

Eu(Dibenzoylmethan) ₃ Phen	gelb	Fp. 199—202 °C
Eu ₂ O ₃ %	N %	
ber.	17,56	2,79
gef.	17,12	2,93
Eu(Dibenzoylmethan) ₃ Dip.	gelb	Fp. 201—204 °C
Eu ₂ O ₃ %	N %	
ber.	18,01	2,86
gef.	17,84	2,71

Herrn Prof. Dr. H. HOLZAPFEL, Direktor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Leipzig, und Herrn Prof. Dr. A. LÖSCHE, Abteilungsleiter am Physikalischen Institut der Universität Leipzig, sind wir für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse zu großem Dank verpflichtet.

Elektrophotolumineszenz an ZnS: Al, Zn-Kristallen

GÜNTHER SCHMID und FRANK MATOSSI

Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft, Freiburg i. Br., Eckerstraße 4, und
Professur für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 20 a, 412—415 [1965]; eingegangen am 27. Dezember 1964)

Electrophotoluminescence (GUDDEN-POHL-Effect) was observed with ZnS: Al, Zn single crystals. The effect is restricted to a narrow range near the anode, in agreement with previous assumptions. The dependence of the effect on bias voltage, temperature, duration of dark interval and excitation is investigated and discussed.

Aus verschiedenen Untersuchungen über die Elektrophotolumineszenz (EPL) an ZnS-Phosphorpulvern im Zusammenhang mit dem photokapazitiven Effekt wurde geschlossen, daß der GUDDEN-POHL-Effekt, das Aufleuchten eines zu Photolumineszenz angeregten Phosphors bei Anlegen eines elektrischen Felds, ein Oberflächeneffekt ist¹. Über Beobachtungen dieses Aufleuchtens, des EPL-Blitzes, an Kristallen, die diese Annahme direkt bestätigen, soll hier berichtet werden.

Experimentelles

Wir benutzten farblos durchsichtige ZnS-Kristalle, die durch Sublimation hergestellt wurden² und die durch 15-stündiges Tempern bei 1050 °C in Aluminium-Zink-Dampf dotiert wurden. Man muß mit einer Haftstellenkonzentration von etwa 10¹⁸/cm³ rechnen, die zur Bildung eines Störbands Anlaß gibt, was durch EPR-Messungen bestätigt wird. Die Kristalle sind kubisch, aber pseudohexagonal durch Zwillingsbildung infolge von Stapelfehlern. Die pseudohexagonale Stapelachse entspricht einer [111]-Achse der kubischen Bestandteile.

Zur Untersuchung der EPL wurden zueinander parallele (110)-Spaltflächen mit einer 3 µ dicken SiO-Schicht bedampft, die dann zu SiO₂ oxydiert wurde. Auf diese Isolierschicht wurden Goldelektroden aufgedampft. Die angelegten elektrischen Felder stehen also senkrecht zur Stapelachse. Der Elektrodenabstand betrug etwa 1 mm. Mit einem Mikroskop konnten verschiedene

Bereiche des Kristalls gesondert untersucht und die Leuchterscheinungen visuell oder oszillographisch mittels eines am Mikroskoptubus angebrachten Multipliers beobachtet werden. Dabei konnte entweder der zeitliche Verlauf der Intensität I selbst beobachtet werden oder über einen Rechenverstärker auch das Zeitintegral $\int I dt$. Diese Größe ist besser reproduzierbar als die maximale Intensität des Blitzes. Als Lichtsumme bezeichnen wir $\int_0^\infty I dt$, wobei $t = 16$ ms praktisch mit der Integrationsgrenze ∞ als identisch angesehen werden konnte.

Die optische Anregung geschah mit der Wellenlänge 365 nm. Die EPL wurde nach Abschalten der Anregung nach einer mehr oder weniger langen Dunkelpause beobachtet, und zwar durch Einschalten von einzelnen oder periodisch wiederholten rechteckigen Feldimpulsen von bis zu 16 ms Dauer. Die Photolumineszenz war in der Dunkelpause (0,2 s und mehr) vollständig abgeklungen. Die Halbwertszeiten des An- und Abklingens der Photolumineszenz waren in der Größenordnung von 1 ms.

