

Ein Beitrag zur Festkörperphosphoreszenz von ZnS – thermisch und laserbeeinflußter H → L Übergang

Von Robert Schwankner in Traunstein

1. Historisches

Der Begriff Phosphoreszenz tritt erstmals zusammen mit der Entdeckung des Elements Phosphor durch den Hamburger Alchemisten *Hennig Brand* (1674) auf, welcher den Stein der Weisen in den Rückständen eingedampften menschlichen Harns suchte, der ihm wohl wegen seiner goldgelben Farbe geeignet erschien. Zwar fand er damit nicht den gesuchten Lichtträger, den lapis philosophorum, der ein neues besseres Zeitalter einleiten sollte, konnte aber den neuen im Dunkeln leuchtenden Stoff für teures Geld auf Jahrmärkten als phosphorus mirabilis zeigen [1].

Heute ist bekannt, daß trotz der Wortverwandtschaft das Phosphorleuchten nichts mit Phosphoreszenz zu tun hat, sondern mit dem letzten Reaktionsschritt im komplizierten Prozeß der Luftoxidation dieses Elements, es sich also ausschließlich um ein Phänomen der Chemolumineszenz handelt.

2. Begriffsklärung [2]

Unter Lumineszenz versteht man die Gesamtheit aller Erscheinungen der Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Diese hat man bisher gemäß der Dauer des Nachleuchtens bei vorhergehender Erregung (Bestrahlung) eingeteilt, welches im Falle der Phosphoreszenz mehrere Stunden anhalten kann, ganz im Gegensatz zur Fluoreszenz, wo dies nicht auftritt. Neuere Definitionen [2] legen als Unterscheidungskriterium einzig den Mechanismus des Strahlungsvorganges zugrunde. Für den Fall eines direkten Überganges vom angeregten in den Grundzustand spricht man von Fluoreszenz; erfolgt dieser über metastabile Zwischenstationen oder Elektronenfallen, so von Phosphoreszenz. Diese Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit der Untergruppe der Festkörperphosphoreszenz, welche experimentell leicht zugänglich ist.

3. Kristallphosphore

Die wichtigsten Kristallphosphore stellen die Sulfide der Erdalkalien, sowie Kadmium- und Zink-

sulfid dar. Das Phänomen Phosphoreszenz ist schon jahrhundertlang bekannt [3]. So z. B. die Verwendung von gebrannten Austernschalen, welche einen hohen Prozentsatz CaS enthalten. Ebenso war schon in den ersten Anfängen einer wissenschaftlich fundierten präparativen Chemie bekannt, daß reines Zinksulfid keine Phosphoreszenz aufweist, diese jedoch durch eine Beimengung von Schwermetallsalzen (in Konzentrationen von 10^{-4} bis 10^{-5}) sogenannten Aktivatoren (Cu, Ag) oder einfach durch einen stöchiometrischen Überschuß an Zn^{+2} -Ionen hervorgerufen wird [4, 5].

Ende des 19. Jahrhunderts machten dann zunächst *Röntgen* (1895) und *Becquerel* (1896) die Entdeckung, daß ZnS nicht nur durch UV-, sondern auch durch „eine neue Art von Strahlen“ zur Fluoreszenz angeregt werden kann. Bald wurde gezeigt, daß schwermetallaktivierte, sogenannte *Lenardphosphore* durch Rotlicht bzw. Wärme „entfacht“ werden können, andererseits das Leuchten bei tiefen Temperaturen einfrierbar ist (*Dahms*, 1904 [3]).

4. Mechanismus der Kristallphosphoreszenz

4.1. Theorie mit Hilfe des Bändermodells [2] (s. Abb. 1)

In Kristallen kommt es zu störenden Überlagerungen der Eigenfunktionen der Gitterpartner im Störfeld ihrer Nachbarn; dieses, hervorgerufen durch die dichte Ionen- bzw. Atompäckung hat zur Folge, daß es keine scharfen, diskreten Energieniveaus mehr gibt, sondern nur noch kontinuierliche Bänder.

