

Photolumineszenz und Radiothermolumineszenz an CaWO_4 - und $\text{CaWO}_4\text{:Pb}$ -Einkristallen *

M. Becker ** und A. Scharmann

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1060–1964 [1974] ; eingegangen am 10. Mai 1974)

Photoluminescence and Radiothermoluminescence of CaWO_4 - and $\text{CaWO}_4\text{:Pb}$ single crystals

Luminescence spectra, absorption spectra, thermoluminescence, and thermally stimulated conductivity after irradiation with X-rays of CaWO_4 - and $\text{CaWO}_4\text{:Pb}$ single crystals were investigated in the temperature range from 4,2 to 300 K. The relations between thermoluminescence and luminescence properties are discussed.

1. Einleitung

Das Lumineszenzverhalten nach Lichtanregung von Kalziumwolframat wurde schon frühzeitig von verschiedenen Autoren an Pulvern und natürlichen Mineralien untersucht¹. Nach Anregung mit $\lambda = 253,7 \text{ nm}$ emittiert CaWO_4 eine breite blaue Lumineszenzbande. Da für die Lumineszenz keine Dotierung notwendig ist und sie exponentiell abklingt, wurden diese Phosphore als selbstaktivierte Zentrenleuchter bezeichnet.

Untersuchungen von Transportvorgängen gaben den Hinweis, daß die Modellvorstellung des reinen Zentrenleuchters erweitert werden muß^{2,3}. Zur Beschreibung wurde das Modell des kleinen Polarons vorgeschlagen³.

Die Lumineszenz kann außer mit Licht auch mit ionisierender Strahlung (Röntgen-, γ -Strahlung, Elektronen und Ionen) angeregt werden, dann spielen Haftstellen eine große Rolle. Die Haftstellenphänomene wurden mit den Methoden der Thermolumineszenz, der thermisch und optisch stimulierten Leitfähigkeit sowie der Elektronenspinresonanz untersucht^{3–13, 14, 15}. Alle Ergebnisse lassen sich jedoch nicht widerspruchsfrei in einem Modell beschreiben. Ein Teil der Eigenschaften kann mit dem Modell des kleinen Polarons erklärt werden, wenn auch neuere Messungen gezeigt haben, daß nach Lichtanregung allein mit Wellenlängen größer als 200 nm keine Leitfähigkeit beobachtbar ist⁴.

Der Zusammenhang zwischen den Lumineszenz- und Thermolumineszenzeigenschaften ist noch relativ unklar, zumal unterschiedliche spektrale Emissionsbanden bei beiden Phänomenen auftreten. Die hier

beschriebenen Messungen der Photolumineszenz und der Thermolumineszenz in Verbindung mit den Ergebnissen der optischen Absorption und der thermisch stimulierten Leitfähigkeit sollen diesen Zusammenhang aufklären und stellen damit zusätzliches Material zum besseren Verständnis der Elementarprozesse in derartigen Substanzen dar.

2. Experimentelles

Die benutzten Kristalle stammen von unterschiedlichen Herstellern: $\text{CaWO}_4/1$, $\text{CaWO}_4/2$ und $\text{CaWO}_4/10^{-4} \text{ Pb}$. Kalziumwolframat kristallisiert in Scheelitstruktur, die durch die Raumgruppe C_{4h}^6 charakterisiert ist.

Die Untersuchungen wurden an einem Leybold Helium-Verdampferkryostat VOK 4–300 durchgeführt, um den dann jeweils die einzelnen optischen Versuchsanordnungen aufgebaut wurden. Bei den Photolumineszenzuntersuchungen wurde zur Anregung eine Xenonlampe (XBO, 450 W) mit einem Doppelmonochromator (Zeiss MM 12) benutzt. Das Lumineszenzspektrum wurde unter 90° durch einen Einfachmonochromator (Zeiss M 4 QIII) mit einem Photomultiplier (EMI 9558 QA) aufgenommen, der, um den Dunkelstrom zu verringern, mit einer Magnetlinse und Peltierkühlung betrieben wurde.

