

Briginec, V.P., Juračkovskij, P.A.:

OPTISCHE ABSORPTION IM ZUSAMMENHANG MIT Z_2 - UND Z_5 -ZENTREN IN
KCl-Sr-KRISTALLEN

Übersetzung aus:

Ukrainskij fizičeskij žurnal. Kiev, 19 (1974),
Nr 1, S. 72 - 76.

Russ.: **ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ, СВЯЗАННОЕ С НАЛИЧИЕМ
 Z_2 -и Z_5 -ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ KCl—Sr**

Optičeskoe pogloščenie, svjazannoe s naličiem Z_2 - i
 Z_5 -centrov v kristallach KCl-Sr

Optical absorption of additively coloured KCl—Sr crystals was studied. A conclusion is made that optical absorption consists of two sets of bands deriving from Z_2 - and Z_5 -centres, respectively.

A two-electron structure of Z_5 -centres is established.

Einleitung

Bereits Pick, von dem die Z-Zentren in Alkalihalogenidkristallen entdeckt worden waren, hatte festgestellt, daß sich aufgrund der Fotoionisierung der Z_2 -Zentren die Z_3 -Bande bildet [1]. Desweiteren konnte Ohkura [2], nachdem er festgestellt hatte, daß sich die Z_3 -Bande nur dann bildet, wenn im Kristall F-Zentren vorhanden sind, aufzeigen, daß die Z_3 -Bande durch Übergänge an einem einfach ionisierten Z_2 -Zentrum bedingt ist. Von ihm wurde ebenfalls festgestellt, daß bei der Bildung der Z_2 -Bande auf ihrer kurzwelligen Seite immer eine schwache Absorptionsbande entsteht, die von ihm S-Bande genannt wurde. Diese Bande hängt mit höherenergetischen Übergängen am Z_2 -Zentrum zusammen.

Daß eine optische Absorption vorhanden ist, die mit den ionisierten Z_2 -Zentren zusammenhängt, beweist, daß das Z_2 -Zentrum mehr als ein Elektron enthält. In Arbeit [3] wurde gezeigt, daß das

ionisierte Z_2 -Zentrum paramagnetisch ist. Andererseits kann das nichtionisierte Z_2 -Zentrum in einen metastabilen Triplettzustand übergeführt werden [4]. Diese beiden Tatsachen sprechen nicht gegen die These [2, 5], daß das Z_2 -Zentrum ein Zweielektronenzentrum ist.

Desweiteren wurde gezeigt [6], daß sich aufgrund der Fotoionisierung der Z_2 -Zentren außer der Z_3 -Absorptionsbande auch noch zwei schwache Absorptionsbanden bei 3,35 eV (370 nm) und 3,7 eV (335 nm) bilden, die man selbstverständlich mit Übergängen an ionisierten Z_2 -Zentren in Zusammenhang brachte.

Der Verfasser von Arbeit [4] stellte fest, daß sich in den Absorptionsspektren von Kristallen mit hoher Sr-Ionenkonzentration neben der Z_2 -Bande eine neue Absorptionsbande im 555 nm-Bereich bildet, die Z_5 -Bande genannt wurde. Es wurde ebenfalls aufgezeigt, daß sich die Z_5 -Bande unter Lichteinwirkung in eine Z_2 -Bande umwandelt. Etwas später wurde von uns festgestellt, daß eine derartige Fotoumwandlung einseitiger Art ist und daß der Wiederaufbau der Z_5 -Bande rein thermisch verläuft [7].

Der Zusammenhang der Z_5 -Bande mit den anderen Absorptionsbanden konnte jedoch nicht geklärt werden. In der vorliegenden Arbeit haben wir uns das Ziel gestellt, einen solchen Zusammenhang herzustellen, wodurch sich - wie sich später zeigen wird - auch der Zusammenhang zwischen der Z_2 -Bande und den Banden, die aufgrund des auf sie einwirkenden Lichts entstehen, klären läßt.

Experiment

Für die Untersuchung wurden additiv verfärbte KCl-Kristalle benutzt, die nach der Kyropoulos-Methode aus p.a.-Material OsČ 5 - 4 und ChČ gezüchtet wurden. Bei den optischen Eigenschaften der Proben, die man aus verschiedenem Grundmaterial erhielt, wurde kein Unterschied festgestellt. Die Verunreinigungskonzentration betrug 0,5 mol % $SrCl_2$ in der Schmelze.

