

e) Bei fünf von den sechs untersuchten Verbindungen fallen die 0–0-Übergänge von Absorption und Fluoreszenz innerhalb der Meßgenauigkeit ($\pm 25 \text{ cm}^{-1}$) zusammen. Dies ist in Übereinstimmung mit dem aus den Paarungseigenschaften der

MOs abgeleiteten Ergebnis, daß bei alternierenden Kohlenwasserstoffen die Ladungsverteilung in den angeregten Zuständen die gleiche ist wie im Grundzustand.

Untersuchungen zum Problem des An- und Abklingens der Lumineszenz organischer Molekulkristalle *

K. KRAMER

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. 22 a, 1108–1120 [1967]; eingegangen am 11. März 1967)

The theoretical background of the time behaviour of the luminescence of organic molecular crystals is shortly discussed and a measuring equipment is described to measure the rise and the decay of luminescence intensities over four decades. Results on single crystals of anthracene, pyrene, 2,3-dimethylnaphthalene and mixed crystals at 77 °K and 300 °K are reported and conclusions are drawn regarding the luminescence mechanism in mixed crystals. In an appendix, some methods of measuring luminescence decay times are compared.

Messungen von Lumineszenz-An- und Abklingzeiten mit Subnanosekundaauflösung sind im Zusammenhang mit dem Problem der Energieübertragung in organischen Molekulkristallen von Interesse. Die Abhängigkeit dieser Zeiten von der Konzentration fluoreszenzlöschender Zusätze (Dotierung) erlaubt Rückschlüsse auf die Art des Übertragungsmechanismus der Anregungsenergie vom Grundgitter zur Dotierung^{1–4} und auf die Vorgänge beim Szintillationsprozeß.

Eine wesentliche Voraussetzung ist dabei eine sorgfältige Reinigung der Substanzen und eine möglichst genaue Bestimmung der Fremdmoleküle, weil in das Grundgitter eingebaute Fremdzusätze bereits bei relativen Konzentrationen von 10^{-6} Mol/Mol nicht unwesentliche Lumineszenzänderungen hervorrufen.

I. Grundlagen

Aromatische Kohlenwasserstoffe wie Naphthalin und Anthracen verdanken ihre Lumineszenzfähigkeit bekanntlich ihren molekularen π -Bindungen, während die lokalisierten σ -Bindungen keinen Beitrag zu Leuchterscheinungen liefern.

Die Fluoreszenz ist den Übergängen vom ersten angeregten Singulettzustand in den Grundzustand ($S_{1,0} \rightarrow S_{0,n}$) zuzuschreiben, während an Phosphoreszenz, verzögerter Fluoreszenz und langsamen Szintillationskomponenten Triplett-Zustände beteiligt sind.

Wegen der im Vergleich zu den innermolekularen Bindungsenergien geringen zwischenmolekularen Wechselwirkungen sind die Lumineszenzerscheinungen der Molekulkristalle denen der dampfförmigen und flüssigen Phase sehr ähnlich. Der wichtigste durch die zwischenmolekulare Kopplung im Festkörper hervorgerufene Effekt ist das Entstehen delocalisierter angeregter Zustände (Excitonen), worauf die sehr wirkungsvolle Energieübertragung in den organischen Molekulkristallen beruht.

Die Excitonen sind im ungestörten Zustand kohärent⁵ und breiten sich entsprechend ihrem k -Vektor aus. Innerhalb der gegenüber der Excitonenebensdauer von etwa 10^{-8} sec kurzen Zeit von ca. 10^{-12} sec werden sie aber bei Temperaturen größer als 20 °K an Phononen und Fehlstellen gestreut. Das Verhalten der praktisch unter allen Versuchsbedingungen inkohärent wandernden Anregungszu-

* D 26.

¹ W. HANLE u. H. G. JANSEN, Z. Naturforsch. 9 a, 791 [1954].

² A. SCHMILLEN, Z. Physik 150, 123 [1958].

³ A. SCHMILLEN u. K. KRAMER, Z. Naturforsch. 16 a, 1192 [1961].

⁴ M. BRONCH-BRUEVICH et al., Optics and Spectr. 11, 335 [1961].

⁵ F. HOFELICH, Phys. kondens. Materie 5, 208 [1966].



stände kann durch das Excitonen-Hüpfmodell¹⁰ beschrieben werden. Zum Verständnis des hier skizzierten wird auf die Bücher von FÖRSTER⁶ und DAVYDOV⁷ sowie die zusammenfassenden Artikel von McCURE⁸, WOLF^{9,10}, BROUDE¹¹, HOCHSTRASSER¹², WINDSOR¹³ und BIRKS¹⁴ verwiesen.

Obwohl es sich herausstellt, daß bei UV-Anregung mäßiger Volumendichte das Lumineszenzabklingen der hier untersuchten Kristalle über mindestens vier Intensitätsdekaden streng exponentiell ist und damit die Annahme eines einzigen monomolekularen, einstufigen Prozesses nahegelegt wird, sind die Vorgänge in Wirklichkeit verwickelter.

1. Der Lumineszenzprozeß ist mehrstufig (außer bei Einstrahlung in die 0,0-Absorptionsbande), aber die strahlungslosen Übergänge von den höher angeregten Zuständen in das erste angeregte Singulett ohne Schwingungsanteil sind unmeßbar kurz ($\sim 10^{-12}$ sec).

2. Die Einstellung des thermischen Gleichgewichts zwischen den Excitonniveaus innerhalb des Excitonenbandes und zwischen ihren Komponenten (DAVYDOV-Komponenten) infolge Excitonen-Phononen-Wechselwirkung ist bei nicht zu tiefen Temperaturen ebenfalls zu schnell, um meßbar zu sein.

3. Die außen gemessene Abklingzeit kann durch wiederholte Absorption und Reemission verlängert werden:

$$1/\tau = k_f(1 - A) + k_s$$

(k_f , k_s – Wahrscheinlichkeiten des strahlenden und strahlungslosen Überganges, A – temperatur- und schichtdickenabhängige Reabsorptionswahrscheinlichkeit eines Lichtquanten im Kristall).

4. Nach Vorstellungen von WOLF und Mitarbeitern^{15,16} enthalten nicht ausreichend gereinigte Kristalle von Kristalldefekten und Verunreinigungen erzeugte flache Fallen. In diesen eingefangene Ex-

citonen können entweder Fallen-Fluoreszenz hervorrufen oder wieder thermisch reaktiviert werden. Die hier als Untersuchungsobjekte benutzten Kristalle (wie auch die üblichen Szintillatorkristalle) enthalten mit großer Wahrscheinlichkeit solche flachen Fallen („X-Stellen“). Deshalb soll im folgenden der zeitliche Verlauf der Lumineszenz nach unendlich kurzer Anregung entsprechend einer δ -Funktion nach dem Modell von PRÖPSTL und WOLF¹⁵ (Abb. 1) berechnet

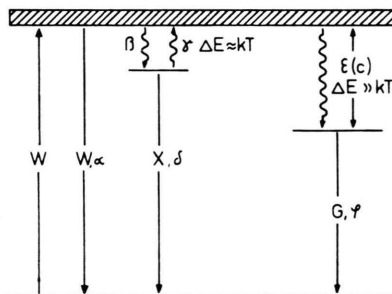


Abb. 1. Term- und Übergangsschema (nach¹⁵). W = Absorption und Emission des Grundgitters. X = Emission eines an einer Gitterfalle eingefangenen Excitons (flache Falle). G = Emission eines Excitons am Fremdmolekül, $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon, \varphi$ bezeichnen die betreffenden Übergangswahrscheinlichkeiten.

werden. Die Dichte der Excitonen sei n_1 , die der besetzten flachen Fallen n_2 ; $\alpha, \beta, \gamma = \gamma_0 e^{-\Delta E/kT}$, δ, ϵ und φ sind Übergangswahrscheinlichkeiten gemäß Abb. 1. Die zeitlichen Änderungen von n_1 und n_2 ergeben ein System zweier linearer Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten:

$$dn_1/dt = -(\alpha + \beta)n_1 + \gamma n_2,$$

$$dn_2/dt = +\beta n_1 - (\gamma + \delta)n_2.$$

Die charakteristische Determinante

$$s^2 + (\alpha + \beta + \gamma + \delta)s + (\alpha\gamma + \alpha\delta + \beta\delta) = 0,$$

hat die beiden Lösungen

$$s_{1,2} = (\alpha + \beta + \gamma + \delta) \pm \frac{1}{2} \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 + \delta^2 + 2\alpha\beta - 2\alpha\gamma - 2\alpha\delta + 2\beta\gamma - 2\beta\delta + 2\gamma\delta}.$$

⁶ T. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1951.

⁷ A. S. DAVYDOV, Theory of Molecular Excitons (English Translation), McGraw-Hill Book C., New York 1962.

⁸ D. S. McCURE, Solid State Phys. **8**, 1 [1959].

⁹ H. C. WOLF, Solid State Phys. **9**, 1 [1959].

¹⁰ H. C. WOLF, Festkörperprobleme, Bd. **4**, 57 [1965].

¹¹ V. L. BROUDE et al., Soviet Phys. Usp. English Transl. **67** (2), 38 [1959].

¹² R. M. HOCHSTRASSER, Rev. Mod. Phys. **34**, 531 [1962].

¹³ M. W. WINDSOR in: Physics and Chemistry of the Organic Solid State, II, Intersci. Publ., New York 1965.

