

Anti Stokes Lumineszenz

25. Oktober 2004

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
1.1	Lumineszenz	3
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Das Bändermodell des idealen Festkörpers	3
2.2	Störstellen in Festkörpern	6
2.3	Beteiligung des Gitters: Phononen	11
3	Die Kantennahe Lumineszenz von CdS	13
3.1	Lumineszenzerscheinungen bei Grundgitteranregung	13
3.2	Anti-Stokes Prozesse	14
4	Aufbau	18
4.1	Versuchsapparatur	18
4.2	Monochromator	19
4.2.1	Allgemeine Beschreibung	19
4.3	Strahlungsquellen	25
4.3.1	Spektrallampen	25
4.3.2	Xenon-Hochdrucklampe	25
4.4	Detektor	26
4.4.1	Photomultiplier	26
4.4.2	Hochspannungsgerät	28
4.5	Lock-In Verfahren	29
4.6	Aufzeichnung der Spektren mit Labview	29
4.7	N ₂ -Dewar	29
4.8	Doppel-Drehscheibe	32
4.8.1	Anwendung	32
4.8.2	Aufbau der verwendeten Drehscheibe	32
4.9	Optische Kleinteile	33
4.9.1	Wasserküvette	33
4.9.2	Absorptionsfilter	33
5	Versuchsdurchführung	35
5.1	Aufgabenstellung	35
5.1.1	Kalibrierung der Spektrometerskala	35
5.1.2	Lumineszenzspektren	35
5.1.3	Anregungsspektrum	35
5.2	Hinweise zu den Versuchsaufbauten	36
5.2.1	Strahlengang zur Aufnahme der Lumineszenzspektren	36
5.2.2	Strahlengang für das Anregungsspektrum	36
5.2.3	Strahlengang zur Aufnahme des Lampenspektrums	36
5.3	Hinweise zum Protokoll	36
5.3.1	Auswertung der Spektren	37

1 Einleitung

1.1 Lumineszenz

Lumineszenzvorgänge übten schon immer eine besondere Faszination auf den Menschen aus. So dürfte zum Beispiel das Leuchten von Johanniswürmchen, Leuchtkäfern und Leuchtbakterien schon den Urmenschen in Erstaunen versetzt haben. Heute werden diese früher rätselhaft erscheinenden Leuchtvorgänge als Biolumineszenz bezeichnet und mit bestimmten chemischen Reaktionen erklärt, die in diesen Organismen ablaufen. Allgemein versteht man unter Lumineszenz die Aussendung von elektromagnetischer Strahlung, die sich vom ultravioletten bis zum infraroten Spektralbereich erstreckt, wobei diese Emission zusätzlich zur Temperaturstrahlung des Körpers auftritt. Allerdings ist eine Abgrenzung des Begriffes gegen andere Effekte, wie z.B. die Cherenkow-Strahlung und die Lichtstreuung notwendig. Man fordert daher, dass die Zeit zwischen Anregung und Emission größer als die Schwingungsdauer einer Lichtschwingung ($T_L = 10^{-14}$ s) sein soll. Eine Einteilung der vielfältig auftretenden Lumineszenzerscheinungen erfolgt nach der jeweiligen Anregungsart. So unterscheidet man z.B. zwischen Photo-, Elektro-, Bio- und Thermolumineszenz. Insbesondere die Lumineszenz fester Körper findet heute zahlreiche technische Anwendungen, die aus unserem Alltagsleben nicht mehr wegzudenken sind. Als Beispiel seien Leuchtstoffröhren, Farbfernseher, Oszillographenröhren, Leuchtdioden als Anzeigeelemente von Uhren, Leuchtziffern und Szintillationszähler genannt. Durch die Entwicklung von Leucht- und Laserdioden wurden die Grundlagen für eine neue Technologie, die Optoelektronik, geschaffen. Insbesondere im Kommunikationssektor wurde eine Revolution bewirkt, da durch diese die Leistungsfähigkeit der Nachrichtentechnik sowohl in Quantität und Qualität um ein Vielfaches gesteigert werden kann. Neben der Optoelektronik spielt auch die Photolumineszenz, bei der die Anregung durch Licht erfolgt, eine wichtige Rolle. So wurden Leuchtstoffe entwickelt, die eine besonders effektive Ausnutzung der zugeführten elektrischen Energie bei der Lichterzeugung mit Leuchtstofflampen ermöglichen. Auch eine Anwendung der sogenannten Anti-Stokes-Lumineszenz, also die Aussendung von kurzwelligem Licht bei langwelliger Anregung erscheint in nächster Zeit realisierbar. In Verbindung mit Solarzellen könnten Substanzen die diesen Effekt zeigen, als *Lichttransformatoren* eingesetzt werden. Damit wäre es möglich, auch den roten Wellenlängenbereich des Sonnenspektrums zur Energieerzeugung mit Solarzellen zu nutzen, und damit den Wirkungsgrad der Elemente zu steigern. Typische Vertreter lumineszierender Festkörper sind die Kristallphosphore wie z.B. Cadmiumsulfid. Bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht tritt an dieser Substanz neben Lumineszenz im roten bis infraroten Spektralbereich eine als grüne Kantenemission bezeichnete Leuchterscheinung auf. An einigen CdS-Proben kann diese Kantenemission auch unter Rot-Anregung beobachtet werden (Anti-Stokes-Lumineszenz). Beide Phänomene wurden bereits in zahlreichen Veröffentlichungen untersucht, wobei allerdings zum Teil unterschiedliche Ergebnisse und Interpretationen angegeben wurden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Das Bändermodell des idealen Festkörpers

