

Reaktionskinetik des Energietransportes zwischen Rekombinationszentren von Elektroluminophoren

I. BROSER, H.-E. GUMLICH und R. MOSER

Institut für Elektronenmikroskopie am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,
Berlin-Dahlem

(Z. Naturforsch. **20 a**, 1648—1654 [1965]; eingegangen am 8. September 1965)

The kinetics of holes in electroluminescence has been calculated by means of simple two- and three-level-models. As a result an equation is given which describes the ratio of intensity of different emission bands and the degree of luminescence quenching by iron group elements as a function of field frequency and temperature. The calculated curves are in good agreement with the values observed in ZnS containing Cu, Mn, Fe, Co, Ni respectively. The kinetics has been used to calculate the energetic separation of acceptor levels from the valence band and other constants.

Die Elektrolumineszenz eignet sich für reaktionskinetische Untersuchungen deshalb besonders gut, weil durch elektrische Wechselfelder Elektronen und Defektelektronen räumlich getrennt werden und ihre Rekombination entsprechend der Periodendauer zeitlich verzögert erfolgt. Während der Zeit der Trennung unterliegen die Ladungsträger der Wirkung des schwachen inneren elektrischen Feldes und der thermischen Energie und können sich dadurch von einem Aktivatorzentrum zum anderen bewegen. Da die Beweglichkeit der Defektelektronen kleiner ist als die der Elektronen, wird die Ladungsträgertrennung im wesentlichen aktiv durch die Elektronen vollzogen. Ist die Dauer der Ladungsträgertrennung gering, so finden die nach der Umpolung des Feldes zurückkehrenden Elektronen die Defektelektronen vorzugsweise in den Zentren mit den größten Einfangquerschnitten vor. Dauert die Ladungsträgertrennung hinreichend lange, so stellt sich eine Verteilung der Defektelektronen auf die Aktivatorterme ein, die dem thermischen Gleichgewicht entspricht. Durch Änderung der Parameter Feldfrequenz, Feldstärke, Temperatur und Störstellenkonzentration lässt sich damit die Verteilung der Löcher auf die Störstellen untersuchen. Die Änderung der energetischen Verteilung der Löcher findet ihren Ausdruck in einer Änderung der spektralen Verteilung der Emission bzw. im Anwachsen der Zahl der Rekombinationen ohne Emission sichtbaren Lichtes.

In einer vorhergehenden Arbeit¹ wurde über den Einfluß, den die Elemente der Eisengruppe (Fe, Co,

Ni) auf die Elektrolumineszenz von ZnS-Mehrbandenphosphoren ausüben, berichtet. Die von uns untersuchten Mehrbandenphosphore waren mit Cu so aktiviert, daß sie eine blaue und eine grüne Emissionsbande zeigten. Zum Teil enthielten sie zusätzlich Mn und emittierten im elektrischen Wechselfeld die charakteristische gelbe Bande, die dem inneren Übergang ${}^4G \rightarrow {}^6S$ des Mn⁺⁺-Ions zugeschrieben wird. Den Phosphoren war jeweils Fe, Co oder Ni in Abstufungen zwischen $3 \cdot 10^{-7}$ g/g ZnS und 10^{-3} g/g ZnS zugesetzt. Cu bildet, wenn man dem SCHÖN-KLASSENSchen Modell folgt^{2, 3}, Akzeptoren mit Terme über dem Valenzband. Nach unseren vorhergehenden Untersuchungen¹ und nach Rechnungen von ALLEN⁴ liefert das zweiwertige Fe, Co und Ni Niveaus, deren energetischer Abstand zum Valenzband größer ist als der des „blauen“ und „grünen“ Cu-Zentrums. Die Diskussion darüber, ob durch Mn Terme in der verbotenen Zone erzeugt werden, ist noch nicht abgeschlossen. Viele Anzeichen deuten darauf hin, daß auch durch den Einbau von Mn Terme in der verbotenen Zone entstehen, allerdings ist es zweifelhaft, ob der 6S -Grundterm des Mn⁺⁺-Ions dazu gehört⁵.

Reaktionskinetik der Störstellenwechselwirkung

Im folgenden soll zunächst das Modell eines einfachen Phosphors diskutiert werden, der nur zwei Arten von Aktivatoren enthält (Abb. 1). Der energetische Abstand der entsprechenden Terme vom

¹ H.-E. GUMLICH u. R. MOSER, Z. Naturforsch. **20 a**, 1490 [1965].

² M. SCHÖN, Z. Phys. **119**, 463 [1964]; Ann. Phys. (6) **3**, 333 [1948].

³ H. A. KLASENS, Nature, London **158**, 306 [1946].

⁴ J. W. ALLEN, Physics of Semiconductors, Dunod, Paris 1964, S. 781.

