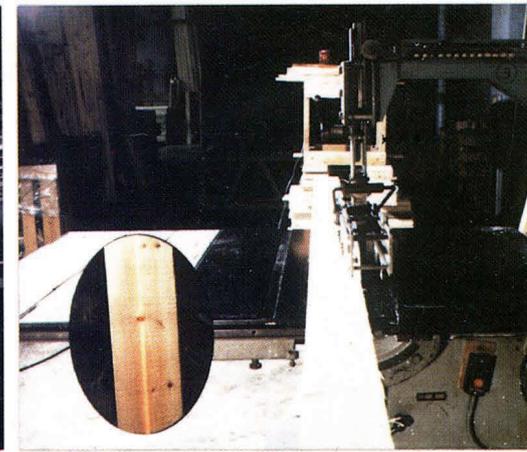
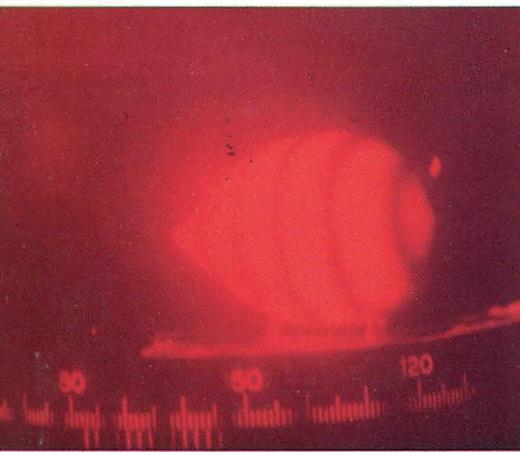
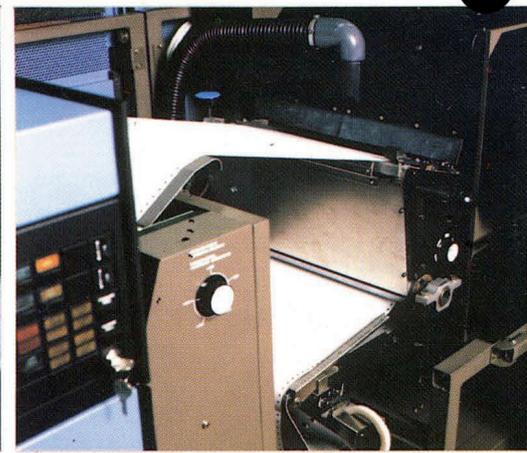
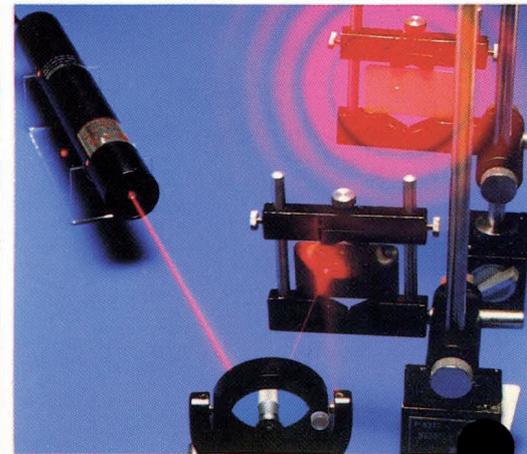
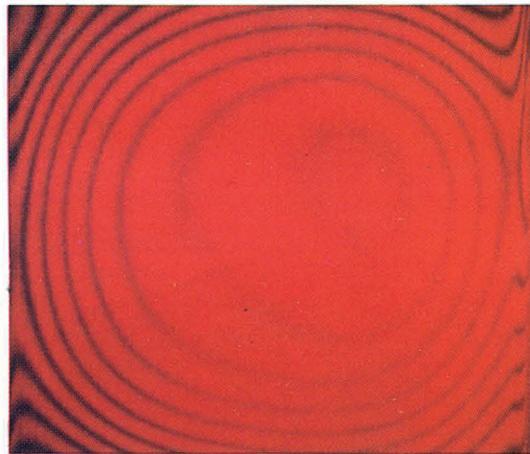


