

Stimulation der ZnS-Phosphoreszenz durch elektrische Felder im Temperaturgebiet von 4,2° bis 77°K

N. RIEHL und P. THOMA

Physik-Department der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. **20 a**, 253—256 [1965]; eingegangen am 4. November 1964)

Durch Anlegung elektrischer Gleichfelder an verschiedene, auf 4,2°K abgekühlte und mit UV-Licht angeregte ZnS(Cu)-Phosphore gelingt es, ein Glow-Maximum, welches bei Verwendung einer Aufheizgeschwindigkeit von 4°/min ohne Feldanlegung nahe 4,8°K erscheint, völlig zum Verschwinden zu bringen, d. h. allein durch Feldwirkung völlig auszuleuchten. Andere Glow-Maxima, die bei etwas höheren Temperaturen erscheinen, können dagegen durch die Felder nicht merklich beeinflußt werden.

In vorangehenden Arbeiten¹⁻³ berichteten wir über Glow-Kurven an verschiedenen ZnS- und ZnCdS-Phosphoren zwischen 4,2° und 77°K nach Anregung mit 0,365 μm. In diesen Phosphoren sind sehr flache Haftstellen vorhanden, die sich durch Glow-Maxima bei ca. 4°, 25° und 50° (bei einer mittl. Aufheizgeschwindigkeit von 4°/min) bemerkbar machen. Das Maximum bei 50°K, welches bei fast allen der 22 untersuchten verschiedenen Phosphor-Proben auftrat, erschien entweder allein oder in Verbindung mit dem Maximum bei 25°K, welches — abgesehen von einer Ausnahme — im Anstiegsbereich zum dominierenden Glow-Peak bei 50°K liegt.

Bei zwei Proben trat ein kleineres, aber gut ausgeprägtes Glow-Maximum in der Nähe von 4,8°K auf, dessen Herkunft nicht geklärt werden konnte und dessen theoretische Haftstellentiefe gemäß der HOOGENSTRATENSchen Näherungsformel ca. 0,006 eV beträgt. Mit den vorliegenden Untersuchungen sollte nun geprüft werden, ob sich die Ausleuchtvorgänge zwischen 4,2° und 77°K durch Anlegen elektrischer Gleichfelder beeinflussen lassen.

Es wurden Schichten aus den pulverförmigen Proben ZnS(Cu) sowie ZnS(Cu, Co) auf kleine Kupferteller, die als Elektrode dienten, abgesetzt. Diese Schichten bestanden aus nebeneinander liegenden einzelnen Kristallen. Die Gegenelektrode bestand aus einem mit SnO₂(Sb) bedampften Glasplättchen, welches auf einen auf dem Kupferteller liegenden dünnen Glimmerring aufgesetzt wurde. Die ganze Anordnung wurde in einen He-Kryostaten montiert, der sich speziell für Lumineszenzmessungen eignet. Wäh-

rend der Versuche ohne Abpumpen befand sich die Probe in einer Atmosphäre kalten He-Gases mit einem Überdruck von 1/10 atü. Zunächst wurde ein Präparat untersucht, welches neben dem dominierenden Glow-Maximum bei 50°K ein zweites gut ausgeprägtes Glow-Maximum bei 4,8°K besitzt (Zusammensetzung: ZnS(Cu) mit 10⁻⁴ g/g Cu). Nach einer 5 min dauernden UV-Anregung ($\lambda = 0,365 \mu\text{m}$) und nach einer Abklingpause von weiteren 5 min wurden bei Konstanthalten einer Temperatur von 2,5°K (durch Abpumpen vom He-Bad) jeweils 1/2 sec lang (nach jeweils neuer Anregung) verschieden starke elektrische Gleichfelder angelegt. Wenn dieses Feld unterhalb von 3,6 kV/cm liegt, dann kann mit dem Multiplier keine feldstimulierte Emission beobachtet werden, doch oberhalb dieses Feldstärkewertes tritt eine impulsartige Lichtemission beim Anlegen des Feldes auf. Der Impulsverlauf ist durch ein sehr schnelles Ansteigen und ein langsames Abklingen gekennzeichnet. Die Abklingzeit ist >1/2 sec. Nach 10 sec wurden jeweils dieselben Feldstärken wieder für 1/2 sec angelegt. Die impulsartige Emission ist jetzt wesentlich schwächer und bei nochmaligem Anlegen des Feldes ist keine Emission mehr zu beobachten. Sie tritt nicht auf, wenn die Probe mit Licht einer Wellenlänge >0,44 μm oder überhaupt nicht angeregt wird. Durch Anlegen eines Dauerfeldes an Stelle des kurzzeitigen Anlegens ergibt sich, daß das Leuchten in ca. 1,2 sec völlig abklingt. Die oszillographische Beobachtung zeigt, daß es sich um sehr scharfe Leuchtmpulse handelt, die von einem schwachen Abklingvorgang begleitet werden (s. Abb. 1).