¹⁴ J. B. BIRKS in: Physics and Chemistry of the Organic Solid State, II, Intersci. Publ., New York 1965.

¹⁵ A. PRÖPSTL u. H. C. WOLF, Z. Naturforschg. **18a**, 822 [1963].

¹⁶ K. W. BENZ u. H. C. WOLF, Z. Naturforschg. **19a**, 177 [1964].

Die Wurzel ist nicht geschlossen lösbar. Für den Wurzelwert W gilt aber

$$(\alpha + \beta - \gamma - \delta)^2 < W < (\alpha + \beta + \gamma + \delta)^2,$$

und damit wird $s_{1,2} < 0$ und reell.

Die allgemeine Lösung des Dgl.-Systems für n_1 und n_2 ergibt sich als Linearkombination zweier Exponentialfunktionen, deren Exponenten die Lösungswerte der charakteristischen Determinante sind.

Sonderfall $\alpha = \delta$ (Excitonen- und Fehlstellenlebensdauer sind gleich)

Hierfür existiert eine geschlossene Lösung. Mit den Determinantenwurzeln

$$s_1 = -(\alpha + \beta + \gamma); \quad s_2 = -\alpha,$$

dem Ansatz

$$n_2 = A \exp(-\alpha t) + B \exp(-(\alpha + \beta + \gamma) t),$$

$$n_1 = C \exp(-\alpha t) + D \exp(-(\alpha + \beta + \gamma) t)$$

und der Anfangsbedingung $n_2 = 0$ für $t = 0$ (folglich $D = -C$) erhält man für die Fluoreszenzintensität von Excitonen $I_1(t)$ und Fehlstellen $I_2(t)$

$$I_1(t) = I_0 \left\{ \exp(-\alpha t) + \frac{\beta}{\gamma} \exp(-(\alpha + \beta + \gamma) t) \right\},$$

$$I_2(t) = \frac{\beta}{\gamma} I_0 \left\{ \exp(-\alpha t) - \exp(-(\alpha + \beta + \gamma) t) \right\}.$$

Damit ist gezeigt, daß nach dem Modell von PRÖPSTL und WOLF¹⁵ der Zeitverlauf der *Excitonenlumineszenz* $I_1(t)$ aus der *Summe* zweier Exp.-Funktionen besteht und somit anstiegslos ist. Die „*X-Stellen*“-*Lumineszenz* $I_2(t)$ setzt sich aus der *Differenz* dieser beiden Exp.-Funktionen zusammen und hat damit eine endliche Anstiegszeit. Das gilt, wie man zeigen kann, nicht nur für den Sonderfall $\alpha = \delta$, sondern ganz allgemein.

Mit den von PRÖPSTL und WOLF¹⁵ für das System β -Methylnaphthalin in Naphthalin mit einer Fehlstellenkonzentration von 10^{-4} und einer Falltiefe von 30 cm^{-1} bestimmten Daten für α , β , γ und δ ergibt sich z. B., daß bei Temperaturen größer als 30°K die Excitonenfluoreszenz praktisch einfach exponentiell abklingt, weil die zweite Komponente unmeßbar kurz und niedrig ist. Das Ansteigen der so gut wie nicht vorhandenen Fehlstellenfluoreszenz ist zum Nachweis ebenfalls viel zu kurz. Mit sinkender Temperatur weicht die Excitonenfluoreszenz immer mehr vom einfachen exponentiellen Verlauf ab und verliert gleichzeitig an Intensität, während die „*X-Stellen*“-Fluoreszenz intensiver sowie deren Anstiegszeit bis zum Grenzwert $1/(\alpha + \beta)$ stetig länger und damit meßbar wird.

Trennt man, wie in dieser Arbeit, die Excitonen-Fluoreszenz nicht von der der Fehlstellen, so ist für den Sonderfall $\alpha = \delta$ die *Gesamtlumineszenz* in allen Temperaturintervallen streng exponentiell. Liegt der Sonderfall $\alpha = \delta$ nicht vor, so muß die charakteristische Determinante numerisch gelöst und der zeitliche Verlauf von Excitonen- und Fehlstellenlumineszenz für den jeweils vorliegenden Fall neu diskutiert werden.

Generell kann auf Grund von hier nicht wiedergegebenen Rechnungen gesagt werden, daß die Zeitkonstante der kurzen Excitonen-Abklingkomponente bzw. des „*X-Fluoreszenz*“-*Anklings* größenordnungsmäßig der Summe *aller* Übergangswahrscheinlichkeiten des Termschemas entspricht und so wegen der $\gamma(T)$ -Abhängigkeit mit der Temperatur zunimmt.

Meßbare „*X-Fluoreszenz*“-Anstiegszeiten im Nanosekundengebiet und Abweichungen der Excitonenfluoreszenz vom rein exponentiellen Abklingen sind für Falltiefen von etwa 30 cm^{-1} nur im Temperaturbereich unter 20°K zu erwarten.

5. Betrachtet man einen idealen Kristall mit zwei durch DAVYDOV-Splitting entstandenen Excitonen-Bändern (A, B), so kann dafür im oben skizzierten Termschema das „*X-Stellen*“-Niveau durch das niedrigste Excitonenband ersetzt werden. Man kann die zeitliche Änderung der Excitonendichte in den beiden Bändern leicht berechnen, wenn man annimmt, daß die Einstellung eines thermischen Gleichgewichtes zwischen den beiden DAVYDOV-Niveaus in einer gegenüber der Excitonen-Lebensdauer vernachlässigbar kurzen Zeit geschieht.

Die Fluoreszenz sowohl der *A*- als auch der *B*-Komponente verläuft nach folgendem exponentiellem Zeitgesetz:

$$I(t) = I_0 \exp - \left\{ \frac{k_a + k_b \exp(-\Delta E/kT)}{1 + \exp(-\Delta E/kT)} \cdot t \right\}.$$

Dabei sind k_a und k_b die Übergangswahrscheinlichkeiten aus dem tieferen bzw. höheren DAVYDOV-Niveau in den Grundzustand, ΔE der energetische Abstand (~ 20 bis 200 cm^{-1}) zwischen beiden Niveaus, T die absolute Temperatur und k die BOLTZMANN-Konstante.

Unter Berücksichtigung des temperaturabhängigen Reabsorptionseffektes erhält man für die Abklingzeit τ der ungelöschten Übergänge aus zwei thermisch gekoppelten Excitonenniveaus:

$$1/\tau = (1 - C T) \frac{k_a + k_b \exp(-\Delta E/kT)}{1 + \exp(-\Delta E/kT)}$$

EL KAREH¹⁷ hat durch Messungen der Schichtdicken- und Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzabklingzeit von Naphthalinkristallen die Konstanten k_a und k_b für diese Substanz bestimmt (unter Benutzung einer sich von den obigen Ausdrücken etwas unterscheidenden Formel).

6. Alle bisher in Kurzform beschriebenen Effekte können das Vorhandensein von Fluoreszenzanklingzeiten (wie sie im Rahmen dieser Arbeit auch an reinen, aber nicht unbedingt X-Stellen-freien Kristallen gemessen wurden) *nicht* erklären.

7. Im Gegensatz zu der einer UV-Anregung mäßiger Anregungsdichte folgenden Fluoreszenz klingt die Lumineszenz undotierter organischer Kristalle nach ionisierender Anregung (α -, β - und γ -Bestrahlung) nur anfänglich exponentiell ab.

Für die Kinetik der verzögerten Szintillationskomponente wurden von KING und VOLTZ¹⁸ Rechnungen durchgeführt. Diese beruhen auf dem Modell der Triplett-Erzeugung, Diffusion dieser Zustände und nachfolgender Triplett-Triplett-Vernichtung unter Erzeugung von fluoreszenzfähigen Singulett-Zuständen.

Näherungslösungen der entsprechenden diffusionskinetischen Gleichungen führen zu folgenden Zeitabhängigkeiten $I(t)$ der verzögerten Komponente:

a) Bei Anregung mit Teilchen hohen spezifischen Energieverlustes (α -Teilchen):

$$I(t) = M / [(1 + A \ln(1 + t/t_D))^2 \cdot (1 + t/t_D)].$$

b) Bei Anregung mit Teilchen geringen spezifischen Energieverlustes (Elektronen):

$$I(t) = M' / (1 + t/d_D)^{3/2}.$$

Hierbei bedeuten M und A charakteristische Materialkonstanten, $t_D = r_0^2 / 4 D_r$ (mit r_0 — Radius des Anregungsschlauches, D_r — Triplett-Diffusionskonstante) eine mittlere Diffusionsdauer.

Diese je nach Anregungsart unterschiedliche Form des Szintillationsabklingens wird bekanntlich in der Kerntechnik zur Unterscheidung z. B. von Neutronen und γ -Quanten mit der Methode der Impulsform-Diskriminierung^{19, 20} benutzt.

II. Meßanordnung

Voraussetzung zu dieser Arbeit war der Bau einer Apparatur, welche die direkte Registrierung des An- und Abklingverlaufes der Lumineszenz organischer Molekulkristalle im Zeitbereich zwischen 10^{-9} sec bis 10^{-5} sec bei α -, β -, UV- und Elektronenimpulsanregung über ca. 3 bis 4 Intensitätsdekaden erlaubt. Unter den hierfür in Frage kommenden Methoden (siehe den Anhang) wurde die stroboskopische Registrierung benutzt, die gegenüber der Methode der verzögerten Koinzidenzen bei vergleichbaren statistischen Fehlern eine etwa 100-fach kürzere Meßzeit benötigt. Sie empfiehlt sich, wenn die zu messenden Intensitäten genügend groß sind.