E 2688 FX

laser + elektro- optik 2

DM 12,50
Stuttgart
Juni 1981
13. Jahrgang



Erste deutschsprachige
Fachzeitschrift für Laser, Elektro-Optik
und Strahlentechnik

Industrielle Anwendungen · Materialbearbeitung
Chemie · Nachrichten- und
Messtechnik · Medizin · Umweltforschung

Markus Eiswirth,* Robert Schwankner**

Versuch's und beweise es: Nr. 6

Try and prove it: No. 6

Festkörperlumineszenz von ZnS(Cu)

Solid-state Luminescence of ZnS(Cu)

The sixth part of this series presents some experiments on luminescence of ZnS. They demonstrate impurity – related optical properties of semiconductors and can be used to introduce the band model of these substances which have gained great importance over recent decades.

Unter Lumineszenz versteht man die Absorption von Energie in Materie und ihre Wiederausstrahlung im sichtbaren Spektralbereich oder in dessen Nähe [1]:

«Abgesehen von den sogenannten Lumineszenzerscheinungen, worunter man nach dem Vorschlage von E. Wiedemann (Wiedemanns Annalen 34 [1888], 449) die Fähigkeit gewisser Körper versteht, infolge äusserer Umstände, wie Belichtung (Photolumineszenz), elektrischer Entladung (Elektrolumineszenz der Gase), chemischer Prozesse (Chemilumineszenz), Kristallisierens (Kristallolumineszenz), schwachem Erwärmen (Thermolumineszenz), schon bei niederen Temperaturen leuchtend zu werden, verdankt die normale, d.h. die durch die Wärmebewegung der Moleküle erzeugte Lichtentwicklung, mit der wir uns im folgenden ausschliesslich beschäftigen werden, ihre Entstehung der hohen Temperatur des das Licht entsendenden Stoffes.» [2]

Zu ergänzen wäre Anregung durch mechanische Reibung (Tribolumineszenz) oder Kernstrahlung (Sidotsche Blende).

Das Phänomen der Lumineszenz ist schon jahrhundertlang bekannt. Der erste «Leuchtstein» wurde 1602 von dem Bologneser Schuster Vincentius Casciorolus durch Glühen eines Gemenges von gepulvertem Schwerspat (BaSO_4) und Mehl hergestellt. 1647 entdeckte der Hamburger Alchimist Hennig Brand, der auf der Suche nach dem Lapis philosophorum Rückstände eingedampften menschlichen Harns untersuchte, das Element Phosphor, das er aufgrund seiner Chemolumineszenz (Phosphor leuchtet im Dunkeln, was auf komplexen Autoxidationsreaktionen an Luft beruht) gegen teures Geld auf Jahrmärkten als Phosphorus mirabilis feilbot [4].

«Um Ihnen an einem Beispiel zu zeigen, welchen Grad diese Geistesverwirrung erreichte, möchte ich folgendes anführen: Haimo, der Bischof von Halberstadt, hatte im 9. Jahrhundert einmal gesagt: Um die Materia prima zu erlangen, solle man an die Kehrseite der Welt gehen, da werde man donnern hören und des Windes Brausen vernehmen, Hagel mit Platzregen werde fallen; da finde man die Sache, so man suche, und sie sei köstlicher für die Alchimisten als alle Steine der Gebirge. Solche und ähnliche mystische Andeutungen gaben dazu Veranlassung, den Stein der Weisen in den menschlichen Exkrementen zu suchen.