⁵ F. A. KRÖGER, Luminescence in Solids Containing Manganese, von Campen, Amsterdam 1940.



oberen Rand des Valenzbandes sei E_1 bzw. E_2 mit $E_1 > E_2$. Die Frage, ob die Anregung durch Stoßionisation, Ladungsträgerinjektion oder Feldionisation geschieht, sei hier ausgeklammert. Es soll in Übereinstimmung mit den in ¹ beschriebenen Ergebnissen lediglich ausgeschlossen werden, daß direkte Stoß- oder Feldionisation der Aktivatoren eine Rolle spielt. Weiterhin soll vorausgesetzt werden,

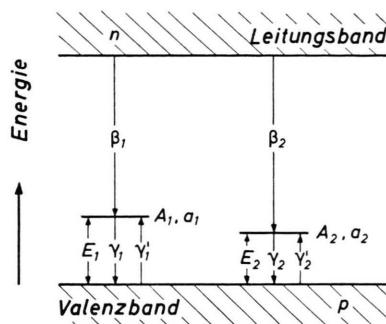


Abb. 1. Bändermodell eines Leuchtstoffes mit zwei Akzeptorniveaus.

daß das elektrische Feld die in den Anregungsgebieten geschaffenen Ladungsträger innerhalb eines Zeitintervalls trennt, das klein ist gegen die Periodendauer des elektrischen Feldes. Die Elektronen werden dank ihrer großen Beweglichkeit so schnell in entfernte Kristallbereiche weggeführt, daß sie nicht sofort rekombinieren können. Die Defektelektronen dagegen werden innerhalb einer Zeit im Anregungsgebiet oder dessen näherer Umgebung von Aktivatorzentren eingefangen, die durch die sehr geringe mittlere freie Lebensdauer der Defektelektronen von 10^{-10} bis 10^{-12} s gegeben ist.

Die räumliche Trennung der Ladungsträger durch das elektrische Feld hat zur Folge, daß die Umverteilung von Defektelektronen zwischen den Rekombinationszentren ohne gleichzeitig ablaufende Rekombinationsprozesse mit Leitungselektronen abläuft. Die Umverteilung geht dabei von einem Zustand aus, der nicht dem thermischen Gleichgewicht entspricht: die Zentren 1 und 2 werden zunächst proportional ihrer Konzentration und ihrer Wirkungsquerschnitte mit Defektelektronen besetzt sein. Die Umverteilung zum thermischen Gleichgewicht stellt sich durch Löchertransport zwischen den Zentren 1 und 2 ein. Sie kann nur dann stattfinden, wenn die thermische Befreiung von Defektelektronen aus Aktivatortermen (Übergang γ') möglich ist. Die Übergangswahrscheinlichkeiten γ' nehmen bei konstanter Tempera-

tur stark mit wachsendem energetischen Abstand E zwischen Valenzband und Aktivatorterm ab. Unter der Voraussetzung $E_1 > E_2$ ist daher die Häufigkeit der thermischen Löcherbefreiung aus Zentren 2 größer als die aus Zentren 1. Daraus folgt, daß sich die Defektelektronen aus flacheren Termen in die höheren Terme so lange umlagern, bis ein thermisches Gleichgewicht erreicht ist. Wird die Ladungsträgertrennung durch Rückkehr der Elektronen abgebrochen, so finden die Rekombinationen über die Zentren 1 und 2 in einem Verhältnis statt, das durch die bis dahin vollzogene Umverteilung auf das thermische Gleichgewicht hin bestimmt ist.

Es bezeichne (Abb. 1):

- n, p : Konzentrationen freier Elektronen bzw. Defektelektronen [cm^{-3}];
- A_1, A_2 : Konzentrationen der Störstellen 1, 2 [cm^{-3}];
- a_1, a_2 : Konzentrationen der ionisierten Störstellen 1, 2 [cm^{-3}];
- E_1, E_2 : Energetische Abstände zwischen Valenzband und Störstellentermen 1, 2 [eV];
- β_1, β_2 : Rekombinationskoeffizienten für die Übergänge von Leitungselektronen in ionisierte Störstellen 1, 2 [$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$];
- γ_1, γ_2 : Übergangskoeffizienten für den Einfang freier Löcher durch nicht ionisierte Störstellen 1, 2 [$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$];
- γ_1', γ_2' : Übergangskoeffizienten für die thermische Befreiung von Löchern aus ionisierten Störstellen 1, 2 [s^{-1}].

Für die Übergangskoeffizienten γ' und γ gilt die Beziehung ^{6, 7}:

$$\gamma'/\gamma = F \cdot \exp\{-E_i/(kT)\}, \quad (1)$$

wobei $F = 2(2\pi m_p \cdot kT)^{3/2}/h^3$

und T die absolute Temperatur, m_p die effektive Masse der Defektelektronen, k die BOLTZMANN-Konstante und h das PLANCKSche Wirkungsquantum ist.

Nimmt man an, daß die Zahl der ionisierten Aktivator niveaus relativ zur Gesamtzahl der Aktivatoren klein ist ($a_1 \ll A_1, a_2 \ll A_2$), dann läßt sich die zeitliche Änderung der Konzentration rekombinationsbereiter Störstellen 1 und 2 durch das Differentialgleichungssystem

$$\begin{aligned} da_1/dt &= \gamma_1 A_1 p - \gamma_1' a_1, \\ da_2/dt &= \gamma_2 A_2 p - \gamma_2' a_2 \end{aligned} \quad (2)$$

⁶ W. SCHOTTKY, Z. Elektrochem. **45**, 33 [1939].

