

# Über das Abklingen der aus KJ und KJ(In) ausgeleuchteten Eigenlumineszenz und die Rolle zusätzlich erzeugter Haftstellen

GERHARD STÜHMER und PETER BRAUER

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 23 a, 1800—1804 [1968]; eingegangen am 5. August 1968)

Die Temperaturabhängigkeit der Abklingdauer der Eigenlumineszenz von KJ, ohne und mit Fremdaktivatoren, ist nur dann eine reine Eigenschaft der  $(V_K + e^-)$ -Zentren, wenn keine zusätzlichen Haftstellen vorhanden sind. Werden solche gesondert durch Röntgenbestrahlung bei Temperaturen um  $130 - 140$  °K erzeugt, so bestimmen sie oberhalb  $90$  °K das Abklingen wesentlich mit. Dieses hängt dann nicht mehr einfach exponentiell von der Zeit ab; der Abklingverlauf wird gesteuert durch das Konzentrationsverhältnis von  $V_K$ -Zentren und Haftstellen. Die Untersuchung der Reaktionskinetik führt u. a. zu dem Schluß, daß der Elektronenübergang von den Haftstellen zu den  $V_K$ -Zentren nicht nur über das Leitfähigkeitsband, sondern auch direkt, d. h. durch Tunnellen, stattfindet.

Die  $371 \text{ m}\mu$ -Eigenlumineszenz des KJ tritt auf, wenn ein angeregtes  $(V_K + e^-)$ -Zentrum in den Grundzustand zurückkehrt. Dabei kann der Ausgangszustand  $(V_K + e^-)^*$  a) entweder durch Absorption von UV-Licht im ersten Excitonmaximum des reinen KJ (direkte Excitonenerzeugung) oder b) durch UV-Licht im Bereich der Band-Band-Übergänge (Erzeugung freier Elektronen und Löcher) oder c) durch energiereiche Strahlung oder schließlich d) dadurch hervorgerufen werden, daß in einem Kristall mit Elektronenhaftstellen, in dem zunächst durch Röntgen-Bestrahlung bei Temperaturen unter  $100$  °K  $V_K$ -Zentren und gespeicherte Elektronen erzeugt wurden, die Elektronen mit langwelligem Licht ausgeleuchtet werden<sup>1-7</sup>.

Die Abklingdauer der Lumineszenz und ihre charakteristische Abhängigkeit von der Temperatur erweist sich ebenfalls, soweit gemessen — das ist bei a), b) und d) — als gleich<sup>8-10</sup>, woraus zu schließen ist, daß die Abklingdauer die Lebensdauer des angeregten Zustandes  $(V_K + e^-)^*$  ist. Offenbar sind die vorgeschalteten Prozesse, die bei den verschiedenen Erzeugungsweisen der Lumineszenz auch verschieden sind, so kurz, daß sie nicht zeithbestimmend sind. Das aber gilt nur solange, als keine zusätzlichen Haftstellen vorhanden sind. Erzeugt man solche

durch Röntgen-Bestrahlung bei höherer Temperatur ( $140$  °K), so kann man die von AHRENKIEL<sup>11</sup> am reinen KJ oberhalb  $100$  °K beobachtete eigentümliche Temperaturabhängigkeit der Abklingdauer mit einem Maximum bzw. „Buckel“ an mit Tl oder In aktivierten Kristallen willkürlich hervorrufen<sup>12</sup>. An solchen fremdaktivierten Kristallen kann man  $V_K$ -Zentren und zusätzliche (Verfärbungs-)Haftstellen gleichsam getrennt erzeugen; wir fanden, daß die genannte eigentümliche Temperaturabhängigkeit von dem Verhältnis der  $V_K$ -Konzentration zur Konzentration der Verfärbungs-Haftstellen gesteuert wird und daß das Abklingen zeitlich nicht mehr einfach exponentiell erfolgt.

Wie wir schon kurz mitgeteilt haben<sup>12</sup>, läßt sich das komplizierte Verhalten des Abklingens der ausgeleuchteten Lumineszenz solcher Kristalle mit Hilfe eines relativ einfachen Modells übersehen. Im folgenden wird darüber berichtet. Das Resultat ist im wesentlichen in Abb. 2 enthalten.