Doch führte selbst diese Zeit menschlicher Verirrung zu wichtigen wissenschaftlichen Erkenntnissen. So entdeckte z.B. im Jahre 1669 der Hamburger Alchimist Hennig Brand, als er auf der Suche nach

dem Stein der Weisen menschlichen Urin – der ihm wohl wegen seiner goldgelben Farbe besonders geeignet erschien – unter Luftabschluss eindampfte, das Element Phosphor, einen Stein der Weisen, der zwar nicht direkt, aber doch indirekt Gold erzeugte, da er wegen seiner Leuchtkraft im Dunkeln als «phosphorus mirabilis» für teures Geld gezeigt und verkauft werden konnte. Übrigens hat rund drei Jahrhunderte später wieder ein deutscher Chemiker Urin eingedampft, um einen Stein der Weisen zu finden. Sein Name war Adolf Butenandt, und die gefundene Substanz war das erste kristallisierte Hormon, ein Sexualhormon, welches bestimmte Lebensvorgänge im menschlichen Körper steuert. Auch hier führte somit die Suche letzten Endes zu einem Lichtträger, der den bis dahin dunklen Weg in ein wissenschaftliches Neuland erleuchtete, so wie der Brandsche Phosphor ein Hormon, ein Botenstoff war, der Kunde gab von einem Element, das auf der Bühne biochemischen Geschehens eine der Hauptrollen spielte. So blühte gewissermassen in beiden Fällen neues Leben aus den – Urinen.» [3]

Als «Kristallphosphore» (lumineszierende Festkörper) erkannte man gebrannte Austernschalen, die einen hohen Prozentsatz CaS enthalten; die Reindarstellung von lumineszierendem CaS gelang Balmain im letzten Jahrhundert [5].

Schon im letzten Jahrhundert war bekannt, dass ZnS, das Spuren von Schwermetallen wie Cu oder Ag als «Aktivatoren» enthält, lumineszierende Eigenschaften besitzt, während dies bei streng stöchiometrisch zusammengesetzten ZnS nicht der Fall ist [6].

Der Mechanismus der Kristalllumineszenz wird mit Hilfe des Bändermodells von Halbleitern verständlich, vgl. [7].

Das im Grundzustand vollbesetzte Valenzband VB und das leere Leitungsband LB sind bei Halbleitern durch eine Energielücke («verbotene Zone») E_L getrennt, die bei ZnS 3,8 eV beträgt. Verunreinigungen oder Störstellen bewirken zusätzliche Energieniveaus innerhalb der verbotenen Zone (Bild 1).

