

$I_H(t)$ ist die Zeit bis zur Haftstellenentleerung; sie wächst mit sinkender Temperatur. $I_H(t)$ verhält sich wie ein Polarisationsstrom: wird ein Ladungsträger im Kristall beweglich, so wird er auf einer mittleren Verschiebungsstrecke verschoben; diese Verschiebung wird als Änderung der Influenzladung auf den Elektroden beobachtet. Hier ist wesentlich, daß $I_H(t)$ (s. Abb. 2) in einfacher logarithmischer Darstellung keine geraden Abschnitte und keine Knicke aufweist, wie etwa im Fall von Anthracenkristallen¹⁶, sondern kontinuierlich verläuft.

Insgesamt ist also zu folgern, daß die Haftstellen bzw. Terme für optisch angeregte Elektronen von ganz anderer Art sind als jene, welche Stromträger speichern können. Von außen injizierte Ladungsträger können also nicht in Haftzentren geraten, von

denen aus ein optischer Übergang stattfinden kann. Am deutlichsten sehen wir das bei der Injektion nach der UV-Anregung. Wenn dabei die Elektronen in irgendwelche, mit dem angeregten Zentrum nicht zusammenhängende, aber optisch besetzbare Haftstellen gelangen und dort auch verbleiben würden (wie die TGK auch vermuten lassen), so müßte sich bei der anschließenden starken Injektion (bei $T = T_{\text{Anregung}}$) eine sehr deutliche Emission durch Rekombination der injizierten Träger mit den Zentren zeigen. Dies ist aber nicht der Fall.

Bei den Haftstellen, die man in *Thermolumineszenz* beobachten kann, handelt es sich um Zentren bzw. Zustände, die eng mit dem Leuchtzentrum zusammenhängen und zu deren Bildung die UV-Anregung erforderlich ist.

Zum Einfluß elektrischer Felder auf den Szintillationsprozeß in CsJ/Tl

A. SCHARMANN und H. TRAUNFELDER

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. **26 a**, 828—832 [1971]; eingegangen am 9. Februar 1971)

Herrn Professor Dr. Nikolaus Riehl zum 70. Geburtstag gewidmet

The luminescence yield of CsJ/Tl-crystals under the influence of electric fields is investigated. At excitation with ionizing radiation the intensity depends on the incident particles and their differential energy loss. The Tl-centres are not influenced by the electric field during UV-irradiation, while at β - and γ -excitation a decrease of luminescence intensity is observed, depending on the Tl-concentration. When α -irradiated, the intensity of the Tl-band remains unaffected. The possible mechanisms of the energy transfer are discussed in terms of the excitation density and Tl-concentration.

Der Lumineszenzprozeß der Aktivator-Leuchzentren in CsJ ist häufig untersucht worden^{1—6}. Während Zentren durch Experimente unmittelbar beeinflußt und untersucht werden können, ist dagegen eine Aussage über den Anregungsmechanismus schwierig. Durch Messungen der Quantenausbeute^{7, 8}, des differentiellen Energieverlustes⁹, der Abklingzeiten^{10, 11} und der Anregungstiefen¹² wurden unterschiedliche Möglichkeiten für einen Energietransport gefordert:

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. SCHARMANN, I. Physikalisches Institut der Universität Gießen, D-6300 Gießen, Leihgesterner Weg 108.

¹ W. REHMANN u. A. SCHARMANN, Z. Naturforsch. **21 a**, 1684 [1966].

² J. BONANOMI u. J. ROSSEL, Helv. Phys. Acta **25**, 725 [1952].

³ H. ENZ u. J. ROSSEL, Helv. Phys. Acta **31**, 25 [1958].

⁴ H. BLUME, P. BRAUER u. K. WESTERMANN, Z. Naturforsch. **17 a**, 662 [1962].

⁵ F. E. SENFTLE, P. MARTINETZ u. V. P. ALEKNA, Rev. Sci. Instrum. **33**, 819 [1962].

1. Erzeugung und Diffusion von unabhängigen Elektronen und Löchern mit nachfolgendem Einfang und strahlender Rekombination an Leuchzentren.
2. Ambipolare Diffusion der Ladungsträger, ausgehend von einer Stelle mit großer Anregungsdichte.
3. Excitonen-Diffusion (in den Alkalihalogeniden durch Frenkel-Excitonen).