¹ N. RIEHL u. P. THOMA, Z. Angew. Phys. **14**, 751 [1962].

² P. THOMA, Z. Angew. Phys. **16**, 106 [1963].

³ P. THOMA, Proc. Int. Conf. Refrigeration, München 1963, I-11.



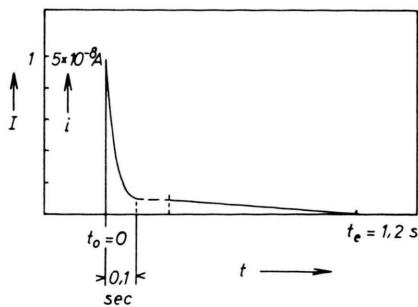


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf des Aufleuchtens eines ZnS-Phosphors bei Anlegen eines elektrischen Gleichfeldes (5 kV/cm) im Zeitpunkt t_0 bei $4,2 \text{ }^\circ\text{K}$ nach einer Abklingpause von 5 min, die vom Zeitpunkt des Abschaltens der UV-Erregung an gerechnet wird. t_e ist der Zeitpunkt des endgültigen Abklingens des Leuchtmpulses, gerechnet von $t_0=0$ an. I = Lichtemission in willkürlichen Einheiten, i = Anodenstrom.

Der größte Teil der Lichtsumme

$$S = \int_{t=0}^{t=t_e} I \, dt$$

wird innerhalb von $0,1 \text{ sec}$ ausgestrahlt und die Anstiegszeit ist $< 10^{-6} \text{ sec}$. Wenn das Feld bereits 2 min nach Abschalten der Anregung angelegt wird, dann zeigt sich, daß der Vorgang dem normalen Abklingen des Nachleuchtens, welches jetzt noch gut zu beobachten ist, überlagert ist. Das Nachleuchten selbst wird dadurch nicht beeinflußt. Mit der Verwendung verschiedener Feldstärken zwischen $3,6$ und 20 kV/cm ergibt sich außerdem, daß die Amplituden der Leuchtmpulse der Feldstärke in diesem Bereich proportional sind, wobei die Abklingzeit mit zunehmender Feldstärke kürzer wird und die Lichtsumme ungefähr erhalten bleibt. Dies gilt natürlich nur für das erstmalige Anlegen des Feldes nach der Anregung. Die Leuchtmpulsamplitude wird kaum kleiner, wenn das Feld statt nach 5 min erst 15 min nach Abschalten der Anregung angelegt wird. Um irgendwelche Einflüsse der umgebenden He-Atmosphäre, insbesondere bei reduziertem Druck während des Abpumpens festzustellen, wurde die Probe in eine hochvakuumdichte Kammer mit Quarzfenster und isolierter Hochspannungsdurchführung (Enddruck $< 10^{-6} \text{ torr}$) montiert. Diese Kammer wurde innerhalb des Kryostaten in flüssiges He getaucht. Es ergeben sich identische Resultate. Bei Beobachtung der Leuchtmpulse mit einem anderen Photomultiplier, der für größere Wellenlängen empfindlich ist, stellt sich heraus, daß sie offenbar eine etwas andere spektrale Zusammensetzung aufweisen als das gewöhnliche Nachleuchten nach der UV-Anregung.

Versuche mit Filtern deuten darauf, daß sich die Emission hier auf den Bereich zwischen $0,44$ und $0,5 \mu\text{m}$ beschränkt. Nach jedem Feldversuch wurde die Probe von $2,5 \text{ }^\circ\text{K}$ auf $77 \text{ }^\circ\text{K}$ aufgeheizt und ihre Thermolumineszenz (Glow-Kurve) beobachtet. Dabei stellt sich heraus, daß das ohne Feldanlegen stets auftretende Glow-Maximum nahe $4,8 \text{ }^\circ\text{K}$ verschwunden ist. In der Abb. 2 sind die Glow-Kurven ohne und mit vorherigem Feldanlegen aufgetragen. Man sieht, daß sich am sonstigen Verlauf der Kurve nichts geändert hat. Eine derartige totale „Ausleuchtung“ eines Glow-Maximums durch ein elektrisches Feld konnte bei früheren uns aus der Literatur bekannten Feldstimulierungsversuchen noch nicht beobachtet werden.