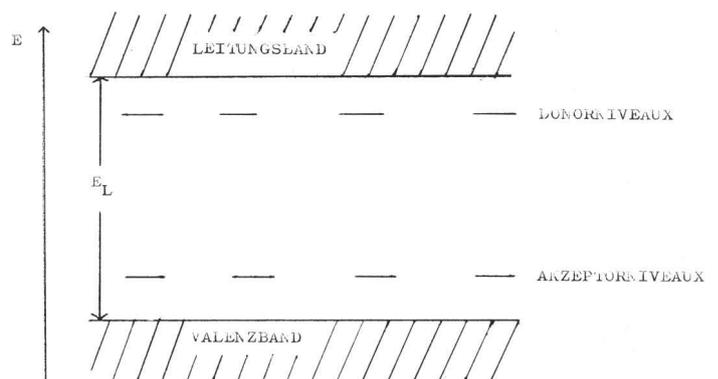


Bild 1 Vereinfachtes Energieniveau-Diagramm für Halbleiter

* Stiftung Maximilianeum, 8000 München 85

** Wissenschaftliches Studienteam, Scheibenstr. 18, 8220 Traunstein

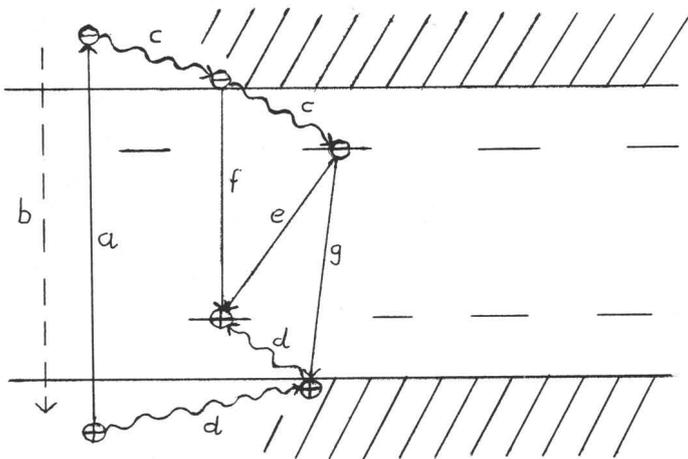


Bild 2 Entstehung und Rekombination eines Elektron-Loch-Paares. Strahlungslose Übergänge sind durch gewellte Linien angedeutet. (Erläuterung siehe Text)

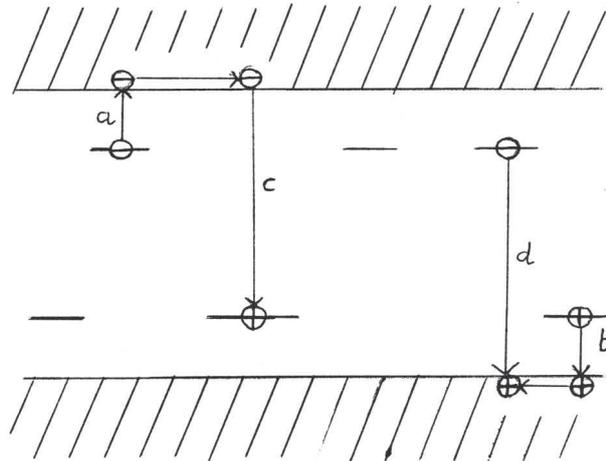


Bild 3 Rekombination nach «Befreiung» eines Elektrons (Lochs) aus einem Donorniveau (Akzeptorniveau). Die Übergänge a und b können sowohl durch Gitterschwingungen als auch durch Photonen angeregt werden.

Verunreinigungen mit «zusätzlichen Elektronen» (bei ZnS z.B. Al anstelle von Zn oder Cl anstelle von S) nennt man Donoren, solche, die in der Lage sind, weitere Elektronen zu binden (bei ZnS etwa Cu anstelle von Zn oder P anstelle von Zn oder P anstelle von S), heißen Akzeptoren. In realen Halbleitern sind immer Donoren und Akzeptoren vorhanden, die seine elektronischen und optischen Eigenschaften bestimmen.

Für die folgenden Experimente wurde ein Cu-aktivierter ZnS-Schirm verwendet (A. Gutekunst KG, D-7220 Schwenningen). Die Durchführung erfolgt zweckmässig in einem abgedunkelten Raum.

1. Bestrahlt man den Zinksulfid-Leuchtschirm mit einer UV-Quelle (eine normale Glühbirne reicht aus, wenn längerwellige Anteile [JR] durch ein geeignetes Filter entfernt werden), so beobachtet man intensives grünes Aufleuchten. Der Schirm leuchtet Minuten oder gar Stunden nach. Durch die Bestrahlung werden Elektronen vom VB in das LB angehoben, wobei im VB Defektelektronen (Löcher) zurückbleiben (Bild 2a). Die direkte Rekombination (LB→VB-Übergang, Bild 2b) ist jedoch aus Gründen der Energie- und Impulserhaltung sehr unwahrscheinlich und kann vernachlässigt werden. Vielmehr tritt Relaxation der Elektronen an den unteren Rand des LB und von dort aus in Donorniveaus ein (Bild 2c), während die Löcher an die Oberkante des VB und weiter in Akzeptorniveaus wandern (Bild 2d). Diese

Übergänge erfolgen strahlungslos, die Energie wird in Form von Schwingungen an das Gitter abgegeben. Die Emission von Lichtquanten kann auf 3 Arten zustandekommen:

- Donor-Akzeptor-Rekombination (Bild 2e)
Dies ist jedoch nur möglich, wenn der räumliche Abstand zwischen Donor und Akzeptor relativ klein ist (wenige nm).
- Rekombination eines Elektrons im LB mit einem Loch, das sich in einem Akzeptorniveau befindet (Bild 2f).
- Rekombination eines Elektrons in einem Donorniveau mit einem Defektelektron im VB (Bild 2g).