⁶ W. REHMANN, K. REIBER u. A. SCHARMANN, Z. Naturforsch. **18 a**, 1139 [1963].

⁷ A. MEYER u. R. B. MURRAY, Phys. Rev. **128**, 98 [1962].

⁸ R. GWIN u. R. B. MURRAY, Phys. Rev. **131**, 501 [1963].

⁹ R. B. MURRAY u. A. MEYER, Phys. Rev. **122**, 815 [1961].

¹⁰ R. S. STOREY, W. JACK u. A. WARD, Proc. Phys. Soc. London **72**, 1 [1959].

¹¹ A. SCHARMANN, Z. Physik **157**, 301 [1959].

¹² F. FEHSENFELD u. A. SCHARMANN, Z. Naturforsch. **24 a**, 1414 [1969].



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.

4. Lichtemission und Reabsorption durch strahlende Rekombination von Ladungsträgern an Gitterplätzen und nachfolgende Reabsorption durch die Aktivatoren.

Untersuchungen mit starken elektrischen Feldern an angeregten Alkalihalogeniden haben sich als eine Methode erwiesen, die Energieübertragung direkt zu beeinflussen.

An CsJ/Tl deuteten LOMONOSOV und NEMILOV¹³ eine Abnahme der Lumineszenzausbeute bei β -Anregung im elektrischen Feld als Beeinflussung der am Energietransport beteiligten Leitungs-Elektronen und -Löcher. Die Unbeeinflußbarkeit bei α -Anregung erklärten sie durch eine Excitonendiffusion. Ebenfalls an den einzelnen Szintillationen untersuchten GRI-GOREV und Mitarbeiter¹⁴ die Abnahme der Lumineszenzausbeute der langsamem Abklingkomponente an β - und γ -Impulsen und an Impulshöhenpektren. Die schnelle Komponente (0,5 μ s) wurde, da unbeeinflußbar, als Excitonenanregung gedeutet, während die langsame (7 μ s), beeinflußbare einer Elektronenlochdiffusion zugeschrieben wurde.

Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden bei Anregung durch einen Teilchenstrom an der (Dauer-) Lumineszenz durchgeführt. Hierbei konnte das Lumineszenzlicht spektral zerlegt und der Effekt in Abhängigkeit von der Aktivatordichte bis zum reinen Material beobachtet werden.

Experimentelles

Zu den Untersuchungen wurden CsJ/Tl-Kristalle der Firmen E. Leitz und Harshaw verwendet, die nach dem Bridgemann-Stockbarger-Verfahren hergestellt waren. Die Tl-Konzentrationen waren flammenphotometrisch bestimmt worden. Die Kristalldünnenschliffe von 0,1–0,5 mm Dicke und 12 mm Durchmesser waren zur Temperaturfestlegung an einem heiz- und kühlbaren Kupferblock in der evakuierbaren Meßvorrichtung befestigt. Die Bestrahlung erfolgte mit den radioaktiven Präparaten Cs 137, Sr 90 und Po 210 durch ein 1 μ Al-Lenard-Fenster von außen, so daß ein Austausch der Anregung ohne sonstige Änderung der Betriebsdaten möglich war. Das Lumineszenzlicht wurde mit Hilfe eines Zeiss-Monochromators M 4 Q III spektral zerlegt und über einen Photovervielfachler 9858 QB registriert. Die Intensitäten wurden direkt von einem Schreiber 680 M als Spektren aufgeschrieben und anschließend auf PV-Empfindlichkeit und Monochromatordispersion korrigiert. Anregung mit UV-Licht erfolgte mit

einer H₂-Lampe und dem Monochromator. Hierbei wurde die Lumineszenz nach Durchgang durch ein Interferenzfilter ($\lambda = 550$ nm) registriert.

Als Elektroden wurden Al-Folien von 1 μ m Dicke, Cu-Drahtnetze bis 4 μ m Dicke und mit besonderer Effektivität Leitsilberstriche verwendet.

Bei Anlegen der elektrischen Felder wurden durch Verwendung von Gleichspannung Elektrolumineszenz und andere Nebeneinflüsse erkannt und vermieden.

Meßergebnisse

Die Untersuchungen wurden an mehr als 40 Einzelproben durchgeführt, welche von 12 verschiedenen CsJ/Tl- und CsJ-Einkristallen stammten.

