

Elektron-Loch-Paarrekombination

1. Einleitung

Im Kurs SMKS beschäftigen wir uns intensiv mit elektronischen Anregungen in Molekülen. Diese Fokussierung ist dem Interesse des Chemikers an molekularen Eigenschaften geschuldet. Sie bedeutet natürlich in keiner Weise, dass elektronische Anregungen in Festkörpern von nachrangiger Bedeutung sind. Elektronische Anregungen insbesondere in Halbleitern sind von immenser wissenschaftlicher und technischer Relevanz. Photoanregungen in Halbleitern wandeln die Energie des Sonnenlichts in elektrische Energie um (Photovoltaik). Der gleiche Prozess dient der Lichtdetektion in Digitalkameras und spektroskopischen Instrumenten. Elektronische Anregungen können in Festkörpern auch elektrisch erzeugt werden. Aus diesen Anregungen kann Photoemission resultieren; dieser Prozess findet in Leuchtdioden Anwendung. Die Emission geht dabei mit der Rekombination von Elektronen und Löchern einher (siehe nächster Abschnitt). Eine ähnliche Rekombination läuft auch in Leuchtfarben ab, die für Warn-, Markierungs- und Unterhaltungszwecke eingesetzt werden.

In diesem Versuch werden Sie das Emissionsverhalten des Farbpigments von „Leuchtsternen“ untersuchen. Damit wird Ihnen ein kleiner Einblick in die elektronischen Eigenschaften von Festkörpern ermöglicht. Ebenfalls können Sie Ihre Kenntnisse in zeitaufgelöster Spektroskopie und chemischer Kinetik vertiefen.

Im Folgenden werden einige Grundlagen der Halbleiterphysik dargelegt und Eigenschaften von Zinksulfid, dem betrachteten Leuchtstoff, beschrieben. Dem schließt sich eine Darlegung über einige Prinzipien der zeitaufgelösten Spektroskopie an. Erläuterungen zum Versuchsaufbau, -durchführung und Auswertung schließen diese Anleitung ab.

Einige Grundlagen der Halbleiterphysik

Festkörper und Moleküle unterscheiden sich stark hinsichtlich ihrer elektronischen und spektroskopischen Eigenschaften. Die Ursache hierfür kann mit dem Teilchen-im-Kasten-Modell (siehe z.B. [1]) plausibel gemacht werden. In diesem Modell errechnen sich die Energieniveaus E_n eines Elektrons, das in einen Würfel mit der Kantenlänge l gesperrt wird, aus

$$E_n = \frac{\hbar^2}{8m_e l^2} n^2 \quad n=1,2,3,\dots$$

(h – Plancksche Konstante, m_e – Masse des Elektrons)

Für typische Moleküle liegt l bei $\sim 10 \text{ \AA}$ und der Abstand der Energieniveaus in der Größenordnung von 9000 cm^{-1} (wie in der Spektroskopie üblich werden wir Energiegrößen in Wellenzahlen angeben). Dieser Abstand ist groß gegenüber der thermischen Energie $k_b T$ (k_b – Boltzmann-Konstante) und gegenüber typischen spektroskopischen Linienbreiten. Daher hat man es in Molekülen mit *diskreten* elektronischen Niveaus zu tun.

Betrachtet man nun einen makroskopischen Festkörper mit der Kantenlänge l von beispielsweise 1 cm, ergibt sich ein Energieabstand von $9 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-1}$. Im Festkörper sind daher (quasi-)kontinuierliche Energieniveaus auffindbar. Gruppen solcher Niveaus werden in der Festkörperphysik als Bänder bezeichnet. In elektrischen Isolatoren und Halbleitern unterscheidet man zwischen Valenz- und Leitungsbändern. Für $T = 0 \text{ K}$ sind alle Ein-Elektronen-Zustände des Valenzbandes besetzt, das Leitungsband ist leer. Der Abstand zwischen dem höchsten Niveau des Valenzbandes und dem tiefsten des Leitungsbandes wird als Energielücke E_g bezeichnet. Innerhalb dieser Lücke gibt es keine Zustände. Je nach Größe der Energielücke spricht man von Isolatoren ($E_g > \sim 16000 \text{ cm}^{-1}$) oder Halbleitern ($E_g < \sim 16000 \text{ cm}^{-1}$)^[2]. Diese Einteilung wird sehr flexibel gehandhabt. Für das hier zu untersuchende Zinksulfid liegt die Größe der Energielücke im Bereich der Isolatoren, dennoch wird ZnS oft als Halbleiter bezeichnet.