Beim hellen Aufleuchten des Schirmes während der UV-Bestrahlung sind **alle** genannten Prozesse beteiligt. Nach Beendigung der Anregung befinden sich noch Elektronen in Donor- und Löcher in Akzeptorniveaus, die jedoch so weit voneinander entfernt sind, dass keine direkte Rekombination stattfinden kann. Das Nachleuchten des ZnS-Schirmes kommt dadurch zustande, dass durch die thermische Energie des Kristalls Elektronen von den Donorniveaus ins LB (Bild 3a) bzw. vom VB in Akzeptorniveaus angehoben werden können (Bild 3b). (Im letzteren Fall entsteht natürlich ein Defektelektron im VB). Da Elektronen (Löcher) im LB (VB) frei beweglich sind (Donor- und Akzeptorniveaus sind dagegen «ortsfest»), können sie nun ihren «Partner» zur «Vereinigung» finden (Bild 3c bzw.d). Dieses

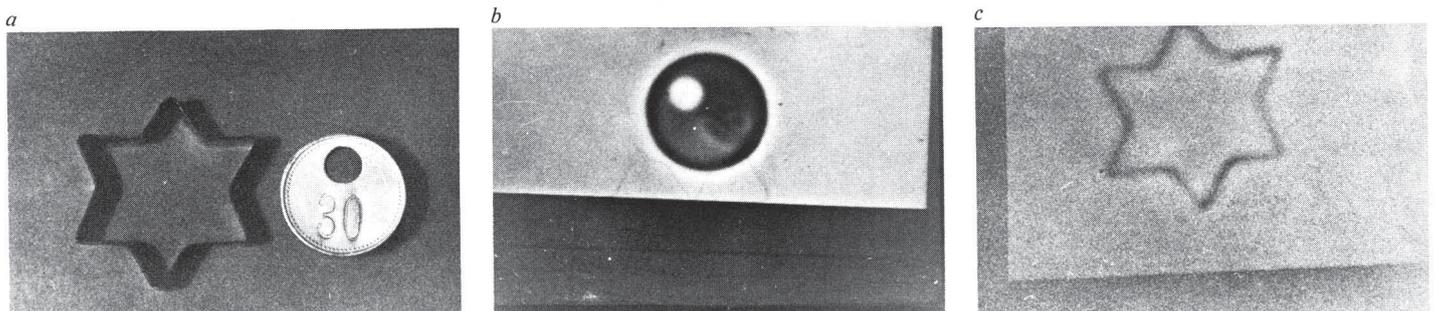


Bild 4 Thermisch induzierte Lumineszenz von ZnS

- a) Im Wasserbad erwärmte Metallgegenstände werden auf einen phosphoreszierenden ZnS-(Cu-)Schirm gedrückt
b) die gesamte gespeicherte Energie wurde freigesetzt (siehe Text)

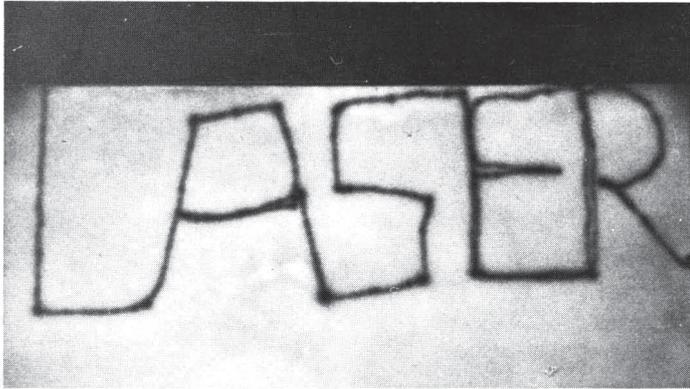


Bild 5 ZnS-Schirm nach UV-Anregung und Bestrahlung mit He-Ne-Laser. Da sich die Spur des Laserstrahls dunkel abzeichnet, kann so auf den Schirm «geschrieben» werden.