Die Schrödinger-Gleichung des Festkörpers stellt ein gekoppeltes Vielteilchenproblem dar, das exakt nicht lösbar ist. Um zu einer Lösung zu kommen, geht man aus von der sogenannten Einelektronennäherung. In diesem Modell wird ein Festkörper betrachtet, dessen Gitterbausteine streng periodisch angeordnet sind. Untersucht werden soll das Verhalten eines Elektrons im Feld aller Atomrümpfe und Elektronen deren Wirkung durch das ebenfalls streng periodische Kristallpotential vollständig

beschrieben sein soll. Mit dieser relativ einfachen Näherung lassen sich bereits wesentliche Aussagen über die energetische Struktur gewinnen. Für das Potential muss also gelten

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{Periodizitätsbedingung von Born-von Karman}) \quad (1)$$

In dieser Gleichung soll \vec{r} den Ortsvektor darstellen während \vec{R} ein Translationsvektor im periodischen Gitter ist:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad n_i \in \mathbb{N} \quad \vec{a}_i \text{ Basis} \quad (2)$$

Mit diesem Potential reduziert sich das Vielteilchenproblem auf ein Einkörperproblem mit folgender Schrödingergleichung:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + U(\vec{r}) \right) \Psi = E \Psi \quad (3)$$

Der in Klammern stehende Ausdruck gibt den Hamiltonoperator der Gesamtenergie an und E die Gesamtenergie. Nach Bloch sind die Lösungen der Schrödingergleichung ebene, gitterperiodisch modulierte Wellen (Blochwellen):

$$\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \phi(\vec{r}) \quad (4)$$

Die Funktion $\phi(\vec{R})$ ist dabei ebenfalls gitterperiodisch $\phi(\vec{r}) = \phi(\vec{r} + \vec{R})$. Funktionen wie $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \phi(\vec{r})$ die diese Periodizitätsbedingung erfüllen, werden auch als Blochwellen bezeichnet. Man kann dann das Elektron auch als quasifreies Teilchen betrachten, das sich im Kristall bewegt. Eine wichtige Folgerung ist die gleiche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons für äquivalente Punkte des Kristalls, da diese Punkte durch gleiche Wahrscheinlichkeitsdichten $\Psi(\vec{r}) \cdot \Psi^*(\vec{r}) = \Psi(\vec{r} + \vec{R}) \cdot \Psi^*(\vec{r} + \vec{R})$ ausgezeichnet sind. Da das einzelne Elektron somit nicht lokalisiert ist, kann man sich die Gesamtheit der Elektronen als Folge des periodischen Potentials über den gesamten Kristall verteilt vorstellen. Der Ausbreitungsvektor der Blochwelle in Gleichung (4) ist allerdings nur bis auf einen Vektor des reziproken Gitters eindeutig bestimmt. Um eine eindeutige Definition zu gewährleisten, beschränkt man die Betrachtung auf den reduzierten Bereich des reziproken Gitters der alle nicht äquivalenten Gitterpunkte enthalten soll. Der Bereich aller kleinsten nichtäquivalenten Vektoren des reziproken Gitters wird als erste Brillouin-Zone bezeichnet. Mit diesen Voraussetzungen können bereits wesentliche Schlüsse für das Verhalten des Elektrons im Kristall gezogen werden. Um Aussagen über das Spektrum der Energieeigenwerte machen zu können, setzt man den Blochschen Ansatz in die Gleichung (3) ein. Nach einiger Rechnung ergibt sich folgende Bestimmungsgleichung für die Energieeigenwerte

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m_0} (\vec{k}^2 - 2i\vec{k} \cdot \nabla - \Delta) + U(\vec{r}) \right\} \phi(\vec{r}) = E_{\vec{k},j} \phi(\vec{r}) \quad (5)$$

Der Ausbreitungsvektor tritt hier als Parameter auf. Für ein festes \vec{k} ist noch eine Folge von Energieeigenwerten möglich, die zur Unterscheidung mit dem Index j bezeichnet werden. Es lässt sich zeigen, dass die Energie innerhalb der ersten Brillouin-Zone für ein festes j eine stetige Funktion des Ausbreitungsvektors ist. Wird daher auch als Energieband bezeichnet. Der Index j wird auch Bandindex genannt, während \vec{k} die einzelnen Zustände in einem Band abzählt. Es zeigt sich, dass ebene Wellen mit \vec{k} -Vektoren, die zu den Begrenzungsflächen der Brillouin-Zone führen nach der Bragg'schen Bedingung reflektiert werden. An diesen Stellen ist die Energiefunktion entartet. Fasst man das Kristallpotential als nur kleine Störung

auf, d.h. betrachtet man quasifreie Elektronen im Kristall und berücksichtigt den Einfluss des Potentials durch Störungsrechnung, ergibt sich eine Aufspaltung der entarteten Eigenwerte. Die Energiefunktion spaltet also am Rand der Brillouin-Zone auf, zwischen den Bändern können Zonen von energetisch nicht zulässigen Zuständen liegen. Als weitere Folge ergibt sich eine Abflachung der Energiefunktion am Rand der Brillouin-Zone. Für ein eindimensionales lineares Gitter ergibt sich dann der in Abb. 1 dargestellte Verlauf für $E_j(\vec{k})$ im reduzierten Zonenschema. Da für das freie Elektron die Beziehung

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_0} \quad (6)$$

gilt, wobei m die Elektronenmasse bezeichnet, ergibt sich unter der Annahme eines schwachen Potentials ein an den Rändern modifizierter parabelförmiger Verlauf für $E_j(\vec{k})$.