Die endgültigen Vorgänge bei der Phosphoreszenz und Fluoreszenz bei ZnS harren noch ihrer Klärung, weshalb hier nur eine qualitative Beschreibungsweise benutzt werden soll, was aber zur Erklärung der nachstehenden Experimente ausreicht.

Die Vorgänge werden der Übersichtlichkeit halber in Teilschritte zerlegt (s. Abb. 1).

I: Ein geeignetes Quant mit der Energie $h\nu_1$ wird von einem Valenzelektron im Gitter absorbiert.

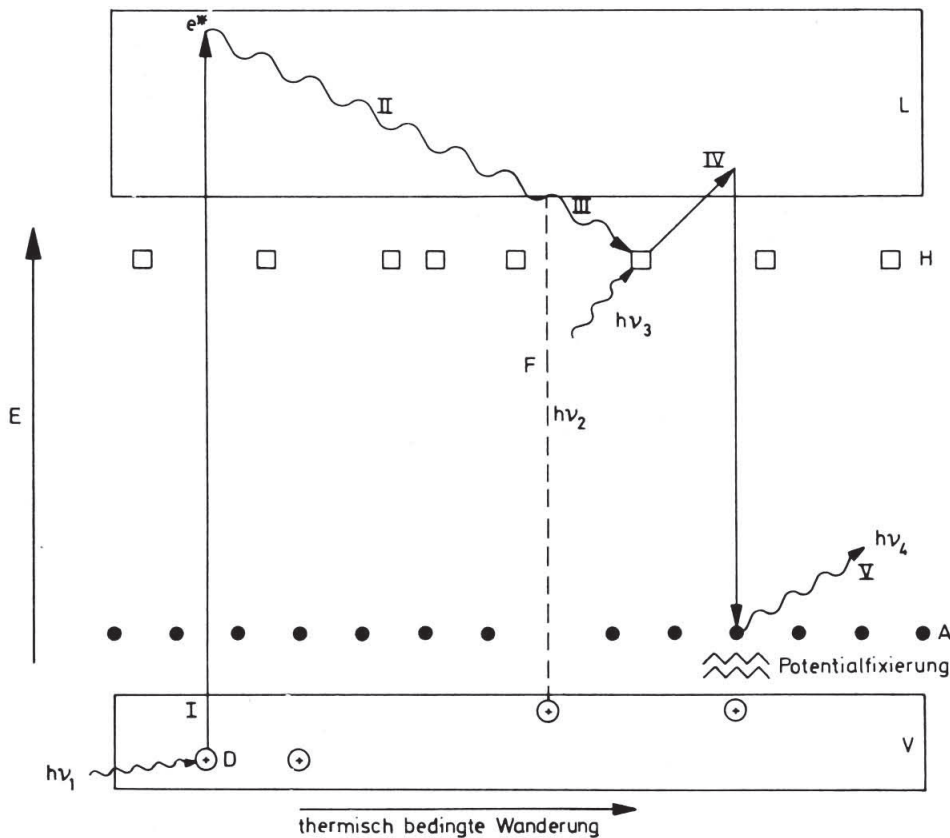


Abb. 1. Bändermodell der Festkörperfluoreszenz. V=Valenzband, L=Leitungsband, e^* =energiereiches Elektron, D=Defektelektron (= +Loch), A=Aktivatoratom (z. B. Cu, Ag . . .), H=Gitterdefektstellen (=Haftband), F=Fluoreszenz, E=Energie

(Voraussetzung: die Quantenenergie ist ausreichend, um den Bänderabstand zu überbrücken; im Falle von ZnS liegt dieses bei 3,4 eV.) Dieses gelangt dadurch in das Leitungsband des Kristalls, in dem es relativ frei beweglich ist. Gleichzeitig entsteht gemäß dem Erhaltungssatz der Ladung ein sogenanntes Defektelektron (D), welches an den oberen Rand des Valenzbandes (V) abgedrängt wird, da die Elektronen den energieärmsten Zustand einzunehmen bestrebt sind.