Modell lässt, da das Nachleuchten thermisch induziert wird, eine starke Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz erwarten, was durch einfache Experimente bestätigt werden kann.

2. Taucht man einen gemäss 1 angeregten ZnS-Schirm in flüssigen Stickstoff (-196°C), so hört das Leuchten sofort auf [7]. Der Grund ist, dass bei dieser tiefen Temperatur die Gitterschwingungen nicht mehr genügend Energie haben, um Elektronen gemäss Bild 3a bzw. b in ein höheres Niveau zu befördern. Beim Erwärmen des Schirmes setzt das Leuchten wieder ein.

3. Nach UV-Bestrahlung des ZnS-Schirmes wird für kurze Zeit ein heisser Gegenstand gegen den Schirm gepresst. Zunächst wird die Lumineszenz an den erwärmten Stellen stärker, dann erscheinen diese dunkel (Bild 4).

Durch die zugeführte thermische Energie werden Übergänge nach Abb. 3a und b verursacht, so dass einer Rekombination nichts mehr im Wege steht und der Schirm an den betreffenden Stellen hell auf-

leuchtet. Dabei kehrt der Kristall in seinen Grundzustand zurück, und die Lumineszenz an den erwärmten Stellen hört auf (wenn eine erneute Anregung durch Tageslicht ausgeschlossen wird).

4. Die Vorgänge nach Bild 3 können jedoch nicht nur durch Gitterschwingungen, sondern auch durch Photonen bewirkt werden. Richtet man den Strahl eines Helium-Neon-Lasers auf den angeregten ZnS-Schirm, so erscheinen die bestrahlten Stellen nach kurzem intensiven Aufleuchten dunkel (Bild 5). (Eine Neuanregung durch den He-Ne-Laser ist nicht möglich, da dessen Quantenenergie nur $1,96\text{ eV}$ beträgt). Die Information, die auf diese Weise auf den Schirm «geschrieben» worden ist, kann bei tiefer Temperatur (d.h. in flüssigem Stickstoff) tagelang gespeichert werden [8, 9].

Die beiden letztgenannten Phänomene waren bereits um die Jahrhundertwende bekannt, also lange vor dem Siegeszug der Halbleiter, und als man von theoretischem Verständnis noch weit entfernt war. Man sprach (etwas ungenau) von «thermischer Ausleuchtung» bzw. vom «Anfachen» (Dahmsches Entfachen) der Lumineszenz mit langwelligem Licht [5].

Acknowledgement: The financial assistance in form of a scholarship from the Studienstiftung des Deutschen Volkes without which this series could not have been achieved is greatly appreciated.

Literatur:

- [1] Kittel, C.: Einführung in die Festkörperphysik, R. Oldenbourg Verlag, München, Wien, 1976
- [2] Nernst, W.: Theoretische Chemie, Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart, 1898
- [3] Wiberg, E.: Vom Stein der Weisen, Max Hueber Verlag, München, 1958
- [4] Gerding, H.: Geschichte der Chemie, Leipzig, 1867
- [5] Pohl, R.: Optik und Atomphysik, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1967
- [6] Hofmann, K.A., U.R. Hofmann: Anorganische Chemie, Vieweg, Braunschweig, 1945
- [7] Schwankner, R., M. Eiswirth, H. Venghaus.: Luminescent processes elucidated by simple experiments on ZnS, Journal of Chemical Education (accepted for publication in 1981)
- [8] Schwankner, R.: Praxis der Naturwissenschaften – Physik, 27 (1978), 19–23
- [9] Schwankner, R.: Laseranwendungen in der Experimentalchemie – ein Praktikum, Carl Hanser, München, Wien, 1978