

Über die Abklingdauer der Excitonenlumineszenz in KJ

HARTWIG BLUME, PETER BRAUER und GERHARD STÜHMER

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 21 a, 849–851 [1966]; eingegangen am 18. April 1966)

Bei Erregung mit energiereicher Strahlung unterhalb 120 °K zeigen reine und mit Thallium aktivierte KJ-Kristalle ultraviolette Lumineszenz^{1–5}. Diese besteht bei tiefer Temperatur aus zwei getrennten Banden, deren Emissionsmaxima bei 302 und 371 m μ liegen. Die Lumineszenz entsteht durch Rekombination von Elektronen mit „selftrapped“ Löchern (V_K-Zentren); dabei können augenscheinlich zwei verschiedene Excitonenzustände gebildet werden, die für die beiden Lumineszenzbanden charakteristisch sind.

Dieselbe Lumineszenz ist auch z. B. nach RÖNTGEN-Bestrahlung bei tiefer Temperatur ausleuchtbar^{3–6}. Der durch RÖNTGEN-Strahlen erregte Kristall enthält nach Abklingen der spontanen Szintillation noch in F-Zentren und an TI⁺-Zentren (TI⁰) angelagerte Elektronen und in V_K-Zentren lokalisierte Löcher (von TI⁺-V-Zentren sei in diesem Zusammenhang abgesehen). Durch Licht der F-Bande (665 m μ) bzw. infrarotes Licht von 1 μ Wellenlänge werden die Elektronen aus den F- bzw. TI⁰-Zentren befreit und können mit V_K-Zentren rekombinieren.

Schließlich kann die 370 m μ -Lumineszenz auch durch Licht im Bereich der Grundgitterabsorption angeregt werden^{1, 7–9}. Ihr erstes Erregungsmaximum fällt mit dem ersten Excitonenabsorptionsmaximum (5,8 eV) zusammen. Durch Erregung in diesem Absorptionsmaximum entsteht ein Exciton, dessen relaxierter Zustand der angeregte Zustand der 370 m μ -Lumineszenz ist. Derselbe – für das ungestörte Grundgitter charakteristische – Excitonenzustand wird offensichtlich auch bei der Rekombination von Elektronen und V_K-Zentren geschaffen, unabhängig von der Entstehungsgeschichte der miteinander rekombinierenden Elektronen und Löcher.

Messungen der Abklingdauer dieser Excitonenlumineszenz bei direkter Erregung des angeregten Zustands durch ultraviolettes Licht sollten etwas über die Eigenschaften dieses Excitons verraten. Messungen der Abklingdauer derselben Excitonenlumineszenz, die aber durch Rekombination vorher freier Ladungsträger, also durch ultraviolettes Licht im Bereich der Band-Band-Übergänge oder durch RÖNTGEN-Strahlung oder durch Ausleuchten von Elektronen aus Haftstellen erregt wurde, sollten die Lebensdauer freier Ladungsträger mitenthalten. – VASIL'eva und MORGENSHTERN¹ er-

wähnen, daß die durch γ -Quanten erregte 370 m μ -Lumineszenz exponentiell abklingt, und zwar bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff mit einer Abklingzeit von 0,9 μ s. – Von AHRENKIEL¹⁰ wurde kürzlich das Abklingen der ausgeleuchteten 370 m μ -Lumineszenz an KJ-Kristallen gemessen, die vorher mit RÖNTGEN-Strahlen erregt worden waren.

Wir berichten im folgenden über Excitonenlebensdauern bei direkter Anregung mit ultraviolettem Licht in der Grundgitterabsorption.

Experimentelles

Die Lumineszenz der Kristalle (K. Korth, Kiel; 0,02 mol% TI) wurde mit UV-Lichtblitzen^{11, 12} angeregt (Halbwertsdauer: 14 ns; innerhalb 200 ns nach Beginn der Zündung 96,5% der gesamten Lichtenergie; Gittermonochromator Jarrell-Ash, $f=0,5$ m).

Ergebnisse

1. Die 370 m μ -Lumineszenz klingt bei Erregung in der Grundgitterabsorption in dem beobachteten Intensitätsbereich von 1 bis 1/30 exponentiell ab.