Während für die thermische Beeinflussung des Luminesenzvorganges im Tl-Zentrum eine Verbreiterung und Verschiebung der Tl-Bande mit steigender Temperatur charakteristisch sind, mußten solche spektralen Veränderungen durch Aufnahme des Emissionsspektrums ohne und mit elektrischem Feld ausgeschlossen werden. Abb. 1 zeigt die Wirkung eines Feldes von 50 kV/cm bei β -Anregung. Es tritt nur eine Abnahme der Intensität und keine spektrale Veränderung auf. Die relative Lumineszenzänderung bleibt über die ganze Bande konstant und beträgt

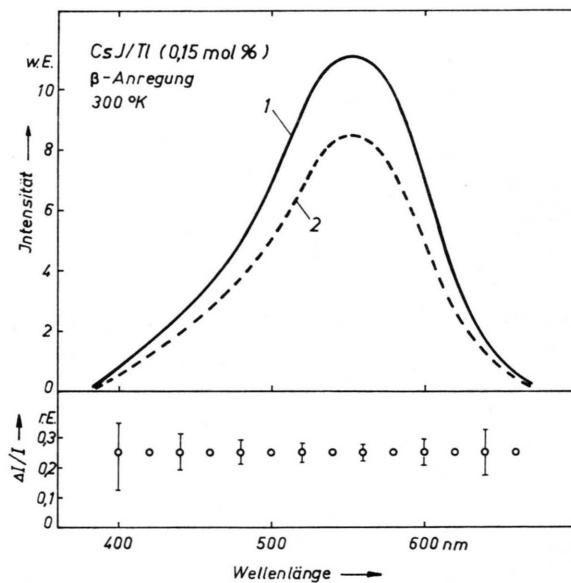


Abb. 1. Die Lumineszenz von CsJ/Tl (0,15 mol.-%) bei Anregung mit Sr⁹⁰, β -Teilchen: (1) ohne elektrisches Feld, (2) mit elektrischem Feld (50 kV/cm), $\Delta I/I$ die relative Lumineszenzabnahme bei Anlegen des elektrischen Feldes.

¹³ I. I. LOMONOSOV u. Yu. A. NEMILOV, Soc. Phys. Sol. State 2, 1476 [1961].

¹⁴ V. A. GRIGOREV, V. K. LYAPIDEVSKII, I. M. OBODOVSKII u. V. V. RYLTSON, Instr. Exp. Techn. No. 5, 1121 [1966].

25% an Kristallen mit 0,15 mol-% Tl. Im folgenden soll sie einfach Feldeffekt genannt werden.

Für β - und γ -Anregung wurde die gleiche Abhängigkeit von der Feldstärke gefunden (Abb. 2).

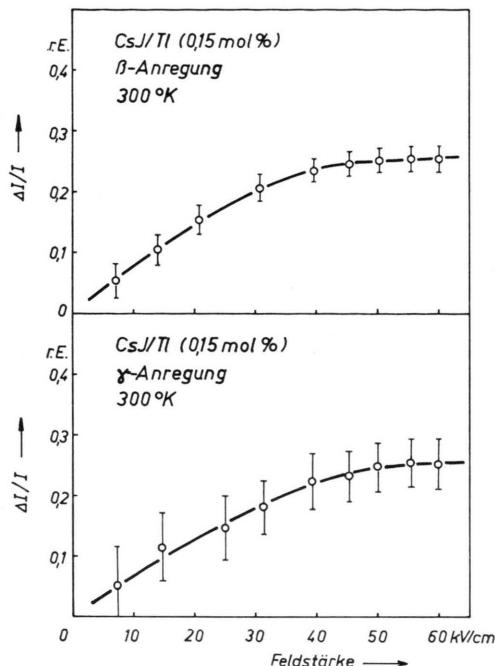


Abb. 2. Abhängigkeit der relativen Lumineszenzabnahme $\Delta I/I$ von CsJ/Tl bei $\text{Sr}^{90}\beta$ -Anregung und $\text{Cs}^{137}\gamma$ -Anregung von der elektrischen Feldstärke.

