

Jahrgang 18 · Heft 3 · September 1984 · H 6563 F  
Fach-Zeitschrift bei Friedrich in Velber in Zusammenarbeit mit Klett

**PTU**

DER PHYSIK-  
UNTERRICHT

Energieentwertung  
und Zweiter Hauptsatz

# Festkörper- und Thermolumineszenz am Beispiel von Kupfer-dotiertem Zinksulfid

von Markus Eiswirth und Robert Schwankner

## 1 Einleitung

Der enorme Siegeszug der Halbleiter in den letzten Jahrzehnten verlangt immer mehr eine adäquate Behandlung dieses Themas im Physikunterricht.

Der vorliegende Beitrag zeigt, wie wichtige Eigenschaften von Halbleitern mit Hilfe von

einfachen Experimenten demonstriert werden können. Dazu werden die Lumineszenzeigenschaften von Zinksulfid untersucht, die Rückschlüsse auf die elektronische Struktur des Substrats erlauben, sowie ein Verständnis analoger Prozesse in der Archäometrie ermöglichen.

## 2 Theoretische Grundlagen

Als Lumineszenz bezeichnet man die Absorption von Energie in Materie und ihre Wiederausstrahlung im sichtbaren Spektralbereich oder dessen Nähe. Die Anregung kann dabei durch Belichtung (Photo-), elektrische Entladung (Elektro-), chemische Reaktionen (Chemo-), Kristallisation (Kristallo-), Wärmezufuhr (Thermo-), mechanische Reibung (Tribo-) oder Kernstrahlung (Radiolumineszenz) erfolgen.

Die frühesten bekannten lumineszierenden Festkörper waren gebrannte Austernschalen, die viel Calciumsulfid enthalten. Im vorigen Jahrhundert wurden die lumineszierenden Eigenschaften von ZnS entdeckt, das durch Spuren von Schwermetallen wie Cu oder Ag „aktiviert“ ist. Reines, stöchiometrisch zusammen-

gesetztes Zinksulfid zeigt keine Lumineszenz.

Zur Erklärung der Kristall-Lumineszenz wird das Bändermodell [1,3] herangezogen. Im Grundzustand sind das vollbesetzte Valenzband (VB) und das leere Leitungsband (CB) von einer verbotenen Zone  $E_g$  (bei ZnS 3.8 eV) getrennt.

Störstellen oder Verunreinigungen rufen zusätzliche Energieniveaus innerhalb der verbotenen Zone hervor. Verunreinigungen mit überschüssigen Elektronen (bei ZnS etwa Al anstelle von Zn oder Cl anstelle von S) nennt man Donoren. Akzeptoren dagegen haben ein „Elektronendefizit“ (z. B. Cu anstelle von Zn oder P anstelle von S) (Abb. 1). Derartige Niveaus finden sich in jedem Halbleiter, auch wenn er nicht gezielt dotiert wurde. Halbleiter,



die mehr Donoren als Akzeptoren enthalten, sind n-leitend, solche mit Akzeptorenüberschuß p-leitend [2].