Die Absorptionsspektren wurden mit einem Spektralphotometer (Zeiss DMR 21) von 200 bis 2500 nm registriert.

Bei den Thermolumineszenzmessungen wurden die Kristalle bei 4,2 K mit Röntgen-Strahlung (Siemens Grobstrukturanlage 8 mA, 150 kV) angeregt. Danach mit einer Heizrate von $9–10^\circ/\text{min}$ aufgeheizt. Die Lichtintensität wurde mit einem Photomultiplier (EMI 9558 QB) beobachtet und als Funk-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Scharmann, I. Physikalisches Institut der Universität Gießen, D-6300 Gießen, Leihgesterner Weg 104–108.

* Herrn Prof. Dr. A. Schmillen zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Teil von D 26.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

tion der Temperatur (AuFe/NiCr Thermoelement) auf einem XY-Schreiber (Yokogawa Type 3078) registriert. Gleichzeitig wurde unter einem Winkel von 180° ein Teil des Glowlichts mit einem Geradsichtmonochromator (Leitz) zerlegt und mit einem Schreiber (Hewlett Packard, Moseley 7100 BM) registriert. Die Aufnahme eines Spektrums benötigte wenige Sekunden.

Zur Messung der thermisch stimulierten Leitfähigkeit wurden die Kristalle mit zwei Silberelektroden bedampft. An die Kristalle wurde eine Spannung bis zu 100–200 V angelegt. Die sehr kleinen Ströme wurden mit einem Schwingkondensator-Elektrometer (Friecke & Hoepfner, Typ FH 56) gemessen und gleichzeitig mit der Thermolumineszenz als Funktion der Temperatur registriert.

3. Photolumineszenz

Die Lumineszenzspektren des $\text{CaWO}_4/1$ -Kristalls in Abhängigkeit der Wellenlänge ist in Abb. 1 dargestellt. Hier treten vier Emissionsbanden auf, während in früheren Untersuchungen immer nur eine Emissionsbande gefunden wurde.

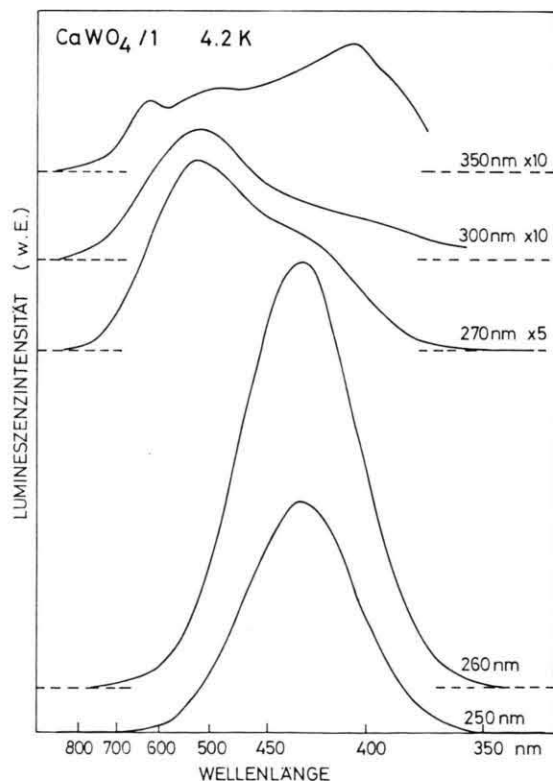


Abb. 1. Lumineszenzspektren von $\text{CaWO}_4/1$. Parameter: Wellenlänge des anregenden Lichtes.