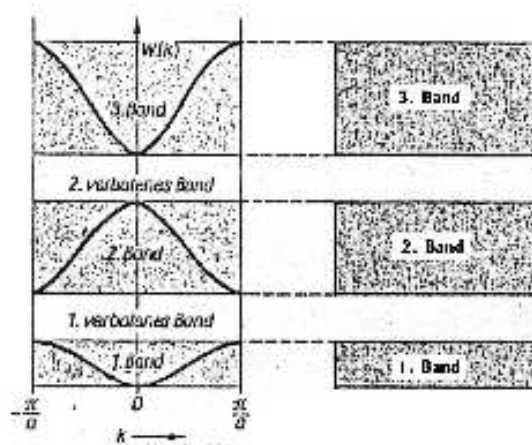


Abbildung 1: Darstellung von $E(\vec{k})$ für ein eindimensionales lineares Gitter im reduzierten Zonenschema.

Die Bandstrukturen für dreidimensionale Gitter werden allerdings wesentlich komplizierter, da $E_j(\vec{k})$ von der betrachteten \vec{k} -Richtung und dem zu Grunde gelegten i.a. anisotropen Kristallpotential abhängig ist. Außerdem können Überlappungen zwischen den Bändern auftreten. Die möglichen Energiezustände je Band können nun gemäß dem Pauli-Prinzip von Elektronen beider Spinrichtungen besetzt sein. Je nach Besetzungsgrad des energetisch höchsten Bandes unterscheidet man zwischen Metall und Halbleiter: Im Metall ist es nur teilweise, im Halbleiter ist es vollbesetzt und wird in der Regel als Valenzband bezeichnet. Das tiefste unbesetzte Band wird Leitungsband genannt. Diese Bezeichnungsweise bezieht sich auf den Grundzustand des Festkörpers ($T = 0$ K). Zwischen Valenz- und Leitungsband liegt die sogenannte Verbotene Zone die im englischen Sprachgebrauch auch als "Gap" bezeichnet wird. Die Größe dieser Energielücke, also der energetische Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband, ist für die optischen und elektrischen Eigenschaften des Festkörpers von wesentlicher Bedeutung. Häufig wird ein stark vereinfachtes Bändermodell verwendet. Man betrachtet dabei die Projektion von $E_j(\vec{k})$ auf die Energieachse. Die Energie wird dann ortsabhängig aufgetragen d.h. die energetisch erlaubten Zustände werden zu Bändern auseinandergezogen (Abb. 2).

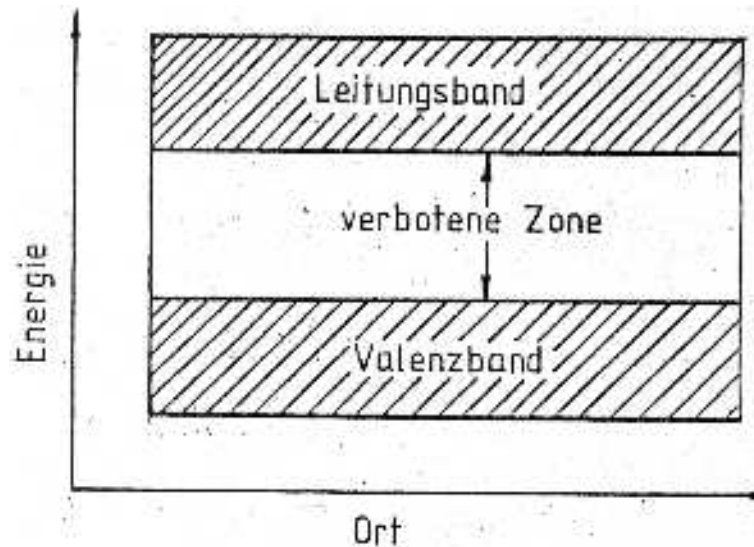


Abbildung 2: Vereinfachte Darstellung der Energiebänder im Ortsraum.

Diese Darstellung erweist sich bei der Untersuchung von Gitterstörungen, die ja lokalisierte Zustände im Gitter darstellen, als äußerst nützlich. Bei der Untersuchung der Bewegung von Elektronen in Festkörpern unter dem Einfluss von äußeren elektrischen oder magnetischen Feldern ist natürlich auch zu berücksichtigen, dass die Elektronen auch durch das periodische Potential Kräfte erfahren. Um diese Wechselwirkung zu erfassen führt man für Elektronen den Begriff der effektiven Masse ein. Die Größe dieser effektiven Masse ist wesentlich von der Krümmung der Energiefunktion abhängig und hat im Normalfall tensoriellen Charakter. Ähnlich wie die Elektronen können auch die Löcher als Quasi-Teilchen mit einer effektiven Masse betrachtet werden. Durch die Einführung der effektiven Masse von Ladungsträgern wird allerdings nur der Einfluss des statischen Gitters ($T = 0 \text{ K}$) berücksichtigt. Prinzipiell ist natürlich noch die Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen zu berücksichtigen.

2.2 Störstellen in Festkörpern

Im Gegensatz zum in Kapitel 2.1 behandelten Idealkristall zeigen reale Kristalle Abweichungen vom streng periodischen Aufbau. Man unterscheidet zwei Typen von Störungen des idealen Gitters:

1. Störstellen die auf eine Fehlordnung des Gitters zurückzuführen sind (Eigenstörstellen).
2. Von großer Bedeutung in der Halbleiterphysik sind die sogenannten Fremdstörstellen. Hierbei werden Fremdatome in das Wirtsgitter eingebaut. Der Einbau ist auf einem Gitter- (substitutioneller Einbau) oder auch einem Zwischengitterplatz möglich.