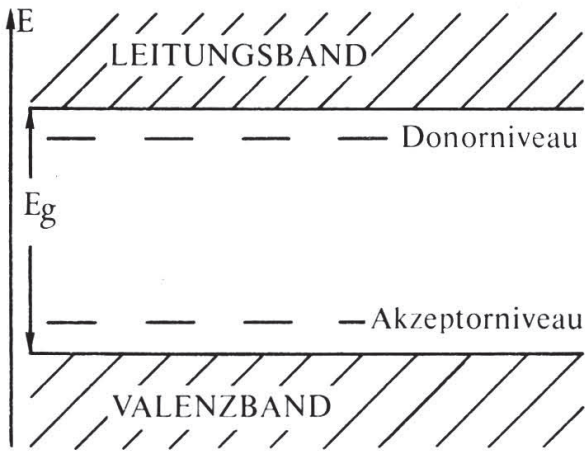


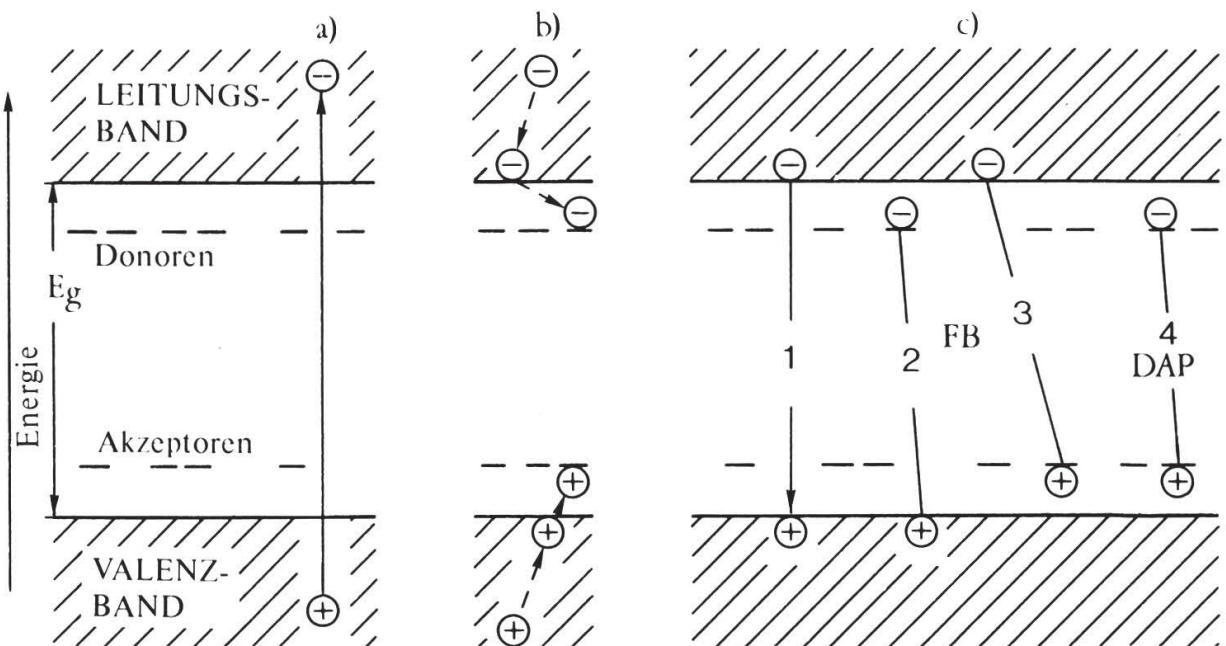
Abb. 1: Vereinfachtes Energieniveaudiagramm eines Halbleiters

Abb. 2 zeigt die möglichen Elektronenübergänge.\* Durch Zufuhr ausreichender Energie ( $> E_2$ ) kann ein Elektron vom Valenzband (VB) ins Leitungsband (CB) angeregt werden, wobei in letzterem ein (positives) Loch zurückbleibt (Abb. 2a). Das Elektron (Loch) kann nun strahlungslos an den unteren (oberen) Rand des CB und weiter in ein Donor-(Akzeptor-)Niveau relaxieren (Abb. 2b).

Abb. 2c zeigt die möglichen Übergänge, die unter Emission von elektromagnetischer Strahlung verlaufen. Die direkte Rekombina-

tion eines Elektrons im CB mit einem Loch (1) im VB ist infolge der Problematik der gleichzeitigen Energie- und Impulsabführung bei solchen Prozessen unwahrscheinlich und kann meist vernachlässigt werden. Dagegen kann ein Elektron in einem Donorniveau leicht mit einem Loch im VB rekombinieren (2), ebenso wie ein Loch in einem Akzeptorniveau mit einem im CB befindlichen Elektron (3). Da in diesen Fällen jeweils ein Partner (der im betreffenden Band) frei beweglich, der andere an eine Störstelle gebunden und damit ortsfest ist, nennt man solche Prozesse auch „free-to-bound“ (FB) Übergänge. Die Rekombination eines Donorelektrons mit einem Loch in einem Akzeptorniveau (Donor-Akzeptor-Paar- oder DAP-Übergang) kann nur erfolgen, wenn der räumliche Abstand zwischen beiden nicht mehr als wenige Bohrsche Radien beträgt.