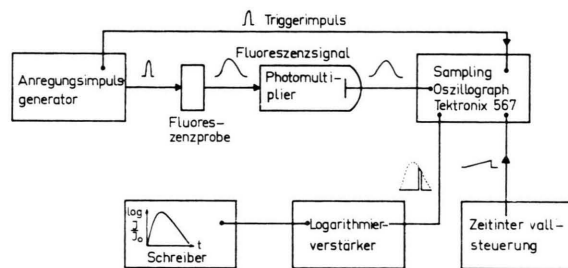


Abb. 2. Blockschaltbild der Meßanordnung.

Die benutzte Apparatur sei an Hand der Abb. 2 beschrieben. Sie unterscheidet sich von in ähnlicher Weise analog registrierenden Methoden^{21, 22} hauptsächlich durch den etwa eine Dekade größeren Meßumfang, die Verwendung kürzerer UV-Blitze höherer Wiederholfrequenz (ca. 20 kHz)²³ und die Möglichkeit einer direkten halblogarithmischen Schreiberaufzeichnung (was die Auswertung ganz erheblich erleichtert)*. Die Anregungsquelle (welche auch durch radioaktive α - und β -Strahler ersetzt werden kann) regt den Kristall zur Lumineszenz während eines Zeitintervalles an, das schmal gegenüber dem zu messenden Vorgang ist (δ -Funktion!). Die Lumineszenzimpulsfolge wird durch den schnellen Photosekundärelektronenvervielfacher (PSEV) mit Koaxialausgang in eine Stromimpulsfolge umgewandelt. Die am Anodenwiderstand ($R_A = 50 \Omega$) entstehenden Spannungsimpulse gelangen über ein 50Ω -Kabel zum Sampling-Oszillographen und werden nach Art der bekannten Stroboskop-Methode punktweise abgetastet.

¹⁷ B. EL KAREH, Intern. Conf. on Luminescence, Budapest 1966, Supplement Vol., p. 149.

¹⁸ T. A. KING u. R. VOLTZ, Proc. Roy. Soc. London A **289**, 424 [1966].

¹⁹ R. B. OWEN, Nucleonics **17** (No. 9), 92 [1959].

²⁰ F. D. BROOKS, Nucl. Instr. Methods **4**, 152 [1959].

²¹ J. B. BIRKS, T. A. KING u. J. H. MUNRO, Proc. Phys. Soc. London **80**, 355 [1962].

²² F. B. SCHÄFER u. K. RÖLLIG, Z. Phys. Chem. **40**, 198 [1964].

²³ K. KRAMER, Z. Naturforschg. **21 a**, 1306 [1966].

* An dieser Stelle sei der Behauptung von BIRKS, KING und MUNRO²¹ widersprochen, ihre Apparatur gestatte die Messung eines exponentiellen Lumineszenzabklingens über "17 decay periods" — was einem Meßumfang von mehr als 7 Intensitätsdekaden entsprechen würde. In Wirklichkeit ist ihren Messungen zu entnehmen, daß der ermittelte Abklingvorgang noch bis zum Abfall auf 10^{-2} des Anfangswertes mit einem Fehler von ca. 5% exponentiell ist, über den weiteren Lumineszenzverlauf aber keine genaue Aussage mehr möglich ist, weil die nun gemessene Intensität praktisch ausschließlich vom langen Ausläufer des Anregungsblitzes herrührt.

Die zeitliche Verschiebung des Abtastintervalles über den gemittelten Vorgang geschieht durch eine sehr langsame äußere Steuerung der Horizontalablenkung (Ablenkdauer wahlweise 10 sec, 100 sec, 1000 sec). Dadurch erscheint der zu messende Vorgang in starker Zeitdehnung am Vertikalausgang, womit die nachfolgende, durch Integration erzielte Bandbreitenkompression eine bedeutende Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses ermöglicht. Das so *geglättete* Signal wird mittels eines Logarithmierverstärkers und eines Schreibers in halblogarithmischer Darstellung zur Anzeige gebracht.

Der Meßumfang beträgt ca. 4 Dekaden, er ist durch die statistischen Schwankungen der Meßereignisse, aber auch durch die Drift von Gleichspannungspotentialen in *Sampling*-Oszillograph und Logarithmiervverstärker auf etwa diesen Wert begrenzt. Der SEV-Dunkelstrom würde meist eine Messung über 5 bis 6 Intensitätsdekaden erlauben.

Zeitauflösung und Auswertung der Messungen

Zwei Ursachen begrenzen das zeitliche Auflösungsvermögen:

a) Die endliche Dauer der Anregungsimpulse.

Bei Anregung mit α -, β -Strahlen oder mit Elektronenimpulsen liegt die Anregungsdauer unter 0,2 nsec und kann unberücksichtigt bleiben. Bei UV-Anregung beträgt jedoch die Halbwertsbreite der Anregungsimpulse etwa 1 nsec, und ein schwacher Ausläufer mit etwa 5% Energieanteil klingt mit ca. 4 nsec ab. Die nur durch die materialeigenen Zeitkonstanten bestimmte Emissionsfunktion $F(t)$ bei δ -förmiger Anregung wird dadurch verformt. Es ergibt sich ein Zeitverlauf der Lumineszenzemission, der durch die Faltung von $F(t)$ mit der Anregungsfunktion $A(t)$ gegeben ist²⁴

$$I(t) = \int_0^t A(t') F(t) dt'.$$

b) Die begrenzte Bandbreite des Übertragungsweges.

Das begrenzende Element ist der Photomultiplier (Valvo XP 1020), dessen Anstiegszeit (von 10% auf 90%) mit 1,7 nsec etwa 4-mal länger war als diejenige des Oszillographen (Tektronix 567). Einen Maßstab hierfür lieferten die am Oszillographen gemessenen Dunkelimpulse $S(t)$, die bis auf geringfügige Einflüsse der Laufzeitdifferenzen der von verschiedenen Photokathoden zonen startenden Elektronen die FOURIER-Transformierte der Systemübertragungsfunktion $G(\omega)$ darstellen. Der oszillogra-

phisch gemessene Lumineszenzverlauf $L(t)$ entspricht daher einer nochmaligen Faltung

$$L(t) = \int_{-\infty}^t F(t') S(t-t') dt'.$$

Der zweifache Faltungsprozeß erschwert die Ermittlung der Abklingdauern aus der gemessenen Kurve in der Lumineszenzprobe bei sehr kurzen Zeiten.

Eine einfache angenäherte Berechnung ist möglich mit der auf der Theorie der Normalverteilung beruhenden Annahme, daß sich die Zeitkonstanten von Präparat und Apparatur (τ_P , τ_A) in dem in Frage kommenden Bereich quadratisch addieren.

$$\tau^2 = \tau_P^2 + \tau_A^2.$$

In Abb. 3 sind rechts der SEV-Dunkelimpuls ($U_{K-A} = 2,5$ kV) und links die Messung eines Lichtanregungsblitzes in halblogarithmischer Darstellung wiedergegeben. Der periodische Ausläufer beider Kurven beruht auf einer Eigenfrequenz von etwa 320 MHz, die am Multipliausgang ausgestoßen wird, bei langsamem Abklingen aber nicht auftritt.

Die Rückflanken der Meßkurven sind durch exponentielles Abklingen darstellende Geraden angenähert. Deren Abklingzeiten sind aus den Schreiberkurven sehr einfach als Steigung von Geraden zu ermitteln, ebenso Anklingzeiten τ_{an}^* von zeitlichen Vorgängen der Form

$$J(t) = J_0 (\exp(-t/\tau_{ab}) - \exp(-t/\tau_{an}^*))$$

(τ_{an}^* ist *nicht* mit der in der HF-Technik gebräuchlichen 10% \rightarrow 90%-Anstiegszeit τ_{an} identisch).

Die Anklinggerade ergibt sich durch Subtraktion der Meßkurve von der nach rückwärts verlängerten Abfallgeraden. Die Fluoreszenzanklingzeiten sind oft so kurz, daß ihre Messung durch die Apparateanstiegszeit verfälscht wird. In solchen Fällen wird die gemessene Anklingzeit nach dem oben genannten Ansatz der quadratischen Addition reduziert.

Nach diesem Verfahren erhält man für Ankling- und Abklingzeit des in Abb. 3 links registrierten Lichtblitzes Werte von 0,45 nsec bzw. 1,0 nsec, welche mit Messungen nach dem elektronenoptischen Stroboskopverfahren recht gut übereinstimmen²³.

Die relative Meßgenauigkeit ist eine Funktion der Dauer von An- und Abklingzeiten. Sie beträgt nach Reduktion bei Zeiten von 1 nsec: ca. 30%, 3 nsec: ca. 6%, 5 nsec: ca. 2%. Bei Zeiten über 10 nsec ist eine mathematische Reduktion nicht mehr nötig.

²⁴ S. S. Brody, Rev. Sci. Instr. **28**, 1021 [1957].