V1 Wie groß ist die Energielücke E_g für ein Metall?

Für $T > 0 \text{ K}$ werden sich einige Elektronen aufgrund von thermischer Anregung im Leitungsband befinden. Die dadurch im Valenzband fehlenden Elektronen bezeichnet man als *Löcher*, welche sich in vielerlei Hinsicht wie Elektronen mit positiver Ladung verhalten. Die elektrische Leitfähigkeit eines Halbleiters hängt von Anzahl und Eigenschaften der Elektronen im Leitungsband (*n-Leitung*) und der Löcher im Valenzband (*p-Leitung*) ab. Da die Konzentrationen von Elektronen und Löchern mit der Temperatur steigt, wächst auch die Leitfähigkeit von Halbleitern mit der Temperatur.

V2 Wie hängt die Leitfähigkeit von Metallen von der Temperatur ab? Begründung!

Trifft ein Photon der Energie $h\nu \geq E_g$ auf einen Halbleiter, dann kann es absorbiert werden und ein Elektron-Loch-Paar erzeugen. Dadurch steigt während der Belichtung die Leitfähigkeit. Diese *Photoleitfähigkeit* wurde z.B. in Belichtungsmessern analoger Kameras

eingesetzt. Nach der Erzeugung des Paars kommt es für $h\nu > E_g$ zu Relaxationen von Elektronen und Löchern innerhalb ihrer Bänder (*Intrabandrelaxation*). Elektron und Loch können sich aber innerhalb des Halbleiters räumlich trennen. Treffen sie danach wieder diffusiv zusammen, besteht abermals die Möglichkeit der Rekombination.

Die elektronischen und spektroskopischen Eigenschaften von Halbleitern hängen stark vom Gehalt von Fremdstoffen (*Dotierungen*) ab. Daher gehören Dotierungen zum grundlegenden „Handwerkszeug“ der Halbleiterindustrie.

V3 Informieren Sie sich über die n- und p-Dotierung von Silizium!

Das in diesem Versuch behandelte Zinksulfid zeigt den Effekt der Dotierung im Wortsinne augenscheinlich. Die Farbe des Nachleuchtens von Zinksulfid wird durch Dotierungen stark beeinflusst.

Eigenschaften von Zinksulfid

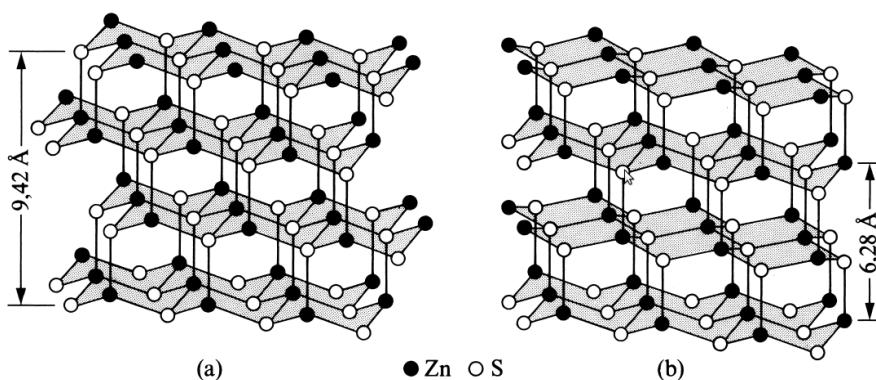


Abbildung 1: Modifikationen des Zinksulfids; Zinkblende- (a) und Wurtzit-Struktur (b). Aus Ref. [5] entnommen.