Die Verfärbung erfolgte in Kalium-Dampf bei 500 °C. Die Ampulle mit dem Kristall wurde danach unter fließendem Wasser auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die optischen Absorptionsspektren wurden

bei Stickstoff-Temperatur mit einem SF-4A-Spektralfotometer gemessen. Bei Bestrahlung der Proben mit Licht wurde der Spektrofotometer als Monochromator verwendet.

Ergebnisse und Diskussion

Die optische Absorption der Probe unmittelbar nach der Verfärbung ist in Abb. 1 dargestellt (Kurve 1). Das Spektrum besteht aus den Banden Z_2 (1,95 eV), Z_5 (2,20 eV) und S (2,7 eV) in Form einer

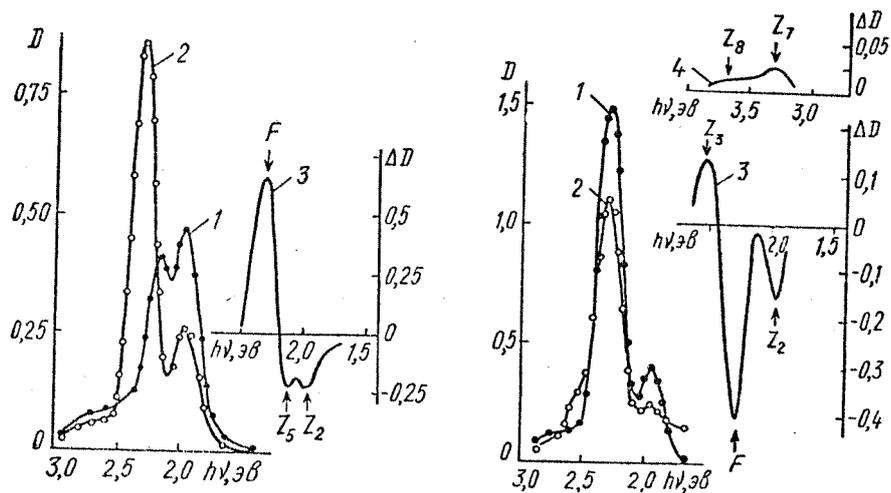


Abbildung 1 (links): Thermische Umwandlung der Z_5 - und Z_2 -Absorptionsbanden in additiv verfärbten KCl-Sr-Kristallen:

1 - optisches Absorptionsspektrum der ursprünglichen (frisch verfärbten) Probe; 2 - Absorptionsspektrum derselben Probe nach kurzer (30 sec) Temperung bei 200°C ; 3 - Differenzspektrum.

Abbildung 2 (rechts): Einfluß der Lichteinstrahlung in die Z_2 -Bande auf das Absorptionsspektrum des KCl-Sr-Kristalls mit geringem Gehalt an Z_5 -Zentren:

1 - Absorptionsspektrum der ursprünglichen Probe; 2 - Absorptionsspektrum nach Bestrahlung bei -100°C ; 3, 4 - Differenzspektren.

Schulter auf der kurzwelligen Seite der Z_5 -Bande. Nach kurzem Aus-tempern der Probe bei 200°C mit nachfolgender schneller Abkühlung auf Zimmertemperatur entsteht anstelle des obigen Absorptionsspektrums ein Spektrum, das aus der F-Bande und einer schwächeren

Z_2 -Bande besteht (Abb. 1, Kurve 2). Um die Veränderungen, die aufgrund des Austempens auftreten, ausführlicher klären zu können, ist eine Differenzkurve abgebildet, die durch Subtraktion der Kurven 1 und 2 ermittelt wurde (Abb. 1, Kurve 3). Daraus geht hervor, daß die Intensitätszunahme der F-Bande aufgrund des Austempens infolge Zerstörung der Z_5 - und Z_2 -Banden erfolgt, und daß die Flächenvergrößerung unter der F-Bande ziemlich genau doppelt so groß ist wie die Flächenverringering unter den Z_5 - und Z_2 -Banden.