⁷ I. BROSER u. R. BROSER-WARMINSKY, Ann. Phys., Leipzig (6) **16**, 361 [1955].

beschreiben. Die Ausdrücke $\gamma_i A_i p \approx \gamma_i (A_i - a_i) p$ stellen die Zahl der pro Zeit- und Volumeneinheit von Störstellen eingefangenen Defektelektronen dar, $\gamma'_i a_i$ die Zahl der pro Zeit- und Volumeneinheit aus ionisierten Störstellen freigemachten Defektelektronen.

Wir gehen von der Voraussetzung aus, daß pro Volumeneinheit die Gesamtzahl der in jeder Feldperiode vorhandenen ionisierten Störstellen $a_1 + a_2$ praktisch gleich der beim Anregungsakt geschaffenen Defektelektronen p_0 ist:

$$a_1 + a_2 = p_0(U, T). \quad (3)$$

p_0 hängt nur von der Kondensatorspannung und der Temperatur, nicht aber von der Feldfrequenz ab.

$$\text{Mit } \frac{da_1}{dt} + \frac{da_2}{dt} = 0 \quad \text{und} \quad p = \frac{\gamma_1 A_1 + \gamma_2 A_2}{\gamma'_1 a_1 + \gamma'_2 a_2}$$

ergibt sich für die zeitliche Änderung des Verhältnisses der ionisierten Aktivatoren:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{a_1}{a_2} \right) = c_1 \left(1 - c_2 \frac{a_1}{a_2} \right) \left(1 + \frac{a_1}{a_2} \right) \quad (4)$$

$$\text{mit} \quad c_1 = \frac{\gamma_1 \gamma'_2 A_1}{\gamma_1 A_1 + \gamma_2 A_2}; \quad c_2 = \frac{\gamma_1 \gamma'_2 A_1}{\gamma'_1 \gamma_2 A_2}. \quad (5)$$

Die Gl. (4) hat die Lösung

$$\frac{a_1}{a_2}(t) = \frac{c_3 \cdot \exp\{c_1(1+c_2)t\} - 1}{c_2 c_3 \cdot \exp\{c_1(1+c_2)t\} + 1}. \quad (6)$$

Die Integrationskonstante c_3 wird mit Hilfe der Randbedingung bestimmt: im Augenblick der Anregung ($t=0$) hat sich ein Verhältnis a_1/a_2 ausgebildet, das dem Verhältnis A_1/A_2 der im Leuchtstoff vorhandenen Zentren proportional ist. Proportionalitätsfaktor ist der Quotient der Übergangswahrscheinlichkeiten für den Defektelektroneneinfang, worin die Einfangquerschnitte enthalten sind:

$$(a_1/a_2)_{t=0} = (\gamma_1 A_1) / (\gamma_2 A_2). \quad (7)$$

Damit wird die Integrationskonstante

$$c_3 = \frac{1 + (\gamma_1 A_1) / (\gamma_2 A_2)}{1 - c_2 (\gamma_1 A_1) / (\gamma_2 A_2)}. \quad (8)$$

Zu einer einfacheren Beziehung für die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Rekombinationen zwischen Elektronen und ionisierten Störstellen gelangt man, wenn man zur Beschreibung des Rekombinationsverhältnisses den Ausdruck

$$R_{1,2} = I_2 / (I_1 + I_2)$$

benutzt, wobei $I_i = \beta_i n a_i$ ist. Setzt man $\beta_1 \approx \beta_2$, dann wird

$$R_{1,2} = I_2 / (I_1 + I_2) \approx a_2 / (a_1 + a_2). \quad (9)$$

Das Rekombinationsverhältnis $R_{1,2}$ entspricht also unter den angegebenen Einschränkungen der Verteilung rekombinationsbereiter Störstellen 1 und 2, die die nach dem Wechsel der Polarität des Feldes zur Zeit $t = T_p/2 = 1/(2f)$ in die Lumineszenzzone zurückkehrenden Elektronen vorfinden. Voraussetzung ist, daß alle Rekombinationsprozesse innerhalb einer im Vergleich zur Periodendauer T_p kurzen Zeit nach Feldumkehr stattfinden. Damit wird die zeitliche Änderung, die das Verhältnis a_1/a_2 während des Ablaufs der Emission erleidet, vernachlässigt.

Für einen Leuchtstoff mit zwei ionisierbaren Störstellen 1 und 2 ergibt sich damit durch die Kombination der Beziehungen (6) und (9) :

$$R_{1,2} = \frac{1}{c_3(1+c_2)} \left[c_2 c_3 + \exp \left\{ -\frac{c_1(1+c_2)}{2f} \right\} \right] \quad (10)$$

$$\text{mit} \quad c_1 = \frac{F \gamma_2 \exp\{-E_2/(kT)\}}{1 + (\gamma_2 A_2) / (\gamma_1 A_1)}, \quad (11)$$

$$c_2 = (A_2/A_1) \exp\{-(E_1 - E_2)/(kT)\},$$

$$c_3 = \frac{1 + (\gamma_1 A_1) / (\gamma_2 A_2)}{1 - (\gamma_1 / \gamma_2) \exp\{-(E_1 - E_2)/(kT)\}}.$$

