstellen entleert werden. Von den dadurch befreiten Elektronen gelangen mindestens einige ins Leitungsband, was die am Anfang der Glow-Kurve 1 zu bemerkende kleine Erhöhung hervorruft, die sich übrigens bei geringerer Ausgangskapazität noch etwas stärker bemerkbar macht. Nachdem bis zu einer gewissen Temperatur Haftstellen entleert sind, geht nun bei Wiederabkühlung die Kapazität nicht auf den ursprünglichen Wert zurück, sondern nimmt weiter ab. Es werden durch diese Abkühlung also nicht nur die jetzt geleerten Haftstellen nicht wieder gefüllt, sondern es zeigt sich damit auch, daß der individuelle Beitrag der noch vorhandenen Haftstellen-Elektronen zur Kapazität bei 110 °K geringer ist als bei höherer Temperatur. In Verbindung mit dem Wiederanstieg bei erneutem Aufheizen (Kurve 2) läßt sich dies am einfachsten dadurch erklären, daß die Temperaturänderung eine Umbesetzung zwischen mindestens zwei Sorten von Haftstellen mit sich bringt, die sich durch verschiedenen Beitrag zur Kapazität unterscheiden. Kapazitätsabnahme kann also sowohl durch eigentliche Leerung als durch Umbesetzung zugunsten von weniger wirksamen Haftstellen erfolgen, weniger wirksam mit Bezug auf Kapazitätsänderungen. Daß die ursprüngliche Kurve nicht wieder ganz erreicht wird, dürfte auf Verluste durch strahlende oder auch strahlungslose Übergänge zurückzuführen sein.

In ähnlicher Weise kann man die in Abb. 2 dargestellten Ergebnisse verstehen, insbesondere aber das, was bei öfter wiederholter IR-Bestrahlung geschieht. Die erstmalige IR-Bestrahlung leert zunächst Haftstellen, wobei die Zunahme von $\text{tg } \delta$ nicht notwendigerweise schon von sich aus anzeigt, daß diese Leerung etwa einer Beteiligung des Leitungsbandes entsprechen müsse, denn Abnahme der DK des Phosphormaterials (Abnahme der Polarisierbarkeit durch Haftstellenentleerung) würde ebenfalls zu einer Vergrößerung von $\text{tg } \delta$ führen. Daß bei unvollständiger Haftstellenfüllung nach ungenügender UV-Einstrahlung durch das IR zuerst eine momentane Kapazitätzunahme und Verlustfaktorabnahme stattfindet, be-

deutet, daß im ersten Augenblick einerseits so viele Elektronen ins Leitungsband gelangen, daß man in das Gebiet jenseits des $\text{tg } \delta$ -Maximums von Abb. 1 gerät und daß andererseits jedes dieser Elektronen im Leitungsband mehr zur Kapazität beiträgt als in den Haftstellen. Hinzu kommt wieder die Möglichkeit der Umbesetzung zugunsten „wirksamerer“ Haftstellen, die auch dann noch anhält, wenn die Zahl der Leitungselektronen durch Rekombination schon deutlich abgenommen hat (vgl. den Lumineszenzblitz). Von diesen wirksameren Haftstellen mit größerer Polarisierbarkeit oder Elektronenverschieblichkeit darf man annehmen, daß sie näher am Leitungsband liegen und daß sich ein Konzentrationsgleichgewicht zwischen dem Leitungsband und den Haftstellen ausbildet. Als Stütze dafür dürfen die Kurven „mit IR“ in Abb. 1 angesehen werden, die in ihrem Verlauf und Dispersionsverhalten qualitativ einem Photoleitungseffekt entsprechen, im Gegensatz zu den Kurven „ohne IR“.

Abschalten der IR-Bestrahlung und wiederholtes Ein- und Ausschalten von IR bewirkt dann nur noch die Umbesetzung zwischen wirksamen Haftstellen (bei IR ein) und weniger wirksamen (bei IR aus). Diese Umbesetzungen sind nicht mehr mit Lumineszenzblitzen verknüpft, was darauf hinweist, daß tatsächlich die IR-Bestrahlung nur noch Übergänge zwischen Haftstellen vermittelt, von denen die unwirksamen als tieferliegend, die wirksameren als höherliegend anzunehmen sind und vielleicht einem Störleitungsband zugeordnet werden könnten. In diesem Zusammenhang sei eine Arbeit von BURLAKOV³ erwähnt, in der für CdSe-Pulver ebenfalls zwei verschiedene Haftstellen angenommen werden mit unterschiedlichem Beitrag zur Kapazität. Die Elektronen in den tieferen Haftstellen sollen auch da weniger zur Kapazität beitragen als die in den flacheren Haftstellen, sollen aber im Gegensatz zu unseren Messungen an Flu Gelb zu DEBYESchen Verlusten Anlaß geben. Umladungen von Haftstellen, allerdings solchen für Löcher, durch IR und Temperaturänderung konnten auch durch ESR-Messungen festgestellt werden⁴.

Das Entleeren der Haftstellen ins Leitungsband durch IR-Bestrahlung zeichnet sich bei voll aufgefüllten Haftstellen nach 3 Min. Dunkelpause nur durch ein verzögertes Einsetzen der Kapazitätsverminde-

³ A. V. BURLAKOV, Opt. Spectroscopy, USSR 13, 410 [1962].