## 1. Das Modell

Wir gehen so vor, daß wir mit der Diskussion des einfachsten vernünftig erscheinenden Modells beginnen und dieses dann schrittweise solange erweitern,

<sup>1</sup> M. TOMURA u. J. KAIFU, J. Phys. Soc. Japan **15**, 1295 [1960].

<sup>2</sup> J. RAMAMURTI u. K. TEEGARDEN, Phys. Rev. **145**, 698 [1966].

<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. KAUFMAN u. W. B. HADLEY, J. Chem. Phys. **44**, 1311 [1966].

<sup>6</sup> W. B. HADLEY, S. POLICK, G. KAUFMAN u. H. N. HERSH, J. Chem. Phys. **45**, 2040 [1966].

<sup>7</sup> R. FIESCHI u. G. SPINOLI, Nuovo Cimento **23**, 738 [1962].

<sup>8</sup> H. BLUME, P. BRAUER u. G. STÜHMER, Z. Naturforsch. **21 a**, 849 [1966].

<sup>9</sup> H. BLUME, Dissertation, Freiburg i. Br. 1967.

<sup>10</sup> D. FRÖHLICH, Bull. Am. Phys. Soc. Ser. II, **11**, 87 [1966] und freundl. persönl. Mitteilung.

<sup>11</sup> R. K. AHRENKIEL, Solid State Commun. **4**, 21 [1966].

<sup>12</sup> G. STÜHMER, H. BLUME u. P. BRAUER, Z. Naturforsch. **22 a**, 1811 [1967].



bis es alle wesentlichen Eigentümlichkeiten des Experiments beschreibt.

Das reaktionskinetische Modell enthält mit Sicherheit eine bei Temperaturen oberhalb 90 °K überwindbare thermische Energiestufe. Diese kann nicht im V<sub>K</sub>-Zentrum angenommen werden, da es ja auch Abklingen ohne das zu erklärende pathologische Temperaturverhalten gibt. Sie wird aber auch nicht in den ausleuchtbaren Elektronenquellen lokalisiert sein – etwa als angeregter Zustand –, da die Quellen ganz verschiedene spektrale Ausleuchtverteilung (F-Zentrum, Tl° oder In°) haben und der Effekt von der Natur der Quellen nicht abzuhängen scheint. Damit bleibt nur die Annahme unabhängiger Haftstellen, die Elektronen aus dem Leitfähigkeitsband aufnehmen und thermisch wieder an dieses abgeben.

Dieses Modell erwies sich als zu einfach: Seine Durchrechnung ergab Abklingkurven, die zwar – in Übereinstimmung mit den gemessenen – aus zwei Exponentialästen bestehen, d. h. in halblogarithmischer Darstellung eine „Anfangsgerade“ und eine „Endgerade“ (Abb. 2) haben, auch werden bei Vergrößerung der V<sub>K</sub>-Konzentration die den beiden Ästen entsprechenden Zeitkonstanten größer. Aber im Widerspruch zum Experiment ergibt sich die Differenz der beiden reziproken Zeitkonstanten als unveränderlich. Im Experiment ist für große V<sub>K</sub>-Konzentration (links in Abb. 2) das Anfangsabklingen schneller als das Endabklingen; die erwähnte Konstanz der Differenz würde also im Falle kleiner V<sub>K</sub>-Konzentration (rechts in Abb. 2), wo die Anfangs tangentie ansteigt, zu der unsinnigen Aussage führen, daß die Endtangente auch (stärker) anstiege.

Dieses starre Verhalten von Anfangs- und End-Ast erscheint anschaulich verständlich: die Elektronen im Leitfähigkeitsband werden in einem festen Verhältnis auf V<sub>K</sub>-Zentren und Haftstellen entsprechend den Einfangswahrscheinlichkeiten verteilt ohne Rücksicht darauf, ob sie direkt aus den Quellen stammen oder thermisch aus den Haftstellen wieder befreit werden. Hieran würde sich auch nichts Wesentliches ändern, wenn wir das Modell durch Berücksichtigung eines angeregten Zustandes über dem Grundzustand der Haftstelle erweiterten.