Ergebnisse

1. Beim Einschalten eines äußeren Felds wurden EPL-Blitze beobachtet, und zwar nur an der Anoden-seite. Deren Intensität war sehr gering. Die GP-Blitze konnten durch eine Vorspannung am Kristall, die während der Anregung und während der Dunkelpause anliegt, wesentlich verstärkt werden. Der Blitz

¹ F. MATOSSI, H. GUTJAHR u. D. SIEBERT, Z. Naturforschg. 16 a, 1391 [1961]. — H. GUTJAHR, Z. Phys. 168, 199 [1962]; F. MATOSSI, Helv. Phys. Acta 35, 279 [1962].

² Vgl. A. RÄUBER u. J. SCHNEIDER, Z. Naturforschg. 17 a, 266 [1962].



erscheint jetzt beim Abschalten der Vorspannung, und zwar an jener Elektrode, die Kathode war. Das ist aber die Anode für das im Innern des Kristalls dann wirksam werdende Polarisationsfeld. Die Intensität des Blitzes hängt ab von der Größe und Dauer der Vorspannung sowie von der Länge der Dunkelpause.

Das Feld wurde durch einen der Vorspannung überlagerten Impuls gleicher Spannung, aber entgegengerichteter Polarität abgeschaltet. Die Dauer dieser Feldpulse war im allgemeinen 16 ms, was, wie oben erwähnt, ausreichte, um praktisch den gesamten zeitlichen Ablauf des EPL-Blitzes zu umfassen. Der dann erreichte Endwert des Integrals ist also gleich der Lichtsumme.

Die EPL-Intensität und die EPL-Lichtsumme erreichten einen konstanten Wert, wenn die Vorspannung während etwa 2 min einwirken konnte.

Für Dunkelpausen zwischen 20 msec und 4 s ist die Lichtsumme bei Zimmertemperatur nahezu konstant; für längere Dunkelpausen nimmt sie ab und verschwindet nach etwa 1 min Dunkelpause. Für Dunkelpausen unter 20 msec stört der Abkling-schwanz der Photolumineszenz. Bei 100 °K ist jedoch noch nach einer Stunde ein schwacher GUDDEN-POHL-Effekt zu beobachten.

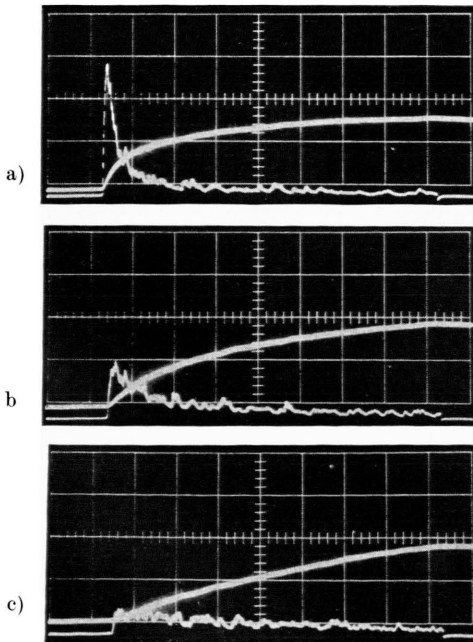


Abb. 1. EPL-Blitz und Verlauf des Integrals. Kristall 028-11, -200 Volt Vorspannung, 0,5 sec Dunkelpause. Ablenkgeschwindigkeit 2 msec/cm. a) bei 379 °K, b) bei 237 °K, c) bei 103 °K.

2. Abb. 1 zeigt Beispiele für den Verlauf der augenblicklichen Intensität und des Integrals bei verschiedenen Temperaturen. Unterhalb von etwa 220 °K bleibt zwar die Lichtsumme des Blitzes die gleiche, die Form der Blitze ändert sich aber; sie sind bei tieferen Temperaturen breiter und flacher. Die Lichtsumme nimmt oberhalb 220 °K mit der Temperatur erst zu, fällt dann aber bis zu Null ab. Die Temperatur, bei der der Blitz verschwindet, hängt von der Vorspannung ab (Abb. 2). Der quali-

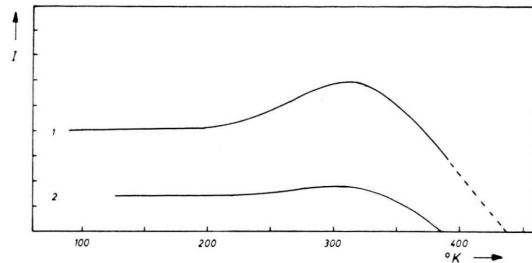


Abb. 2. EPL-Lichtsumme als Funktion der Temperatur. Kristall 028-11, 0,5 sec Dunkelpause. Kurve 1: -200 Volt Vorspannung, Kurve 2: -160 Volt Vorspannung.