Die Existenz von Störstellen führt im Bändermodell zum Auftreten von Energieniveaus innerhalb der verbotenen Zone, die für die optischen und elektrischen Eigenschaften des Kristalls von außerordentlicher Bedeutung sind. Von den Störstellen können nämlich Elektronen abgegeben bzw. aufgenommen werden. Üblicherweise findet hier eine Klassifizierung nach dem Umladungscharakter der Störstelle

statt. Ist dieser neutral \leftrightarrow positiv spricht man von Donatoren, liegt eine Umwandlung neutral \leftrightarrow negativ vor, von Akzeptoren (Abb. 3). Der Ladungszustand des durch die Störstelle substituierten Gitterions wird dabei als quasi-neutral definiert. Im Bändermodell des Festkörpers stellt jede Fehlordnung und Fremdstörstelle ei-

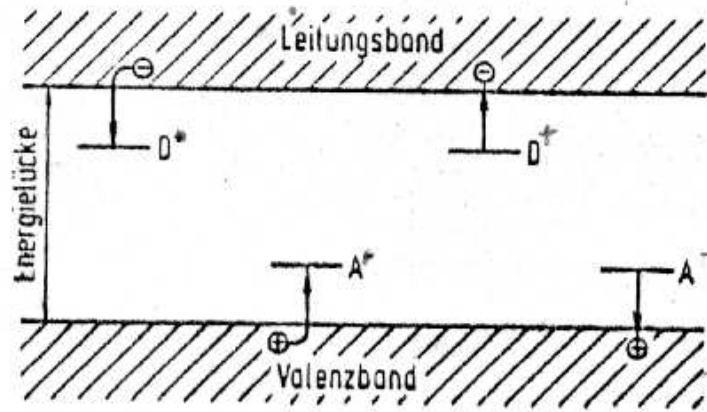


Abbildung 3: Der Umladungsmechanismus von Störstellen.

ne Störung des zunächst als streng periodisch angenommenen Potentials dar. Um die Rechnung zu vereinfachen, wird eine einzelne Störstelle betrachtet, wobei die Störung der idealen Gitterstruktur nur auf die unmittelbare Umgebung wirken soll. In der Schrödingergleichung (3) ist dann noch ein zusätzliches, durch Störstellen hervorgerufenen Potential zu berücksichtigen. Bezeichnet man den Hamilton-Operator der Gesamtenergie in Gleichung 3 mit H_0 ergibt sich folgende Schrödingergleichung:

$$(H_0 + U(\vec{r})) \Psi = E \Psi \quad (7)$$

Das Vorzeichen des Störpotentials $U(\vec{r})$ kann positiv oder negativ sein; das Elektron kann also angezogen oder abgestoßen werden. Als Folge dieses zusätzlichen Potentials ergibt sich die Abspaltung eines diskreten Niveaus aus dem betrachteten Band, dessen Wellenfunktion im Ortsraum lokalisiert ist. Unter der Annahme einer nicht zu hohen Störstellenkonzentration bilden diese Störterme innerhalb der verbotenen Zone unterhalb des Leitungsbandes bzw. oberhalb des Valenzbandes diskrete Niveaus wie in Abb. 3 dargestellt ist. Zur zeichnerischen Wiedergabe dieses Sachverhalts erweist sich der bereits erwähnte Übergang von der Darstellung im \vec{k} -Raum zur Ortsdarstellung des Bändermodells als nützlich. Um weitere Aussagen über die energetische Lage der Störstellenterme machen zu können muss man in Gleichung 7 konkrete Potentiale einsetzen. Man kann z.B. einen in einem Halbleiter Kristall eingebauten Donator betrachten, dessen Wertigkeit um Eins höher als die der Gitterteilchen sein soll. Geht man von einem kovalent gebundenen Gitter aus, besitzt das Fremdatom ein Proton und ein Elektron mehr, als für die Bindung im Gitterverband benötigt wird. Die Funktion $U(\vec{r})$ in Gleichung 7 hat also ein positives Vorzeichen. Ferner kann in guter Näherung das Potential als kugelsymmetrisch betrachtet werden insgesamt handelt es sich dann um ein wasserstoffähnliches System: ein Elektron bewegt sich im Potential der positiven Kernladung. Für den Fall einer schwachen Bindung, der ein großer Abstand zwischen den Partnern entspricht, muss man die Abschirmung des Coulombpotentials durch die Polarisierung des Gitters berücksichtigen, was durch Einführung einer entsprechenden Dielektrizitätskonstanten ϵ_0 erfolgen kann. Für den ungestörten Operator H_0 soll die Effektive-Massen-Näherung verwendet werden. Das Elektron im Leitungsband hat

dann die Energie

$$E(k) = E_L + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (8)$$

Mit diesen Voraussetzungen folgt für die Schrödingergleichung des Systems

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m^*}\Delta - \frac{e^2}{\epsilon_0 r}\right)\vec{\phi}(\vec{r}) = (E - E_L)\vec{\phi}(\vec{r}) \quad (9)$$

Bis auf Konstanten entspricht diese Gleichung der Schrödingergleichung des Wasserstoffatoms. Für die Eigenwerte folgt damit

$$E = E_L - \frac{m^* e^4}{2\hbar^2 \epsilon_0^2 n^2} \quad n \in N^+ \quad (10)$$

Die Donatorniveaus sind also dem unteren Rand des Leitungsbandes in einem wasserstoffähnlichem Spektrum vorgelagert. Allgemein ist nur der Grundzustand $n = 1$ von Bedeutung. Da der energetische Abstand zum Bandrand nur gering ist, spricht man auch von flachen Störstellen. Eine vollkommen analoge Rechnung lässt sich für Akzeptoren durchführen. Für die Energieniveaus erhält man dann:

$$E = E_V + \frac{m_h^* e^4}{2\hbar^2 \epsilon_0^2 n^2} \quad n \in N^+ \quad (11)$$

E_V ist dabei die Energie des Loches am oberen Valenzband, während m_h seine positive effektive Masse bezeichnet.