Eine Erweiterung des Modells, die diese Situation ändern würde, wäre die Hinzunahme eines Prozesses der Elektronenübertragung von den Haftstellen auf die V<sub>K</sub>-Zentren, bei der die Elektronen *nicht* zwischendurch wieder Band-Elektronen wären. Wir ver-

suchten demgemäß die Reaktionsgleichungen (s.w.u.) durch einen Term zu ergänzen, der einer Wahrscheinlichkeit für den *direkten* Übergang Haftstelle → V<sub>K</sub>-Zentrum entspricht<sup>13</sup>.

Unter der Annahme solcher Übergänge von Haftstellen mit nur einem gebundenen Zustand nach dem V<sub>K</sub>-Zentrum ergab die Rechnung wiederum Widersprüche mit dem Experiment: die Erfüllung der Forderung, daß bei kleiner V<sub>K</sub>-Konzentration Anfangs-Anklingen beschrieben werden muß, würde dazu führen, daß bei großer V<sub>K</sub>-Konzentration das Anfangsabklingen langsamer als das Endabklingen wäre.

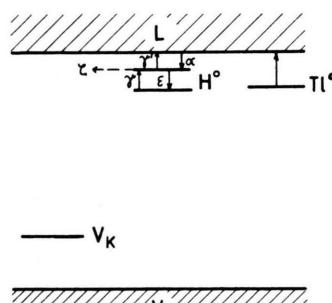


Abb. 1. Termschema des endgültigen Modells. Bezeichnungen siehe Gl. (1) ff. (die Terme sind nicht maßstäblich gezeichnet).

Wir kamen schließlich zum Ziel mit der Annahme von Haftstellen mit Grund- und angeregtem Zustand, wobei die (thermisch aus dem Grundzustand bevölkerten) angeregten Zustände Elektronen nach den V<sub>K</sub> sowohl direkt als auch (thermisch) über das Band übertragen können (Abb. 1).

Der experimentelle Befund, daß das Endabklingen bei Verminderung der V<sub>K</sub>-Konzentration zwar langsamer wird, aber einem endlichen Wert zustrebt, zeigt, daß außer dem Elektronenverbrauch beim Leuchten der (V<sub>K</sub> + e<sup>-</sup>) noch ein Elektronenverbraucher anwesend ist. Dieser kann das (von uns vernachlässigte) retrapping der Elektronenquellen (Tl<sup>+</sup> etc.) sein; wir erfüllen diese Bedingung zunächst formal durch Einführung von Elektronensenken [K in Gl. (1) ff.], womit einer Entscheidung über die Natur dieses Verlustprozesses nicht vorgegriffen wird.

<sup>13</sup> Ein solcher Prozeß wird in der Literatur allgemein als Tunnelübergang bezeichnet, ein Ausdruck, der im ursprünglichen Sinne wohl einer etwas anderen Modellvorstellung entstammt; wir schließen uns jedoch dem üblichen Sprachgebrauch an.

## 2. Reaktionskinetik

Das zu dem Modell (Abb. 1) gehörige System von Reaktionsgleichungen sieht dann so aus:

$$\frac{dn}{dt} = \gamma' H^{0*} - (\beta V_K + \alpha H^+ + \delta K) n, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{dH^{0*}}{dt} &= \alpha H^+ n + \gamma H^0 - \varepsilon H^{0*} - \gamma' H^{0*} \\ &\quad - \zeta V_K H^{0*}, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\frac{dH^0}{dt} = \varepsilon H^{0*} - \gamma H^0, \quad (3)$$

$$\frac{dL}{dt} = -(1/\tau) L + \beta V_K n + \zeta V_K H^{0*}. \quad (4)$$

$n$ ,  $H^+$ ,  $H^0$ ,  $H^{0*}$ ,  $V_K$ ,  $L$  bzw.  $K$  bedeuten Konzentration der Elektronen im Leitungsband, der leeren Haftstellen, der aufgefüllten Haftstellen im Grundzustand, der aufgefüllten Haftstellen im Anregungszustand, der  $V_K$ -Zentren, der Leuchtzentren bzw. der Elektronensenken;  $\gamma$ ,  $\gamma'$  bzw.  $\varepsilon$  bedeuten Übergangswahrscheinlichkeit der Elektronen vom Grundzustand der Haftstelle in den Anregungszustand, vom Anregungszustand ins Leitungsband bzw. vom Anregungszustand in den Grundzustand;  $\tau$  ist die Lebensdauer der angeregten ( $V_K + e^-$ )\*-Konfiguration;  $\alpha$ ,  $\beta$  bzw.  $\delta$  sind Einfangquerschnitte für Elektronen in den Anregungszustand der Haftstelle, in  $V_K$ -Zentren bzw. Elektronensenken;  $\zeta$  ist die Wahrscheinlichkeit für den Tunnelübergang von Elektronen aus der angeregten Haftstelle zu  $V_K$ -Zentren.