Kristallines Zinksulfid ZnS kommt in zwei Modifikationen, der Zinkblende und dem Wurtzit, vor (siehe Abb. 1). Die Zinkblende ist bei Raumtemperatur die thermodynamisch stabile Form; Wurtzit bildet sich beim Erhitzen auf hohe Temperaturen (wie in hydrothermalen Lösungen mit $T > 100^\circ\text{C}$) und ist bei Raumtemperatur metastabil. In kommerziellen Leuchtfarben liegt ZnS eher dominant als Wurtzit vor.^[3] In beiden Strukturen ist Zink tetraedrisch von Schwefel und dieser tetraedrisch von Zink koordiniert. Die Energielücke E_g unterscheidet sich für die beide Modifikationen kaum und beträgt $\sim 31000 \text{ cm}^{-1}$.^[4] Die Photoanregung von reinem ZnS erfordert daher Photonen im UV-Spektralbereich; Die resultierende Emission liegt ebenfalls in diesem Spektralbereich. Dotiert man ZnS mit

Fremdionen, kann sich die Emission in den sichtbaren Spektralbereich verschieben (siehe Abb. 2).

In den für diesen Versuch untersuchten Leuchtfarben werden Kupferionen zur Dotierung verwendet – die Notation hierfür ist folgende: ZnS:Cu. Da Cu^{2+} (87 pm) und Zn^{2+} (88 pm) sehr ähnliche Ionenradien aufweisen, wird das Kristallgitter durch die Dotierung wenig verzerrt. Die d-Niveaus der Kupferionen liegen energetisch zwischen Valenz- und Leitungsband des ZnS. Durch die umgebenen Schwefelatome erfahren sie eine Ligandenfeldaufspaltung.

V4 Informieren Sie sich über die Ligandenfeldaufspaltung von Cu^{2+} bei tetraedrischer Koordination. Welcher Effekt könnte auftreten?

Da die Kupferionen nur sehr vereinzelt im ZnS-Gitter auftreten, bilden sich aus den d-Orbitalen keine Bänder; es resultieren diskrete Zustände im Bereich der Energiefülle.

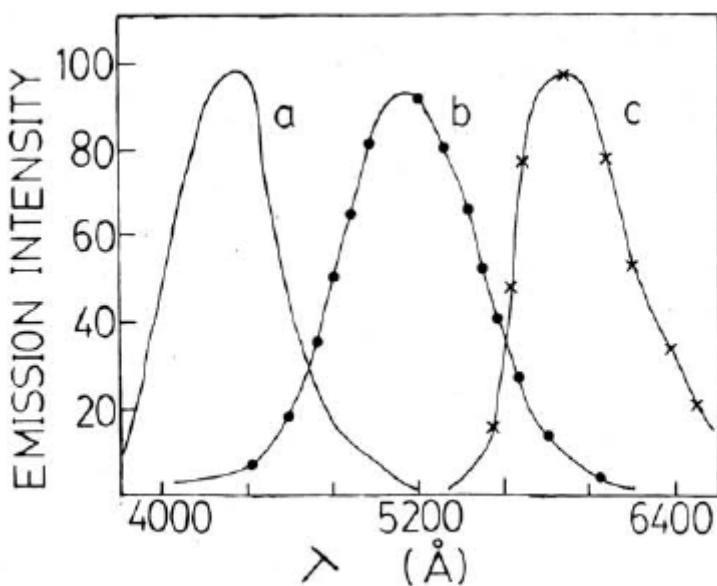


Abbildung 2: Einfluss von Dotierungen auf die Emissionsspektren von ZnS. a: Ag⁺, b: Cu²⁺, c: Mn²⁺. Aus Ref. [6] entnommen.