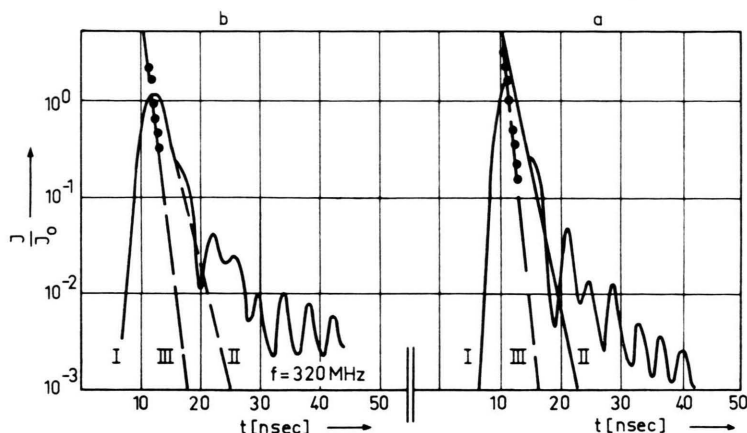


Abb. 3. Registrierkurven der mittleren Photomultiplierdunkelimpulse (a) und der Anregungslichtblitze (b); I registrierte Impulskurve, II extrapolierte Abklinggerade, III aus der Differenz von I—II ermittelte Anklinggerade. Aus den Neigungen von II und III ergeben sich die Abklingkonstanten (unkorrigiert) für a) $\tau_{ab}=1,4$ nsec, $\tau_{an}=0,76$ nsec, für b) $\tau_{ab}=1,7$ nsec, $\tau_{an}=0,88$ nsec.

III. Messungen und Ergebnisse

Alle organischen Substanzen, deren Fluoreszenzverhalten im folgenden beschrieben wird, wurden durch Säulenchromatographie und Zonenschmelzverfahren gereinigt. Die Kristalle wurden nach dem BRIDGEMAN-STOCKBARGER-Verfahren aus der Schmelze gezogen. Sofern diese Kristalle Spaltebenen besitzen, wurde in deren Normalrichtung angeregt und auch gemessen (mit der Apparatur nach Kapitel II). Es wurden verschiedene Anregungsarten (α -, β -, Elektronen- und UV-Anregung) benutzt, einige ausgewählte Ergebnisse sind hier wiedergegeben:

A. Lumineszenzuntersuchungen an Anthracen

a) Im Vakuum aufsublimierte, ca. $0,5 \mu$ dünne Schicht; Anregung mit Elektronenimpulsen (Energie ca. 40 keV):

T	τ_{ab} (nsec)	τ_{an} (nsec)
77 °K	8,5	1,2
300 °K	5,0	1,6

b) Anthracenkristall, ca. 1 mm dick, angeregt mit 40 keV-Elektronen, „Auflichtmessung“ (das gemessene Licht tritt durch dieselbe Kristalloberfläche aus, durch die die Anregungsenergie in das Kristallinnere gelangt). Wegen der Photooxydation des Anthracens wurden die Kristalle kurz vor der Messung zur Erzielung sauberer Oberflächen gespalten.

T	τ_{ab} (nsec)	τ_{an} (nsec)
77 °K	11,6	2,7
300 °K	22,7	5,1

B. Abklingverhalten der Pyrenlumineszenz

Neben einer Anklingkomponente von 6,5 nsec und einer bei UV-Anregung allein vorhandenen kurzen Abklingkomponente von 120 nsec trat bei Elektronenanre-

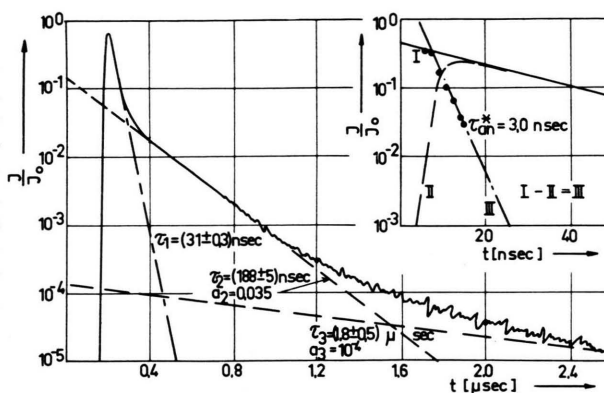


Abb. 4. Lumineszenzverlauf eines Anthracenkristalls (Dicke 1 mm) bei Anregung mit α -Strahlung (Po 210; 5,3 MeV); Temperatur 300 °K; Beobachtung in Durchsicht. Drei Abklingkomponenten mit den Abklingdauern $\tau_1 = (31 \pm 0,3)$ nsec, $\tau_2 = (188 \pm 5)$ nsec, $\tau_3 = (1,8 \pm 0,5)$ μ sec und den relativen Intensitäten 1 : 0,035 : 10^{-4} . Die unkorrigierte Anklingdauer τ_{an} beträgt 3,0 nsec.

gung eine 330 nsec-Komponente auf. Bei α -Anregung ist der Verlauf in Einklang mit früheren Messungen nicht exponentiell, Abb. 5.

C. Mischsystem Anthracen in 2,3-Dimethylnaphthalin

Die Kristalle ließen sich vorzüglich in einer Ebene spalten und waren bei geringen Dotierungskonzentrationen von glasklarer Durchsichtigkeit. Offenbar ist aber die Oberfläche solcher 2,3-DN-Kristalle an der Luft nicht beständig, denn man konnte im Laufe von Stunden bzw. Tagen eine Abnahme der Fluoreszenzabklingzeit bei UV-, Elektronen- und α -Anregung beobachten. Deshalb wurden alle Kristalle kurz vor der Messung gespalten und die frische Oberfläche untersucht.

Bei Zimmertemperatur wurden die Kristalle unter Argonatmosphäre gebracht, bei 77 °K wurde der Meßrezipient evakuiert, für beide Temperaturen wurden durchweg „Auflichtmessungen“ durchgeführt. Als Lu-

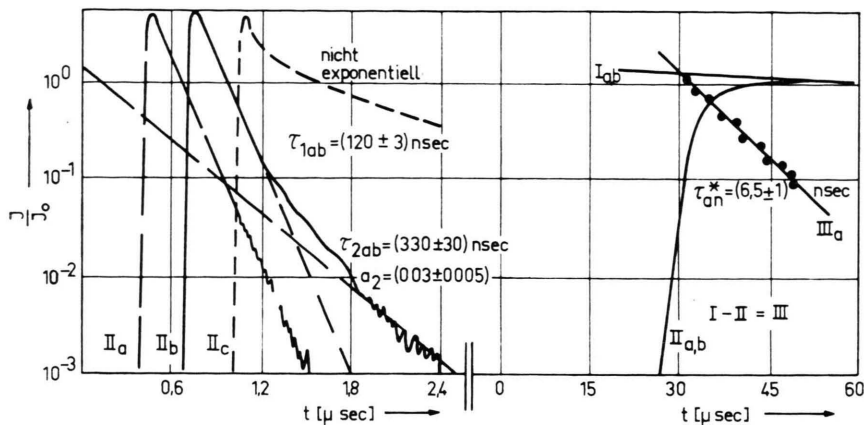


Abb. 5. Lumineszenzverlauf eines Pyrenkristalls (Dicke 1 mm) bei Anregung mit a) UV-Lichtimpulsen, b) 40 keV-Elektronenimpuls, c) α -Strahlung (Po 210, 5,3 MeV). Temperatur bei a), b) 300 °K, bei c) 77 °K; Beobachtung in Durchsicht, bei a) eine Abklingkomponente mit $\tau_{1ab} = (120 \pm 3)$ nsec, bei b) zwei Abklingkomponenten $\tau_{1ab} = (120 \pm 3)$ nsec und $\tau_{2ab} = (330 \pm 30)$ nsec; die unkorrigierte Anklingdauer τ_{an} beträgt bei a) und b) $(6,5 \pm 1)$ nsec.

mineszzenzabklingzeit des reinen Grundgitters (2,3-DN) ergab sich sowohl für $T = 77$ °K als auch 300 °K der Wert $\tau = 118$ nsec. Offenbar besitzt 2,3-Dimethylnaphthalin nur einen geringen Reabsorptionseffekt.

Meßergebnisse bei Anregung mit einer Nanosekunden-Wasserstoff-Blitzlampe zeigt Abb. 6.

Zur Einstrahlung in das Absorptionsgebiet des 2,3-DN-Grundgitters wurde ein 250 nm-Schott-Reflexionsfilter (ca. 50 nm Halbwertsbreite) benutzt, zur Direktanregung der Dotierung (Anthracen) das Durchlaßinterferenzfilter 355 nm (Halbwertsbreite 10 nm).

Die Lumineszenz des Grundgitters wurde mit dem Interferenzfilter 335 nm (Halbwertsbreite 8 nm), die des Anthracens mit dem Filter Schott DEPAL 405 (Durchlaßbereich 399–411 nm) isoliert.

Durch die Wahl des 355 nm-Interferenzfilters zur Direktanregung konnte mit großer Sicherheit eine gleichzeitige Einstrahlung in die Grundgitterabsorption vermieden werden. Bei der Messung der Anthracenfluoreszenz mißt man bei schwach dotierten Kristallen gleichzeitig den langwelligen Ausläufer der Grundgitterlumineszenz mit. Die beiden Abklingkomponenten sind jedoch bei dem benutzten Meßverfahren (im Gegensatz etwa zu Phasenfluorometermessungen) gewöhnlich an Hand des Diagrammes zu trennen.