Da das Z_2 -Zentrum ein Zweielektronenzentrum ist [2, 5], läßt die genannte Beziehung zwischen den Flächenveränderungen die Annahme zu, daß das Z_5 -Zentrum ebenfalls ein Zweielektronenzentrum ist. Dabei wird vorausgesetzt, daß sich die Oszillatorstärken aller drei Banden kaum voneinander unterscheiden.

Wir wollen nun die Ergebnisse der Lichtbestrahlung der Z_2 -Bande der Kristalle mit einer verschwindend schwachen und einer starken Z_5 -Bande untersuchen. Die Bestrahlung wurde in beiden Fällen bei -100°C durchgeführt.

In Abb. 2 sind die Absorptionsspektren des Kristalls mit geringem Gehalt an Z_5 -Zentren vor dem Bestrahlen (Kurve 1) und nach Lichteinstrahlung in die Z_2 -Bande (Kurve 2) dargestellt. Aus dem Differenzspektrum (Kurve 3) geht hervor, daß die Intensitäten der Z_2 - und F-Banden aufgrund der Bestrahlung abnehmen und daß bei 2,53 eV (490 nm) eine Z_3 -Bande auftrat. Dabei bildete sich auch eine F-Bande (in der Abbildung nicht dargestellt). Es muß noch hinzugefügt werden, daß die Z_3 -Bande in diesem Fall ziemlich schmal ist, und ihre Halbwertsbreite etwa 0,17 eV beträgt. Anscheinend handelt es sich hier um eine einfache Bande.

Die Ergebnisse der Lichteinstrahlung in die Z_2 -Bande des Kristalls mit einer starken Z_5 -Absorptionsbande (Abb. 3, Kurve 1) werden durch Kurve 2 in Abb. 3 dargestellt. Aus dem Differenzspektrum (Kurve 3) geht hervor, daß neben den oben beschriebenen Wirkungen in diesem Fall die Intensität der Z_5 -Bande abnimmt und daß sich eine Bande mit einem Maximum bei 2,42 eV (512 nm) bildet, die wir als Z_6 -Bande bezeichnet haben. Im untersuchten Fall besteht somit die zusätzliche Absorption im Bereich von 490 - 512 nm aus zwei

Komponenten, von denen die eine (Z_3) durch Übergänge an ionisierten Z_2 -Zentren bedingt ist [2], wohingegen die zweite (Z_6) offensichtlich damit zusammenhängt, daß ein Teil der Z_5 -Zentren zerstört wurde. Letzteres tritt bei Lichteinstrahlung in die Z_2 -Bande infolge Überlappung der Z_5 - und Z_2 -Banden ein. Die Tatsache, daß das Z_5 -Zentrum ein Zweielektronenzentrum ist, sowie die Ähnlichkeit im Verhalten der Z_5 - und Z_2 -Banden während der Bestrahlung mit Licht lassen die Annahme zu, daß die Z_6 -Bande durch Übergänge an ionisierten Z_5 -Zentren bedingt ist.