Stark vereinfacht kann die grüne Photolumineszenz (G-Cu-Emission) von ZnS:Cu mit folgendem Prozess beschrieben werden^[4] (es gibt auch andere Interpretationen!). Nach Anregung eines Elektrons vom Valenz- in das Leitungsband, kann es zu einem strahlenden Übergang kommen, bei dem das Elektron aus dem Leitungsband auf das Kupferion übergeht (Abb. 3). Das Elektron muss hierfür das Kupferion „finden“, d.h. es sind diffusive Prozesse vorgeschaltet. Aufgrund dieser Diffusion unterscheidet sich das zeitliche Verhalten deutlich

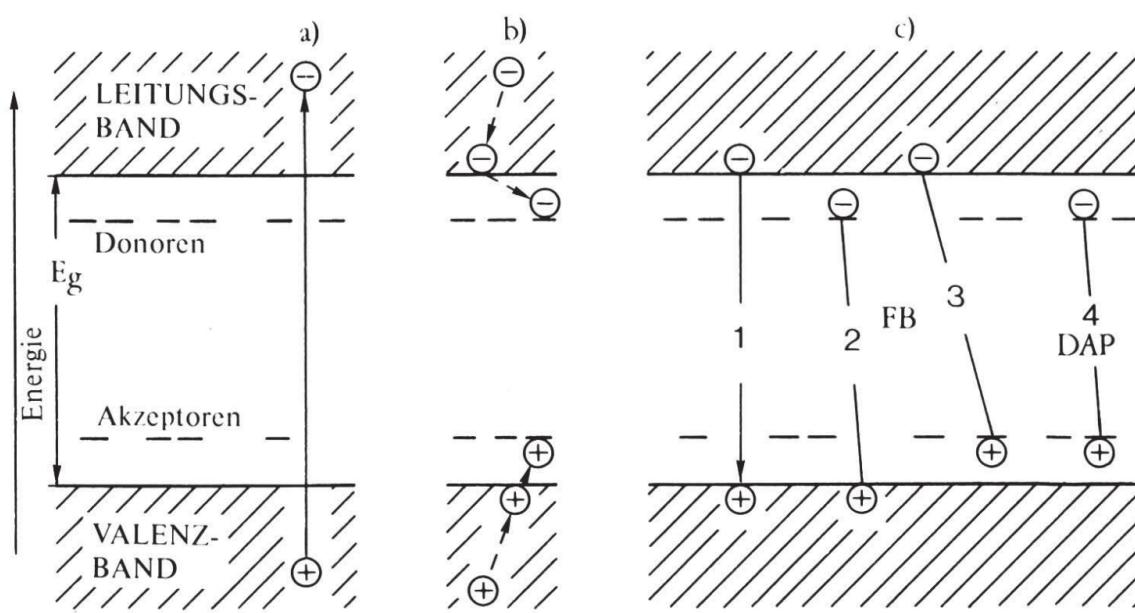


Abbildung 3: Anregung, Relaxation und Rekombination eines Elektron-Loch-Paares a) Bildung eines Elektron-Loch-Paares. b) Relaxation eines Elektrons (Lochs) zur unteren Kante des Leitungsbandes bzw. **obere** Kante des Valenzbandes. Hierbei wird das Elektron durch einen Donor bzw. Akzeptor eingefangen. c) 1. Übergang von Leitungsband zu Valenzband 2. Rekombination eines Elektrons in einem Donor-Niveau mit einem Loch im Valenzband (FB-Übergang) 3. Rekombination eines Elektrons in einem Akzeptor-Niveau mit einem Elektron im Leitungsband (FB-Übergang) 4. Donor-Akzeptor-Paar-Übergang. Aus Ref. [7] entnommen.

von molekularen Emissionsprozessen. Bei letzteren lässt sich ein „Nachleuchten“ nach Abschalten der Lichtquelle mit bloßem Auge fast nie beobachten.