Dieses Ergebnis läßt sich folgendermaßen interpretieren:

1. Für hohe und für niedrige Feldfrequenzen strebt das Rekombinationsverhältnis $R(f)$ asymptotisch gegen Grenzwerte R_∞ und R_0 :

$$f \rightarrow \infty:$$

$$R(f) \rightarrow R_\infty = \frac{1}{1 + (\gamma_1 A_1) / (\gamma_2 A_2)} = \text{const}, \quad (12)$$

$$f \rightarrow 0:$$

$$R(f) \rightarrow R_0 = \frac{1}{1 + (A_1/A_2) \exp\{(E_1 - E_2)/(kT)\}} = \text{const}. \quad (13)$$

Im Bereich $0 < f < \infty$ nimmt das Rekombinationsverhältnis mit steigender Feldfrequenz monoton zu. $R(f)$ durchläuft einen Wendepunkt bei

$$f_{wp} = (1/4) c_1 (1 + c_2), \quad (14)$$

der sich zu höheren Frequenzen hin verschiebt, wenn die Leuchtstofftemperatur oder das Verhältnis der Konzentrationen A_1/A_2 der Rekombinationszentren wächst. Die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen den ionisierten Störstellen 1 und 2 benötigt eine temperaturabhängige Zeit τ , die mit der Periodendauer T_p des Wechselfeldes in Konkurrenz tritt. Sind die Frequenzen hinreichend niedrig ($\tau \ll T_p$), so ist das Rekombinationsverhältnis frequenzunabhängig, weil sich das thermische Gleichgewicht der Vertei-

lung ionisierter Zentren einstellt, ehe die Leitungselektronen zurückkehren. Sind die Frequenzen genügend hoch ($\tau \gg \tau_p$), so finden die Rekombinationsprozesse bereits statt, bevor die Defektelektronenumlagerung merklich einsetzt. Das Rekombinationsverhältnis ist deshalb frequenzunabhängig und nur durch das zum Zeitpunkt der Anregung ($t=0$) sich bildende Verhältnis a_1/a_2 bestimmt.

2. Bei genügend tiefer Temperatur wird das Rekombinationsverhältnis $R(f)$ frequenzunabhängig und erreicht denselben Grenzwert, dem sich $R(f)$ bei höherer Temperatur für $f \rightarrow \infty$ asymptotisch annähert:

$$0 < f \leq \infty \quad (kT \ll E_2) \quad R(f) = R_\infty = \frac{1}{1 + (\gamma_1 A_1)/(\gamma_2 A_2)} = \text{const.} \quad (15)$$

Dieses Resultat besagt, daß zur Umlagerung von Defektelektronen zwischen den Zentren eine thermische Minimalenergie notwendig ist, um Defektelektronen aus mindestens einem der beiden Zentren zu befreien. Sinkt die Temperatur unter den Minimalwert, so treffen die rückkehrenden Elektronen unabhängig von der Frequenz stets dieselbe Verteilung a_1/a_2 rekombinationsbereiter Zentren an, die sich schon im Augenblick $t=0$ eingestellt hat. In diesem Falle gilt: $R_0 = R_\infty$.

Als Beispiel zeigt Abb. 2 die nach Gl. (10) berechneten Kurven $R(f)$ bei verschiedenen Temperaturen. Dabei wurden Konstanten E_2 , γ_2 und A_1/A_2 benutzt, deren Bestimmung in einem folgenden Abschnitt beschrieben wird. Zum Vergleich sind in der Abbildung außerdem die experimentell am Leuchttstoff ZnS(Cu) ermittelten Kurven wiedergegeben¹.

3. Die Funktion $R(f, T)$, Gl. (10), durchläuft in Abhängigkeit von der Temperatur ein Minimum. Unterhalb der zum Minimum von $R(f, T)$ gehörenden Temperatur werden zwar Defektelektronen aus energetisch flacheren Akzeptoren thermisch befreit und in den höher gelegenen Termen eingefangen, die Temperatur genügt aber noch nicht, um auch die tiefen Akzeptoren zu leeren. Oberhalb des Minimums genügt die thermische Energie sowohl zur Befreiung von Defektelektronen aus flachen als auch aus tiefen Akzeptoren, das Rekombinationsverhältnis verschiebt sich mit steigender Temperatur wieder zugunsten der energiereichereren Übergänge über die flachen Akzeptoren.

4. Die Funktion $R(f, T)$, Gl. (10), enthält nicht die Feldstärke und ist damit unabhängig von der Zahl der Elektronen und Defektelektronen, die pro