Bei schwachen Feldern besteht eine lineare Beziehung zwischen der Feldstärke E und dem Feldeffekt

$$\eta = \frac{I}{\Delta I} = k \cdot E .$$

Die Konstante k liegt für 0,15 mol-% Tl-Dotierung bei $8 \cdot 10^{-3} \text{ cm/kV}$ und ist noch abhängig von der Güte des Kristallmaterials. Ab etwa 30 kV/cm ist der Feldeinfluß nicht mehr linear. Er geht auf einen Grenzwert zu, der für diese Dotierung bei $\eta = 0,25$ liegt.

Die Abhängigkeit des Feldeffektes von der Tl-Konzentration ist implizit in der Proportionalitätskonstanten k enthalten. So ist für eine Tl-Konzentration von 0,7 mol-% $k = 4,5 \cdot 10^{-3}$, für $0,7 \cdot 10^{-2}$ mol-% $k = 12 \cdot 10^{-3}$ und für 10^{-4} mol-% $k = 30 \cdot 10^{-3}$ (Abb. 3).

¹⁵ V. P. DENKS u. V. J. LEIMANN, Sov. Phys. Sol. State **10**, 1426 [1968].

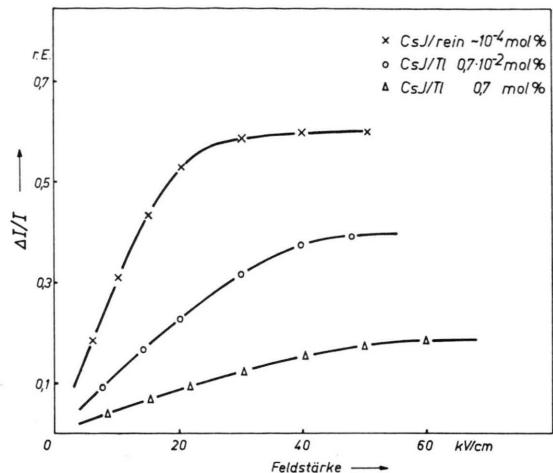


Abb. 3. Relative Lumineszenzabnahme $\Delta I/I$ von CsJ/Tl-Kristallen mit unterschiedlicher Tl-Konzentration bei $\text{Sr}^{90}\beta$ -Anregung als Funktion der elektrischen Feldstärke.

Mit abnehmendem Thalliumgehalt ist die Linearität bei geringeren Feldstärken und ein Grenzwert bei hohen Feldern besser ausgeprägt.

Bei α -Anregung wurde an der Aktivatorbande bei allen Dotierungen kein Einfluß des Feldes gefunden.

Dieses letzte Ergebnis kann zusammen mit der spektralen Unbeeinflußbarkeit bei β - und γ -Anregung schon als ein Hinweis dafür gewertet werden, daß der Lumineszenzvorgang im Tl-Zentrum nicht beeinflußt wird. Untersuchungen von DENKS und LEIMANN¹⁵ mit UV-Anregung von Tl-dotiertem KJ und KBr zeigten allerdings einen Feldeinfluß in der Anregungsbande. Eigene Untersuchungen bei UV-Anregung im Bereich der Tl-Anregungsbanden ergeben, daß der Lumineszenzvorgang der direkt angeregten Tl-Zentren in CsJ nicht beeinflußt wird (Abb. 4).

GWINN und MURRAY⁸ stellten eine Absorption der Tl-Aktivatoren bei 330 nm fest. Die eigenen Untersuchungen an schwach dotiertem CsJ/Tl ergaben eine Absorption bei 300 nm, die sich mit einer Grundgitteremission bei 315 nm überlappt. An einem Kristall von 3 mm Dicke und 0,005 mol-% Dotierung wurden bei α -Anregung die Emissionsspektren der bestrahlten und der unbestrahlten Seite aufgenommen, wodurch eine Reabsorption besonders deutlich wird (Abb. 5).

Diskussion

Die Messungen der relativen Lumineszenzänderung durch elektrische Felder, die an der Lichtsumme