V5 Auf welchen Zeitskalen zerfallen molekulare elektronische Anregungen?

Bei ZnS:Cu ist dies offenkundig anders. Je nach Bedingungen ist ein Nachleuchten auch noch nach Stunden zu beobachten. Dieses Nachleuchten wird häufig als Phosphoreszenz bezeichnet. Aus Sicht der Molekülspektroskopie ist die Verwendung des Begriffes unglücklich. In der Molekülphysik bezeichnet man strahlende Übergänge unter Änderung der Spin-Multiplizität (oft Triplet nach Singulett) als Phosphoreszenz. In der Festkörperphysik wird der Begriff ohne Bezug auf die Multiplizität für langsame Emissionsprozesse verwendet.

Die Emission unterscheidet sich nicht nur quantitativ hinsichtlich der Zeitskala sondern auch qualitativ hinsichtlich des Zeitgesetzes. Für molekulare Prozesse beobachtet man oft exponentielle Zerfälle, welche auf Prozesse 1. Ordnung hindeuten. In Festkörpern treten ebenfalls Prozesse 1. Ordnung auf, z.B. bei der „unmittelbaren“ Rekombination von Elektron-Loch-Paaren. Da sich Elektron und Loch jedoch auch getrennt im Festkörper bewegen können, treten auch Prozesse 2. Ordnung sowie Mischformen auf.^[8] An der theoretischen Beschreibung des Emissionszerfalls von angeregtem ZnS:Cu wird auch aktuell noch gearbeitet (siehe z.B. ^[9].)

Zeitaufgelöste Spektroskopie

Das Verhalten der Leuchtfarbe soll mit einem (einfachen) Verfahren der zeitaufgelösten Spektroskopie untersucht werden. In der zeitaufgelösten Spektroskopie misst man ein spektroskopisches Signal $S(\lambda, t_d)$ als Funktion der Wellenlänge λ (oder der Wellenzahl) und der Zeit t_d nach der Anregung. Hier bezieht sich diese Zeit auf das Ausschalten der Lampe (siehe nächsten Abschnitt). Bei dem Signal kann es sich z.B. um einen Photonenfluss (wie hier) oder eine Absorptionsänderung handeln. Einen solchen Datensatz kann man auf unterschiedliche Weise darstellen. Trägt man das Signal S für eine vorgegebene Verzögerungszeit gegen die Wellenlänge auf, spricht man von einem *transienten Spektrum*. Betrachtet man für eine vorgegebene Wellenlänge die zeitliche Veränderung, dann handelt es sich um einen *Zeitverlauf*. Ändern sich die Spektren mit der Zeit nur hinsichtlich ihrer Amplitude kann es aufgrund des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses sinnvoll sein, spektrale Integrale gegen die Zeit aufzutragen.

Ein Instrument der zeitaufgelösten Spektroskopie muss offensichtlich hinsichtlich seiner spektralen und zeitlichen Leistungsfähigkeit beschrieben werden. In diesem Experiment werden ein Gitterspektrograph zur spektralen Aufspaltung des Lichtes und eine CCD-Zeile zur Registrierung des Lichts eingesetzt.

V6 Informieren Sie sich über Gitterspektrographen und CCD-Detektoren!

Ein idealer spektroskopischer Detektor sollte für Photonen gleich welcher Wellenlänge das identische Signal liefern. Tatsächlich besteht jedoch ein Zusammenhang zwischen Signalstärke und Wellenlänge. Dies ist eine Folge der spektralen Abhängigkeit der Transmission der optischen Komponenten, der Gittereffizienz und der Quanteneffizienz des Detektors. Gemessene Spektren müssen hinsichtlich dieses Effekts korrigiert werden, indem man beispielsweise wie folgt vorgeht: Man verwendet eine Lichtquelle mit einem bereits bekanntem Spektrum $S_{ideal}(\lambda)$ und misst dieses Spektrum, $S_{mess}(\lambda)$. In diesem Experiment wird eine konventionelle Glühbirne verwendet, deren Spektren gut genähert durch das Schwarz-Körper-Spektrum beschrieben wird.