tative Verlauf der Kurven von Abb. 2 ist ähnlich dem, der für die Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz in anderen Fällen gefunden wurde³. Eigene Beobachtungen dieser Temperaturabhängigkeit zeigen allerdings einen etwas anderen Verlauf im einzelnen, weisen aber ebenfalls ein Maximum auf (Abb. 3).

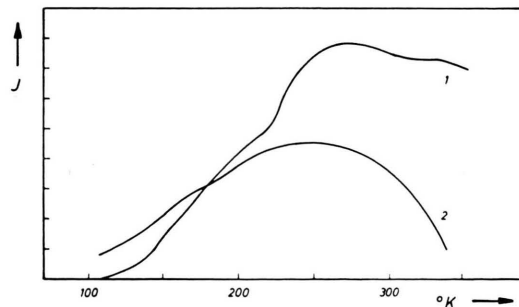


Abb. 3. Photolumineszenz als Funktion der Temperatur. Kristall 028-11. Kurve 1: grüne Bande ($\lambda_{\text{max}} = 523$ nm bei 300 °K); Kurve 2: blaue Bande ($\lambda_{\text{max}} = 461$ nm im ganzen Temperaturbereich).

3. Die spektrale Verteilung in den EPL-Blitzen hängt ebenfalls von der Temperatur ab, und zwar in ähnlicher Weise wie die Photolumineszenz, soweit

³ Vgl. G. F. J. GARLICK in Handbuch der Physik, Bd. XXVI, 10; Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-Göttingen 1958.

die aus Intensitätsgründen mittels Interferenzfiltern gemessenen Kurven Aussagen gestatten. Das bei tiefer Temperatur in Photolumineszenz deutlich sichtbare Maximum bei 460 nm ist wegen der schlechten Auflösung nur angedeutet zu erkennen.

4. Abb. 4 zeigt schließlich charakteristische Ergebnisse bei einer Folge von Feld-Pulsen, wieder erzeugt durch periodisches Abschalten des äußeren Felds, der Vorspannung. Die EPL-Blitze klingen abwechselnd an und ab und schaukeln sich zu einem Maximum auf, das nach etwa 0,4 ms erreicht wird.

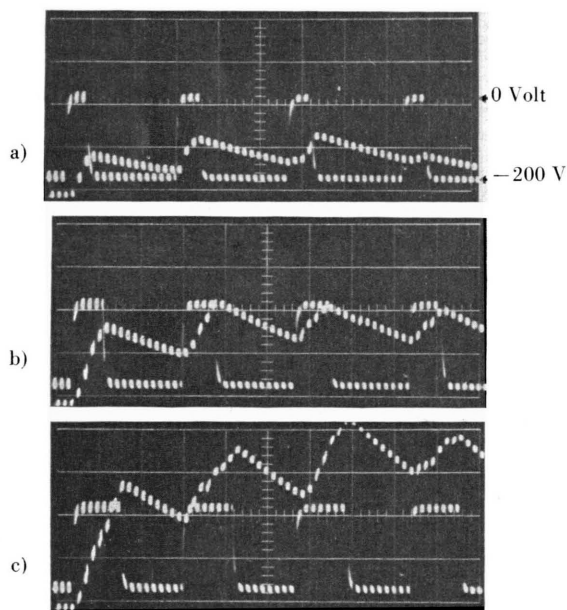


Abb. 4. EPL-Blitz, erzeugt durch 7 kHz Pulsfolge. Kristall 028-11, -220 Volt Vorspannung, 0,5 sec Dunkelpause, 300 °K. a) Impuls schaltet Vorspannung für 30 μ sec ab, b) dasselbe für 40 μ sec, c) dasselbe für 60 μ sec.

5. Quenching bei Einschalten eines Felds während der optischen Anregung wurde nicht beobachtet⁴.

Die Glow-Kurven zeigten ein Maximum bei etwa 155 °K (grün) und 150 °K (blau).

Qualitativ ähnliche Ergebnisse wurden erhalten bei Feldrichtung parallel zur Stapelachse und auch mit einem nicht nachdotiertem Kristall.