Die Lumineszenz ist korreliert mit dem Absorptionsverhalten. CaWO_4 hat bei Raumtemperatur zwischen 270 und 2500 nm eine hohe Transmission ohne Struktur. Zwischen 260 und 270 nm befindet sich eine so starke Absorptionskante, so daß man selbst bei Kristallen von 30 bis $50\ \mu\text{m}$ Dicke dort keine Transmission mehr beobachten kann. Die Annahme, daß es sich hier um die Bandkante zwischen Valenz- und Leitungsband handelt, ist sehr fraglich, zumal dann durch das Licht der entsprechenden Wellenlänge Elektronen und Löcher erzeugbar sein sollten, was nicht beobachtet werden kann. Die Absorptionskante verschiebt sich bei 4,2 K um etwa 10 nm zu kürzeren Wellenlängen. Dann tritt im oberen Ausläufer (270 nm) eine zusätzliche schwache Absorptionsbande auf.

Bei Anregung unterhalb der Absorptionskante ($< 260 - 270\ \text{nm}$) tritt die bekannte Lumineszenzbande (435 nm) auf. Regt man jedoch im oberen Ausläufer der Absorptionskante bei genügend tiefer Temperatur an, findet man eine langwelligere Bande um 545 nm. Beide Banden sind mit Absorptionsbanden korreliert; sie zeigen einen großen Stokes-shift ($435\ \text{nm} : 1,93\ \text{eV}$ und $545\ \text{nm} : 2,32\ \text{eV}$). Bei Raumtemperatur hat die langwelligere Bande nur noch eine geringe Intensität. Ob diese Bande bei dieser Temperatur schon gequenchet wird oder ob der Intensitätsverlust dadurch zustande kommt, daß die schwache Absorptionsbande durch die danebenliegende intensive Absorptionsbande überdeckt wird, wenn diese durch die Temperatur verbreitert wird, kann nicht entschieden werden.

Diese beiden Banden wurden auch bei allen anderen Kristallen, die uns zur Verfügung standen, über die aber hier nicht berichtet werden soll, gefunden. Insbesondere auch bei dem $\text{CaWO}_4/2$ -Kristall, der die langwelligere Bande mit größerer Intensität emittiert.

Beide Banden haben selbst bei 4,2 K eine große Halbwertsbreite und zeigen keinerlei Struktur. Die Schwierigkeit einer Deutung der Lumineszenzprozesse liegt darin, daß diese breiten Lumineszenzbanden so gut wie keine Information über die Wechselwirkung der Leuchtzentren mit dem Kristallfeld oder über die Energieniveaus enthält, die an dem optischen Übergang beteiligt sind.

Die Emissions- und Absorptionsbanden werden mit großer Wahrscheinlichkeit durch charge-transfer von Elektronen verursacht, wie sie bei Sauerstoff-

komplexverbindungen der Übergangsmetalle beobachtet werden.

Die Bande bei 435 nm wird der Rückreaktion des charge-transfer vom Liganden- zum Zentralion im WO_4^{2-} -Komplex zugeordnet, die Bande bei 545 nm der gleichen Reaktion im WO_3 -Komplex¹². Wie an anderer Stelle gezeigt wurde, kann WO_3 sehr gut anstelle eines WO_4^{2-} -Komplexes eingebaut werden und ist immer in CaWO_4 -Kristallen vorhanden¹³.

Die Emissionsbande um 620 nm (max. Anregung bei 350 nm) wurde nur bei einem Teil der untersuchten Kristalle beobachtet. Deshalb sei hier auch nicht weiter darauf eingegangen. Die Bande bei 410 nm dagegen tritt bei einer Anregung mit Wellenlängen größer als 300 nm bei allen Kristallen auf. Andeutungsweise besteht diese aus mehreren Einzelbanden. Sie zeigt darüber hinaus keinen Stokes shift. Hierbei könnte es sich um d-d-Übergänge der Zentralionen handeln. Weitere Aufklärungen sollen Abklingzeitmessungen bringen.

CaWO_4 und PbWO_4 kristallisieren in Scheelitstruktur mit Einheitszellen fast gleicher Größe, so daß sich Pb gut auf den Ca-Platz einbauen läßt. Durch die Dotierung mit Pb erhält man zusätzliche Emissionsbanden. Die Lumineszenzspektren bei charakteristischen Wellenlängen sind in Abb. 2 dar-

gestellt. Durch die Überlagerung der breiten Banden läßt sich die Lage der einzelnen Maxima nur über die unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten der einzelnen Banden bestimmen. Der Sachverhalt ist in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Lumineszenzbanden des $\text{CaWO}_4/10^{-4}$ Pb-Kristalls.