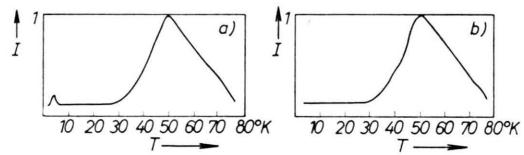


Abb. 2. Glow-Kurven eines ZnS (Cu)-Phosphors ohne und mit vorheriger Anlegung eines elektrischen Feldes bei der Ausgangstemperatur von $2,5 \text{ }^\circ\text{K}$. I = Lichtemission in willkürlichen Einheiten. a: Glow-Kurve, gemessen von $2,5 \text{ }^\circ\text{K}$ an ohne vorherige Feldanlegung, Heizgeschwindigkeit $q=4$ grad pro min. b: Glow-Kurve, gemessen von $2,5 \text{ }^\circ\text{K}$ an nach vorherigem Anlegen eines Feldes $3,6 \text{ kV/cm}$. Das Feld wurde 5 min nach Abschalten der Anregung für 2 sec angelegt. Heizgeschwindigkeit $q=4$ grad/min.

Es ergibt sich nun die Frage, ob dieses Aufleuchten der Probe unmittelbar durch Feldeinwirkung auf irgendwelche Zentren oder aber durch Stoßanregung zustandekommt. Eine solche Stoßanregung könnte bei genügend hoher Feldstärke durch Beschleunigung freibeweglicher Elektronen im Gitter erfolgen, denn bei derart tiefen Temperaturen können Zentren (Haftstellen) mit nur sehr geringem energetischem Abstand vom Leitungsband existieren und bereits extrem niedrige Stoßenergien könnten zu ihrer Entleerung führen. Durch die UV-Anregung der Probe entstehen viele freie Elektronen, deren Konzentration sich nach Abschalten der Anregung und nach Abklingen des Nachleuchtens innerhalb der Wartezeit von 5 min nur relativ langsam erniedrigt.

Um nun für oder wider diesen Mechanismus mit einiger Sicherheit entscheiden zu können, muß die Zahl der freien Elektronen stark herabgesetzt werden. Zu diesem Zweck wurde die Probe nach Beendigung der UV-Anregung ohne angelegtes Feld auf $4,8 \text{ }^\circ\text{K}$ aufgeheizt und anschließend wieder auf $2,5 \text{ }^\circ\text{K}$ rückgekühlt. Das Glow-Maximum bei $4,8 \text{ }^\circ\text{K}$

ist damit etwa zur Hälfte ausgeheizt und es kann angenommen werden, daß jetzt nach der Rückkühlung sehr viel weniger freie Elektronen vorhanden sind als vor dieser Aufheizung. Eine Feldanlegung zeigt jedoch, daß die Leuchtmpulse nach wie vor auftreten, wobei Impulshöhe und Lichtsumme gegenüber dem Versuch ohne diese Behandlung allerdings kleiner geworden sind. Wird die Aufheizung dagegen bis auf 10°K vorangetrieben und dann erst wieder auf $2,5^{\circ}\text{K}$ rückgekühl, so ist bei Anlegen des Feldes kein Leuchten mehr zu beobachten, weil jetzt offenbar alle für den 4°-Peak verantwortlichen Haftstellen durch die Aufheizung entleert sind. Diese Erscheinungen treten unverändert auf, wenn die Felder in umgekehrter Richtung angelegt werden⁴.

Wenn man nun annimmt, daß es sich bei den Zentren, die für das Glow-Maximum bei $4,8^{\circ}\text{K}$ verantwortlich sind, um sehr flache Haftstellen handelt, die durch ein elektrisches Feld geleert werden können, dann liegt es nahe, eine derartige Entleerung auch bei Phosphoren mit weniger flachen Haftstellen bei entsprechend erhöhter Feldstärke zu versuchen. Zu diesem Zweck wurden Versuche mit einem Präparat gemacht, welches ebenfalls die Zusammensetzung ZnS(Cu) mit 10^{-4} g/g Cu besitzt, aber anders hergestellt wurde, und welches im Gegensatz zu den anderen Phosphoren ein stark ausgeprägtes Glow-Maximum bei 25°K mit einer berechneten Haftstellentiefe von ca. 0,02 eV besitzt. Der energetische Unterschied der Haftstellentiefen für die Glow-Maxima bei $4,8^{\circ}$ und 25°K ist also gering. Diese Versuche wurden in der eben besprochenen Weise mit einer Ausgangstemperatur von $4,2^{\circ}\text{K}$ ausgeführt. Sie zeigen, daß die Leuchtmpulse auch bei diesem Präparat auftreten, wobei aber die Lichtsumme wesentlich kleiner ist als bei dem vorhergehenden Phosphor. Wenn nach der Anregung auf 10°K aufgeheizt und dann wieder rückgekühl wird, so treten die Leuchtmpulse dennoch auf, wenn auch wesentlich schwächer. Wird diese Behandlung bis auf 25°K ausgedehnt (das Glow-Maximum bei 25°K wird damit etwa zur Hälfte ausgeheizt), so ist nach der Rückkühlung praktisch kein Leuchten mehr zu bemerken. Dieses Präparat verhält sich also ähnlich wie das vorhergehende, mit einer wesentlichen Ausnahme: das hier vorhandene Glow-Maximum bei