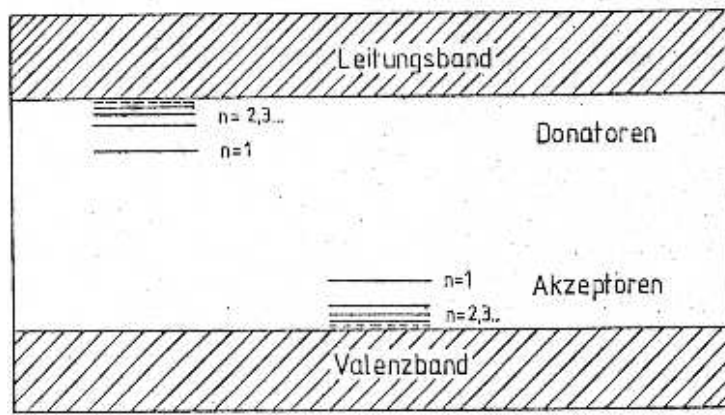


Abbildung 4: Lage der Energieniveaus in der verbotenen Zone für wasserstoffähnliche Störstellen.

Für reale Kristalle, in denen die Bandstrukturen einen nicht so einfachen parabolischen Verlauf haben, ist die Anisotropie der effektiven Masse zu berücksichtigen, so dass sich für die Energieterme wesentlich kompliziertere Ausdrücke ergeben. Bei der Untersuchung der Lumineszenz von dotierten Galliumphosphidkristallen traten im Emissionsspektrum eine Reihe scharfer Linien auf, die im Rahmen der bis dahin bekannten Rekombinationsmodelle nicht erklärt und auch nicht der Exzitonolumineszenz zugeordnet werden konnten. Außerdem ergab sich ein enger Zusammenhang zwischen der Intensität der Linien und der Konzentration der Störstellen. Diese Ergebnisse konnten sehr gut im Rahmen eines von F. Williams vorgeschlagenen Modells gedeutet werden, in dem die direkte Rekombination zwischen Donatoren und Akzeptoren betrachtet wird. Hierbei ist außer der Wechselwirkung zwischen

den beteiligten Ladungsträgern insbesondere die Coulombwechselwirkung zwischen den Störstellentermen zu berücksichtigen, so dass sich für den Hamiltonoperator des Vierteilchensystems folgender Ausdruck ergibt:

$$H = \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e - \frac{e^2}{\epsilon r_{De}} \right) + \left(\frac{\hbar^2}{2m_p} \Delta_p - \frac{e^2}{\epsilon r_{Ap}} \right) + \frac{e^2}{\epsilon r_{Ae}} + \frac{e^2}{\epsilon r_{Dp}} + \frac{e^2}{\epsilon R_{Dp}} + \frac{e^2}{\epsilon R_{Ap}} \quad (12)$$

Der Einfluss des periodischen Potentials wird dabei wieder durch die effektiven Massen m_e (für Elektronen) und m_p (für Löcher) berücksichtigt. Die quantenmechanische Rechnung verläuft analog zu der des Wasserstoffmoleküls nach Heitler-London. Für die beim direkten Übergang zwischen Donator und Akzeptor abgestrahlte Energie erhält man dann:

$$E_{DA}(R_{DA}) = E_g - E_D - E_A + \frac{e^2}{\epsilon R_{DA}} \quad (13)$$

Für sehr große Abstände ($R_{DA} \rightarrow \infty$) folgt eine schwache Coulombwechselwirkung und die emittierte Photonenenergie unterscheidet sich nur wenig vom direkten energetischen Abstand ($E_g - E_D - E_A$) zwischen Donator und Akzeptor. Für $R_{DA} \rightarrow 0$ verschiebt sich die Energie zu höheren Werten, so dass sich im Emissionsspektrum eine Verschiebung der Linien zum kurzwelligen hin ergibt.

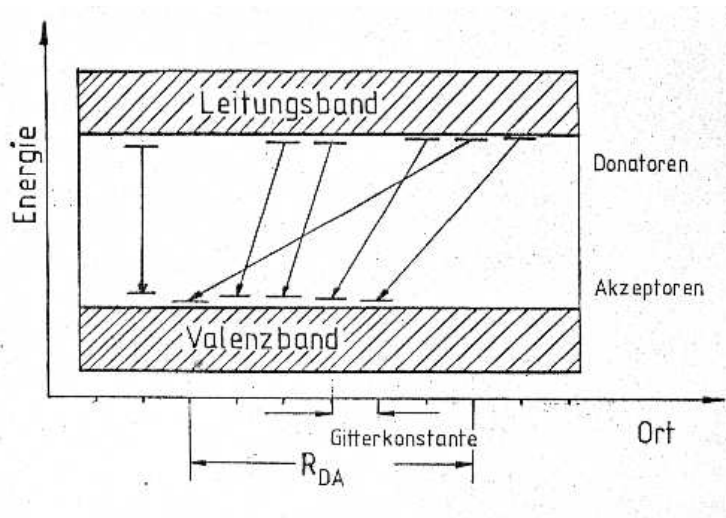


Abbildung 5: Abhängigkeit der abgestrahlten Photonenenergie vom räumlichen Abstand zwischen Donator und Akzeptor.