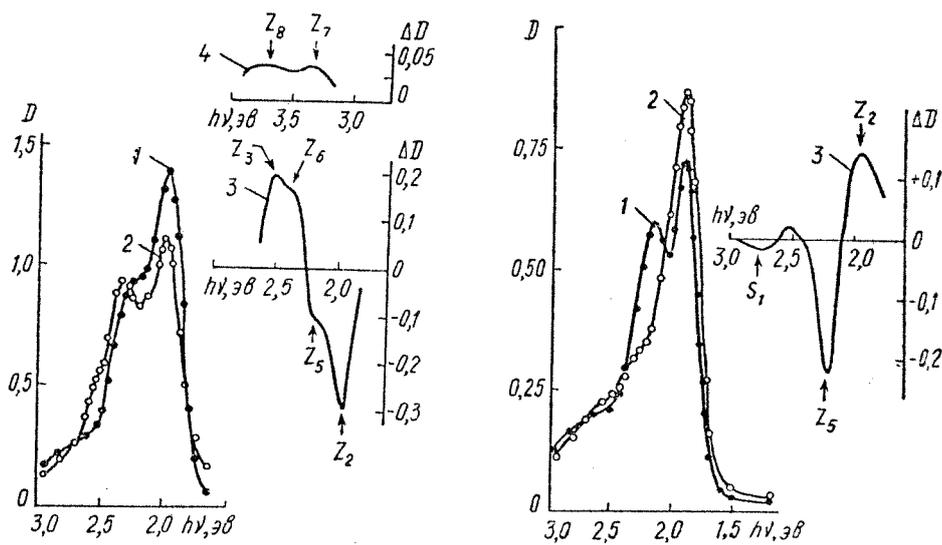


Abbildung 3 (links): Einfluß der Lichteinstrahlung in die Z_2 -Bande auf das Absorptionsspektrum des KCl-Sr-Kristalls mit großem Gehalt an Z_5 -Zentren. (Die Bezeichnungen sind dieselben wie in Abb. 2).

Abbildung 4 (rechts): Optische Umwandlung der Z_5 -Zentren in Z_2 -Zentren:

1 - Absorptionsspektrum der ursprünglichen Probe; 2 - Absorptionsspektrum derselben Probe nach Lichteinstrahlung in die Z_5 -Bande bei $+30^\circ\text{C}$; 3 - Differenzspektrum.

In Arbeit [6] wurde gezeigt, daß sich bei Bestrahlung dieser Kristalle mit Licht der Z_2 -Bande neben der Z_3 -Bande noch zwei schwache Absorptionsbanden mit Maxima bei 3,7 eV (335 nm) und 3,35 eV (370 nm) bilden, die in Zusammenhang stehen mit Übergängen in höhere Anregungszustände an ionisierten Z_2 -Zentren. In der zitierten Arbeit wurde jedoch nicht genügend Aufmerksamkeit auf den

Unterschied in der kurzwelligen Absorption der lichtbestrahlten Z_2 -Bande der Kristalle mit hoher und geringer Konzentration an Z_5 -Zentren gewandt. Die Existenz eines solchen Unterschieds geht aus den vorliegenden Versuch hervor. Bei Betrachtung der Kurven 4 in Abb. 2 und 3 fällt der Unterschied in der Wechselbeziehung der Intensitäten der Banden bei 370 und 335 nm auf; wir haben sie dementsprechend als Z_7 - und Z_8 -Banden bezeichnet. Und zwar ist der relative Beitrag der Z_8 -Bande im Kristall mit hohem Gehalt an Z_5 -Zentren größer als im Kristall mit geringem Gehalt an Z_5 -Zentren. Somit kann selbstverständlich angenommen werden, daß die Z_7 -Bande durch hochenergetische Übergänge an ionisierten Z_2 -Zentren bedingt ist, wohingegen die Z_8 -Bande mit ähnlichen Übergängen an ionisierten Z_5 -Zentren zusammenhängt.

Wie in Arbeit [2] gezeigt wurde, beobachtet man in den Absorptionsspektren der KCl-Sr-Kristalle auch eine schwache breite Bande im 450 nm-Bereich, die S-Bande genannt wird. Diese Bande entsteht und verschwindet immer zusammen mit der Z_2 -Bande während der Bildung der Z_2 -Zentren oder bei ihrer Zerstörung, wenn der Kristall mit Z_2 -Licht bestrahlt wird. Auf dieser Basis wurde die S-Bande mit hochenergetischen Übergängen an Z_2 -Zentren in Zusammenhang gebracht [2]. Ähnliche Untersuchungen, wie sie in unserem Labor an Kristallen, die sowohl Z_2 - als auch Z_5 -Zentren enthalten, durchgeführt wurden, sprechen nicht gegen einen solchen Gesichtspunkt.

Es ist noch hinzuzufügen, daß die Art der Veränderung der Z_2 - und Z_5 -Banden während der Bildung der Z_2 - und Z_5 -Zentren und ihrer partiellen Zerstörung unter Lichteinwirkung gleich ist: entweder entstehen sie beide gleichzeitig oder sie verschwinden beide gleichzeitig. Während der gemeinsamen Umwandlung der Z_2 - und Z_5 -Banden, wenn die Intensitätsabnahme der einen von einer Intensitätszunahme der anderen Bande begleitet wird, weicht das Verhalten der S-Bande jedoch von dem in [2] festgestellten ab. Dies veranschaulicht Abb. 4, in der das optische Absorptionsspektrum des Kristalls, welcher Z_5 - und Z_2 -Zentren enthält, vor (Kurve 1) und nach (Kurve 2) seiner Bestrahlung der Z_5 -Bande mit Licht bei 30 °C dargestellt ist. Die Differenzkurve 3 gibt die dabei auftretenden Veränderungen im Absorptionsspektrum des Kristalls wieder. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, wird der Umwandlungsvorgang der Z_5 -Zentren in Z_2 -

