

## Über die Abklingdauer der Excitonenlumineszenz in KJ

HARTWIG BLUME, PETER BRAUER und GERHARD STÜHMER  
Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 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<sup>1–5</sup>. Diese besteht bei tiefer Temperatur aus zwei getrennten Banden, deren Emissionsmaxima bei 302 und 371 mμ liegen. Die Lumineszenz entsteht durch Rekombination von Elektronen mit „selftrapped“ Löchern (V<sub>K</sub>-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<sup>3–6</sup>. Der durch RÖNTGEN-Strahlen erregte Kristall enthält nach Abklingen der spontanen Szintillation noch in F-Zentren und an Tl<sup>+</sup>-Zentren (Tl<sup>0</sup>) angelagerte Elektronen und in V<sub>K</sub>-Zentren lokalisierte Löcher (von Tl<sup>+</sup>-V-Zentren sei in diesem Zusammenhang abgesehen). Durch Licht der F-Bande (665 mμ) bzw. infrarotes Licht von 1 μ Wellenlänge werden die Elektronen aus den F- bzw. Tl<sup>0</sup>-Zentren befreit und können mit V<sub>K</sub>-Zentren rekombinieren.

Schließlich kann die 370 mμ-Lumineszenz auch durch Licht im Bereich der Grundgitterabsorption angeregt werden<sup>1, 7–9</sup>. 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 mμ-Lumineszenz ist. Derselbe – für das ungestörte Grundgitter charakteristische – Excitonenzustand wird offensichtlich auch bei der Rekombination von Elektronen und V<sub>K</sub>-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 MORGENSHTERN<sup>1</sup> er-

wähnen, daß die durch γ-Quanten erregte 370 mμ-Lumineszenz exponentiell abklingt, und zwar bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff mit einer Abklingzeit von 0,9 μs. — Von AHRENKIEL<sup>10</sup> wurde kürzlich das Abklingen der ausgeleuchteten 370 mμ-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% Tl) wurde mit UV-Lichtblitzen<sup>11, 12</sup> 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 mμ-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 μs (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 Lumineszenzabklingen 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 mμ-Lumineszenz auch in mit Thallium aktivierte KJ-Kristalle ab bei Erregung im Bereich der Band-Band-Übergänge (Abb. 1).

5. Die 370 mμ-Lumineszenz klingt bei 80 °K auch dann mit der gleichen Abklingzeit ab, wenn sie durch infrarote Lichtblitze aus durch RÖNTGEN-Strahlen erregten mit Thallium aktivierte KJ-Kristalle ausgelöst wurde (Abb. 1). Diese zwei Abklingzeiten wurden gemessen, um einen Anschluß an die Ergebnisse AHRENKIELS<sup>10</sup> zu finden. — Die Ausleuchtung mit infrarotem Licht ( $\lambda > 800$  mμ) ist mit Photoleitung verbunden. Diese klingt bei Einstrahlung mit konstanter Infrarotintensität mit dem Erregungszustand des Kristalls ab<sup>13</sup>.

<sup>1</sup> N. N. VASIL'eva u. Z. L. MORGENSHTERN, Opt. Spectry USSR **9**, 357 [1960].

<sup>2</sup> R. FIESCHI u. G. SPINOLI, Nuovo Cim. **23**, 738 [1962].

<sup>3</sup> M. N. KABLER, Phys. Rev. **136**, A 1296 [1964].

<sup>4</sup> R. B. MURRAY u. F. J. KELLER, Phys. Rev. **137**, A 942 [1965].

<sup>5</sup> R. G. KAUFMANN, Bull. Am. Phys. Soc. **10**, 474 [1965].

<sup>6</sup> H. N. HERSH, J. Chem. Phys. **31**, 909 [1959].

<sup>7</sup> K. TEEGARDEN, Phys. Rev. **105**, 1222 [1957].

<sup>8</sup> K. TEEGARDEN u. R. WEEKS, J. Phys. Chem. Solids **10**, 211 [1959].

<sup>9</sup> M. TOMURA u. J. KAIFU, J. Phys. Soc. Japan **15**, 1295 [1960].

<sup>10</sup> R. K. AHRENKIEL, Solid State Commun. **4**, 21 [1966].

<sup>11</sup> H. FISCHER, J. Opt. Soc. Am. **51**, 543 [1961].

<sup>12</sup> H. BLUME u. U. HEIM, Z. Angew. Phys. **20** [1966], im Druck.