25°K wird durch das angelegte Feld nicht im geringsten beeinflußt. Daran ändert sich auch nichts, wenn man das Feld bis fast zum Durchschlag steigert und es über längere Zeiten angelegt beläßt.

Diese Versuche wurden noch an einigen weiteren ZnS(Cu)-Phosphoren sowie an einem ZnS(Cu, Co)-Phosphor ausgeführt, deren einziges Glow-Maximum (zwischen 4°K und dem Siedepunkt des reinen Stickstoffs) in der Nähe von 50°K liegt. Auch hier sind diese Leuchtmpulse zu beobachten und am Verlauf der Glow-Kurve ändert sich durch das Anlegen des Feldes nichts. Nur die bei dem ZnS(Cu, Co)-Phosphor erzielten Impulshöhen sind denjenigen des erstgenannten Phosphors vergleichbar. Die Frage, ob es sich bei der Feldwirkung um einen reinen Stoßeffekt oder um eine direkte Beeinflussung von Zentren handelt, kann vorläufig nicht eindeutig beantwortet werden, denn einerseits nehmen die Impulshöhen (und Lichtsummen) nach Erniedrigung der Konzentration der freien Elektronen durch eine gewisse vorherige Erwärmung ab, doch andererseits bleibt die Impulshöhe praktisch unverändert, wenn zwischen Abschalten der Anregung und Anlegen des Feldes eine Dunkelpause von 15 min an Stelle der normalen 5 min (bei Konstanthalten der Temperatur von $2,5^{\circ}\text{K}$ bzw. $4,2^{\circ}\text{K}$) eingelegt wird. Innerhalb einer derart langen Zeitspanne müßte die Konzentration der freien Elektronen auch ohne Erwärmung bereits stark zurückgegangen sein. Es ist demzufolge möglich, daß beide Mechanismen wirksam sind.

Eindeutig dagegen ergibt sich, daß das Glow-Maximum nahe $4,8^{\circ}\text{K}$, welches bei dem erstgenannten Phosphor auftritt, sowohl durch Erwärmung als auch durch ein elektrisches Feld „ausleuchtab“ ist. Eine Beeinflussung oder gar vollständige Ausleuchtung der anderen höherliegenden Glow-Maxima durch Felder ist dagegen unmöglich. Man kann daraus folgern, daß es sich bei den Zentren, welche das Glow-Maximum bei $4,8^{\circ}\text{K}$ erzeugen und welche bisher nur bei 2 speziellen Phosphoren gefunden wurden, um Haftstellen handelt, die nicht mit den bekannten Ladungsträger-Haftstellen, die sich durch die bei höheren Temperaturen erscheinenden Glow-Maxima bemerkbar machen, verglichen werden können. Andererseits scheint der durch das Feld ausgelöste Prozeß, der zur Entleerung dieser speziellen

⁴ Bei Einschaltung, Abschaltung oder Umpolung von Feldern über 20 kV/cm sind andersartige zusätzliche Leuchtmpulse zu beobachten, die bei beliebig häufiger Wiederholung der

Schaltvorgänge unverändert auftreten. Über diesen Effekt haben bereits früher mehrere Autoren berichtet⁵.

⁵ P. Sviszt u. J. Schanda, Acta Phys. Hung. Tom. XIV, Fasc. 2–3, 121.

Haftstellen führt, allgemeiner Natur zu sein, denn er macht sich ja bei mehreren hier untersuchten Proben bemerkbar, wobei er bei dem erstgenannten Präparat und bei dem ZnS(Cu, Co)-Phosphor bei weitem am stärksten auftritt.