Diskussion

Zweifelloos liefern die vorliegenden Beobachtungen als wesentliches Ergebnis eine direkte Bestätigung der Annahme, daß der GUDDEN-POHL-Effekt nahe der

Oberfläche stattfindet, und es bedarf auch keiner näheren Diskussion, daß der Vorgang an der Anodenseite des wirksamen Feldes stattfindet, wohin die freien Elektronen getrieben werden. Sie bilden dort die negative Raumladung, entweder als weiterhin freie Elektronen oder gefangen in (Oberflächen-) Hafttermen. Die negative Raumladung wird durch eine gleich große positive (leere Aktivatoren) an der Kathode des Vorspannungsfeldes kompensiert. Die Tatsache, daß eine Vorspannung durch die dadurch hervorgerufene Erhöhung der Raumladung den Effekt wesentlich verstärkt, ist dann ohne weiteres verständlich. Das Ansammeln einer zunächst über einen großen Teil des Volumens verteilten positiven Ladung an der Elektrode braucht Zeit. Daher ist es notwendig, die Vorspannung genügend lange einwirken zu lassen. Diese Zeit muß als relativ lang erwartet werden, da ziemlich bald das effektive Feld im Innern des Kristalls nur noch stark abgeschwächt vorhanden ist. Die negative Raumladung aus den vom Feld weggezogenen Photoelektronen und anderen freien Elektronen kann sich dagegen wegen der größeren Beweglichkeit rasch ausbilden. Durch Abschalten der Belichtung wird das Gleichgewicht gestört, und in der nun folgenden Dunkelpause wird das System in einen neuen Gleichgewichtszustand übergehen. Dieser Endzustand nach genügend langer Zeit ist dadurch gekennzeichnet, daß die Raumladung sich trotz angelegtem Feld ausgeglichen hat. Dies kann auf strahlungslose Rekombinationen und teilweise thermische Auffüllung der Aktivatorniveaus zurückzuführen sein. Die Abhängigkeit von der Dauer der Dunkelpause wird so verständlich und auch die Tatsache, daß bei höherer Temperatur der Ausgleich rascher stattfindet, also schon kürzere Dunkelpausen die EPL zum Verschwinden bringen. Daß man bei höherer Vorspannung eine höhere Lichtsumme beobachtet und daß die EPL dann erst bei höherer Temperatur verschwindet, dürfte durch die bei größerer Vorspannung zu erwartende größere negative Raumladung zu verstehen sein, die der EPL eine entsprechend größere Anzahl von Elektronen zur Verfügung stellt. Eine quantitative Theorie scheint jedoch verfrüht zu sein. Dies gilt ebenso für das Maximum in Abb. 2.

Das gegenüber der Photolumineszenz relativ langsame Abklingen des EPL-Blitzes macht es wahrscheinlich, daß bei der EPL in diesem Fall phosphoreszenzartige Vorgänge mitspielen, etwa in der Weise, daß die zur Anode zurückkehrenden Elek-

⁴ V. BAR, E. ALEXANDER, J. BRADA u. I. T. STEINBERGER, J. Phys. Chem. Solids **25**, 1317 [1964].

tronen erst in Haftstellen eingefangen werden und dann aber wieder thermisch in Niveaus gehoben werden, von denen aus Rekombination möglich ist, z. B. angeregte Niveaus der Lumineszenz-Zentren. Dieser thermische Prozeß wäre dann für das verschiedene Aussehen der GUDDEN-POHL-Blitze bei 300°K und 100°K verantwortlich. Die Lichtsumme ist in beiden Fällen zwar gleich, bei tiefen Temperaturen ist die Emission aber verlangsamt. Die Beobachtungen mit Pulswiederholungen sind insofern bemerkenswert, da sie zeigen, daß das Abklingen des EPL-Blitzes, das in Abb. 1 höchstens unter dem Einfluß des Polarisationsfeldes stattfindet, auch bei wieder angelegter Vorspannung nicht wesentlich anders verläuft. Das äußere Feld scheint auf dieses Abklingen nur einen sehr geringen Einfluß auszuüben. Es sieht demnach so aus, als ob die strahlenden EPL-Rekombinationen nicht über das Leitungsband stattfinden, sondern etwa von angeregten Aktivatorniveaus aus, die direkt von Haftstellen aus erreicht werden. Genauere Aussagen über den Mechanismus zu machen, dürfte aber noch verfrüht sein.