<sup>13</sup> 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 digitized 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.

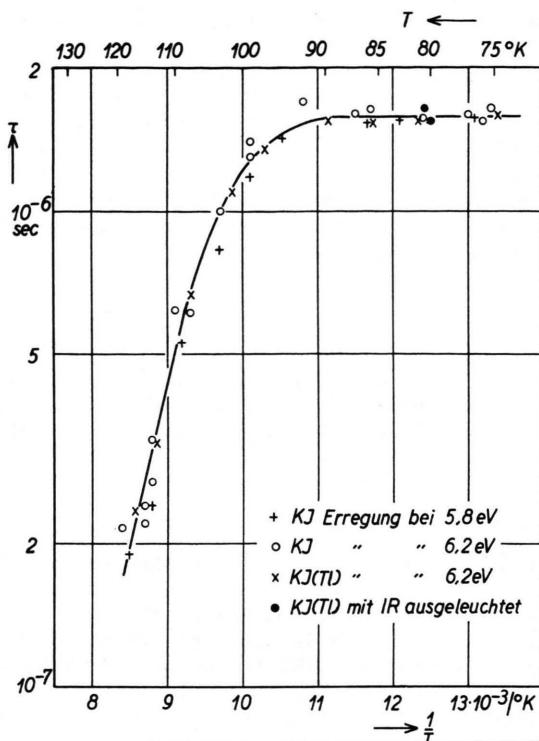


Abb. 1. Abklingzeit der Excitonenlumineszenz von KJ und KJ(Tl) in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Erregungsarten.

6. Neben der  $370 \text{ m}\mu\text{-Lumineszenz}$  wurde in reinem KJ bei Erregung im Absorptionsbereich der Band-Band-Übergänge (bei  $6.2 \text{ eV}$ ) noch eine kurzwelligere Lumineszenz gefunden, die sehr rasch abklingt mit einer Abklingzeit  $\tau < 5 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ .

### 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 klein<sup>14</sup>. Es besteht ferner auch nicht die Möglichkeit, F-Zentren zu bilden, wenn der Kristall keine Elektronenhaftstellen besitzt<sup>15</sup>.) Die gemessene Excitonenlebensdauer (Größenordnung  $1 \mu\text{s}$ ) ist überraschend groß, woraus man wohl schließen kann, daß der niedrigste relaxierte (der  $370 \text{ m}\mu\text{-Lumineszenz}$  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  $10^{-8} \text{ s}$  betragen. Den gleichen Grenzwert haben auch SWANK und BROWN<sup>16</sup> bei der Bestimmung der Abklingzeit der F-Zentrenlumineszenz abgeschätzt.

Das von uns gefundene Abklingverhalten der  $370 \text{ m}\mu\text{-Lumineszenz}$  stimmt qualitativ überein mit dem von AHRENKIEL<sup>10</sup> berichteten Verhalten der aus F- und  $\text{Ti}^\circ$ -Zentren ausgeleuchteten Lumineszenz. Unsere Abklingzeiten — auch die bei Ausleuchtung um  $80 \text{ }^\circ\text{K}$  — sind stets etwas kürzer, und oberhalb  $90 \text{ }^\circ\text{K}$  nimmt die Abklingzeit bei uns schneller ab. (Z. B. Messungen AHRENKIELS:  $\tau = 2 \mu\text{s}$  bei  $80 \text{ }^\circ\text{K}$ ,  $\tau = 0.7 \mu\text{s}$  bei  $120 \text{ }^\circ\text{K}$ ; unsere Messungen:  $\tau = 1.6 \mu\text{s}$  bei  $80 \text{ }^\circ\text{K}$ ,  $\tau = 0.15 \mu\text{s}$  bei  $120 \text{ }^\circ\text{K}$ .) 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 zumindest bei tiefer Temperatur völlige Übereinstimmung zwischen den Lumineszenzabklingzeiten beider Erregungsarten erhielten. — Die Vorstellung, daß das infrarote Licht Elektronen aus den  $\text{Ti}^\circ$ -Zentren des mit RÖNTGEN-Strahlen erregten KJ(Tl) befreit, ist in Übereinstimmung mit der beobachteten Photoleitung (Ziffer 5).