2. Ihre Abklingzeit ist unterhalb 90 °K konstant und zwar etwa 1,6 μ s (Abb. 1). Oberhalb 90 °K klingt die Lumineszenz mit wachsender Temperatur immer rascher ab. Die Lumineszenzausbeute ist bei 77 °K nahezu 1; auch sie nimmt oberhalb 90 °K mit wachsender Temperatur schnell ab. Bei 120 °K war die Lumineszenzintensität so schwach, daß das Lumineszenz-abklingen nicht mehr verfolgt werden konnte.

3. Die Abklingzeiten sind im ganzen untersuchten Temperaturbereich unabhängig davon, ob die Lumineszenz im 1. Excitonenabsorptionsmaximum (bei 5,8 eV) oder im Absorptionsbereich der Band-Band-Übergänge (bei 6,2 eV) erregt wurde (Abb. 1).

4. Mit genau den gleichen Abklingzeiten klingt die 370 m μ -Lumineszenz auch in mit Thallium aktivierten KJ-Kristallen ab bei Erregung im Bereich der Band-Band-Übergänge (Abb. 1).

5. Die 370 m μ -Lumineszenz klingt bei 80 °K auch dann mit der gleichen Abklingzeit ab, wenn sie durch infrarote Lichtblitze aus durch RÖNTGEN-Strahlen erregten mit Thallium aktivierten KJ-Kristallen ausgeleuchtet wurde (Abb. 1). Diese zwei Abklingzeiten wurden gemessen, um einen Anschluß an die Ergebnisse AHRENKIELS¹⁰ zu finden. – Die Ausleuchtung mit infrarotem Licht ($\lambda > 800$ m μ) ist mit Photoleitung verbunden. Diese klingt bei Einstrahlung mit konstanter Infrarotintensität mit dem Erregungszustand des Kristalls ab¹³.

¹ N. N. VASIL'eva u. Z. L. MORGENSHTERN, Opt. Spectry USSR 9, 357 [1960].

² R. FIESCHI u. G. SPINOLO, Nuovo Cim. 23, 738 [1962].

³ M. N. KABLER, Phys. Rev. 136, A 1296 [1964].

⁴ R. B. MURRAY u. F. J. KELLER, Phys. Rev. 137, A 942 [1965].

⁵ R. G. KAUFMANN, Bull. Am. Phys. Soc. 10, 474 [1965].

⁶ H. N. HERSH, J. Chem. Phys. 31, 909 [1959].

⁷ K. TEEGARDEN, Phys. Rev. 105, 1222 [1957].

⁸ K. TEEGARDEN u. R. WEEKS, J. Phys. Chem. Solids 10, 211 [1959].

⁹ M. TOMURA u. J. KAIFU, J. Phys. Soc. Japan 15, 1295 [1960].

¹⁰ R. K. AHRENKIEL, Solid State Commun. 4, 21 [1966].

¹¹ H. FISCHER, J. Opt. Soc. Am. 51, 543 [1961].

¹² H. BLUME u. U. HEIM, Z. Angew. Phys. 20 [1966], im Druck.

¹³ Wird demnächst publiziert.



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 digitalized 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.

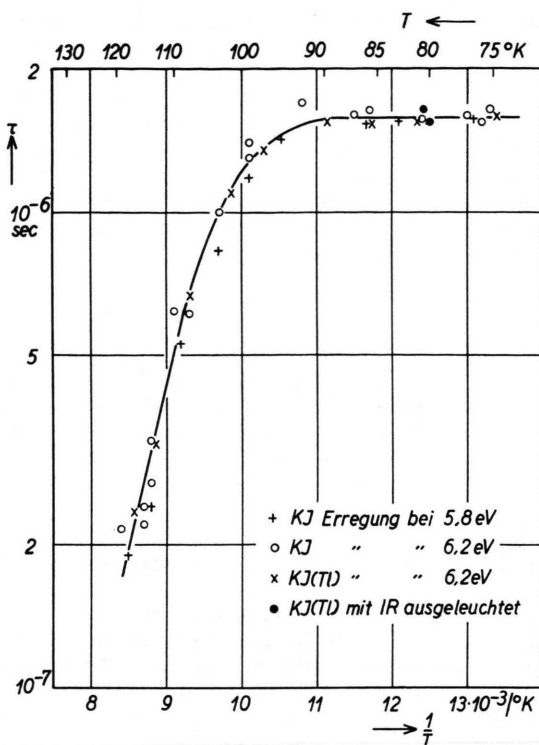


Abb. 1. Abklingzeit der Excitonenlumineszenz von KJ und KJ(Tl) in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Erregungsarten.