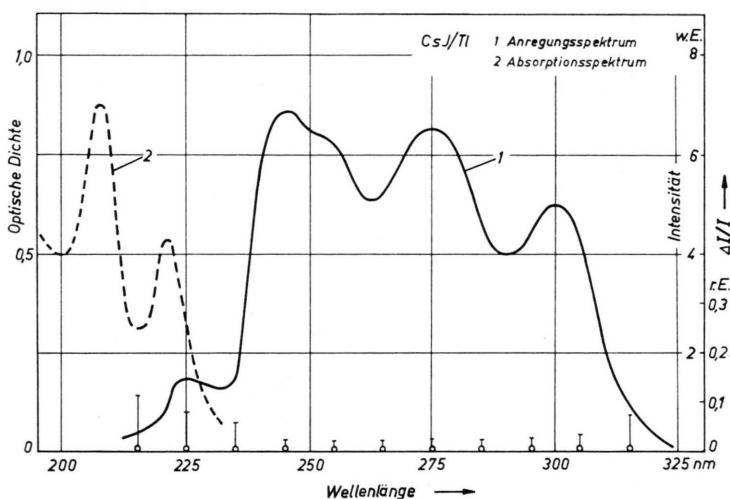


Abb. 4. Anregungsspektrum von CsJ/Tl (1) und Absorptionsspektrum von CsJ (2) bei 20 °C. Feldeffekt bei Anlegen eines elektrischen Feldes von 50 kV/cm (---).

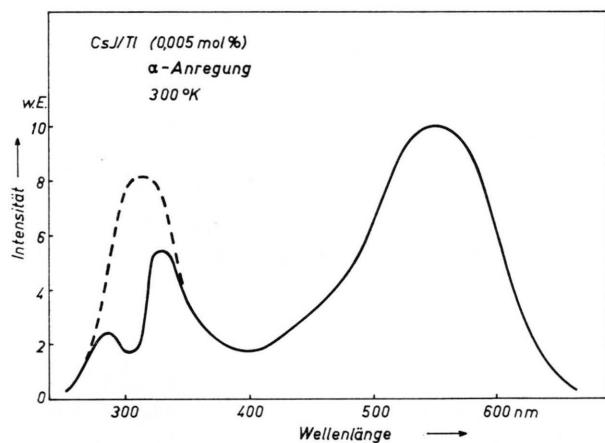


Abb. 5. Emissionsspektrum von CsJ/Tl bei Anregung mit $\text{Po}^{210}\text{-}\alpha$ -Teilchen. --- ohne, — mit Reabsorption.

von Szintillatoren durchgeführt wurden, bestätigen die Ergebnisse von LOMONOSOV und NEMILOV¹³ und von GRIGOREV¹⁴, die an Einzellichtblitzen gewonnen wurden. Das durch sehr schwache Teilchenströme (10^{-13} A) erzeugte Licht erlaubte eine Untersuchung der spektralen Veränderung der Emission. Damit sind Messungen, die ausschließlich mit Filtern durchgeführt wurden, gerechtfertigt. Zugleich wird beachtet, daß die Tl-Bande stets mit einer blauen Schulter der Fehlstellenemission erscheint und eine Kopplung der beiden Lumineszenzzentren mit einer Energieübertragung noch nicht geklärt ist. Durch diese Untersuchung des Emissions-Spektrums und durch die Unbeeinflußbarkeit bei UV-Bestrahlung im Bereich der Tl-Anregungsbanden, kann eine

Wirkung des elektrischen Feldes auf den Lumineszenzvorgang im Tl-Zentrum ausgeschlossen werden.

Bei Teilchenanregung ist die Ionisationsdichte bzw. der differentielle Energieverlust bekannt. MURRAY und MEYER⁸ fanden, daß in CsJ ein β -Teilchen von 0,15 MeV einen mittleren Energieverlust von $2 \text{ keV cm}^2/\text{mg}$ hat, entsprechend 1 Ionisation pro 30 Gitterebenen. Bei α -Anregung mit 4 MeV tritt eine Energieabgabe von $400 \text{ keV cm}^2/\text{mg}$ auf, entsprechend 6 Ionisationen pro Gitterebene.

Die Wirkung starker elektrischer Felder ist darauf beschränkt, die quasifreien Ladungsträger durch eine gerichtete Driftbewegung aus dem Kristall zu ziehen. Bei zunehmender Dotierung wird die Beweglichkeit der Ladungsträger verringert durch die Streu- und Haftstellenwirkung der Aktivatoren¹⁶. Elektronen und Löcher werden längere Zeit im Anregungsgebiet festgehalten, wo die Rekombinationswahrscheinlichkeit groß ist. Deshalb ist bei hoher Dotierung der Feldeinfluß gering ($\eta = 0,2$) und ein Endwert wird erst bei hohen Feldstärken erreicht (60 kV/cm). Umgekehrt ist die Feldwirkung bei geringer Dotierung am stärksten ($\eta = 0,6$). Es zeigte sich auch, daß dann ein Endwert bereits bei mittleren Feldstärken (25 kV/cm) angenommen wird und bei höheren Feldern nur noch unwesentlich ansteigt.