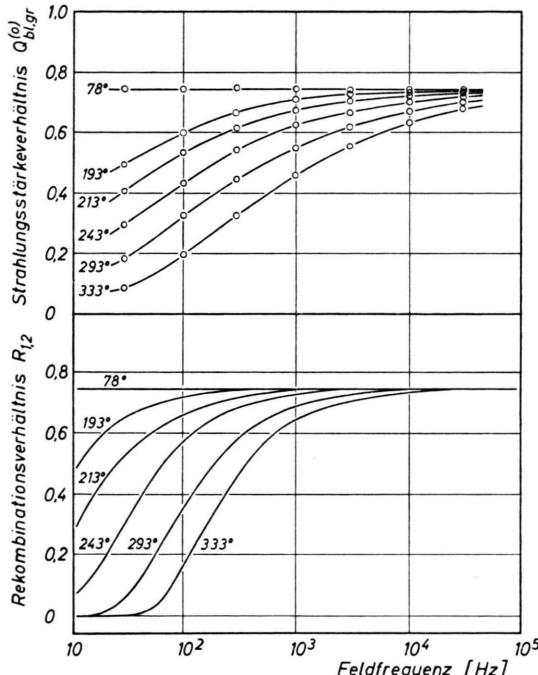


Abb. 2. Frequenzabhängigkeit der Defektelektronenumlagerung mit der Temperatur als Parameter.
Oben: experimentell ermitteltes Strahlungsstärkeverhältnis der blauen und grünen Emissionsbande eines ZnS(Cu)-Leuchttstoffes $Q_{\text{bl}, \text{gr}}(f) = I_{\text{bl}}/(I_{\text{bl}} + I_{\text{gr}})$.
Unten: nach Gl. (10) mit den Konstanten

$$E_2 = 0,13 \text{ eV}; \quad E_1 - E_2 \gg kT; \quad \gamma_2 = 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}; \\ A_1/A_2 \approx (\gamma_1 A_1)/(\gamma_2 A_2) = 0,34$$

berechnetes Rekombinationsverhältnis $R_{1,2}(f) = I_2/(I_1 + I_2)$.

Feldperiode in die Lumineszenzzone gelangen. Einerseits steigt die Ladungsträgerdichte nicht proportional zur Zahl der injizierten Elektronen und Defektelektronen, da durch die Driftbewegung das lumineszierende Volumen mit der Spannung wächst. Andererseits durfte aus der Ladungsträgertrennung gefolgt werden, daß nur die Übergänge zwischen Valenzband und Akzeptoren das Rekombinationsverhältnis bestimmen, da die Umverteilung der Defektelektronen praktisch ungestört durch gleichzeitige Rekombinationen mit Leitungselektronen stattfindet.

Die damit gewonnenen Aussagen wurden zwar von einem Modell abgeleitet, das wesentlich einfacher ist als das von Fock⁸ benutzte. Die Funktion (10) hat aber den Vorzug, eine geschlossene Darstellung der Frequenz- und Temperaturabhängigkeit

⁸ M. W. Fock, Optics Spectr. 11, 50 [1961].

der Defektelektronenverteilung zu geben und damit einen direkten Vergleich mit den in ¹ von uns beschriebenen experimentellen Ergebnissen zuzulassen.

Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen

Die aus der Reaktionskinetik folgende Zeitabhängigkeit der Ladungsträgerumverteilung beschreibt qualitativ gut die Rekombinationsverteilung innerhalb der von uns untersuchten Leuchtstoffe. Sowohl die Messungen, bei denen mit sichtbarer Emission verbundene Rekombinationen in Beziehung gesetzt wurden („Strahlungsstärkeverhältnis“ $Q_{1,2} = I_2/(I_1 + I_2)$, als auch diejenigen, bei denen die Verminderung der Zahl der mit Emission sichtbaren Lichtes verbundenen Übergänge durch Eisengruppenelemente als „Modifikationsfaktor“ $M^{(k)} = I^{(0)}/I^{(k)}$ ($I^{(0)}$: Intensität der Emissionsbande ohne „Killer“, $I^{(k)}$: Intensität mit k g Killer pro g ZnS) ausgedrückt wurde, bestätigen: für jeweils hinreichend hohe und niedrige Feldfrequenzen ist das Verhältnis der Rekombinationen über verschiedene Störstellenarten (Lumineszenz- oder Killerzentren) pro Feldperiode konstant. Für die Abschnitte auf den Frequenzkurven, die dem Rekombinationsverhältnis R_∞ unmittelbar nach der Anregung bzw. R_0 im thermischen Gleichgewicht entsprechen, findet kein Energietransport statt. Dazwischen liegt ein Bereich, in dem der Modifikationsfaktor $M^{(k)}$ von der Periodendauer abhängt, also Energie von einem Zentrum zum anderen transportiert wird. Ebenso läßt sich die Verschiebung der spektralen Verteilung zugunsten der blauen Emissionsbande mit wachsender Frequenz durch die oben abgeleiteten Formeln beschreiben.

In guter Übereinstimmung mit der Theorie verschieben sich die Frequenzcharakteristika der Modifikationsfaktoren $M^{(k)}(f)$ zu höheren Feldfrequenzen hin, wenn der Gehalt an Eisengruppenelementen, also A_1/A_2 , erhöht wird.