6. Neben der 370 mμ-Lumineszenz wurde in reinem KJ bei Erregung im Absorptionsbereich der Band-Band-Übergänge (bei 6,2 eV) noch eine kurzwelligere Lumineszenz gefunden, die sehr rasch abklingt mit einer Abklingzeit $\tau < 5 \cdot 10^{-9}$ s.

Diskussion

Bei direkter Erregung der Lumineszenz im 1. Excitonenabsorptionsmaximum sollte die gemessene Abklingzeit die Lebensdauer des Excitonenzustandes selbst sein. (Bei dieser Erregung ist die elektrische Leitfähigkeit bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff verschwindend klein¹⁴. Es besteht ferner auch nicht die Möglichkeit, F-Zentren zu bilden, wenn der Kristall keine Elektronenhaftstellen besitzt¹⁵.) Die gemessene Excitonenlebensdauer (Größenordnung 1 μs) ist überraschend groß, woraus man wohl schließen kann, daß der niedrigste relaxierte (der 370 mμ-Lumineszenz entsprechende) Excitonenzustand metastabil ist.

Aus der Tatsache, daß die Lumineszenz auch bei Erregung im Bereich der Band-Band-Übergänge stets mit der gleichen Zeitkonstanten wie die im Excitonen-

absorptionsmaximum erregte Lumineszenz abklingt, folgt, daß die Lebensdauer der bei dieser Erregung gebildeten freien Ladungsträger sehr kurz gegen die Lebensdauer des Excitons sein muß. Sie kann im Rahmen unserer Meßgenauigkeit höchstens einige 10^{-8} s betragen. Den gleichen Grenzwert haben auch SWANK und BROWN¹⁶ bei der Bestimmung der Abklingzeit der F-Zentrenlumineszenz abgeschätzt.

Das von uns gefundene Abklingverhalten der 370 mμ-Lumineszenz stimmt qualitativ überein mit dem von AHRENKIEL¹⁰ berichteten Verhalten der aus F- und Tl⁰-Zentren ausgeleuchteten Lumineszenz. Unsere Abklingzeiten — auch die bei Ausleuchtung um 80 °K — sind stets etwas kürzer, und oberhalb 90 °K nimmt die Abklingzeit bei uns schneller ab. (Z. B. Messungen AHRENKIELS: $\tau = 2 \mu\text{s}$ bei 80 °K, $\tau = 0,7 \mu\text{s}$ bei 120 °K; unsere Messungen: $\tau = 1,6 \mu\text{s}$ bei 80 °K, $\tau = 0,15 \mu\text{s}$ bei 120 °K.) Diese Unterschiede zwischen den eigentlichen Excitonenlebensdauern unserer Messungen und den Abklingzeiten der ausgeleuchteten Lumineszenz AHRENKIELS kann man nicht ohne weiteres als Lebensdauern freier Ladungsträger deuten, da wir zumindestens bei tiefer Temperatur völlige Übereinstimmung zwischen den Lumineszenzabklingzeiten beider Erregungsarten erhielten. — Die Vorstellung, daß das infrarote Licht Elektronen aus den Tl⁰-Zentren des mit RÖNTGEN-Strahlen erregten KJ(Tl) befreit, ist in Übereinstimmung mit der beobachteten Photoleitung (Ziffer 5).