Die Abnahme der Lumineszenzabklingzeit oberhalb  $90 \text{ }^\circ\text{K}$  scheint unmittelbar die Folge strahlungloser Übergänge zu sein. Nimmt man im einfachsten Fall an, daß die Wahrscheinlichkeit  $k_1$  eines strahlenden Übergangs temperaturunabhängig, dagegen die Wahrscheinlichkeit  $k_2$  eines strahlunglosen Übergangs temperaturabhängig ist:

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

so ergibt sich für die Ausbeute  $\eta$  und die Abklingzeit  $\tau$

$$\eta = k_1 / (k_1 + k \cdot \exp(-\varepsilon/k T))$$

und

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

Im Temperaturbereich, wo  $k_1 < k_2$  ist, werden beide Größen  $\eta$  und  $\tau$  in einem Diagramm, in dem  $\ln \eta$  bzw.  $\ln \tau$  gegenüber  $1/T$  aufgetragen ist, durch eine Gerade dargestellt, deren Steigung der Energieschwelle  $\varepsilon$  proportional ist. Aus einem solchen Diagramm von TEEGARDEN und WEEKS<sup>8</sup> für die Ausbeute bei Erregung mit  $6.1 \text{ eV}$  entnehmen wir für  $\varepsilon \approx 0.14 \text{ eV}$ . Den gleichen Wert liefert aber auch die Steigung unserer  $\ln \tau$ - $1/T$ -Geraden.

Hingegen haben KELLER und MURRAY<sup>17</sup> gezeigt, daß eine Energieschwelle von  $0.27 \text{ eV}$  überwunden werden muß, wenn das V<sub>K</sub>-Zentrum aus seiner ursprünglichen Orientierung in eine um  $60^\circ$  gedrehte Stellung um-

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

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

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

<sup>17</sup> 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 Excitonenlebensdauer 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 TEEGARDEN<sup>7</sup> haben wir bei Erregung mit 6,2-eV-Quanten in reinem KJ auch eine schwache kurzwellige Lumineszenz um etwa 300 m $\mu$  gefunden. Vermutlich ist dies die 302 m $\mu$ -Lumineszenz, die KABLER u. a.<sup>3-5</sup> 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 AHRENKIEL<sup>10</sup> hat für die Abklingzeit dieser Lumineszenz, die er aus mit RÖNTGEN-Strahlen erregten Kristallen ausleuchtete, als obere Grenze 5 · 10<sup>-9</sup> s angegeben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für Unterstützung zu danken.

### IR-Stimulation von ZnS-Phosphoren im Wellenlängenbereich von 2–14 $\mu$ 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  $\mu$  stimulierbar sind<sup>1</sup>. 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 THOMA<sup>2</sup> 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  $\mu$ . Bei einer Probentemperatur von 77,4 °K wurde das Maximum der Stimulation erst nach einer IR-Einstrahlungsdauer von 5 Minuten erreicht, während dies bei einer Probentemperatur 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  $\mu$  bei einer Probentemperatur von 4,2 °K das eingestrahlte IR mit 50 Hertz zu pulsieren und zum Nachweis der Ausleuchtingenintensität die Detektoreinrichtung (Multipli-

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.

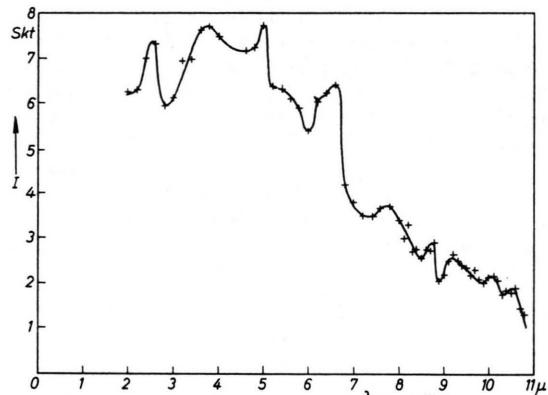


Abb. 1. Ausleuchtingenintensität  $I$  eines ZnS(Cu)-Phosphors in Abhängigkeit von der eingestrahlten IR-Wellenlänge  $\lambda$ .

Abb. 1 zeigt die Ausleuchtingenintensität 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  $\mu$  wurden die Meßfehler, bedingt durch ungestopften 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  $\mu$  eindeutig nachgewiesen werden.

Weitere Mesungen 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).

<sup>1</sup> H. ORTMANN u. N. RIEHL, Z. Naturforschg. 10 a, 896 [1955].

<sup>2</sup> N. RIEHL u. P. THOMA, Z. Angew. Phys. 14, 751 [1962].