Das Defektelektron (= +Loch) wandert nun seinerseits thermisch beeinflusst durch das Valenzband, indem es durch Energieresonanz mit den gleichartigen Nachbarn, bildlich gesprochen, Elektronen nachsaugt.

II: Das energiereiche Elektron im Leitungsband „findet“ aufgrund der thermischen Eigenbewegung das Defektelektron nicht mehr und damit wird der direkte $L \rightarrow V$ -Übergang ($\cong F$), also die Fluoreszenz unwahrscheinlicher und zur Funktion der zum Zeitpunkt vorhandenen + „Löcher“.

Durch diese Tatsache ist immer gesichert, daß sich nach Erregung sehr viele Elektronen im Leitungsband befinden werden. Dort wandern sie unter

Energieabgabe, die in die Schwingungsenergie des Gitters eingeht, in das untere Ende des L-Bands.

III: Dort kann es durch — aufgrund ihres Störcharakters energetisch kurz unter dem L-Band liegende — sogenannte Haftstellen in einem Potentialtopf eingefangen werden, aus dem es sich nicht mehr selbständig befreien kann, da der Übergang $H \rightarrow V$ quantenmechanisch nicht zulässig ist (wellenmechanisch eine stehende Welle darstellt, die ja zu Energietransport nicht fähig ist).

Als derartige extreme und damit hochenergetische Festkörperstörungen können fungieren: Gitterleer-, -defektstellen, Fremdatome, Grenzflächen und Fehlbaustellen, Ionen und Atome, die ein Elektron zusätzlich anlagern können und somit zu sog. Donatoren werden, kurz Orte unsymmetrischer Potentialverteilung.

IV: Aus dieser Potentialmulde kann das Elektron durch Phononen (Gitterschwingungsenergie) und durch Rotlicht wieder befreit werden, womit es wieder ins Leitungsband gelangt ($H \rightarrow L$ -Übergang). Durch dieses dynamische Kristallgleichgewicht ist der Phosphoreszenzcharakter (Zwischenaufenthalt des angeregten $e^!$) festgelegt, dessen

Dauer eine Funktion der Temperatur (Phononen) und der Einstrahlung niederenergetischer Photonen ist (Überwindung der $H \rightarrow L$ -Barriere).

Der geschilderte Vorgang kann sich auch einige Male wiederholen, bis das Elektron ein +Loch in gleicher „Lage“ vorfindet, mit dem es Beziehung aufnehmen kann. Damit sich jedoch nicht ein sogenanntes Exciton (= Anregungsteilchen) bildet, d. h. ein Teilchen, bei dem ein Elektron um ein +Loch auf einer diskreten Bahn kreist, muß die Energie- und Impulsübertragung sichergestellt sein.

Dies geschieht dadurch, daß die Aktivatoratome (= e -Akzeptoren; Ag^I , Cu^I ; dagegen Zn^{II}) die geringe Gitterstörstellen sind, also energetisch etwas über dem Valenzband (V) liegen, mit dem Defektelektron *nicht* in Energieresonanz treten können, d. h. daß sich dieses nicht mehr durch „Elektronennachsaugen“ weiterbewegt, sondern fixiert ist (in Abb. 1 durch Sägezähne gekennzeichnet).

Durch diese erzwungene enge Kopplung an das Kristallgitter ist die Energie- und Impulsübertragung beim $L \rightarrow V$ -Übergang des befreiten Elektrons gesichert und erfolgt über Zwischenstufen ($L \rightarrow V$) auf das Aktivatoratom. Das in der polarisierten Gitterumgebung nach vorherigem Mechanismus festgehaltene Defektelektron wird jetzt mit dem Elektron aus dem Leitungsband rekombinieren (Elimination). Auch ist es denkbar, daß sich in vereinzelt Fällen ein Exciton bildet, dieses aber seine Umgebung so stark polarisiert, daß es sich im eigenen Feld fängt, somit E - und p -Übertragung gewährleistet ist und der Elimination nichts im Wege steht.