Zentren von einer geringen Absorptionsabnahme im 450 nm-Bereich begleitet. Dieses unerwartete Ergebnis wird jedoch verständlich, wenn man annimmt, daß es im 450 nm-Bereich zwei schwache sich einander überlappende Absorptionsbanden gibt, von denen die eine mit hochenergetischen Übergängen an Z_2 -Zentren zusammenhängt und die andere mit entsprechenden Übergängen an Z_5 -Zentren. Aus diesem Grund wurde der Peak im 450 nm-Bereich auf der Differenzkurve, der mit den Übergängen an Z_5 -Zentren zusammenhängt, von uns als S_1 -Bande bezeichnet.

Somit ist die Veränderung der optischen Absorption des Kristalls im 450 nm-Bereich in diesem Fall durch zwei entgegengesetzte Vorgänge bedingt: durch eine Verminderung infolge Konzentrationsabnahme der Z_5 -Zentren und durch eine Zunahme, die mit der Konzentrationszunahme der Z_2 -Zentren zusammenhängt. Die gesamte Absorptionsabnahme im 450 nm-Bereich beweist offensichtlich, daß die Oszillatorstärke der S_1 -Bande etwas größer ist als die der S -Bande. Unter Verwendung von Kurve 3 in Abb. 4 kann man auch die Lage des Maximums der Z_5 -Bande klären und ihre Halbwertsbreite bestimmen. Dafür wurden die Werte 2,2 eV (564 nm) und 0,17 eV ermittelt.

Schlußfolgerungen

Die aufgezählten Ergebnisse lassen folgende Schlußfolgerungen zu:

1. Die Z_5 -Absorptionsbande mit einem Maximum bei 2,2 eV (564 nm) und der Halbwertsbreite 0,17 eV ist durch die Übergänge an einem Zweielektronenzentrum bedingt. Außer den bereits gebrachten Argumenten spricht für eine solche Behauptung die annähernd gleiche Veränderung der Fläche unter den Z_5 - und den Z_2 -Banden aufgrund der Fotoumwandlung $Z_5 \rightarrow Z_2$ (Kurve 3 in Abb. 4), die bedeutet, daß jedem verschwindenden Z_5 -Zentrum ein sich bildendes Z_2 -Zentrum entspricht.
2. Offensichtlich gibt es eine schwache Absorptionsbande (S_1 -Bande) im 450 nm-Bereich, die mit hochenergetischen Übergängen an Z_5 -Zentren zusammenhängt.
3. Wie die Z_2 -Zentren so werden auch die Z_5 -Zentren unter Lichtein-

wirkung bei -100°C partiell ionisiert. Die ionisierten Z_5 -Zentren bedingen zwei Absorptionsbanden: Z_6 bei $2,42\text{ eV}$ (512 nm) und Z_8 bei $3,7\text{ eV}$ (335 nm), die mit den Übergängen in höhere Anregungszustände an ionisierten Z_5 -Zentren zusammenhängen.

4. Das optische Absorptionsspektrum additiv verfärbter KCl-Sr-Kristalle, die in der F-Bande bei Temperaturen von $60 - 150^{\circ}\text{C}$ bestrahlt wurden, besteht aus zwei Absorptionsbandenscharen, von denen die eine mit den Z_2 -Zentren (Z_2^- , Z_3^- , S-, Z_1 -Banden) und die zweite mit den Z_5 -Zentren (Z_5^- , Z_6^- , S_1^- , Z_8 -Banden) zusammenhängt. Nachstehend sind die Lagen der Maxima und die Halbwertsbreiten von einigen der aufgezählten Banden aufgeführt, die bislang nicht veröffentlicht worden waren.