Das Fehlen von Feldquenching der Photolumineszenz im Einzelkristall, das im Gegensatz dazu bei Pulver-Phosphoren immer auftritt, kann zwei Ursachen haben. Die Anzahl der feldinduzierten strahlungslosen Übergänge könnte im Einkristall dadurch herabgesetzt sein, daß die Anzahl der für solche Übergänge verantwortlichen Oberflächenhaftstellen gegenüber den Verhältnissen im Pulver herabgesetzt ist. Eine trivialere Ursache findet sich in der Tatsache, daß die geometrische Kapazität des Kristallkondensators hier zu klein ist, um einen merklichen Bruchteil der freien Elektronen aus dem Kristallinnern zu entfernen.

Das Hauptresultat unserer Beobachtungen, das Erscheinen der EPL in der Nähe der Anode, steht in direktem Gegensatz zu der Aussage von BAR und Mitarbeitern⁴, wonach der ganze Kristall den GUDDEN-POHL-Blitz zeigt. Es kann bezweifelt werden, ob die von diesen Autoren benutzte Photographie im EPL-Licht genügend beweiskräftig ist. Überstrahlungs- und Rückstreuungseffekte können das Bild verfälschen, insbesondere bei relativ großer EPL-Intensität. Die Intensität und Dauer der von uns beobachteten

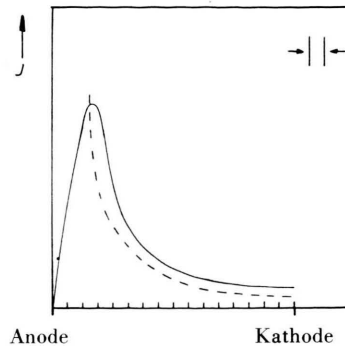


Abb. 5. Räumliche Verteilung des EPL-Blitzes (ausgezogene Kurve). Kristall 028-11, -200 Volt Vorspannung, $0,5$ sec Dunkelpause, 300°K . Räumliche Verteilung der Photolumineszenz (gestrichelte Kurve). Angeregt durch UV-Blitz von 40 msec Dauer im linken Bereich der Elektrode, Breite ca. $\frac{1}{8}$ mm. Aufgetragen ist jeweils die Lichtsumme in nicht-normierten Einheiten, Breite des beobachteten Kristallbereichs = $\frac{1}{16}$ des Elektrodenabstandes von 1 mm.

EPL-Blitze reichte für eine Photographie im Eigenlicht nicht aus. Abb. 5 zeigt dagegen die räumliche Verteilung der aus dem Kristall austretenden EPL-Intensität. Die Verteilung ist nicht notwendigerweise identisch mit der Verteilung des EPL-Blitzes im Innern des Kristalls. Der allmähliche Abfall nach rechts ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf Streueffekte oder andere Störungen zurückzuführen; denn bei Anregung von Photolumineszenz durch kurzzeitige UV-Einstrahlung in einem schmalen Bereich der linken Elektrode ergibt sich eine ähnliche Intensitätsverteilung (siehe die gestrichelte Kurve in Abb. 5). Wenn auch der Verlauf dieser Kurven im einzelnen durch Störungen verfälscht sein kann, so kann doch kein Zweifel bestehen, daß der Hauptteil der Strahlung nahe der Anode entsteht. Unabhängig von unserem gegenteiligen Resultat ist es natürlich nicht ausgeschlossen, daß sich verschiedene Kristalle verschieden verhalten. Unsere Kristalle enthielten, wenn überhaupt, viel weniger Kupfer als die von BAR und Mitarbeitern benutzten, und damit hängt wohl auch zusammen, daß die An- und Abklingzeiten in beiden Fällen um Größenordnungen verschieden sind⁵.

Herrn Dipl.-Chem. A. RÄUBER sind wir für die Herstellung der Kristalle, für wertvolle Diskussionen und die Mitteilung von EPR-Ergebnissen dankbar.

⁵ Nach freundlicher Mitteilung von Herrn I. T. STEINBERGER könnte auch verschiedenes Polarisationsverhalten für die

Unterschiede in den beiderseitigen Beobachtungen verantwortlich sein (isolierte Elektroden hier, nicht isolierte dort).