V: Nachdem das Elektron am Ende dieser auf den ersten Blick verwirrend erscheinenden Laufbahn seine Energie durch den $L \rightarrow V$ -Übergang auf das Aktivatoratom übertragen hat, wird dieses seinerseits zur Aussendung charakteristischer (durch die Gittersituation verbreiteter) Spektrallinie angeregt.

4.2. Experimente zur Untermauerung der Festkörperphosphoreszenztheorie

Die verschiedenen Übergänge im Bändermodell lassen sich durch folgende Versuche bestätigen:

a: Bestrahlt man ZnS mit einer UV-Lampe, so zeigt sich sehr starke Fluoreszenz ($L \rightarrow V$ -Übergang).

b: Drückt man auf einen gemäß „a“ erregten ZnS-Schirm einen heißen Gegenstand, etwa eine im Wasserbad erwärmte Zange, so beobachtet man nach kurzem Andrücken ein helles Aufleuchten der erwärmten Stellen.

Durch die zugeführte thermische Energie wird der $H \rightarrow L$ -Übergang ermöglicht, d. h. die Elektronen aus dem Haftband befreit und somit steht der Rekombination nichts mehr im Wege ($H \rightarrow V$ -Übergang).

Nachdem aus den erwärmten Stellen praktisch alle Elektronen aus den Potentialmulden abgerufen worden sind (und wenn man Neuerregung durch Tageslicht ausschließt) erscheinen nach ca. 15 sec die vormals hellen Stellen dunkel. In der zuerst nicht erwärmten Umgebung des angedrückten Gegenstandes werden ja nach wie vor durch die thermische Energie (Umgebungstemperatur) die Elektronen aus dem Anlagerungsband langsam abgerufen, was zu der beobachteten Kontrastierung führt ($H \rightarrow L$ - und $L \rightarrow V$ -Übergang).

Abb. 2 zeigt sehr eindrucksvoll das Bild einer erwärmten Flachzange, aufgenommen 30 sec nach dem Andrücken, auf einem gleichmäßig hellen ZnS-Schirm.

c: Erregt man einen ZnS-Schirm und taucht ihn im Dunkeln in ein durchsichtiges Dewar-Gefäß, das mit flüssigem Stickstoff gefüllt ist ($-196^\circ C$), so hört das Leuchten schlagartig auf, da durch die jähe Verringerung der thermischen Energie der $H \rightarrow L$ -Übergang versperrt ist, d. h. die Phononen mit der jetzt wesentlich geringeren Eigenenergie nicht mehr in der Lage sind, die Elektronen aus den Haftstellen zu befreien.



Abb. 2. ZnS-Schirm 30 sec nach thermisch (heiße Zange) induziertem $H \rightarrow L$ -Übergang

Das Phosphoreszenzleuchten lässt sich auf diese Weise über Stunden hinweg in flüssigem Stickstoff einfrieren. Nimmt man das Stück danach in die Hand, so beginnt es sofort zu leuchten. Versuche des Verfassers mit Einfrierzeiten von 8 Stunden verliefen positiv, auch wurde eine vorher gemäß „b“ und „d“ auf dem Schirm geschriebene Information nicht gelöscht und war nach dem „Auf-tauen“ noch gut lesbar.

d: Befestigt man einen Helium-Neonlaser von mindestens 0,5 mW senkrecht an einem Stativ und „schreibt“ im abgedunkelten Raum durch Hin- und Herbewegen des vorher erregten Schirms mit dem Strahl z. B. das Wort LASER, so beginnen wie bei „b“ diese Stellen sehr hell aufzuleuchten; nach 1 Minute bietet sich ein Bild, wie es Abb. 3 wiedergibt (Voraussetzung ist allerdings, daß Neu-erregung durch Tageslicht ausgeschlossen wird). Durch die niederenergetischen Laserphotonen