Emiss. Bande	Anregbar von — bis	Temp.-Abhängigkeit (4,2 K → 300 K)
410 nm	300—400 nm	schwach
435 nm	—270 nm	schwach
460 nm	—280 nm	schwach
522 nm	—285 nm	schwach
545 (I) nm	270—360 nm	stark
545 (II) nm	330—400 nm	stark

Im Vergleich zum undotierten Kristall treten drei zusätzliche Emissionsbanden auf. Die Bande um 460 nm wurde auch schon im Mischkristall beobachtet¹⁶. Sie wird dem 6 s-6 p-Übergang des isolierten Pb^{2+} zugeordnet. Die Bande um 522 nm wurde auch von Kröger in PbWO_4 gefunden¹. Sie wird der Rückreaktion eines charge transfer-Prozesses zwischen Pb-Ion und W-Ion zugeordnet. Eine Unterscheidung von zwei Banden bei 545 nm legen die unterschiedlichen Halbwertsbreiten nahe.

4. Radiothermolumineszenz

Durch Bestrahlung mit Röntgen-Quanten bei tiefen Temperaturen werden Elektronen und Löcher erzeugt, die an bestimmten Haftstellen getrappt werden. Beim Hochheizen der Kristalle werden bei charakteristischen Temperaturen Ladungsträger frei und diffundieren durch den Kristall zu den Lumineszenzzentren. Dort rekombinieren sie unter der Emission von Licht.

Die Glowemission als Funktion der Temperatur für die drei untersuchten Kristalle zeigt Abbildung 3. Die Thermolumineszenz oberhalb von Stickstofftemperatur wurde schon von einer ganzen Reihe anderer Autoren untersucht. Zum Teil traten dort große Diskrepanzen auf, was aber vor allem daran liegt, daß Kristallmaterial sehr unterschiedlicher Qualität benutzt wurde. Demgegenüber haben die Glowkurven auf Abb. 3 eine sehr große Ähnlichkeit, was zeigt, daß in allen Kristallen die gleichen Haftstellen vorhanden sind. Auch der Einbau von Pb verändert das Glowverhalten kaum. Das ist ein Hinweis darauf, daß die Haftstellen weitgehend durch Grundgitterstörungen verursacht werden. Im Temperaturbereich

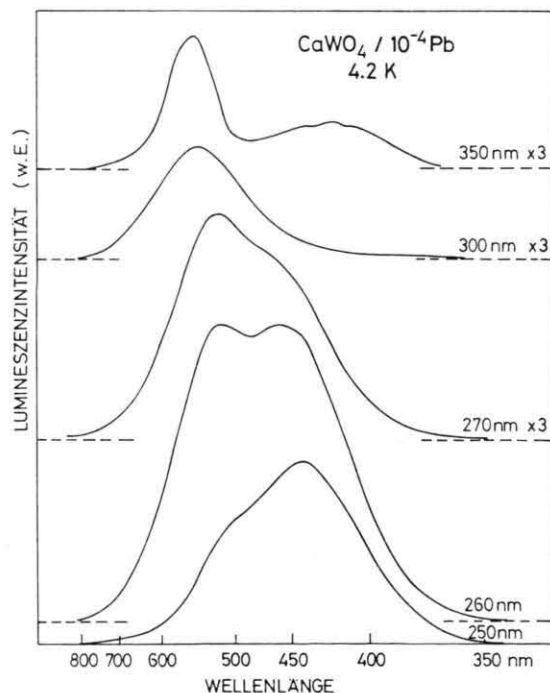


Abb. 2. Lumineszenzspektren von CaWO_4/Pb . Parameter: Wellenlänge des anregenden Lichtes.