Die in ¹ wiedergegebenen Frequenzcharakteristika der Strahlungsstärken lassen sich durch den Ausdruck

$$I^{(k)}(f) = I^{(0)}_f \cdot R_{1,2}(f) \quad (16)$$

beschreiben. $I^{(0)}$ ist dabei die Strahlungsstärke eines Leuchtstoffes ohne Zusatz von Eisengruppenelementen. Unterhalb des Sättigungsbereiches ist $I^{(0)}$ eine lineare Funktion der Feldfrequenz f . Liegt einer der beiden Grenzfälle R_0 oder R_∞ vor, so ist $I^{(k)}(f)$ auch für Leuchtstoffe mit mehreren Arten von Re-

rekombinationszentren direkt proportional der Feldfrequenz. Zwischen den beiden Grenzfällen R_0 und R_∞ steigt $I^{(k)}$ superlinear, da auch $R_{1,2}$ mit der Frequenz wächst. Die Superlinearität, d. h. die Potenz n der Funktion $I = \text{const} \cdot f^n$, steigt allerdings nicht beliebig, vielmehr läßt sich zeigen, daß für ein bestimmtes Störstellenverhältnis A_1/A_2 die Funktion $R_{1,2}(f)$ einen größten Anstieg hat. Die Superlinearität von $I^{(k)}(f)$ muß deshalb aus reaktionskinetischen Gründen durch ein Maximum gehen. Auch diese Folgerung unseres Ansatzes wird durch das Experiment bestätigt, wie die Frequenzcharakteristika von ZnS(Cu, xCo) mit unterschiedlichem Co-Gehalt zeigen ¹. Allerdings ist beim Vergleich mit den gemessenen Kurven zu beachten, daß die untersuchten Leuchtstoffe in zwei Banden emittieren. Deshalb zeigt bereits der Co-freie Phosphor für die blaue Cu-Emission eine superlineare, für die grüne Cu-Emission eine sublineare Frequenzabhängigkeit. Die nach der Reaktionskinetik bei hohen Frequenzen zu erwartende Linearität von $I^{(k)}$ tritt wegen der aus anderen Gründen eintretenden Sättigung der Elektrolumineszenz nicht mehr in Erscheinung.

Für die Temperaturabhängigkeit folgt aus Gl. (15), daß der Energieaustausch zwischen den Zentren bei Temperaturen, bei denen die Gitterenergie nicht zur Befreiung von Defektelektronen aus Aktivatoren genügt, nicht mehr stattfindet. Diese Temperaturgrenze wird auch experimentell gefunden: die Elektrolumineszenzauslösung durch die Eisengruppenelemente und das Strahlungsstärkeverhältnis der Emissionsbanden sind bei Stickstofftemperatur unabhängig von der Periodendauer des elektrischen Feldes. Darüber hinaus ist das bei 78 °K bestimmte, frequenzunabhängige Rekombinationsverhältnis gleich dem Grenzwert, der bei beliebiger höherer Leuchtstofftemperatur auftritt, wenn nur in diesem Falle die Frequenz genügend hoch gewählt wird [Gl. (12)]. Aus Gl. (15) und Gl. (16) folgt weiterhin, daß für hinreichend niedrige Temperaturen die Strahlungsstärke $I^{(k)}$ jedes Leuchtstoffes mit mehr als einem Rekombinationszentrum nicht mehr superlinear, sondern linear mit der Feldfrequenz zunimmt. Auch diese Folgerung des Ansatzes die am ZnS(Cu, xCo) überprüft wurde, konnte experimentell bestätigt werden.

Die Beobachtung, daß das Strahlungsstärkeverhältnis der blauen zur grünen Bande $Q_{\text{bl},\text{gr}}$ feldstärkeunabhängig ist, das Verhältnis $Q_{\text{bl},\text{ge}}$ und $Q_{\text{gr},\text{ge}}$ aber nicht, kann durch den reaktionskinetischen Ansatz nicht gedeutet werden. Auf die mög-

lichen Gründe für diese Diskrepanz wurde bereits hingewiesen¹. Auch die Verstärkung der Elektrolumineszenz durch Co ist in diesem Modell nicht enthalten.

Reaktionskinetik des Dreiterm-Modells

Um die Änderung der spektralen Verteilung der Elektrolumineszenz von Mehrbandenphosphoren mit zusätzlicher Killerdotierung analytisch behandeln zu können, geht man vom Defektelektronentransport zwischen drei Aktivatortermen aus. Dabei seien mit 1 und 2 die Rekombinationszentren für optische Übergänge, mit 3 die Killerzentren bezeichnet. Die energetischen Abstände zum Valenzband seien $E_3 > E_1 > E_2$, die entsprechenden Übergangskoeffizienten γ und γ' . Die thermische Befreiung von Defektelektronen aus den Zentren 1 und 2 soll vernachlässigt werden. Dann ist das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} da_1/dt &= \gamma_1 A_1 p; \quad da_2/dt = \gamma_2 A_2 p - \gamma'_2 a_2; \\ da_3/dt &= \gamma_3 A_3 p \end{aligned}$$

mit der Nebenbedingung

$$a_1 + a_2 + a_3 = p_0(U, T)$$

zu lösen. Für das Verhältnis der längerwelligen I_1 zur kürzerwelligen Bande I_2 ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{I_1}{I_2} &\approx \frac{a_1}{a_2} = \frac{\gamma_1 A_1}{\gamma_2 A_2} \cdot \frac{\gamma_1 A_1 + \gamma_2 A_2 + \gamma_3 A_3}{\gamma_1 A_1 + \gamma_3 A_3} \quad (17) \\ &\cdot \exp \left[\gamma'_2 \left(\frac{\gamma_1 A_1 + \gamma_3 A_3}{\gamma_1 A_1 + \gamma_2 A_2 + \gamma_3 A_3} \right) \right] \frac{1}{2f} - \frac{\gamma_1 A_1}{\gamma_2 A_2 + \gamma_3 A_3}. \end{aligned}$$