Der letzte Term in (1) beschreibt den am Ende des vorigen Abschnitts diskutierten Einfang in Elektronensenken. Der Einfachheit halber wurde ein retrapping von Elektronen aus dem Leitungsband nur in (2), also in den Anregungszustand der Haftstelle berücksichtigt. Der letzte Term in der Gleichung für den eigentlichen Leuchtprozeß (4) beschreibt die Rekombination durch Tunneln; die Wahrscheinlichkeit dafür wurde proportional den Konzentrationen der beteiligten Partner,  $V_K$  und  $H^{0*}$ , angenommen.

Um dieses gekoppelte System von Differentialgleichungen geschlossen integrieren zu können, machen wir – wie üblich bei solchen Betrachtungen<sup>14</sup> – die Annahme eines quasistationären Verhaltens der Elektronen im Leitungsband:

$$\frac{dn}{dt} = 0. \quad (5)$$

Dies erscheint gerechtfertigt wegen der kurzen Lebensdauer freier Elektronen.

<sup>14</sup> E. I. ADIROWITSCH, Einige Fragen zur Theorie der Lumineszenz der Kristalle, Akademie-Verlag, Berlin 1953.

Weiterhin unterscheiden wir zwei Fälle:

1. Nehmen wir den thermischen Abstand zwischen Grund- und Anregungszustand der Haftstelle als so groß an, daß wir eine thermische Nachlieferung von Elektronen aus dem Grundzustand vernachlässigen können, so ist unser System mit  $\gamma = 0$  geschlossen integrierbar. Die Lösung liefert Lumineszenzkurven, die bei einem Satz von Parametern überall abklingen und bei einem anderen Satz Kurven, die zunächst anklingen. Jedoch läßt sich mit einem festen Satz von Parametern bei alleiniger Veränderung von  $V_K$  keine Kurvenserie gewinnen, die der gemessenen entspricht. Dieser Fall entspricht auch dem schon in Abschnitt 1 verworfenen Modell mit Tunnelübergang aus dem Grundzustand der Haftstelle.

2. Im zweiten Fall nehmen wir den thermischen Abstand zwischen Grund- und Anregungszustand der Haftstelle als klein an und behandeln unsere Gln. (1) – (5) mit der zusätzlichen Bedingung

$$\frac{dH^{0*}}{dt} = 0 \quad (6)$$

für quasistationäres Verhalten der Elektronen im Anregungszustand der Haftstelle.

Das Gleichungssystem (1) – (6) ist, wenn wir für den Verlauf der Abklingkurven  $H^+$ ,  $K$ ,  $V_K$  als konstant annehmen, geschlossen integrierbar und besitzt die Lösung:

$$I(t) \equiv \frac{L(t)}{L(0)} = e^{-t/\tau} + \frac{H^0(0)}{L(0)} \frac{A}{1 - \tau_{\text{eff}}/\tau} \{e^{-t/\tau} - e^{-t/\tau_{\text{eff}}}\} \quad (7)$$

mit den Abkürzungen

$$A = \frac{\zeta V_K + \gamma' \cdot \beta V_K / (\alpha H^+ + \beta V_K + \delta K)}{\zeta V_K + \gamma' \cdot (\beta V_K + \delta K) / (\alpha H^+ + \beta V_K + \delta K)} \quad (8)$$

und

$$\begin{aligned} 1/\tau_{\text{eff}} &= \\ \gamma \left\{ 1 - \frac{\varepsilon}{\varepsilon + \zeta V_K + \gamma' \cdot (\beta V_K + \delta K) / (\alpha H^+ + \beta V_K + \delta K)} \right\}. \end{aligned} \quad (9)$$

Dabei bedeuten  $H^0(0)$  und  $L(0)$  die Konzentrationen  $H^0$  und  $L$  zur Zeit  $t = 0$ , jedoch nach Beendigung des Ausleuchtens durch den Blitz, für dessen Intensitätsverlauf hier eine  $\delta$ -Funktion angenommen wurde. Das Verhältnis dieser Anfangskonzentrationen denken wir uns gegeben durch das Verhältnis der Aufnahme-Raten von Haftstellen und  $V_K$ -Zentren für Elektronen:

$$\frac{H^0(0)}{L(0)} = \frac{\alpha' H^+}{\beta V_K}. \quad (10)$$

Die Gl. (7), zusammen mit (8), (9) und (10), liefert bei einem geeignet gewählten festen Satz von

Parametern und variiertem  $V_K$  eine Serie von Abklingkurven, die alle vom Experiment geforderten Eigenschaften aufweist.