Die Abnahme der Lumineszenzabklingzeit oberhalb 90 °K scheint unmittelbar die Folge strahlungsloser Übergänge zu sein. Nimmt man im einfachsten Fall an, daß die Wahrscheinlichkeit k_1 eines strahlenden Übergangs temperaturunabhängig, dagegen die Wahrscheinlichkeit k_2 eines strahlungslosen Übergangs temperaturabhängig ist:

$$k_2 = k \cdot \exp(-\varepsilon/kT),$$

so ergibt sich für die Ausbeute η und die Abklingzeit τ

$$\eta = k_1 / (k_1 + k \cdot \exp\{-\varepsilon/kT\})$$

und

$$\tau = 1 / (k_1 + k \cdot \exp\{-\varepsilon/kT\}).$$

Im Temperaturbereich, wo $k_1 < k_2$ ist, werden beide Größen η und τ in einem Diagramm, in dem $\ln \eta$ bzw. $\ln \tau$ gegenüber $1/T$ aufgetragen ist, durch eine Gerade dargestellt, deren Steigung der Energieschwelle ε proportional ist. Aus einem solchen Diagramm von TEEGARDEN und WEEKS⁸ für die Ausbeute bei Erregung mit 6,1 eV entnehmen wir für $\varepsilon \approx 0,14$ eV. Den gleichen Wert liefert aber auch die Steigung unserer $\ln \tau$ - $1/T$ -Geraden.

Hingegen haben KELLER und MURRAY¹⁷ gezeigt, daß eine Energieschwelle von 0,27 eV überwunden werden muß, wenn das V_K -Zentrum aus seiner ursprünglichen Orientierung in eine um 60° gedrehte Stellung um-

¹⁴ Y. NAKAI u. K. TEEGARDEN, J. Phys. Chem. Solids **22**, 327 [1961].

¹⁵ H. N. HERSH, Bull. Am. Phys. Soc. **10**, 582 [1965].

¹⁶ R. K. SWANK u. C. BROWN, Phys. Rev. **130**, 34 [1963].

¹⁷ F. J. KELLER u. R. B. MURRAY, Phys. Rev. Letters **15**, 198 [1965]; Bull. Am. Phys. Soc. **11**, 72 [1966].

klappt. Das bedeutet aber, daß innerhalb der Exciton-lebensdauer die V_K -Zentren in dem hier betrachteten Temperaturbereich fest lokalisiert sind. Die Aktivierungsenergien sind also so verschieden, daß wir zwischen den beiden Prozessen keinen Zusammenhang sehen.

Im Gegensatz zu den Befunden von TEEGARDEN⁷ haben wir bei Erregung mit 6,2-eV-Quanten in reinem KJ auch eine schwache kurzwellige Lumineszenz um etwa 300 m μ gefunden. Vermutlich ist dies die 302 m μ -Lumineszenz, die KABLER u. a.³⁻⁵ in mit RÖNTGEN-

Strahlen erregtem KJ beobachtet haben. Die Lebensdauer dieser Lumineszenz konnten wir nur abschätzen ($\tau < 5 \cdot 10^{-9}$ s), da sich die Halbwertsdauern von erregendem Blitz und Lumineszenzblitz nur um 1–2 ns unterschieden. Auch AHRENKIEL¹⁰ hat für die Abklingzeit dieser Lumineszenz, die er aus mit RÖNTGEN-Strahlen erregten Kristallen ausleuchtete, als obere Grenze $5 \cdot 10^{-9}$ s angegeben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für Unterstützung zu danken.

IR-Stimulation von ZnS-Phosphoren im Wellenlängenbereich von 2–14 μ bei tiefen Temperaturen

G. BAUR, J. KNOBLOCH, N. RIEHL und P. THOMA

Physik-Department der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **21 a**, 851 [1966]; eingegangen am 21. April 1966)

Es ist schon lange bekannt, daß die meisten ZnS-Phosphore bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs durch Infrarot-Bestrahlung bis etwa 2 μ stimulierbar sind¹. Im allgemeinen nimmt die Stimulation bei tiefer Temperatur zu, da dann die am Ausleuchtprozeß beteiligten flachen Haftstellen mit größerer Wahrscheinlichkeit besetzt sind. Von RIEHL und THOMA² wurden im Temperaturgebiet von 4,2 °K bis 77,4 °K Haftstellen von ungefähr 0,02 bis 0,08 eV durch Aufnahme von Glow-Kurven gefunden. Es lag daher nahe zu untersuchen, ob diese flachen Haftstellen zur Stimulation beitragen. In diesem Falle ist eine Intensitätssteigerung zu erwarten sowie eine zusätzliche Infrarotempfindlichkeit bei längeren Wellenlängen.