An jedem Kristall wurden sechs Messungen vorgenommen: Für zwei Temperaturen (77 °K, 300 °K) wurden bei Grundgitteranregung je eine Meßkurve der 2,3-DN- bzw. Anthracen-Lumineszenz sowie die Meßkurve der direkt angeregten Anthracen-Fluoreszenz registriert.

Da bis zu relativen Molkonzentrationen von ca. 10^{-4} die Lebensdauer der 2,3-DN-Excitonen größer als die der angeregten Dotierung ist, müssen bis zu diesen Konzentrationen die Abklingzeiten von Grundgitter und Anthracen übereinstimmen und die Excitonenlebensdauer darstellen, während die Dotierungsanklingzeit die Lebensdauer des angeregten Anthracens repräsentiert. Bei höheren Konzentrationen wird die mittlere Anthracen-Anregungsdauer umgekehrt durch die Abklingzeit seiner Fluoreszenz, die Excitonenlebensdauer jetzt durch die Anthracen-Anklingzeit wiedergegeben.

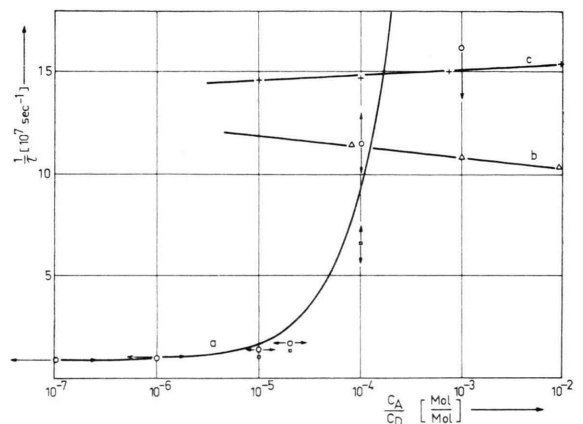


Abb. 6. Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzabklingdauern von 2,3-Dimethylnaphthalin/Anthracen-Einkristallen. \circ Meßpunkte für die Abklingdauer der Dimethylnaphthalin- und Anthracenfluoreszenz bei Anregung mit 250 nm (Grundgitteranregung) und $T = 300$ °K (bis $C_A/C_D = 10^{-4}$). Der Kreis bei $C_A/C_D = 10^{-3}$ ist die Anthracenanklingzeit bei dieser Konzentration für Grundgitteranregung. \square Dasselbe bei $T = 77$ °K. Die ausgezogene Kurve a entspricht der STERN-VOLMER-Kurve für die Grundgitterfluoreszenz mit der Halbwertskonzentration 10^{-5} und $\tau_0 = 118$ nsec. $+$ Meßpunkte für die Anthracenabklingzeit bei Anregung mit 355 nm und $T = 300$ °K (Direktanregung). \triangle Dasselbe bei $T = 77$ °K. Bei den Konzentrationen 10^{-5} und 10^{-4} geben diese Punkte zugleich die Anthracenanklingzeit bei Anregung mit 253 nm (Grundgitteranregung) wieder, bei 10^{-3} und 10^{-2} aber wieder die Anthracenabklingzeit auch bei Grundgitteranregung.

Die ausgezogene Kurve in Abb. 6 entspricht einer STERN-VOLMER-Gleichung²⁵

$$\tau_0/\tau = 1 + aC$$

mit der reziproken Halbwertskonzentration $a = 10^{+5}$ (τ_0, τ = Abklingzeit des reinen bzw. dotierten Kristalls, C = relative molare Dotierungskonzentration).

Mit der Modellvorstellung, daß die Anregungsenergie durch Excitonendiffusion übertragen wird, kann man a interpretieren als Verhältnis von Lebensdauer im angeregten Zustand τ_0 zu Verweilzeit des Excitons

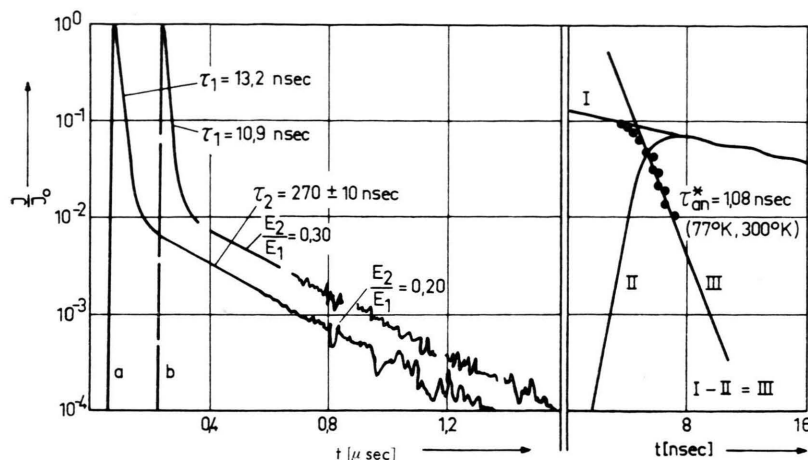


Abb. 7. Lumineszenz eines Brasan-kristalls (Dicke 1 mm) bei Anregung mit α -Strahlung (Po 210, 5.3 MeV). Temperatur: a) 300 °K, b) 77 °K. Zwei Abklingkomponenten mit $\tau_1 = 13,2$ bzw. $10,9$ nsec und $\tau_2 = 270 \pm 10$ nsec und den relativen Intensitäten 0,30 bzw. 0,2. Unkorrigierte Anklingzeit $\tau_{an} = 1,08$ nsec.

an einem bestimmten Molekül²⁶ t_M . Für diese Verweilzeit ergibt sich in diesem Falle

$$t_M = \tau_0/a = 118 \text{ nsec}/10^5 \sim 1,2 \cdot 10^{-12} \text{ sec.}$$

Daraus errechnet sich eine mittlere Diffusionsreichweite D der Excitonen im undotierten Kristall

$$D = d \sqrt{a} \quad (d = \text{Gitterkonstante})$$

zu 320 Gitterkonstanten.

D. Mischsystem Tetracen in Brasan

Die Brasan-Kristalle waren nicht so gut wie die des 2,3-Dimethylnaphthalin zu spalten, Oberflächenoxydationserscheinungen wurden bei ihnen nicht beobachtet.

Die Abklingzeit der Hauptkomponente der Brasan-Lumineszenz (Abb. 7) zeigt eine wohl durch den Remissionseffekt bedingte mäßige Temperaturabhängigkeit. Dagegen ist die Form der verzögerten Komponente bei 77 °K und 300 °K gleich, nur der relative Energieanteil (bezogen auf die kurze Abklingkomponente) ist bei 77 °K größer als bei 300 °K.

Die auch in diesem Falle mit einer STERN-VOLMER-Geraden weitgehend koinzidierenden Meßwerte für die Konzentrationsabhängigkeit (Abb. 8) liefern mit dem Wert $a = 0,74 \cdot 10^5$ die Excitonendaten (bei 300 °K):

Lebensdauer im reinen Kristall: $\tau_0 = 11,1$ nsec; Verweilzeit $t_H = 1,5 \cdot 10^{-13}$ sec; mittlere Diffusionsreichweite $D = 270$ Gitterkonstanten.

E) Fluoreszenz-Abklingzeit als Reinheitskriterium

Da die Abklingzeit der Fluoreszenz im Gegensatz zu deren spektraler Verteilung (die Absolutemission ist kaum exakt meßbar) nicht nur gegen emittierende, sondern auch gegen nichtfluoreszierende Lösungs-substanzen empfindlich ist, können Abklingzeitmessungen als relatives Reinheitskriterium benutzt werden.

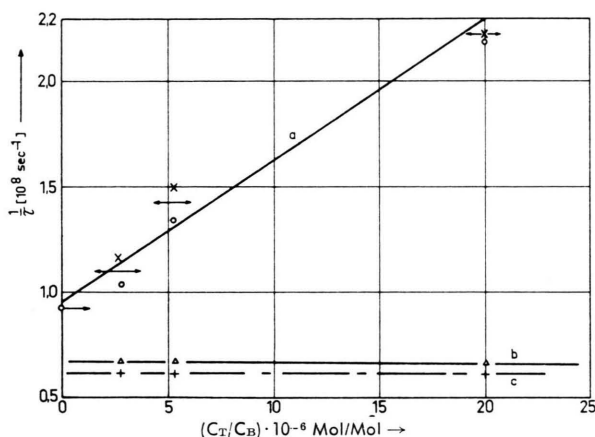


Abb. 8. Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzabklingdauern von Brasan/Tetracen-Einkristallen. Kurve a) \circ Brasan-Abklingzeit, \times Tetracen-Abklingzeit bei Anregung mit 336 nm; die ausgezogene Gerade entspricht der STERN-VOLMER-Gleichung $\tau_0/\tau = 1 + a \cdot c$ mit $\tau_0 = 11,1$ nsec, $a = 0,74 \cdot 10^5$; Kurve b) Tetracen-Abklingzeit bei Anregung mit 356 nm; c) dasselbe bei Anregung mit 405 nm.

Mit Hilfe der UV-Blitzanregung können Substanzen während des Reinigungsverfahrens z. B. in vakuumdicht abgeschmolzenen Zonenschmelzrohren untersucht werden. In Verbindung mit der Reinigung von Carbazol und Phenanthren wurden derartige Versuche durchgeführt:

a) Carbazol

Nachdem diese Substanz dem Zonenschmelzverfahren (ca. 50 Zonen) unterworfen war, wird ihre Fluoreszenzabklingzeit für verschiedene Stellen des abgeschlossenen Rohres ermittelt. Das Ergebnis ist in Abb. 9 wiedergegeben.