Abb. 3. ZnS-Schirm 30 sec nach laserinduziertem (632,8 nm) $H \rightarrow L$ -Übergang

(632,8 nm \cong 1,8 eV) wird der $H \rightarrow L$ -Übergang an den Auftreffstellen des Strahls im Verhältnis zur Peripherie wiederum wesentlich beschleunigt. Nachdem alle Haftstellen abgerufen und die Re-

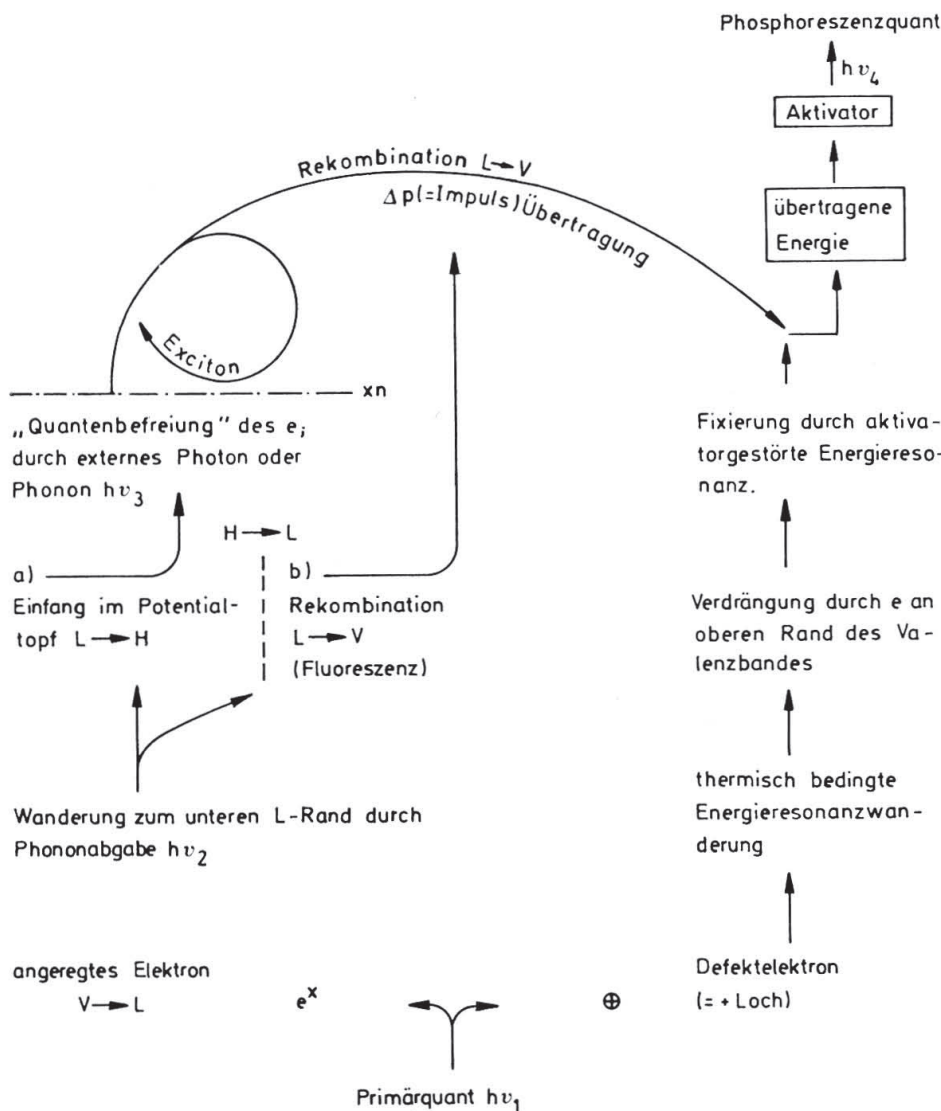


Abb. 4. „Lebenslauf eines Elektrons“ im Schema des Bändermodells der Festkörperphosphoreszenz

kombination stattgefunden hat, bietet sich ein Bild gemäß Abb. 3, da die Peripherie ja vom laserinduzierten $H \rightarrow L$ -Übergang unberührt blieb.