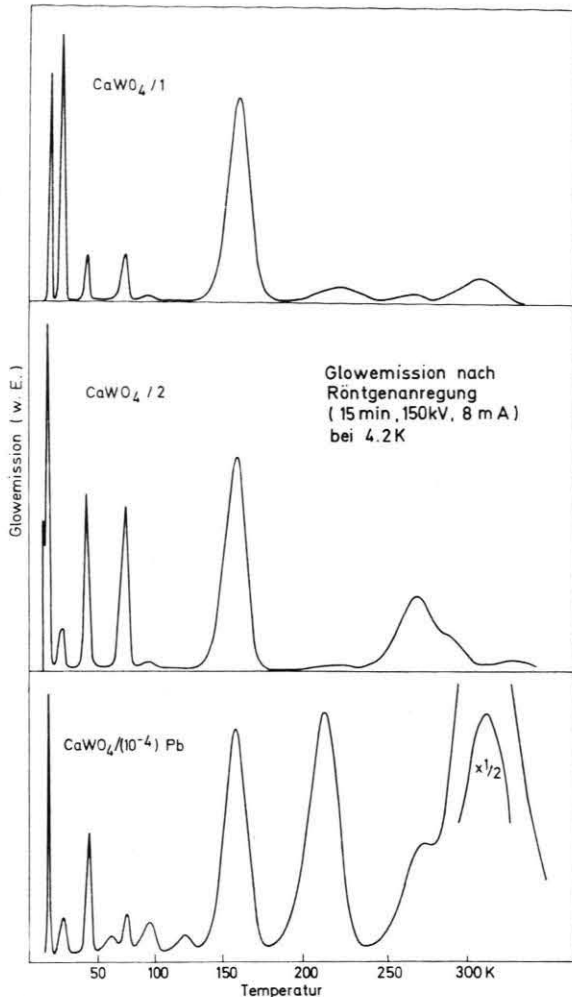


Abb. 3. Thermolumineszenzglowkurven von CaWO_4 nach Röntgen-Anregung (15 min, 150 kV, 8 mA) bei 4,2 K.

von 4,2 bis 77 K findet man einige zusätzliche sehr schmale Glowpeaks. Elektronenspinresonanzmessungen zeigen, daß keine neuen paramagnetischen Zentren erzeugt werden. In den früheren Arbeiten besteht Uneinigkeit darüber, ob jeder Peak der Thermolumineszenz mit dem Transport von Ladungsträgern verbunden ist. In Abb. 4 sind die Glowlichtemission und die thermisch stimulierte Leitfähigkeit (TSL) des $\text{CaWO}_4/2$ -Kristalls dargestellt, die beide gleichzeitig aufgenommen wurden. Bei diesem, wie auch bei den anderen Kristallen, zeigte sich immer, daß bei jedem Peak der Thermolumineszenz elektrische Leitfähigkeit auftritt. Das starke Ansteigen der TSL über 300 K wurde immer dem Ansteigen der Ionenleitfähigkeit zugeschrieben. Dem wider-

spricht aber, daß die Kurve nicht weiter ansteigt, sondern ein Maximum hat und wieder abfällt, wie sich auch auf Abb. 4 erkennen läßt. Die unterschiedlichen relativen Intensitäten von TL und TSL haben ihre Ursache in den unterschiedlichen Beweglichkeiten der Ladungsträger als Funktion der Temperatur, was vor allem durch das Wiedereinfangen der Ladungsträger verursacht werden kann.