²⁵ O. STERN u. M. VOLMER, Phys. Z. **20**, 183 [1919].

²⁶ A. SCHMILLEN, Z. Physik **150**, 123 [1958].

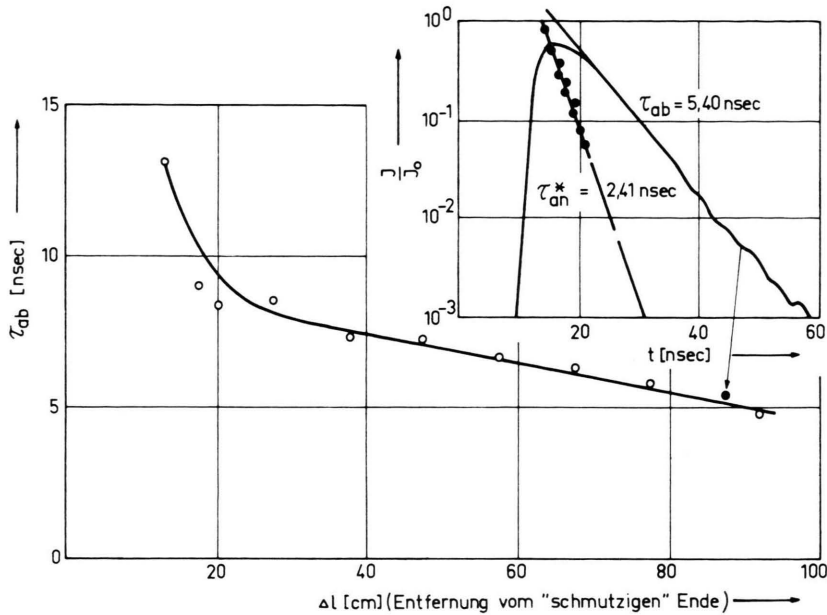


Abb. 9. Abklingdauer von Carbazol im Zonenschmelzrohr als Funktion des Ortes. Das Diagramm rechts oben gibt den Lumineszenzverlauf an der Stelle $\Delta l = 85$ cm wieder.

Als „schmutziges“ Ende wird die Seite des Rohres bezeichnet, an der sich die Substanz schwarz-braun verfärbt hat.

Da es keinen einzigen Bereich mit konstanter Abklingzeit gibt, konnte geschlossen werden, daß noch kein hinreichend gereinigtes Material entnommen werden kann.

b) Phenanthren

Zunächst zonengeschmolzene (50 Zonen), dann chromatographierte und anschließend wieder zonen-geschmolzene Substanz wurde im Rohr untersucht. Dabei ergab sich, daß die Fluoreszenzabklingzeit des Phenanthrens überall im Rohr (50 ± 1) nsec beträgt, die Substanz der letzten 5 cm an den Rohrenden ausgenommen.

Dieses Phenanthren dürfte demnach sehr sauber sein, ob es frei von X-Stellen ist, kann jedoch nicht gesagt werden.

Die in einer Arbeit von SANGSTER und IRVINE²⁷ bei Co^{60} - γ -Anregung für Phenanthren angegebene Abklingzeit von 8 nsec ist mit Sicherheit falsch (es handelt sich mit großer Wahrscheinlichkeit um eine Verunreinigung mit Anthracen). Die Werte für Fluoren (16 nsec) und Carbazol (11 nsec) sind zumindest zweifelhaft.

²⁷ R. C. SANGSTER u. J. W. IRVINE, J. Chem. Phys. **24**, 670 [1956].

IV. Diskussion

a) Bei UV-Anregung zeigten alle undotierten Kristalle über mindestens vier Intensitätsdekaden ein exponentielles Fluoreszenz-Abklingen.

Je nach Substanz sind die Zeitkonstanten bei 77 °K und 300 °K gleich (2,3-Dimethylnaphthalin, Pyren) oder verschiedenen (Brasan, Anthracen). Das hängt davon ab, ob die in Kapitel I.3. und I.6. erwähnten Effekte sich gerade kompensieren oder nicht.

Aus den Abklingzeitmessungen bei zwei Temperaturen allein können aber die Übergangswahrscheinlichkeiten aus den DAVYDOV-Komponenten und die Reabsorptionswahrscheinlichkeiten nicht berechnet werden. Schon deshalb nicht, weil zu den beiden bereits erwähnten temperaturabhängigen Effekten noch ein dritter hinzukommt, das Vorhandensein strahlungsloser Übergänge, welche offenbar auch temperaturabhängig sind. Denn es zeigt sich, daß bei tiefen Temperaturen gewöhnlich nicht nur die Abklingzeiten anders, sondern auch die Quantenausbeuten größer als bei hohen Temperaturen sind. So wird z. B. die Quantenausbeute der direkt angeregten Dotierungslumineszenz des Anthracens im 2,3-DN-Grundgitter mit sinkender Temperatur größer und die Abklingzeit länger (die temperaturabhängigen und die Abklingdauer beeinflussenden Effekte der Reabsorption sowie der Anregungsverteilung zwischen zwei DAVYDOV-Komponenten sind in diesem

Falle nicht vorhanden). Die geringfügige Variation der Abklingzeit mit der Anregungsart wird wahrscheinlich durch die geometrie-bedingten verschiedenen Reabsorptionseffekte erwirkt.

b) Der Zeitverlauf der verzögerten Szintillationskomponente bei ionisierender Anregung scheint nach den hier vorliegenden Messungen für verschiedene Substanzen verschieden zu sein. Jedoch reicht eine Messung über 4 Intensitätsdekaden für derartige Aussagen immer noch nicht aus. Die Abklingvorgänge sollten mindestens über 100 Mikrosekunden mit hinreichender Genauigkeit verfolgt werden können, damit bisher bestehende Theorien über den Ursprung dieser verzögerten Komponenten, etwa die von KING und VOLTZ¹⁸, mit größerer Sicherheit bestätigt oder widerlegt werden können.

Die an Anthracenkristallen bei α -Anregung gemessene Form des verzögerten Abklingens läßt sich nicht durch die in Kapitel I.8. wiedergegebene Formel von KING und VOLTZ interpretieren, sondern eher durch eine Abhängigkeit wie $I \sim t^{-4}$.

Frühere FOURIER-Analyse-Messungen an Anthracenpulver bei α -Anregung³⁵ lassen sich jedoch ebenso wie die Ergebnisse von WASSON²⁸ hinlänglich mit den Konstanten $A = 0,25$ und $t_D = 40$ nsec nach KING und VOLTZ interpretieren.

Es erhebt sich die Frage, ob nicht Reinheit und Fehlstellendotierung der Kristalle auf den Zeitverlauf der verzögerten Szintillationskomponente ebenso wie auf den der verzögerten Fluoreszenz nach „Giant-Pulse“-Laseranregung²⁹ einen wesentlichen Einfluß ausüben.

Mit Sicherheit bedarf die von KING und VOLTZ für Anregung geringerer Volumendichte (Elektronen) aufgestellte Formel nach Kapitel I.8. noch einer ausreichenden experimentellen Bestätigung. Die von diesen Autoren gegebene Interpretation der Messungen von BOLLINGER und THOMAS⁴⁷ an Stilben bei β -Anregung ist wegen der nicht ausreichenden Übereinstimmung fragwürdig, zumal BOLLINGER und THOMAS die Form der verzögerten Szintillationskomponente ihrer Messungen bei α - und β -Anregung als gleich ansehen. Zur Klärung dieser Frage sind noch umfangreiche Messungen des Abklingverhaltens über mehr als 5 Intensitätsdekaden an hochgereinigten, fehlstellenbehafteten und dotierten Kristallen etwa

nach der Methode von EINFELD³⁰ bei Anregung mit gepulsten Ionen- und Elektronenquellen und RÖNTGEN-Strahlen notwendig.

c) Die gemessene Abhängigkeit der Zeitkonstanten der Fluoreszenzkomponenten für die Mischsysteme 2,3-Dimethylnaphthalin/Anthracen und Brasan/Tetracen schließt einen Energietransport durch Grundgitteremission und Dotierungsabsorption aus. Die zur Deutung herangezogene Excitonendiffusion ergibt eine Übereinstimmung der Excitonenhüpfzeit- und Diffusionsreichweite-Daten für das System 2,3-Dimethylnaphthalin/Anthracen und das von SCHMILLEN und KOHLMANNSPERGER³¹ vermessene System 2,3-Dimethylnaphthalin/Perylen. Das würde bedeuten, daß Anthracen und Perylen den gleichen Einfangquerschnitt für 2,3-DN-Excitonen besitzen.

Die geringe Abnahme der 2,3-DN-Lumineszenz bei $T = 77^\circ\text{K}$ im Vergleich zu 300°K mit steigender Anthracendotierung und das Abweichen vom streng exponentiellen Abklingen auch für UV-Anregung bei tiefen Temperaturen zeigen teilweises Einfrieren der Energieübertragung durch die Konkurrenz flacher Fallen („X-Stellen“) an.