Daraus kann geschlossen werden, daß tatsächlich der größtmögliche Anteil an Elektronen und Löchern vom Feld erreicht und extrahiert wird. Für β - und γ -Anregung ist demnach eine Beteiligung von we-

¹⁶ C. DELBECQ, Phys. Rev. **111**, 1235 [1958].

nigstens 60% freier Ladungsträger am Energie-transport gesichert.

Aus einer unterschiedlichen Wirkung bei β -, γ - und α -Anregung allein kann nicht auf verschiedenen Energietransport geschlossen werden. Die Tatsache, daß die Anregungsdichten nicht gleich sind, verlangt noch eine entsprechende Berücksichtigung. In den erwähnten Arbeiten¹³ und¹⁴ wurde das getan durch die Beobachtung der schnellen und der langsamen Abklingkomponenten. Das Arbeiten mit verschiedenen stark dotiertem Material erlaubt die Unterscheidung eines Ionisationsdichteefektes von der Wirkung eines Energietransportmechanismus. Bei hoher Dotierung „überschwemmt“ eine dichte Ladungsträgerwolke, wie sie ein α -Teilchen um den Anregungskanal erzeugt, die in einem Radius von 120 Å⁹ liegenden Aktivatoren und schafft eine hohe Rekombinationswahrscheinlichkeit (200-mal größer als bei β -Anregung).

Mit abnehmender Dotierung muß sich eine Ladungsträgerwolke radial weiter ausdehnen, um Aktivatoren zur Rekombination zu erreichen. Sie nimmt dabei wegen der räumlichen Ausdehnung und durch Rekombination in der Dichte etwa mit der 3. Potenz ab. Dadurch wird bereits bei einem Radius von 160 Å die Dichte der β -Anregung unterschritten. Bei einer Dotierung von 10^{-3} mol-% Tl müßte dann ein über diesen Radius hinaus existierender Anteil von 50% der Ladungsträger noch einen Feldeffekt von insgesamt 25% ergeben. Tatsächlich wurde aber in diesem Fall der α -Anregung kein Feldeffekt im Rahmen von 2% Meßungsgenauigkeit gefunden.

¹⁷ J. FRENKEL, Phys. Rev. **37**, 17, 1276 [1931].

¹⁸ N. F. MOTT, Trans. Faraday Soc. **34**, 500 [1938].

Diese Experimente widerlegen sowohl die Vorstellung, daß alle Leuchtzentren bei einer großen Anregungsdichte „überschwemmt“ werden, als auch die einer lockeren Bindung der Ladungsträger durch ambipolare Diffusion. Der Energietransport muß also von Mechanismen durchgeführt werden, die durch das elektrische Feld in keiner Weise beeinflußbar sind. In Alkalihalogeniden finden sich dazu für schwach dotiertes Material nur noch die Übertragung durch Excitonen und durch Lichtreabsorption.

Das erstere ist schon mehrfach vorgeschlagen worden^{17, 18, 19} und muß auch als der Hauptanteil am Energietransport wegen der folgenden ergänzenden Versuche gefolgt werden:

Es hat sich gezeigt, daß die Grundgitteremissionsbande bei 315 nm noch in das Anregungsspektrum des Tl-Zentrums fällt und damit ein Energietransport durch Licht in schwach dotiertem Material erfolgt. Da die Intensität der 315 nm-Bande nur schwach ist und von der Anregungsdichte abhängt, ist der Anteil der Reabsorption an der Übertragung von Energie bei β -Anregung nur etwa 1%, bei α -Anregung um 3%. In stark dotiertem Material ist die Rekombinationswahrscheinlichkeit an Gitterplätzen wegen der Störung des Gitters durch die Aktivatoren wesentlich geringer, und damit ist dieser Anteil am Energietransport ebenfalls kleiner.

Wir danken den Herren Dr. W. REHMANN und Dipl.-Phys. G. BORN für dauernde Unterstützung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Beihilfen.

¹⁹ W. J. VAN SCIVER, Stanford H. E. P. L. Report No. 38 [1955].