Aus Gl. (17) folgt, daß mit zunehmender Konzentration A_3 die kürzerwellige Emission stärker gelöscht wird als die längerwellige Bande. Damit müßte durch steigende Konzentration von Elementen der Eisengruppe z. B. die blaue Cu-Bande stärker ausgelöscht werden als die grüne Cu-Bande. Vergleicht man mit den experimentellen Ergebnissen¹, so findet man, daß Gl. (17) den Einfluß der Killerelemente auf das Strahlungsstärkeverhältnis der blauen und gelben Bande $Q_{bl, ge}$ von ZnS(Cu, Mn, xCo) und der grünen und gelben Bande $Q_{gr, ge}$ richtig beschreibt. Auch bei Photolumineszenzuntersuchungen an Leuchstoffen mit Ni-Zusatz war eine Begünstigung der längerwelligen Emission gefunden worden⁹.

Die Verschiebung zugunsten der blauen Cu-Bande durch den Zusatz von Co in ZnS(Cu, Co) entspricht

nicht Gl. (17). Vielmehr scheint dieser Effekt auf einer anderen Wirkung des Co zu beruhen, wofür folgende Tatsachen sprechen:

1. Die Begünstigung der blauen Cu-Bande steigt mit der Feldfrequenz, während der auslöschende Effekt der Eisengruppenelemente ganz allgemein mit wachsender Feldfrequenz abnimmt.

2. Die Blauverschiebung infolge Co-Dotierung geht nicht zurück, wenn die Temperatur erniedrigt wird, die Killerwirkung der Eisengruppenelemente sinkt dagegen mit fallender Temperatur.

Bestimmung reaktionskinetischer Konstanten

Wenn sich die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Frequenzabhängigkeiten der Modifikationsfaktoren M oder die Strahlungsstärkeverhältnisse Q durch Gl. (10) beschreiben lassen, so können alle in die Reaktionskinetik eingehenden Konstanten ($E_1, E_2, \gamma_1, \gamma_2, \gamma'_1, \gamma'_2, A_1/A_2$) ermittelt werden. Voraussetzung dabei ist, daß die Differenz $E_1 - E_2$ der energetischen Lagen der an der Wechselwirkung beteiligten Niveaus im Bändermodell nicht groß gegen kT ist, weil sonst das Rekombinationsverhältnis (10) nicht mehr von E_1 abhängt.

Um die Funktion (10) den bei Temperaturen zwischen 78 °K und 333 °K gemessenen Frequenzabhängigkeiten der Strahlungsstärkeverhältnisse $Q_{bl, gr}^{(0)}$ (Abb. 2) anzupassen, geht man von den Grenzwerten aus, die sich für sehr hohe und sehr niedrige Feldfrequenzen ergeben. Sie erlauben die Bestimmung von c_2, c_3 und $(\gamma_1 A_1)/(\gamma_2 A_2)$. Bei niedrigen Frequenzen deutet sich für die zur Temperatur 333 °K gehörende Kurve der Grenzwert

$$R_0 = \frac{1}{1+1/c_2} \approx 0 \quad \text{an.}$$

Dieser Wert ist auch für die bei tieferen Temperaturen gemessenen Kurven zu erwarten. Daraus folgt

$$c_2 = (A_2/A_1) \exp \{ -(E_1 - E_2)/(kT) \} \approx 0$$

und

$$E_1 - E_2 \gg kT,$$

da der Leuchstoff Cu-Zentren mit blauer und grüner Emission in vergleichbaren Konzentrationen enthält.

Für hohe Frequenzen ist der Grenzwert

$$R_\infty = \frac{1}{c_3(1+c_2)} (c_2 c_3 + 1) \approx \frac{1}{c_3} \approx 0,746.$$

Daraus ergibt sich

$$c_3 \approx 1,34 \quad \text{und} \quad (\gamma_1 A_1)/(\gamma_2 A_2) \approx 0,34.$$

⁹ E. F. APPLE, Intern. Conf. on Luminescence, New York 1961.

$c_2 \approx 0$ bedeutet, daß die für die grüne Cu-Lumineszenz verantwortlichen Energieniveaus 1 so hoch über dem Valenzband liegen, daß ihre thermische Leerung bis hinauf zu 333°K vernachlässigt werden kann. Im thermischen Gleichgewicht befinden sich daher praktisch alle Defektelektronen in „grünen“ Cu-Zentren.

Verwendet man $c_2 \approx 0$ für die Frequenzcharakteristika des Strahlungsstärkeverhältnisses $Q_{\text{bl, gr}}^{(0)}$, so vereinfacht sich das Rekombinationsverhältnis zu

$$R_{1,2}(f, T) \approx (1/c_3) \exp\{-c_1/(2f)\} \quad (18)$$

mit $c_1 = \frac{F' T^{3/2} \gamma_2 \cdot \exp\{-E_2/(kT)\}}{1 + (\gamma_2 A_2)/(\gamma_1 A_1)}$

und $F' = \frac{2(2\pi m_p \cdot k)^{3/2}}{h^3} \approx 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ grad}^{-3/2}$.