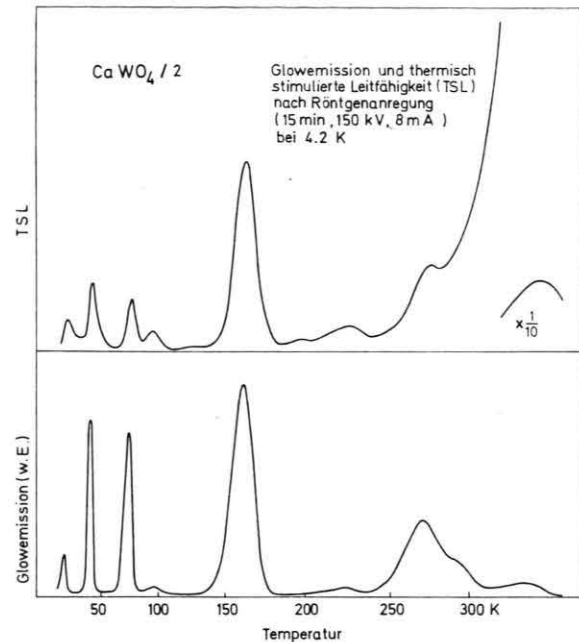


Abb. 4. Glowkurven der Thermolumineszenz und der thermisch stimulierten elektrischen Leitfähigkeit von CaWO_4 nach Röntgen-Anregung (15 min, 150 kV, 8 mA) bei 4,2 K.

Über die spektrale Zusammensetzung des Thermolumineszenzlichtes gibt es in der Literatur recht unterschiedliche Angaben: 1. Die Angabe von relativ schmalen Emissionsbanden³, die aber durch die überlagerte Absorption von Seltenen Erden vorgetäuscht waren¹². 2. Die Emission liegt im Grünen und Blauen¹¹. 3. Das Emissionsmaximum aller Glowpeaks liegt bei 490 nm¹⁰. Die Verschiebung im Vergleich zur Photolumineszenz (435 nm) wird durch eine auf Defekten beruhende Polarisation des Lumineszenzzentrums bei der Thermolumineszenz erklärt⁷.

Die in dieser Arbeit gemessenen Emissionsbanden bei der Thermolumineszenz sind breit, ihre Maxima liegen im blauen und grünen Spektralbereich zwischen 470 und 545 nm. Die Wellenlängen in den Bandenmaxima der einzelnen Glowpeaks sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. Maxima der Emissionsbanden in den einzelnen Glowpeaks.

Glowpeak-temperatur	CaWO ₄ /1	CaWO ₄ /2	CaWO ₄ /10 ⁻⁴ Pb
8 K	522 nm	523 nm	509 nm
17 K	474 nm	505 nm	476 nm
41 K	480 nm	520 nm	485 nm
60 K			472 nm
73 K	538 nm	537 nm	543 nm
94 K	476 nm	503 nm	476 nm
121 K	480 nm		472 nm
156 K	534 nm	538 nm	545 nm
213 K			470 nm
221 K	500 nm	503 nm	
270 K	524 nm	535 nm	535 nm
284 K		535 nm	
308 K	473 nm		
310 K			460 nm
324 K		493 nm	

Auch innerhalb einzelner Glowpeaks ändert sich die Lage des Maximums bis zu 15 nm. Die spektrale Zusammensetzung des Thermolumineszenzlichtes kommt durch die Überlagerung unterschiedlicher Effekte zustande. Die Thermolumineszenzbanden sind aus den Emissionsbanden der Hauptlumineszenzzentren zusammengesetzt. Dabei wird folgendes überlagert: In einer früheren Arbeit wurde die Wellenlängenabhängigkeit der optisch stimulierten Leitfähigkeit nach Lichtanregung gemessen¹⁴. Die elektrische Leitfähigkeit steigt stark zwischen 500 und 400 nm zu kürzeren Wellenlängen hin an, was bedeutet, daß Licht dieser Wellenlänge zunehmend in der Lage ist, Ladungsträger zu befreien.

CaWO₄-Kristalle zeigen nach genügend langer Röntgen-Bestrahlung eine breite Absorptionsbande, die von etwa 1500 nm bis zur Absorptionskante reicht. Die Kristalle sind dann deutlich grau verfärbt und haben das gleiche Absorptionsverhalten wie unter Sauerstoffunterschluß gezogene Kristalle. Deshalb nimmt man an, daß die Absorption den auf Sauerstoffleerstellen getrapten Elektronen zuzuord-