Es ist zur Erhöhung der Aussagegenauigkeit jedoch wünschenswert, im Dotierungsbereich zwischen 10^{-5} und 10^{-4} Mol/Mol noch mehr Kristalle verschiedener Konzentrationen zu messen. Ebenso wäre eine Bestätigung für die Gültigkeit der STERN-VOLMER-Gleichung bei konzentrationsproportionaler Energieübertragung auch im Bereich höherer Dotierungen ($10^{-4} - 10^{-2}$ Mol/Mol) wichtig, wozu die Messung der Anstiegszeit der Dotierungslumineszenz mit einer Zeitauflösung bis zu 10^{-10} sec zu geschehen hätte.

Zusammenfassend sei bemerkt, daß trotz der Vielzahl der in der Literatur vorliegenden Messungen auf dem Gebiet der Lumineszenz organischer Molekulkristalle wegen der großen Zahl der möglichen Effekte (Kapitel I.1. – I.7.) die Schlußfolgerungen von Experimenten auf das theoretische Modell immer noch nicht sehr eindeutig sind. Zu einer weiteren Klärung dieses hier angeschnittenen Fragenkomplexes sind weitere Messungen an hochgereinigten Kristallen und dünnen Schichten notwendig. Dazu gehören u. a. Messungen von An- und Abklingvorgängen der durch Spektralapparate zerlegten Lumineszenz

²⁸ H. M. WASSON, Memo. No. 1153, Report AERE Harewell 1962.

²⁹ H. STERNLICHT, G. C. NIEMANN u. G. W. ROBINSON, J. Chem. Phys. **38**, 1326 [1963].

³⁰ K. EINFELD, Z. Naturforschg. **14a**, 966 [1959].

³¹ A. SCHMILLEN u. J. KOHLMANNSPERGER, Z. Naturforschg. **18a**, 627 [1963].

von bis auf Temperaturen von 4 °K abgekühlten Kristallen.

d) Anklingzeiten, die zum Teil beträchtlich länger sind als die Apparatezeitkonstante wurden auch an undotierten Kristallen beobachtet. Sie wurden alle mit sinkender Kristalltemperatur kürzer. Eine Erklärung hierfür steht noch aus; doch sind die Anklingzeiten unseres Erachtens nicht durch Verunreinigungen bedingt.

Anhang

Vergleichende Diskussion verschiedener Abklingzeitmeßmethoden

Im folgenden sind die bekanntesten Abklingzeitmethoden kurz skizziert und ihre hervorstechendsten Eigenschaften verglichen und am Ende tabellarisch zusammengestellt.

A. Indirekte Meßmethoden

a) Phasenf lu o r o m e t e r ^{32, 33}

Das Untersuchungsobjekt wird mit periodisch modulierten Licht-, RÖNTGEN- oder Elektronenstrahlen (Kreisfrequenz ω) angeregt, die Phase φ der gegen die Anregung verschobenen Lumineszenz wird gemessen.

Aus der Beziehung

$$\operatorname{tg} \varphi = \omega \tau$$

folgt die Abklingzeit eines exponentiellen Vorganges

$$J(t) = J_0 \exp(-t/\tau).$$

Die Kinetik eines Zweistufen-Prozesses, deren zeitlicher Verlauf nach δ -förmiger Anregung

$$J(t) = J_0 (\exp(-t/\tau_{ab}) - \exp(-t/\tau_{an}))$$

ist, läßt sich nur dann phasenf lu o r o m e t r i s c h analysieren, wenn eine der beiden Zeiten τ_{an} , τ_{ab} bekannt ist:

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi_{an} + \varphi_{ab} & \operatorname{tg} \varphi_{an} &= \omega \tau_{an}, \\ & & \operatorname{tg} \varphi_{ab} &= \omega \tau_{ab}. \end{aligned}$$

Etwa vorhandene zusätzliche langsame und schwache Abklingkomponenten werden durch das Meßverfahren nicht erfaßt.

Die Empfindlichkeit der bisher existierenden Phasenf lu o r o m e t e r könnte durch weitere Bandbreiteneinengung (Meßzeitverlängerung!) verbessert und somit ihre Anwendung u. a. auf Messungen hinter Spektralapparaten erweitert werden. Voraussetzung ist allerdings eine genügende Phasestarrheit insbesondere der (Licht-)Modulation. Mit modernen Hilfsmitteln (bessere Lichtmodulatoren und gittergesteuerte Bildwandler) kann

die Modulationsfrequenz beträchtlich gesteigert und das Zeitauflösungsvermögen erheblich erhöht werden (bis 10^{-12} sec).

b) F o u r i e r - A n a l y s e ^{34, 35}

Aus dem Amplitudenquadrat des FOURIER-Spektrums

$$G(\omega) = 1/\sqrt{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(t) \exp(i\omega t) dt$$

von Szintillationsblitzen $F(t)$ können Aussagen über den zeitlichen Verlauf der Szintillation und die Abklingzeiten gewonnen werden. Zwar ist die mathematische Zuordnung zwischen Zeit- und Frequenzfunktion nur eindeutig, wenn außer dem Amplituden- auch der Phasengang der FOURIER-Transformierten meßbar ist, trotzdem erlaubt die FOURIER-Analyse durch Wahl der Parameter erwarteter Zeitfunktionen eine hinreichende Anpassung an die Meßkurve. Das Quadrat der FOURIER-Transformierten ist der Leistung pro Frequenzintervall proportional, welche mit Hilfe eines Selektivempfängers gemessen werden kann.

Das Verfahren zeichnet sich durch große Einfachheit und Genauigkeit aus. Die nachteilig lange Meß- und Auswertungsdauer kann durch Anwendung von automatisch registrierenden Oszillographen-Spektrenanalysator-Einschüben und elektronischen Rechnern erheblich verkürzt werden.

Besonders eignet sich diese Meßmethode zur Registrierung zusätzlicher langer Szintillationskomponenten, weil sich deren schwache, über große Zeitintervalle verteilte Energieanteile in schmalen Frequenzintervallen des FOURIER-Spektrums zusammendrängen und sich dadurch deutlich hervorheben.

B. Direkte Meßmethoden

a) Einzelimpulsverfahren ^{36, 37}

Intensitätsstarke Lumineszenzabklingvorgänge können mit Hilfe von entsprechend schnellen Photovervielfachern und Oszillographen registriert werden. Die Methode ist einfach, schnell und liefert im Rahmen des kleineren Zeitauflösungsvermögens eine volle Information. Durch periodische oder aperiodische Wiederholung und statistische Mittelung kann die Empfindlichkeit auf Kosten der Meßdauer beträchtlich gesteigert werden. Einen Weg hierzu stellt das folgende Verfahren dar.

b) Spannungsimpuls-Stroboskopie ^{21, 22, 38-40}

Eine Folge wiederkehrender Lumineszenzblitze wird vermittle Photomultiplier und Sampling-Oszillograph punktweise abgetastet. Der jeweilige Spannungsmomentwert des Tastintervalles kann über beliebige Zeiten gemittelt werden, weshalb sich das Verfahren gut für Messungen statistisch verrauschter Signale eignet. Das Vertikalsignal des Oszillographen kann entweder durch

³² E. GAVIOLA, Z. Phys. **35**, 748 [1926].

³³ A. MÜLLER, R. LUMRY u. H. KOKUBUN, Rev. Sci. Instr. **36**, 1214 [1965].

³⁴ F. GLÄSER, Z. Naturforschg. **11 a**, 1030 [1956].

³⁵ A. SCHMILLEN u. K. KRAMER, Z. Naturforschg. **16 a**, 1192 [1961].

³⁶ A. GREENBERG, M. FURST u. H. KALLMANN, Intern. Lum. Sym., K. Thiemig, München 1966.

³⁷ B. EL KAREH, Dissertation, Stuttgart 1966.

³⁸ W. R. FALK u. L. KATZ, Can. J. Phys. **40**, 978 [1962].

³⁹ O. J. STEINGRABER u. I. B. BERLMAN, Rev. Sci. Instr. **34**, 524 [1963].

⁴⁰ K. H. MAIER u. R. MICHAELSEN, Intern. Lum. Sym., K. Thiemig, München 1966.

einen Schreiber registriert^{21, 22} oder digital in einem Vielkanalanalysator gespeichert werden, dessen Kanalnummer der Zeit proportional ist^{39, 40}.

Beide Verfahren setzen voraus, daß die Ausgangsspannung des Oszillographen für die Nulllinie in allen Zeitbereichen gleich, die Nulllinie also „gerade“ ist. Letzteres ist jedoch keineswegs bei allen Oszillographen der Fall, besonders große Abweichungen wurden für den Tektronix-N-Einschub gefunden, welcher im Rahmen dieser Arbeit bis zum Jahre 1963 benutzt wurde und aus dem erwähnten Grunde nur Messungen über zwei Dekaden zuließ. Der Tektronix-Sampling-Oszillograph vom Typ 567 erwies sich in dieser Hinsicht als wesentlich geeigneter.

Bei der Spannungsimpuls-Stroboskopie kann die mathematisch unreduzierte Zeitauflösung grundsätzlich nicht besser als die des Multipliers sein. Auch macht sich hierbei das Überspringen der SEV-Anoden-Spannungsimpulse nachteilig insbesondere für die Messung sehr kurzer Abklingvorgänge bemerkbar, weshalb die Benutzung eines Multipliers mit Anoden-Koaxialausgang anzuraten ist. Jede Stroboskop-Meßmethode hat den Nachteil, nur jene Ereignisse zu registrieren, welche im gerade betrachteten Tastintervall liegen, während alle anderen zur Messung nicht beitragen.