Eine Erklärung bietet sich nach den Ergebnissen von PARK und REYNOLDS⁶ an. Demnach können durch die Anregung bewegliche und unbewegliche Exzitonen gebildet werden, die durch Energiezufluhr wieder zerfallen können, wobei die freiwerdenden

⁶ X. S. PARK u. D. C. REYNOLDS, Phys. Rev. **132**, 2450 [1963].

Elektronen in das Leitungsband gelangen. Ein Zerfall von Exzitonen kann auch durch Phononen bewirkt werden, die sowohl durch Erwärmung des Gitters oder aber durch Elektronenstoß entstehen können. Nach PARK und REYNOLDS ist eine Dissoziation von Exzitonen auch durch Zwischenwirkung mit anderen beweglichen Exzitonen möglich. Im Fall der Glow-Peaks bei 4,8 °K könnte es sich demnach um Exzitonentraps handeln, die durch Phononen, bewegliche Exzitonen oder aber durch Elektronenstoß geleert werden.

Untersuchung der Moden eines kurzen konfokalen Rubinlasers mit festen Spiegeln*

D. RÖSS, G. GEHRER und W. HEINLEIN

Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium der Siemens & Halske AG, München

(Z. Naturforsch. **20 a**, 256—263 [1965]; eingegangen am 6. November 1964)

Bei einem konfokalen Rubinlaser wurden im Nahfeld ortsabhängig die zeitliche Emission, das optische Emissionsspektrum und das Überlagerungsspektrum der Moden bei 4 GHz untersucht. Solange die Inversion auf den Bereich um die Stabachse beschränkt ist, schwingen transversale Moden niedriger Ordnung mit entarteten Eigenfrequenzen; die Emission ist instabil. Bei hoher Pumpenergie ist die Emission in transversalen Moden höchster Ordnung über den ganzen Stabquerschnitt verteilt; das Spektrum erfüllt ein breites Band und ist nicht mehr entartet. Die thermische Linienverschiebung während des Laserimpulses hat zur Folge, daß die Emission an einem bestimmten Ort zu verschiedenen Zeiten bei unterschiedlichen Frequenzen erfolgt. Ein bestimmter Mode ist jeweils nur kurze Zeit während des Laserimpulses existenzfähig.

Emissionsverlauf und Spektrum von gepulsten Festkörperlasern sind im allgemeinen sehr kompliziert und hängen von zahlreichen verschiedenen Parametern ab. Bisher sind insbesondere das Relaxationsverhalten der gesamten Laserstrahlung sowie die Spektren ganzer Laserimpulse oder einzelner zeitlicher Abschnitte der Laserimpulse untersucht worden. Die Aussagen, die man auf Grund dieser Beobachtungen machen kann, sind mehr oder weniger summarisch und werden deshalb den Einzelheiten der physikalischen Vorgänge nicht gerecht¹.

Bei entsprechender Verfeinerung der Beobachtungstechnik stellt man fest, daß jedem Flächen-element an der Stelle x der emittierenden Fläche ein bestimmter, zeitlicher Intensitätsverlauf $I(t, x)$ des emittierenden Lichts zukommt, zu dem ein bestim-

tes Spektrum $I(\nu, x)$ gehört, das sich seinerseits noch im Verlauf eines Impulses verändert, so daß die Intensität I nicht nur von der Frequenz ν und dem Emissionsort x , sondern auch noch von der Zeit t abhängt, $I(\nu, x, t)$.

Einige Versuche in dieser Richtung haben wir mit einem kurzen Rubinlaser unternommen, dessen Endflächen konfokale Spiegel tragen. Die Länge $l = 42$ mm ist so kurz bemessen, daß der minimale Frequenzabstand benachbarter axialer Moden bei wenigen GHz liegt, die optisch aufgelöst werden können. Der Rubinstab besitzt eine mittlere Materialgüte, einen Durchmesser von 5 mm und polierten Umfang. Die Dotierung ist 0,035% Cr⁺⁺⁺. Die optische Achse ist parallel zur Stabachse orientiert. Die Spiegel bestehen aus Goldschichten; der undurchlässige Spiegel

* Auszugsweise vorgetragen auf der Tagung der Physikalischen Gesellschaft in Bayern, München, April 1964.

¹ Über Einschwingvorgänge und Moden in Rubinlasern sind zahlreiche Arbeiten publiziert worden, die wir nicht alle einzeln zitieren können. Wir verweisen hier z. B. auf die

große Zahl der Originalarbeiten in „Proc. III. Int. Congr. on Quantum Electronics, Paris 1963“, Herausgeber P. GRIVET und N. BLOEMBERGEN, Columbia University Press, New York 1964.