V7 Informieren Sie sich über Schwarz-Körper-Strahlung! (Formel!)

Aus dem Quotient dieser beiden Spektren lässt sich die spektrale Korrekturfunktion errechnen.

$$C(\lambda) = \frac{S_{ideal}(\lambda)}{S_{mess}(\lambda)}$$

Die aufgenommen Spektren müssen dann mittels dieser Funktion korrigiert werden.

Das kleinste Zeitintervall, das mit einem Instrument der zeitaufgelösten Spektroskopie betrachtet werden kann, bezeichnet man als Zeitauflösung. Diese Zeitauflösung ist in diesem Experiment von der Schnelligkeit der Lampenschaltung und der maximalen Messrate der Spektren abhängig.

2. Aufgabenstellung

- 1) In einem qualitativen Versuch sollen die Unterschiede zwischen der Emission von Molekülen und Leuchtfarben im Wortsinne gesehen werden. Die gemessenen Spektren sollen mit Origin ausgewertet werden.
- 2) Es sollen zeitabhängige Emissionsspektren von ZnS:Cu bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen werden.
- 3) Die experimentellen Rohdaten sollen hinsichtlich des Untergrundes, der spektralen Empfindlichkeit und „Ausreißern“ korrigiert werden.
- 4) Die Reaktionsordnung, die Ratenkonstanten, sowie die Aktivierungsbarriere E_a sollen aus den gemessenen Daten ermittelt werden.

3. Experiment

Das Experiment besteht aus drei Modulen (siehe Abb. 4): einer schaltbaren Lichtquelle, einem temperierbaren Probenort und einem Spektrograph mit CCD-Detektor (Maya2000 Pro-Spektrometer der Firma Ocean Optics). Als Lichtquelle dient eine „weiße“ LED, die computergesteuert geschaltet wird. Das von der Probe emittierte Licht wird (zum Teil) von einem Lichtleiter aufgefangen und zum Spektrographen (Aufbau siehe Abb. 5) geleitet. Das Auslesen der CCD-Zeile erfolgt ebenfalls computergesteuert und synchronisiert mit dem Ausschalten der Lampe. Zur Steuerung und Datenerfassung steht ein LabView Programm ('LeuchtStern.vi') zur Verfügung. Da die Emission der Leuchtfarbe (UV-Elements, Nachleuchtpigment Natur) sehr schwach gegenüber dem Tageslicht ist, befindet sich die Probe in einem lichtdichten Kasten.