Setzt man in (18) für die Feldfrequenz $f' = q c_1$ (wo bei q eine beliebige Proportionalitätskonstante ist), so wird

$$R_{1,2}(f') \approx (1/c_3) \exp\{-1/(2q)\} = \text{const.} \quad (19)$$

Variiert man bei den Messungen der Frequenzcharakteristika des Rekombinationsverhältnisses die Temperatur und trägt die zur Ordinate (19) gehörenden f', T in einer Darstellung $\ln(f'/T^{3/2}) = \Phi(1/T)$ auf, so hat man unter Verwendung von Gl. (11) nach Beziehung

$$\ln(f'/T^{3/2}) = -\frac{E_2}{kT} + \frac{qF'}{1 + (\gamma_2 A_2)/(\gamma_1 A_1)} \quad (20)$$

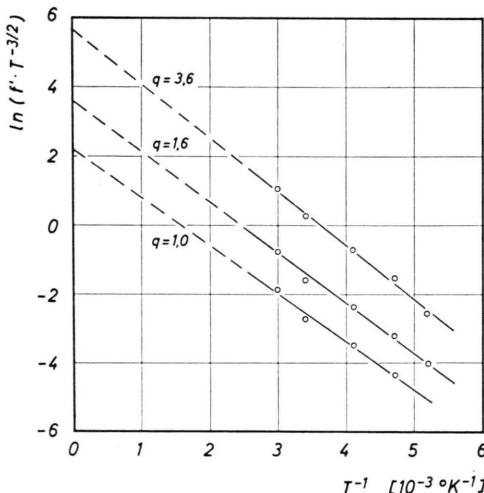


Abb. 3. Darstellung $\ln(f'/T^{3/2}) = \Phi(1/T)$ nach Gl. (20) für Wertepaare (f', T) , entnommen den Frequenzabhängigkeiten des Strahlungsstärkeverhältnisses $Q_{\text{bl, gr}}$ (Abb. 2).

Parallelen mit dem Scharparameter q zu erwarten. Die Steigung dieser Geraden liefert die Aktivatorenergie E_2 des niedrigeren Störterms 2, der Ordinatenabschnitt den Übergangskoeffizienten γ_2 . In Abb. 3 sind die am Leuchtstoff ZnS(Cu) (Abb. 2) gewonnenen Wertepaare (f', T) für drei verschiedene q -Werte aufgetragen. In Tab. 1 sind die daraus ermittelten Konstanten E_2 und γ_2 für das „blaue“ Cu-

q	$R_{1,2}(q \cdot c_1)$	$E_2 \text{ [eV]}$	$\gamma_2 \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]}$
1,0	0,45	0,123	$2 \cdot 10^{-14}$
1,6	0,55	0,126	$4 \cdot 10^{-14}$
3,6	0,65	0,135	$2 \cdot 10^{-13}$

Tab. 1. Aus den Geraden $\ln(f'/T^{3/2}) = \Phi(1/T)$ ermittelte Konstanten E_2 und γ_2 .

Zentrum zusammengestellt. Als Mittelwert ergeben sich $E_2 \approx 0,13 \text{ eV}$ und $\gamma_2 \approx 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Damit ist auch die Übergangswahrscheinlichkeit für die thermische Befreiung gehafteter Defektelektronen bestimmt:

$$\gamma_2' \approx 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (T \approx 300^\circ\text{K}).$$

Die aus optischen Messungen gewonnenen Aktivatorenergien E_2 sind gewöhnlich um mehrere Zehntel eV größer. Für die Übergangskoeffizienten erhält man im Mittel $\gamma_2 \approx 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Setzt man in Rechnung, daß elektrische Felder auch die Haftstellentiefe herabsetzen und die Wahrscheinlichkeit der thermischen Befreiung von Defektelektronen um Größenordnungen erhöhen, wie FOCK⁸ und ANTONOW-ROMANOWSKI und WINOKUROW¹⁰ feststellten, so sind diese Ergebnisse nicht unvernünftig.

Dies gilt um so mehr, als das der Reaktionskinetik zugrunde gelegte Modell nur ein vergröbertes Abbild der wirklichen Verhältnisse bietet. Insbesondere müßte bei einer Verfeinerung des Ansatzes berücksichtigt werden, daß die Verteilung der Störstellen, die am Energieaustausch beteiligt sind, inhomogen ist. Darüber hinaus müßte in Rechnung gesetzt werden, daß das elektrische Feld einen Teil der Defektelektronen aus dem Lumineszenzgebiet entfernt, die erst beim Wechsel der Polarität zurückkehren und wenig zum Energietransport zwischen den Störstellen beitragen. Schließlich bewirken die Elektronenhaftstellen in den Lumineszenzonen, daß auch während des Ablaufes der Defektelektronenumverteilung Rekombinationen stattfinden.

¹⁰ W. W. ANTONOW-ROMANOWSKI u. L. A. WINOKUROW, Opt. i Spektr. 1, 71 [1956].