Für Substitutionsstörstellen kann der Abstand R_{DA} nur ganzzahlige Vielfache der Gitterkonstanten betragen; im Emissionsspektrum ist daher das Auftreten einer Folge von Linien zu erwarten, deren energetische Lagen durch die Anzahl der Gitterabstände zwischen den beteiligten Donatoren und Akzeptoren fest definiert ist. Die Intensität der einzelnen Linien wird natürlich auch von der Anzahl der Donatoren und Akzeptoren mit gleichem Abstand abhängen zum Nachweis der Beteiligung von Donator-Akzeptor Paaren bietet sich eine Untersuchung des Abklingverhaltens der Lumineszenz an. Mit fortschreitender Nachleuchtzeit ergibt sich eine Rotverschiebung des Spektrums, da die leuchtenden Übergänge um so später erfolgen, je größer der Abstand der jeweiligen Donatoren und Akzeptoren ist.

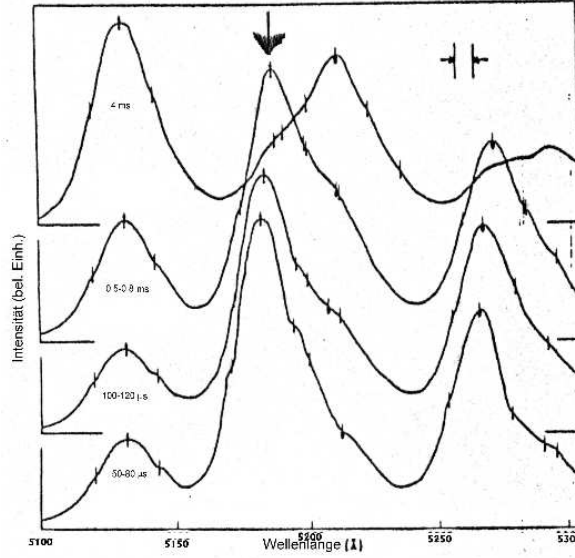


Abbildung 6: Rotverschiebung einer Paarrekombination (Pfeil) in CdS in Abhängigkeit von der Nachleuchtdauer.

2.3 Beteiligung des Gitters: Phononen

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde das Kristallgitter als ruhend angesehen, d.h. der Einfluss der Gitterschwingungen wurde nicht berücksichtigt. Im realen Gitter werden die Gitteratome jedoch je nach Anregungszustand mehr oder weniger stark um ihre Gleichgewichtslagen schwingen. Daher muss im bisherigen Modell die Wechselwirkung zwischen dem bewegten Gitter und den Kristallelektronen berücksichtigt werden. Führt man dem Festkörper thermische Energie zu, wird diese nicht von einzelnen Gitterteilchen aufgenommen, sondern sich im gesamten Kristall ausbreiten, da zwischen den Gitterbausteinen starke Wechselwirkungen herrschen. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von kollektiven Gitterschwingungen. Wesentliche Eigenschaften dieser Gitterschwingungen lassen sich bereits bei der Untersuchung einer eindimensionalen, zweiatomigen linearen Kette gewinnen. Als Bewegungsgleichungen für dieses System erhält man zwei gekoppelte Differentialgleichungen 2. Ordnung. Die auftretenden Kräfte sollen linear sein, d.h. es werden nur kleine Amplituden betrachtet (Harmonische Näherung), Außerdem sollen alle Atome der Kette mit der selben Frequenz schwingen. Setzt man die Lösung der Differentialgleichung in Form ebener Wellen mit der Wellenzahl q an, ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen Wellenzahl und Frequenz (Dispersionsrelation):

$$\omega_{\pm}^2 = C \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \pm \sqrt{C^2 \frac{(M_1 + M_2)^2}{(M_1 M_2)^2} - \frac{4C^2}{M_1 M_2} \sin^2(qd)} \quad (14)$$

M_1 und M_2 stellen die Massen der beiden Gitterbausteine dar, C ist eine durch die Gitterbindung bestimmte Konstante, q die Wellenzahl der ebenen Welle, ω die Frequenz der Schwingung und d der Wert der halben Gitterkonstante. Für jede Wellenzahl q ergeben sich also zwei Frequenzwerte ω_+ und ω_- . Außerdem ist die Funktion $\omega(q)$ in q symmetrisch und mit $\frac{2\pi}{a}$ (a Gitterkonstante) periodisch. Man kann sich in der Betrachtung daher wieder auf die erste Brillouin-Zone beschränken. Für die Funktion $\omega(q)$ ergibt sich der in Abb. 7 dargestellte Verlauf. Eine Untersuchung der Amplitudenverhältnisse zeigt, dass zwei benachbarte Teilchen der linearen

Kette für ω_- gleich, für ω_+ dagegen gegensinnig schwingen. Daher wird $\omega_-(q)$ auch als akustischer und $\omega_+(q)$ als optischer Zweig bezeichnet (Abb. 7). Zwischen beiden Zweigen liegt ein verbotener Bereich, d.h. Wellen dieser Frequenzen können sich im Kristall nicht ausbreiten

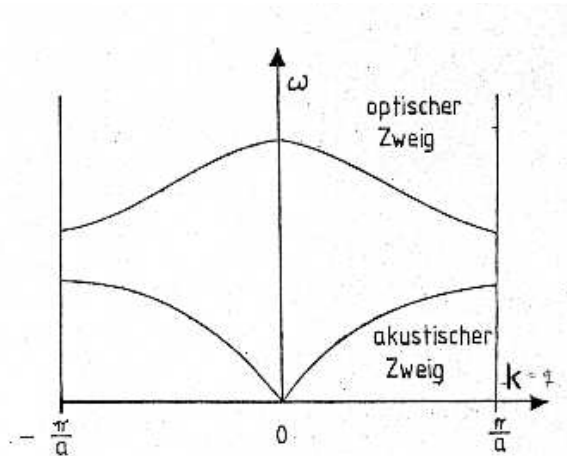


Abbildung 7: Frequenzspektrum der zweiatomigen linearen Kette im reduzierten Bereich.