Stroboskop-Verfahren können deshalb als „Einkanal-Übertragungssysteme“ bezeichnet werden, die gegenüber den „Vielkanal-Übertragungssystemen“ (etwa der „Methode der verzögerten Koinzidenzen“) bei gleicher Lichtintensität und vorgegebener statistischer Genauigkeit den Nachteil längerer Meßdauer besitzen.

Die Spannungs-Stroboskopie ist der im letzten Absatz beschriebenen „Methode der verzögerten Koinzidenzen“ folglich nur dort vorzuziehen, wo die Fluoreszenzintensität das für die Anwendung der letzteren Methode einzuhaltende Höchstmaß um mehr als den Faktor 100 überschreitet, anderenfalls ist keine Meßzeitersparnis zu erzielen.

Die Stroboskop-Methoden ermöglichen die Aufnahme von Momentan-Spektren. Eine Steigerung des zeitlichen Auflösungsvermögens kann, wie im folgenden Abschnitt angegeben, erreicht werden.

c) Elektronenoptische Stroboskopie^{23, 41–46}

Das schrittweise Abtasten der Signalfolge wird nicht erst hinter dem SEV mittels eines Sampling-Oszillographen, sondern bereits im Multiplier (oder Bildwandler) durch elektronenoptische Strahlablenkung (l. c.^{41–46}) oder Gittertastung²³ vorgenommen. Dadurch werden die schädlichen Einflüsse der Elektronen-Laufzeitstreuung im SEV-Dynodensystem, der RC-Zeit am Anodenwiderstand und des Anodenimpuls-Überschwingens auf die Zeitauflösfunktion umgangen. Voraussetzung für das Verfahren ist das Vorhanden-

sein einer Folge genügend schmaler Anregungsimpulse (δ -Funktionen!) mit dazu synchronen Spannungsimpulsen, welche zur schnellen elektronenoptischen Tastung geeignet sind. Das Verfahren ermöglicht die größte erreichbare Zeitauflösung aller „direkter“ Methoden und empfiehlt sich deshalb insbesondere zur Messung sehr kurzer Lumineszenzanklingvorgänge.

Die mathematisch unkorrigierte Zeitauflösung beträgt für UV-Anregung zwar gegenwärtig wegen der noch zu großen Blitzdauer erst 0,4 nsec⁴⁶, kann jedoch für Elektronen- und Röntgen-Strahlenanregung unter 0,1 nsec²³ erniedrigt werden.

d) Methode der „Verzögerten Koinzidenzen“ („Einzelelektronen-Methode“^{47–50})

Eine Folge von Lumineszenzblitzen gelangt auf die Photokathoden zweier gekühlter Multiplier, der SEV 1 erhält das Signal unabgeschwächt und erzeugt das Zeitnullpunktsignal, während das Licht vor dem SEV 2 so stark abgeschwächt wird, daß im Mittel pro Blitz weniger als ein Elektron von seiner Photokathode startet. Die Verzögerungszeit zwischen Zeitnullpunktsignal und dem am SEV 2 erzeugten Einzelektron wird durch einen „Zeit-Impulshöhen-Konverter“ in eine proportionale Impulshöhe umgewandelt und als Ereignis in der ihr entsprechenden Kanalnummer eines Vielkanalanalysators gespeichert. Durch Aufsummieren über eine lange Meßzeit erhält man den zeitlichen Lumineszenzverlauf mit hinreichend guter Statistik, weil die Wahrscheinlichkeit der Emission eines Photoelektrons am SEV 2 zur Zeit t nach dem Zeitnullpunkt der Lumineszenzintensität an dieser Stelle proportional ist. Den Meßkurvenverlauf erhält man allerdings erst nach Abzug des durch Zufallskoinzidenzen hervorgerufenen Untergrundes, welcher sehr sorgfältig ermittelt werden muß. Die mit Hilfe dieses Verfahrens gewonnenen Meßkurven sind im Gegensatz zu den unter Verwendung der Spannungsimpuls-Stroboskopie erhaltenen frei von überlagerten SEV-Ausgangsschwingungen.

Ebenfalls im Gegensatz zur Spannungs-Stroboskopie-Methode wird bei der „Methode der verzögerten Koinzidenzen“ jedes Photoelektron des Meßmultipliers zur Registrierung benutzt, die notwendige starke Lichtabschwächung vor dem SEV kann zur gleichzeitigen spektralen Zerlegung ausgenutzt werden⁵⁰. Damit ist dieses Verfahren das des höchsten Informationsgehaltes bei vorgegebener Statistik und Meßzeit (letztere ist allerdings groß).

Auch die Zeitauflösung ist größer als die des konkurrierenden Spannungs-Stroboskop-Verfahrens und könnte unter Verwendung des RCA-Multipliers vom Typ C 70045 und eines geeigneten Zeit-Impulshöhen-Konverters auf ca. (0,1 \rightarrow 0,2) nsec gesteigert werden.

⁴¹ F. GLÄSER, Dissertation, Gießen 1956.

⁴² F. A. KIRSTEN, UCID-224 (April 1958).

⁴³ H. DREESKAMP u. M. BURTON, Phys. Rev. Letters **2**, 45 [1959].

⁴⁴ H. SCHÜTZ, Z. Phys. **156**, 27 [1959].

⁴⁵ J. T. D'ALESSIO et al., Rev. Sci. Instr. **35**, 1015 [1964].

⁴⁶ J. YGUERABIDE, Rev. Sci. Instr. **36**, 1734 [1965].

⁴⁷ L. M. BOLLINGER u. G. E. THOMAS, Rev. Sci. Instr. **32**, 1044 [1961].

⁴⁸ Y. KOECHLIN, Thèses, Universität Paris 1961.

⁴⁹ R. L. MCGUIRE et al., IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-12/1, 24 [1965].

⁵⁰ R. KLEIN u. S. NIKITINE, Int. Lum. Sym., K. Thiemig, München 1966.

Die vorliegende Arbeit wurde im I. Physikalischen Institut der Universität Gießen ausgeführt. Meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. W. HANLE und Herrn Prof. Dr. A. SCHMILLEN, danke ich für ihr förderndes Interesse, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre finanzielle Unterstützung, Herrn Dipl.-Phys. O. FIEDLER und Herrn Dipl.-Phys. K. D. HEIDERSDORF bin ich für ihre Hilfe bei der Herstellung von gittersteuerbaren Bildwandlern und Nanosekunden-Blitzlampen zu Dank verpflichtet, ebenso auch Herrn Dipl.-Phys. F. BELITZ und Herrn Dipl.-Phys. D. E. BECKER für die Lieferung von Kristallen.

Meßmethode	Literatur	Anregungsart	Optisch-Elekt. Wandler	Informationsgehalt	Relative Meßgenauigkeit der Hauptabklingzeit	Zeitauflösung [nsec] ^a	Meßdauer Auswertungs-dauer ^b	Vielkanalregistrierung ^c	Zweckmäßige Anwendung
1. Phasenfluorometer	32, 33	Modulierte UV-, Elektronen- oder Röntgenstrahlung	PSEV	1 Parameter	ca. 20%	0,02	1 sec	—	Schnelle Serienmessungen von expon. Abklingen
2. FOURIER-Analyse	34, 35	δ -Impuls beliebiger Art	PSEV	mehrere Parameter	ca. 20%	2,0	5 min 30 min	nein	Messung von zusätzlichen langen Komponenten
3. Einzelimpulsmethode	36, 37	δ -Impulse beliebiger Art ^d	PSEV	Funktion über 1 bis 2 Intensitätsdekaden	ca. 50%	3,0	10–5 sec 30 min	ja	Vermeiden photochemischer Reaktionen
4. Spannungsimpuls-Stroboskopie (Sampling-Oszillograph)	21, 22, 38–40	δ -Impuls beliebiger Art ^d	PSEV	Funktion über 1 bis 4 Intensitätsdekaden	ca. 20%	2,0	2 min ^f 5 min ^f	—	Mittelschnelle Serienmessungen guten Informationsgehaltes ^g
5. Elektronenoptische Stroboskopie	23, 41–46	δ -Impulse mit synchronen Spannungstastimpulsen ^d	PSEV oder Bildwandler mit Steuerungsmöglichkeit	Funktion über 1 bis 2 Intensitätsdekaden ^e	ca. 20%	0,1	20 min 30 min	nein	Messungen höchster Zeitauflosung
6. Methode der verzögerten Koinzidenzen	47–50	δ -Impuls beliebiger Art	PSEV	Funktion über 1 bis 5 Intensitätsdekaden	ca. 20%	0,6 (besser als die des SEV)	60 min 20 min	ja	Messungen höchsten Informationsgehaltes

Tab. 1. Zusammenstellung der Methoden zur Messung von Lumineszenzvorgängen im Bereich zwischen 10^{-10} sec und 10^{-5} sec.

^a Kleinste, mit ca. 50% Fehler meßbare Abklingzeit (ohne mathem. Reduktion).

^b Mit Hilfe von elektronischen Rechnern ließen sich die Auswertungs-dauern bei den meisten Verfahren wesentlich verkürzen.

^c Gleichzeitiges Registrieren aller Ereignisse in sämtlichen Zeit- (bzw. Frequenz-) Intervallen.

^d Für Abklingzeitmessungen sind zur Erhöhung der Intensität rechteckförmige Anregungsimpulse sinnvoll.

^e Meßumfang ist noch vergrößerungsfähig.

^f Eigene Messungen mit Ermittlung der Anklingszeit.

^g Und Messungen von Momentanspektren.