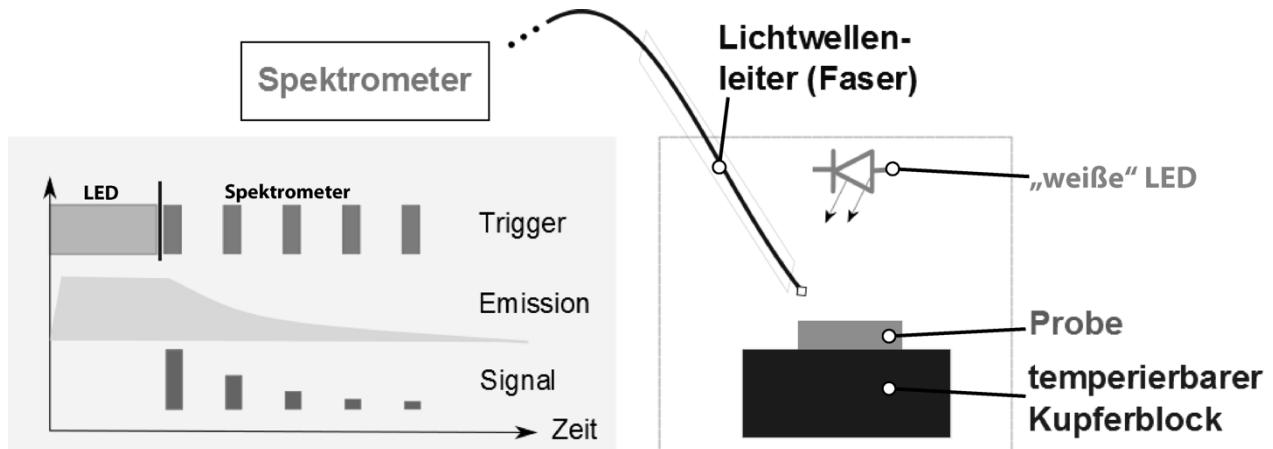


Abbildung 4: Blockschema der verwendeten Apparatur.

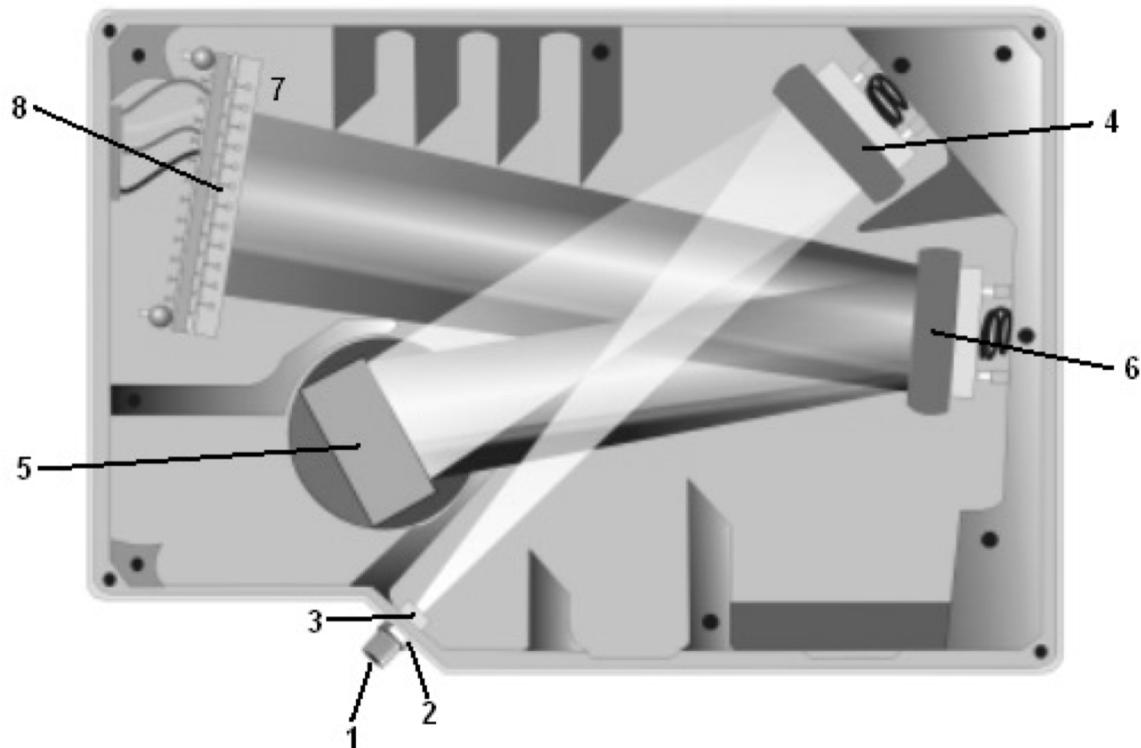


Abbildung 5: Aufbau eines Diodenarray-Spektrographen. (1) Fasereinkopplung mit (2) Apertur und (3) Filter. (4) Spiegel zur Strahlkollimation. (5) Beugungsgitter. (6) Spiegel zur Fokussierung auf die Detektion. (7) Filter zur Unterdrückung von höheren Beugungsordnungen. (8) Diodenarray. Aus Ref. [10] entnommen.