Abb. 2: Anregung, Relaxation und Rekombination  
 a) Bildung eines Elektron-Loch-Paares (VB  $\rightarrow$  CB-Übergang)  
 b) Relaxation eines Elektrons (Lochs) zur unteren (oberen) Kante des CB (VB) und „Einfang“ durch einen Donor (Akzeptor)  
 c) Prozesse der radiativen Rekombination  
 1: CB  $\rightarrow$  VB-Übergang  
 2,3: FB-Übergänge: Rekombination eines Elektrons (Lochs) in einem Donor-(Akzeptor-)Niveau mit einem Loch (Elektron) im VB (CB)  
 4: Donor-Akzeptor-Paar-Übergang (DAP)





### 3

## Durchführung und Interpretation der Experimente

Für die folgenden Versuche werden benötigt:  
ein Leuchtschirm mit Cu-haltigem ZnS<sup>\*\*</sup>, ein ZnS-Schirm mit etwas radioaktivem Promethium (<sup>147</sup>Pm), eine Lampe zur UV-Anregung (z. B. durch Entfernen der langweiligen Anteile [IR] einer Halogenlampe mit einem geeigneten Filter), ein He-Ne-Laser (0,5 mW), ein durchsichtiges Dewar-Gefäß sowie flüssiger Stickstoff.

Die Durchführung erfolgt zweckmäßig in einem abgedunkelten Raum.

#### 3.1

Bei Bestrahlung des Zinksulfid-Schirms mit der UV-Quelle beobachtet man intensives grünes Aufleuchten, das auch nach Abschalten der Lampe noch Minuten oder sogar Stunden (je nach verwendetem Material) anhält.

Nach der Anregung befinden sich noch Elektronen in Donor- und Löcher in Akzeptorniveaus. Die thermische Energie des Kristalls reicht bei Raumtemperatur aus, um Elektronen von Donorniveaus ins CB bzw. vom VB in Akzeptorniveaus zu befördern. In letzterem Fall entstehen Löcher im VB. Die Rekombination kann nun über FB-Übergänge stattfinden, wodurch das Nachleuchten zustande kommt.

#### 3.2

Der Schirm wird wie in 3.1 angeregt und in ein durchsichtiges, mit flüssigem Stickstoff (77 K) gefülltes Dewar-Gefäß getaucht. Schlagartig hört das Leuchten auf, da infolge der niedrigen Temperatur die Gitterschwingungen nicht genug Energie besitzen, um die gebundenen Teilchen zu „befreien“. Nach Herausnehmen des Schirms setzt das Leuchten allmählich wieder ein.

#### 3.3

Auf den angeregten Schirm wird wenige Sekunden lang ein heißer Gegenstand gepreßt.

Die erwärmten Stellen des Schirmes leuchten kurz hell auf, dann erscheinen sie dunkel (Abb. 3). Dabei werden infolge der höheren Temperatur die FB-Übergänge schneller ausgelöst. Nach vollständiger Rekombination hört die Lumineszenz auf (sofern erneute Anregung, etwa durch Tageslicht, ausgeschlossen wird).

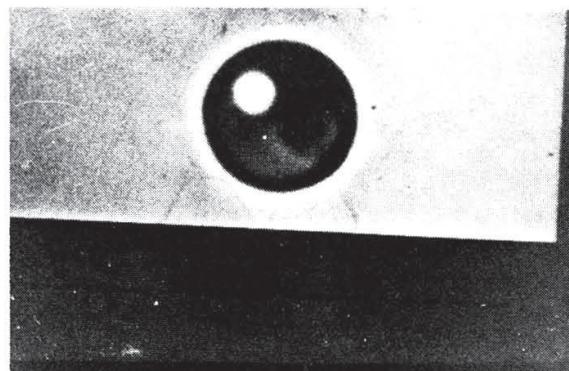
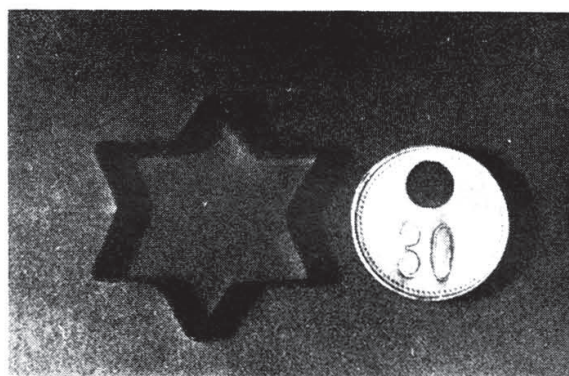


Abb. 3: Im Wasserbad erhitzte Metallgegenstände (a) werden auf den ZnS-Schirm gedrückt. Die erwärmten Stellen des Schirms erscheinen nach knapp einer Minute dunkel (b, c); eine Methode zur Informationsspeicherung.