Geht man zum dreidimensionalen Kristall über, ist zusätzlich noch zwischen longitudinalen und transversalen Schwingungen zu unterscheiden. Insgesamt ergeben sich dann in der Dispersionskurve 3 akustische und $3(s-1)$ optische Zweige, wenn in der Elementarzelle s verschiedene Teilchen enthalten sind. Diese Zweige lassen sich dann weiter in longitudinale und transversale Äste unterscheiden.

In der quantenmechanischen Betrachtung geht man von der Hamiltonfunktion der kollektiven Gitterschwingung aus. Durch Einführung sogenannter Normalkoordinaten lässt sich diese Hamiltonfunktion diagonalisieren, d.h. man erhält eine Summe von ungekoppelten harmonischen Oszillatoren. Diese Normalschwingungen sind dann quantisiert. Für die Energieeigenwerte erhält man

$$E_{q,j} = \hbar\omega_j(q)\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad n \in N_0^+ \quad (15)$$

Die zugeordneten Schwingungsquanten werden als Phononen bezeichnet. Durch die Einführung dieser Quasiteilchen, auf die im Gegensatz zu den Kristallelektronen die Bose-Statistik anzuwenden ist, können wesentliche Festkörpereigenschaften, wie z.B. das Verhalten der Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen, die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes durch Teilchenwechselwirkung unter Berücksichtigung von Energie- und Impulserhaltung erklärt werden. Von großer Bedeutung sind auch optische Übergänge, die mit Phononenbeteiligung ablaufen. Dabei werden während des elektronischen Überganges E_a gleichzeitig Phononen erzeugt oder vernichtet, die Energie des absorbierten oder emittierten Photons vergrößert bzw. verkleinert sich um die Energien der beteiligten Phononen. Da das Phonon einen Impuls aufnehmen kann, braucht für den resultierenden elektronischen Anteil die Impulserhaltung nicht mehr zu gelten, d.h. es sind sogenannte indirekte Übergänge möglich.

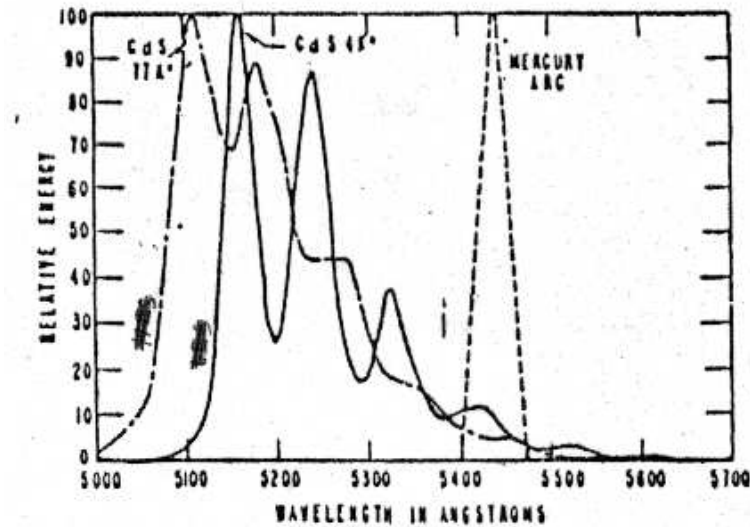


Abbildung 8: Grüne Kantenemission von CdS bei 77 K und 4.2 K bei Grundgitteranregung.

3 Die Kantennahe Lumineszenz von CdS

3.1 Lumineszenzerscheinungen bei Grundgitteranregung

Im folgenden Kapitel soll eine Übersicht über die Untersuchungen der kantennahe Emission von CdS gegeben werden. Die Gliederung folgt dabei im wesentlichen der historischen Entwicklung. Zunächst wird nur die durch UV-Anregung erzeugte grüne Emission betrachtet. Die Literatur zur sogenannten "Anti-Stokes Lumineszenz" wird im Abschnitt 3.2 behandelt.

Mit dem Begriff "kantennahe Emission" werden im allgemeinen Lumineszenzerscheinungen bezeichnet, die im Energiebereich nahe der Absorptionskante unter verschiedenen Anregungsbedingungen bei Halbleitern zu beobachten sind. Die im Spektrum auftretenden Linien haben dabei zum Teil äquidistante Energieabstände, was mit der Beteiligung longitudinaler optischer Phononen erklärt wird.

An CdS und ZnS-Kristallen konnte eine kantennahe Emissionsbande unter UV-Anregung erstmals 1940 von Kröger beobachtet werden. Weitere Untersuchungen anderer Autoren zeigten bei tiefen Temperaturen eine Aufspaltung in Teilbanden. Während im Wellenlängenbereich unter 500nm (blauer Bereich der Kantenemission) relativ scharfe Emissionslinien auftraten, wurden zum langwelligen hin (grüner Bereich) breitere Banden beobachtet. Die im blauen Bereich der Kantenemission liegenden Linien wurden von D.G. Thomas und J.J. Hopfield mit der strahlenden Rekombination freier und gebundener Exzitonen erklärt.