Um das zu prüfen ist es zweckmäßig, sich aus Gl. (7) den zeitlichen Differentialquotienten  $dI/dt$  sowohl für  $t=0$  als auch für  $t \rightarrow \infty$  zu verschaffen – beide sind in halblogarithmischer Darstellung bequem ablesbar:

$$\frac{dI}{dt} \Big|_{t=0} = -\frac{1}{\tau} + \frac{\alpha' H^+}{\beta V_K \tau_{\text{eff}}} A, \quad (11)$$

$$\frac{dI}{dt} \Big|_{t \rightarrow \infty} = -\frac{1}{\tau_{\text{eff}}}. \quad (12)$$

Für sehr große  $V_K$ -Konzentration ( $V_K \rightarrow \infty$ ) haben diese beiden Differentialquotienten einfache Bedeu-

tungen; da dann (8)  $A \rightarrow 1$  und (9)  $1/\tau_{\text{eff}} \rightarrow \gamma$  geht, wird (11)

$$\frac{dI}{dt} \Big|_{t=0; V_K \rightarrow \infty} = -\frac{1}{\tau}, \quad (13)$$

also gleich der reziproken Abklingdauer des  $(V_K + e^-)^*$ -Zentrums, und (12)

$$\frac{dI}{dt} \Big|_{t \rightarrow \infty; V_K \rightarrow \infty} = -\gamma, \quad (14)$$

also gleich der Übergangswahrscheinlichkeit des Grundzustandes in den angeregten Zustand der Haftstelle. Dieser Fall ist mit guter Näherung in den gemessenen Kurven (Abb. 2 a) ganz links verifiziert; man findet dort für  $112^\circ\text{K}$ :  $\tau = 0,36 \mu\text{s}$  und  $1/\gamma = 1,4 \mu\text{s}$ . Weiter setzen wir versuchsweise