## 3.4

Die beschleunigte Rekombination kann nicht nur durch Erwärmen, sondern auch mit Photonen relativ niedriger Quantenenergie erfolgen. Bestrahlt man den angeregten ZnS-Schirm mit einem He-Ne-Laser ( $h\nu = 1.96 \text{ eV}$ ), so erscheinen die getroffenen Bereiche nach kurzzeitigem, intensiven Aufleuchten dunkel (Abb. 4). Durch Abkühlen in flüssigem Stickstoff kann ein derart auf dem Schirm erzeugtes Bild tagelang gespeichert werden.



Abb. 4: ZnS-Schirm nach UV-Anregung und Bestrahlung mit He-Ne-Laser. Die Spur des Laserstrahls zeichnet sich dunkel ab.

## 3.5

Ein Zinksulfid-Schirm, der kleine Mengen Pm-147 (Halbwertszeit 2,6 Jahre, max.  $\beta$ -Energie 0,23 MeV) enthält, luminesziert ohne UV-Anregung. Bestrahlt man ihn wie im letzten Experiment mit einem He-Ne-Laser, so nimmt die Lumineszenz an den betreffenden Stellen zunächst zu, um anschließend zu verschwinden. Die dunklen Bereiche beginnen jedoch von neuem, Licht auszusenden, und verschwinden daher wieder. Taucht man den Schirm in flüssigen Stickstoff, so wird die Lumineszenz schwächer, verschwindet jedoch nicht ganz, im Gegensatz zu einem Schirm ohne Pm-Zusatz.

$^{147}_{61}\text{Pm}$  emittiert  $\beta$ -Strahlung von 0,23 MeV. Diese hochenergetischen Elektronen erzeugen im Substrat Elektron-Loch-Paare, welche relaxieren und durch FB- oder DAP-Übergänge rekombinieren. Aufgrund des permanenten Zerfalls von  $^{147}_{61}\text{Pm}$  kommt es zu einer ständigen, praktischen temperaturunabhängigen Bildung von Elektron-Loch-Paaren. Dies führt auch zum „Ausheilen“ (= Informationslöschung) der nach Stimulation der Lumineszenz mit dem Laser entstandenen dunklen Bereiche ohne Anregung durch UV-Strahlung.

## 4

## Lumineszenz-Messungen in der Archäometrie

Die besprochenen Phänomene sind, wie schon eingangs erwähnt, keineswegs auf Zinksulfid beschränkt. Es gibt Substanzen, in denen angeregte Ladungsträger über viele Jahre hinweg ohne Rekombination in Störstellenniveaus „gefangen“ sein können. Dies ist z. B. bei Ton und Porzellan der Fall, so daß Altersbestimmungen von Tongegenständen und Keramiken durch thermisch stimulierte Lumineszenz vorgenommen werden können.

Diese Thermolumineszenz-Datierung beruht auf folgendem Prinzip [5]: Ton und Kaolin enthalten kleine Mengen radioaktiver Elemente, insbesondere Kalium ( $^{40}_{19}\text{K}$ ) und alle Glieder der Uran ( $4n+2$ )- und Thorium ( $4n$ )-Reihe. Die von diesen Nukliden ausgesandte ionisierende Strahlung befördert Elektronen vom VB

ins CB, die in Donorniveaus relaxieren. Aufgrund des großen energetischen Abstands zwischen Donorniveau und Leitungsband können die Elektronen bei normaler Temperatur nicht dorthin gelangen und durch FB-Übergänge mit Löchern kombinieren, sondern bleiben ortsfest in den Donorniveaus „gefangen“. Wird nun ein solches Material auf mehrere hundert Grad erhitzt, so kommt es zur radiativen Rekombination. Die beobachtete Gesamtintensität der Thermolumineszenz ist dabei dem Gehalt an radioaktivem Material sowie der Zeitspanne seit dem letzten Erhitzen (nicht immer identisch mit dem Brand im Zuge der Herstellung) des Materials proportional. Unter der Annahme, daß dies die Herstellung (etwa das Brennen von Ton) des untersuchten Objekts war, er-