Bande	Z_5	Z_6	Z_3	Z_7	Z_8
Lage des Maximums, eV (nm)	2,2 (564)	2,42 (512)	2,53 (490)	3,35 (370)	3,70 (335)
Halbwertsbreite	0,17	0,2	0,17	-	-

5. Die oben genannte Gemeinsamkeit im Verhalten der Z_5 - und Z_2 -Zentren läßt die Annahme zu, daß diese Zentren aus gleichartigen Strukturelementen bestehen, die beim Z_5 -Zentrum im Gitter nicht in allernächster Nachbarschaft zueinander liegen. In einem solchen Fall kann man sich den Vorgang der Fotoumwandlung der Z_5 -Zentren in die Z_2 -Zentren als Verschmelzung dieser Strukturelemente unter Lichteinwirkung vorstellen, wie dies z.B. bei der Bildung der M-Zentren in reinen Kristallen der Fall ist [8].

Abschließend möchten die Verfasser den Herren N.P. Kalabuchov und P.K. Gorbenko für ihre nützlichen Diskussionsbeiträge danken.

L i t e r a t u r

1. Pick, Heinz: Über den Einfluß der Temperatur auf die Erregung von Farbzentren.
In: Annalen der Physik. Leipzig, 5,31(423) (1938), S. 365 - 376.
ders.: Zur Bindung von stöchiometrisch überschüssigem Natrium in NaCl-Kristallen mit SrCl_2 -Zusatz.
In: Zeitschrift für Physik. Berlin, 114 (1939), S. 127 - 132.

2. Ohkura, Hiroshi: Z_2 and Z_3 Color Centers in KCl and KBr.
In: Physical Review. New York, 136 (1964), Nr 2A, S. 446 - 451.
3. Adlhart, W., Bock, W., Gehrler, G., Wolfram, G.: EPR of Ionized Z_2 -Centers in KCl:Sr.
In: physica status solidi. Berlin, 34 (1969), Nr 2, S. K 143 - K 147.
4. Adlhart, W., Gehrler, G., Lüscher, E.: Paramagnetic Resonance of a Metastable Triplet State of the Z_2 -Center in KCl:Ca.
In: Journal of Physics and Chemistry of Solids. Supplement: Solid State Communications. New York, 9 (1971), Nr 2, S. 117 - 119.
5. Kojima, Kazuko: Studies on Z_2 -Centers in Alkali Halide Crystals.
In: Journal of the Physical Society of Japan. Tokyo, 19 (1964), Nr 6, S. 868 - 880 und Nr 10, S. 1756 (Errata).
6. В. П. Бригинец, П. А. Юрачковский, Опт. и спектр., 33, № 2, 353, 1972.
Briginec, V.P., Juračkovskij, P.A.
In: Optika i spektroskopija. Moskva, 33 (1972), Nr 2, S. 353 - 354.
Engl.: Photochemical Transformations of Z Centers in KCl-Sr Crystals.
In: Optics and Spectroscopy. New York, 33 (1972), S. 187 - 188.
7. В. П. Бригинец, П. А. Юрачковский, Вестник Киевского политехнического ин-та, сер. радиоэлектроники, 9, 3, 1972.
Briginec, V.P., Juračkovskij, P.A.: Vzaimnoe prevraščenie Z_5^- i Z_2^- polos pogloščeniya v kristallach KCl-Sr.
In: Vestnik. Kievskij politehničeskij institut. Serija radioelektroniki. Kiev, 9 (1972), S. 3 - 4.
(Gemeinsame Umwandlung der Z_5^- und Z_2^- -Absorptionsbanden in KCl-Sr-Kristallen).
8. Н. П. Калабухов, П. К. Горбенко, Опт. и спектр., 16, 3, 475, 1964.
Kalabuchov, N.P., Gorbenko, P.K.
In: Optika i spektroskopija. Moskva, 16 (1964), Nr 3, S. 475 - 479.
Engl.: Kinetics of the Photochemical Conversion of F Centers into M Centers in KCl Crystals.
In: Optics and Spectroscopy. New York, 16 (1964), S. 258 - 261.

Polytechnisches Institut
Kiev

Redaktionseingang 11.1.1973
nach Überarbeitung - 4.4.1973

Stuttgart, den 29. August 1978

übersetzt von

Ottmar Pertschi
(Ottmar Pertschi)
Dipl.-Übersetzer

**Übersetzungsstelle
der Universitätsbibliothek Stuttgart**