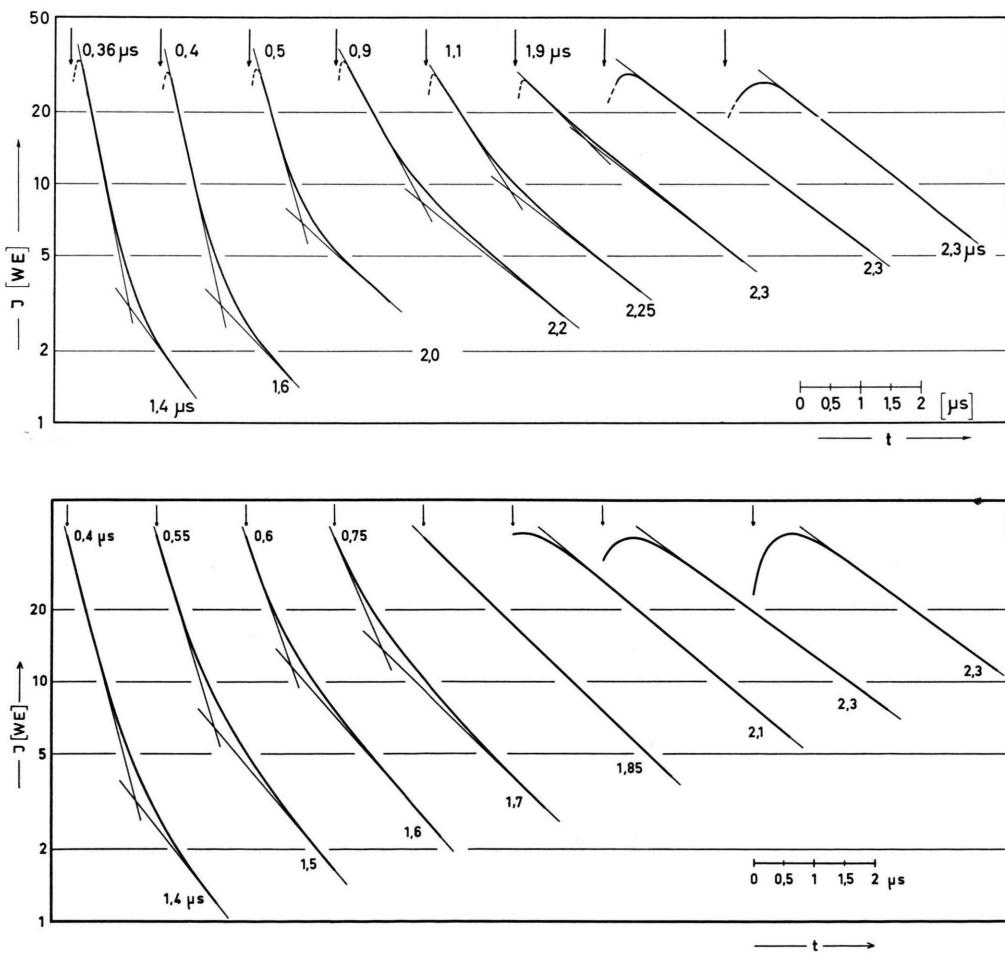


Abb. 2. a) Gemessene Abklingkurven der ausgeleuchteten  $371 \text{ m}\mu$ -Eigenlumineszenz bei  $112^\circ\text{K}$  mit von links nach rechts abnehmender  $V_K$ -Konzentration. Die Pfeile kennzeichnen den jeweiligen Zeitnullpunkt. Zur Charakterisierung der Abklingkurven wurden „Anfangs-“ und „Endgeraden“ mit den ihnen entsprechenden Zeitkonstanten eingezzeichnet (nach Ref. <sup>12</sup>). b) Gerechnete Abklingkurven entsprechend aufgetragen.

$\delta K = \alpha H^+$  und  $\beta = \zeta$ . Dann müssen zur vollständigen Festlegung von (7) mit (8) und (9) noch drei Konstanten angepaßt werden. Mit  $1/\varepsilon = 1,5 \mu\text{s}$ ,  $1/\gamma' = 1 \mu\text{s}$  und  $\alpha'/\alpha = 5$  – alle drei nicht unvernünftig – erhält man den Kurvensatz (Abb. 2 b). In diesem wurde von Kurve zu Kurve nur noch der Parameter  $\beta V_K/\alpha H^+$  geändert, und zwar zwischen 10 (linke Kurve) und 0,1 (rechte Kurve). Wir halten in Ansehung des primitiven Modells die Übereinstimmung für befriedigend.

### 3. Die Haftstellen

Über die für das Auftreten der verzögerten Lumineszenz verantwortlichen Haftstellen können wir vorläufig nur Vermutungen äußern. Diese sind einerseits durch Röntgen-Strahlen bei Temperaturen um

130 °K im leeren Zustand thermisch stabil erzeugbar, andererseits jedoch sind sie im (mit einem Elektron) gefüllten Zustand selbst bei 80 °K instabil; die Tiefe ihres Grundzustandes lässt sich aus dem wieder abfallenden Ast der Abklingzeit bei Temperaturen oberhalb 120 °K und der hier mitgeteilten Theorie zu 0,1 bis 0,2 eV abschätzen. Weiter müssen sie einen gebundenen angeregten Zustand haben. Es kann sich also nicht um F'-Zentren handeln. Wohl aber halten wir große F-Aggregatzentren mit zusätzlichem Elektron, d. h. Zentren von der Art der M', N', R', O' für möglich<sup>15, 16</sup>.

Zu danken haben wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung und der Siemens-Aktiengesellschaft, Werner-Werk für Medizinische Technik, Erlangen, für die Zurverfügungstellung der Röntgen-Anlage.

<sup>15</sup> M. HIRAI, M. IKEZAWA u. M. UETA, J. Phys. Soc. Japan **16**, 1477 [1961]; **17**, 1483 [1962]. — M. IKEZAWA, M. HIRAI u. M. UETA, J. Phys. Soc. Japan **17**, 1474 [1962].

<sup>16</sup> SHAO-FU WANG u. CHIN CHU, Phys. Rev. **154**, 838 [1967].