Die Messungen wurden an einem pulverförmigen, grünleuchtenden ZnS(Cu)-Phosphor durchgeführt, der mit KBr zu einer Tablette gepreßt war. Die Meßanordnung erlaubte sowohl bei 77,4 °K als auch bei 4,2 °K zu messen. Es wurde besonderer Wert darauf gelegt, störende IR-Strahlung von den Wandungen und sonstigen Teilen der Apparatur (durch Kühlung derselben auf He-Temperatur) auszuschließen. Die Probe wurde mit UV von 365 nm bis zur Sättigung angeregt.

Bei 4,2 °K ergab sich eine um den Faktor 80 stärkere Stimulation als bei 77,4 °K bei gleicher integraler IR-Strahlungsleistung im Bereich von 4 bis 14 μ . Bei einer Proben temperatur von 77,4 °K wurde das Maximum der Stimulation erst nach einer IR-Einstrahlungsdauer von 5 Minuten erreicht, während dies bei einer Proben temperatur von 4,2 °K schon nach einer Zeit $t < 1/50$ sec der Fall war.

Es war daher möglich, bei der Aufnahme der Stimulationskurve im Wellenlängenbereich von 2 bis 11 μ bei einer Proben temperatur von 4,2 °K das eingestrahlte IR mit 50 Hertz zu pulsen und zum Nachweis der Ausleuchtintensität die Detektoreinrichtung (Multiplikator

mit phasenempfindlichem Verstärker) eines Zeiss-Spektrographen zu benutzen. Als IR-Quelle diente ein Beckman-Spektralphotometer vom Typ IR 5A, das so umgebaut wurde, daß der IR-Strahl wahlweise auf ein Thermoelement mit Registriereinrichtung oder die im Kryostaten befindliche ZnS-Probe gegeben werden konnte. Der IR-Eingang des Kryostaten war durch eine 10 mm dicke KBr-Scheibe abgeschlossen.

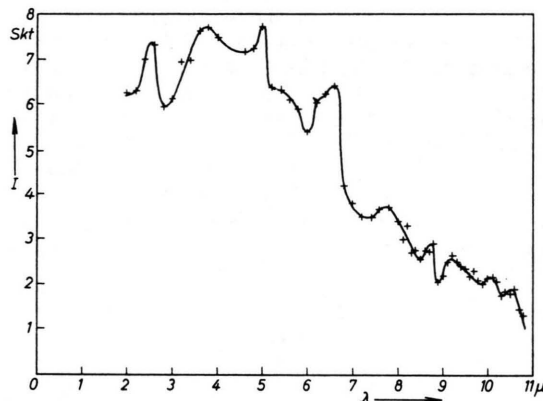


Abb. 1. Ausleuchtintensität I eines ZnS(Cu)-Phosphors in Abhängigkeit von der eingestrahlten IR-Wellenlänge λ .

Abb. 1 zeigt die Ausleuchtintensität in Abhängigkeit von der eingestrahlten IR-Wellenlänge. Die Kurve wurde auf gleiche IR-Energie korrigiert. Der Phosphor wurde vor jedem Meßpunkt bis zur Sättigung mit UV angeregt. Das IR wurde nach einer Abklingdauer von 3 Minuten eingestrahlt. Bei IR-Wellenlängen oberhalb 11 μ wurden die Meßfehler, bedingt durch ungeladenen IR-Untergrund, so groß, daß es nicht sinnvoll erschien, die Stimulationskurve weiter zu zeichnen. Es konnte aber eine IR-Stimulation bis zu einer Wellenlänge von 14 μ eindeutig nachgewiesen werden.

Weitere Messungen an anderen Phosphoren werden zur Zeit durchgeführt. Eine Deutung der Ergebnisse und Einzelheiten der Meßanordnung werden später veröffentlicht.

Die Arbeit wurde unterstützt durch die Fraunhofer-Gesellschaft (Vertrag No. T 401-I-203).

¹ H. ORTMANN u. N. RIEHL, Z. Naturforschg. **10 a**, 896 [1955].

² N. RIEHL u. P. THOMA, Z. Angew. Phys. **14**, 751 [1962].