Eine Neuerregung ($V \rightarrow L$ -Übergang) ist durch die 1,8 eV des Laserlichts nicht möglich, da der Bandabstand 3,4 eV beträgt [6].

e: Bestrahlt man einen gemäß „c“ „abgedunkelten“ Schirm unter flüssigem Stickstoff in einem durchsichtigen Dewar-Gefäß, so sieht man an den Auftreffstellen des Strahls ein helles Aufleuchten. Zwar ist bei -196°C der thermisch induzierte $H \rightarrow L$ -Übergang nicht mehr möglich, jedoch kann er ohne weiteres durch Laserphotonen temperaturunabhängig ausgelöst werden.

f: Taucht man ein Stück durch Pm-147-Beimengung (Promethium 147, $T_{1/2} = 2,7 \text{ E} (\beta_{\text{max.}}) = 0,23 \text{ MeV}$) „dauerleuchtendes“ ZnS*) in flüssigen Stickstoff, so wird das Leuchten ebenfalls gemindert, was gemäß der Erklärung für „b“ anzeigt, daß die Korpuskularanregung den $H \rightarrow L$ -Übergang wenigstens anteilmäßig über lokal erzeugte Phononen funktioniert. Das Leuchten hört jedoch nicht ganz auf, da eine Fluoreszenzanregung ($V \rightarrow L$ - und $L \rightarrow V$ -Übergang) evtl. noch stattfindet.

g: Bestrahlt man unter Ausschluß des Tageslichtes ein Pm-147-ZnS bei Zimmertemperatur mit Laser, so zeigen sich die in „d“ beschriebenen Erscheinungen

*) Bezugsquelle für 1 Freigrenze Promethium 147-ZnS: A. Gutekunst KG, 7220 Schweningen.

nungen des Aufleuchtens und späteren dunkel sich Abzeichnens. Läßt man jedoch den Schirm einige Zeit im Dunkeln liegen, so verschwinden im Gegensatz zu „d“ die schwarzen Stellen *von selbst* wieder, da die Korpuskularstrahlung ja *ständig* neue Elektronen in die vorher abgerufenen Haftstellen schafft ($V \rightarrow L$ - und $L \rightarrow H$ -Übergang).

Es wurde versucht, mit einfachen Mitteln sowohl experimenteller wie theoretischer Natur eine Einstiegsmöglichkeit in die Lumineszenz wie auch die Bändertheorie zu geben. Weitere Experimente finden sich in [7].

Der Verfasser ist Frau Dr. *Mersch*, Traunstein, Herrn *Kreß* (Fa. LEYBOLD HERAEUS), München sowie den Firmen SPECTRA PHYSICS, SPINDLER & HOYER und ISOTHERM KG, Dr. H. *Venghaus* (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung), für ihre tatkräftige Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] *Gerding, I n.*, Geschichte der Chemie, Leipzig 1867
- [2] *Finkelburg, W.*, Einführung in die Atomphysik, 11. u. 12. Auflage, Berlin 1967
- [3] *Pohl, R. W.*, Optik und Atomphysik, 12. Auflage, Berlin 1967
- [4] *Wiberg, E.*, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 57.—70. Auflage, Berlin 1964
- [5] *Körpeth, H.*, Dipl.-Ing., Lumineszenz; PRAXIS-SCHRIFTENREIHE PHYSIK 17, AULIS Verlag, Köln 1966
- [6] *Buß, V., tom Dieck, H.*, Einführung in die Chemie, Teil 2, Köln 1977
- [7] *Schwankner, R.*, stud. chem., Laseranwendungen in der Experimentalchemie. PRAXIS-SCHRIFTENREIHE CHEMIE, im Druck; AULIS Verlag, Köln