⁴ A. RÄUBER, J. SCHNEIDER u. F. MATOSI, Z. Naturforsch. 17 a, 654 [1962].

rung aus, und zwar bei allen verwendeten Wellenlängen.

Eine Entleerung der Haftstellen ins Leitungsband geschieht offensichtlich auch bei Zimmertemperatur und gleichzeitiger Anregung, wie Abb. 3 zeigt. Das dabei beobachtete Dauerquenching von Kapazität und Lumineszenz ist bei Flu Gelb wesentlich schwächer als beim Vorliegen von Photoleitungseffekt, wo wahrscheinlich Übergänge zum Valenzband verantwortlich zu machen sind (s. unten). Für unseren Phosphor mit photodielektrischem Effekt scheint daher die Mitwirkung des Valenzbandes keine wesentliche Rolle zu spielen.

Die monotone Wellenlängenabhängigkeit der IR-Effekte kann nicht eindeutig interpretiert werden. Vielleicht hängt sie einfach mit der bei kürzerer Wellenlänge besser zum Tragen kommenden energetischen Breite der Haftstellenniveaus zusammen.

b) Photoleitungseffekt

Es unterliegt keinem Zweifel, daß die Ausleuchtungsprozesse bei EL 3104, die durch den Bereich um $1,2 \mu$ eingeleitet werden, mit einer Vermehrung der Leitungselektronen verbunden sind, da ja beim Photoleitungseffekt die Kapazitätzunahme ein direktes Maß für die Leitfähigkeit ist. Die Möglichkeit solcher Prozesse ist bei anderen ZnS-Phosphoren auch durch Photoleitfähigkeitsmessungen bekannt⁵. An den Ausleuchtprozessen bei kürzeren Wellenlängen dagegen nimmt das Leitungsband offensichtlich nicht teil. Hingegen dürfte dabei das Valenzband beteiligt sein. Ungeklärt bleibt die ins Einzelne gehende Deutung dieser und verwandter, hier nicht beschriebener Phänomene mittels eines detaillierten Termschemas. Jedenfalls reicht keines der bisher vorgeschlagenen Schemata dazu aus. Da in spektralen Untersuchungen⁶ festgestellt wurde, daß man in den Lumineszenzblitzen mit einer beträchtlich komplizierteren spektralen Verteilung zu rechnen hat als nur mit je einer „grünen“ und „blauen“ Bande, verzichten wir an dieser Stelle auf eine modellmäßige Deutung der Ergebnisse an EL 3104.

Jedoch soll die Möglichkeit des mindestens qualitativen Nachweises von strahlungslosen Übergängen

besprochen werden. UV-Anregung füllt Haftstellen auch bei 300 °K, wie man z. B. daraus erkennen kann, daß sofort nach Abschalten des UV die Wiederanklingung bei erneuter Bestrahlung schnell erfolgt, nach längerer Pause aber langsam, weil im letzteren Fall alle Haftstellen entleert sind. Das ist natürlich auch der Grund für den oben erwähnten mangelnden IR-Einfluß bei 300 °K nach 3 Min. Dunkelpause. IR-Einstrahlung zusätzlich zur UV-Anregung führte aber im Gleichgewicht zu einer Abnahme der Lumineszenz als auch der Kapazität. Daraus ist zunächst zu schließen, daß die Zahl der Leitungselektronen abgenommen hat. Aber auch die Zahl der Elektronen in Haftstellen hat abgenommen, was daraus hervorgeht, daß das Wiederanklingen zum ursprünglichen Gleichgewicht nach dem Abschalten von IR langsam vor sich geht. Im Gleichgewicht bei Bestrahlung mit IR sind also im ganzen weniger Elektronen im Leitungsband und Haftstellen als in tieferen Niveaus (Valenzband und Aktivatoren), wobei aber die UV-Anregung ebensoviel Elektronen von „unten“ nach „oben“ befördert wie ohne IR. Die Übergänge, die zur Aufrechterhaltung dieses Gleichgewichtszustands dauernd stattfinden, müssen mindestens teilweise strahlungslos erfolgen, da andernfalls die Lumineszenz mit IR nicht geringer wäre als ohne IR.

Schluß

Der Einfluß von IR-Bestrahlung auf den photokapazitiven Effekt ist hier an zwei Beispielen gezeigt worden, die zwar repräsentativ für zwei Grenzfälle des photokapazitiven Effekts sind, die aber trotzdem nicht Paradigma für andere Phosphore sein müssen. Was dargelegt werden sollte, ist vielmehr die methodische Aussagefähigkeit, die der photokapazitive Effekt für die Untersuchung individueller Phosphore besitzt, insbesondere dann, wenn der zeitliche Verlauf gleichzeitig mit dem der Lumineszenz beobachtet wird.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für Unterstützung. Den Herren Dr. GUTJAHR und DIMIGEN danken wir für Diskussionen und Messung einiger Lumineszenzspektren.

⁵ Vgl. I. BROSER u. R. BROSER-WARMINSKY, Z. Elektrochem. **61**, 209 [1957].

⁶ H. GUTJAHR u. H. DIMIGEN, private Mitteilung.