Durchführung der Messungen

1. Qualitative Experimente

- Bestrahlung eines Leuchtsterns und eines gelösten Fluoreszenzfarbstoffes mit UV-Licht. Was passiert bei Ausschalten des Lichtes?
- Ein Leuchtstern wird in flüssigen Stickstoff getaucht. Was kann beobachtet werden? Was beobachtet man beim Wiederauftauen?

2. Zeitaufgelöste Spektroskopie

Bestimmung der spektralen Korrekturfunktion: Ein kleine Glühbirne wird am Probenort platziert und mit ihrer Nennspannung (6 V) betrieben. Das Emissionsspektrum der Glühbirne ($T=2900$ K) wird aufgenommen. Achten Sie dabei auf eine gute Aussteuerung des Spektrographen.

Aufnahme der zeitaufgelösten Emission der Leuchtfarbe.

- Eingabe der Messparameter in die LabView Routine (die Parameter sollen von Ihnen in Abstimmung mit dem Betreuer optimiert werden)
→ Beleuchtungszeit, Wartezeit zwischen den Messungen und Integrationszeit.
- Aufnahme eines Schwarzlichtstrahlers für die Korrektur von Spektren. Siehe dazu Punkt 2. und 3. im Unterkapitel 4. Auswertung.
- Messungen bei 20°C , 40°C , 50°C , 60°C und 70°C

4. Auswertung

1. Die erhaltenen Daten sollen in das Programm „Origin“ importiert werden.
2. Errechnung der spektralen Korrekturfunktion $C(\lambda)$.
3. Die zeitabhängigen Spektren sollen hinsichtlich des Untergrunds, der spektralen Empfindlichkeit und „Ausreißern“ korrigiert werden.
4. Für eine Temperatur soll der Datensatz in einem Konturplot dargestellt werden.
5. Die Spektren sollen über einen geeigneten Bereich spektral integriert und das Ergebnis dieser Integrationen soll gegen die Zeit aufgetragen werden.
6. Für die verschiedenen Temperaturen sollen Reaktionsordnung und Ratenkonstanten bestimmt werden.

5. Sicherheitshinweise

- Flüssiger Stickstoff:
H281: tiefkaltes Gas, kann Kälteverbrennungen oder -verletzungen verursachen.
Erstickungsgefahr bei hohen Konzentrationen. Angemessene Lüftung sicherstellen. Augen, Gesicht und Haut vor Flüssigkeitsspritzen schützen.
- ZnS:Cu: Keine H- und P-Sätze
- Falls Vorexperiment mit fluoreszierendem Stoff und ZnS:Cu im Vergleich: Gefahren von UV-Lampen

6. Stichpunkte zur Vorbereitung

Siehe Fragen im Text.

7. Literatur

7. P.W. Atkins et al. Physikalische Chemie, Weinheim: Wiley-VCH, 4. Vollst. Überarb. Aufl., 2006
8. R. Gross, A. Marx. Festkörperphysik. Berlin, Boston: Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2012
9. K.C. Mishra et al., Phys. Rev. B 43 (1991) 1883
10. P. Peka, H.-J. Schulz, Physica B 193 (1994) 57
11. A.F. Holleman, E. Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie; 102., stark umgearb. u. verb. Aufl; 2007; S. 1494
12. S.L. Suib and J. Tanaka, J. Chem. Ed. 61 (1984) 1099
13. M. Eiswirth; R. Schwankner: Festkörper- und Thermolumineszenz am Beispiel von Kupfer-dotiertem Zinksulfid; PU, Jahrgang 18, Heft 3, September 1984, S. 69 – 72
- 14. G.C. Lisensky et al. J. Chem. Edu. 73 (1996) 1048**
15. J.E. Martin, L.E. Shea-Rohwer, J. Lumin. 128 (2008) 1407
16. OceanOptics, HR2000+ Installation and Operation Manual, Document Number 294-00000-000-02-201012