nen ist. Heizt man fraktioniert die einzelnen Glowpeaks aus, dann nimmt diese Absorption stufenweise ab. Durch Licht mit genügend kurzen Wellenlängen können die Elektronen aus den Sauerstoffleerstellen befreit werden. Das kann auch durch die Reabsorption eines Teils des Thermolumineszenzlichtes geschehen. Diese Elektronen verändern dann in zweifacher Hinsicht die spektrale Zusammensetzung. Sie verschieben das Maximum der kurzwelligeren Bande zu längeren Wellenlängen und außerdem diffundieren die durch die Absorption von Thermolumineszenzlicht zusätzlich befreiten Elektronen zu den unterschiedlichen Lochzentren und rekombinieren dort unter Lichtemission.

Ob nun in den einzelnen Glowpeaks Löcher oder Elektronen durch den Kristall diffundieren, ist nur zum Teil geklärt, eben dann, wenn mit paramagnetischer Resonanz die Umwandlung von Lochzentren beobachtet werden kann. An dem mit Pb dotierten Kristall z. B. wurde mit ESR die Umwandlung von $\text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Pb}^{3+}$ beobachtet¹⁷, was auch mit der optischen Absorption (Pb^{2+} Absorptionsbande bei 265 nm, Pb^{3+} bei 305 nm) nachvollzogen werden kann. Sonst ändert der Einbau von Pb auch das spektrale Verhalten des Thermolumineszenzlichtes kaum.

Mit der Existenz von mehr als einem Lumineszenzzentrum und der Reabsorption eines Teiles des Thermolumineszenzlichtes kann die Beziehung von Thermolumineszenz- und Lumineszenzeigenschaften erklärt werden. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Röntgenlumineszenz und des unterschiedlichen spektralen Gehalts der Glowemission waren schon von Furtak und Pashovskii¹⁵ mindestens zwei Lumineszenzzentren gefordert worden.

Den Herren Dr. R. Grasser und Prof. G. Born danken wir für Diskussionen, Herrn Prof. Deuschlein, Paris, für Kristalle und Herrn Dipl.-Phys. E. Pitt für seine Hilfe bei den Messungen.

¹ F. A. Kröger, *Some Aspects of the Luminescence of Solids*, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, New York 1948.

² I. T. Randall u. M. H. F. Wilkins, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **184**, 347 [1945].

³ P. Bräunlich, K. Reiber u. A. Scharmann, *Z. Physik* **183**, 431 [1965].

⁴ W. Huber, E. Pitt u. A. Scharmann, *Z. Naturforsch.* **27 a**, 1377 [1972].

⁵ D. Hahn u. K. Lertes, *Z. Phys.* **331**, 169 [1962].

⁶ M. Sayer u. A. Souder, *Canad. J. Phys.* **47**, 463 [1969].

⁷ M. Sayer u. G. F. Lynch, *Phys. Stat. Sol.* **37**, 673 [1970].

⁸ H. Zeldes u. R. Livingston, *J. Chem. Phys.* **34**, 247 [1961].

⁹ G. K. Born, R. J. Grasser u. A. Scharmann, *Phys. Stat. Sol.* **28**, 583 [1968].

¹⁰ H. A. Koehler u. C. Kikuchi, *Phys. Stat. Sol. (b)* **43**, 423 [1971].

¹¹ M. Böhm u. A. Scharmann, *Phys. Verhandl. der DPG* [1970].

¹² R. Grasser u. A. Scharmann, *Phys. Verhandl. der DPG* **6** [1972].

¹³ K. Nassau u. G. M. Loiacono, *J. Phys. Chem. Sol.* **24**, 1503 [1963].

¹⁴ M. Becker, E. Pitt u. A. Scharmann, *Z. Physik* **256**, 59 [1972].

¹⁵ S. P. Furtak u. M. V. Pashkovskii, *Phys. Stat. Sol.* **33**, 555 [1969].

¹⁶ G. Blasse u. A. Bril, *Philips Res. Reports* **24**, 275–283 [1969].

¹⁷ G. Born, A. Hofstaetter u. A. Scharmann, *Z. Physik* **245**, 333 [1971].