Zur Deutung der grünen Emission wurden verschiedene Modelle diskutiert. Einige Autoren zogen das Modell von Riehl, Schön und Klasens zur Erklärung heran. Hierbei wird von der strahlenden Rekombination eines freien Elektrons mit einem an einen Störterm gebundenen Loch ausgegangen. Im Gegensatz dazu vermuteten Lambe und Klick einen Rekombinationsprozess unter Beteiligung eines gebundenen Elektrons und eines freien Lochs.

Es zeigte sich, dass im grünen Bereich im wesentlichen zwei Bandenserien vorherrschend sind. Bei tiefen Temperaturen war die niederenergetischere der beiden Serien vorherrschend, während mit zunehmender Temperatur die höherenergetische

Bande hervortrat. Da in der Literatur keine einheitliche Bezeichnungsweise für beide Banden vorliegt, soll im folgenden die hochenergetische Serie, deren erstes Maximum bei etwa 514 nm liegt mit HES (High Energy Series) und die niederenergetische (Maximum bei etwa 518 nm) als LES (Low Energy Series) bezeichnet werden.

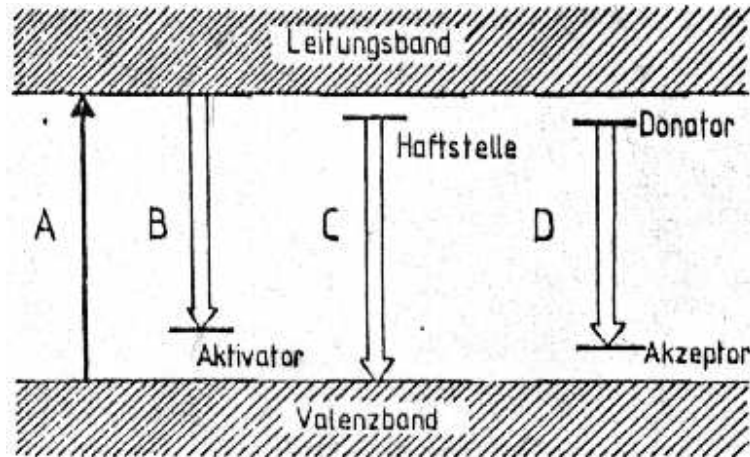


Abbildung 9: Schematische Darstellung der zum Rekombinationsmechanismus der grünen Kantenemission von CdS diskutierten Modelle. **A** Erzeugung eines freien Elektron-Loch-Paares; **B** Riehl-Schöm-Klasens-Modell; **C** Lambe-Klick-Modell; **D** Prener-Apple-Williams-Modell

Zur Erklärung des Reaktionsmechanismus wurden zwei verschiedene Modelle diskutiert. Pedrotti und Reynolds erklärten die Entstehung der HES mit einem "free to bound" Übergang, während die Entstehung der LES mit der Rekombination eines gebundenen Elektrons mit einem gebundenen Loch, also unter Beteiligung zweier Störterme gedeutet wurde. Andere Autoren (Gross, Razbirin und Permogorow 1965, Maeda 1965, Condas und Yee 1966 u.a.) interpretierten die HES ebenfalls als eine Donator-Akzeptor Rekombination. Während allerdings an GaP die für Paarspektren typische, aus zahlreichen diskreten Linien bestehende Emissionsstruktur ausführlich untersucht und identifiziert wurde, sind für CdS derartige Linien seltener beobachtet worden. C.H. Henry, R.A. Faulkner und K. Nassau konnten 1969 derartige Linien mit einer Seriengrenze für $r \rightarrow \infty$ bei 518 nm an CdS beobachten.

In Abb. 9 sind die drei zur Erklärung der kantennahen Emission diskutierten Modelle dargestellt.

Nach dieser Einleitung und der Erläuterung einiger grundlegender Bezeichnungen soll nun detaillierter auf einzelne Arbeiten eingegangen werden.

3.2 Anti-Stokes Prozesse

Eine wesentliche Erkenntnis über die Natur von Lumineszenzerscheinungen wurde 1852 von Gabriel Stokes bei der Untersuchung der Leuchterscheinungen einer Chininlösung gewonnen. Stokes zerlegte das Sonnenlicht mittels eines Glasprismas spektral und brachte die mit Chininlösung gefüllte Küvette zwischen Prisma und Beobachtungsschirm in den Strahlengang. Mit dieser Anordnung konnte er zeigen, dass die blaue Leuchterscheinung der Lösung nur bei der Beleuchtung mit dem violetten, bzw. ultravioletten Teil des Spektrums auftrat. Es konnte sich bei diesen Effekt also um keine Lichtstreuung handeln. Dieser einfache Versuch führte

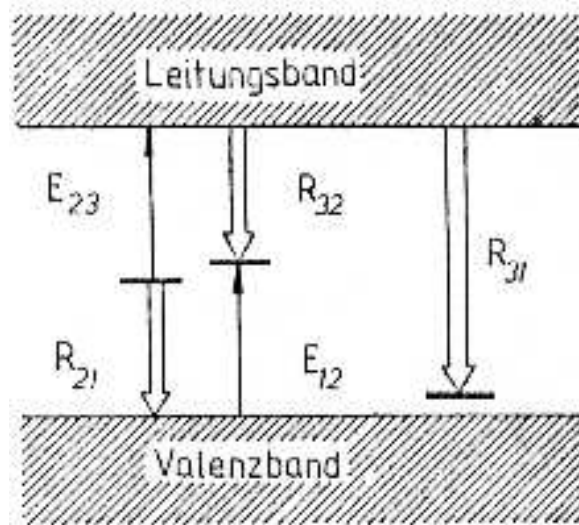
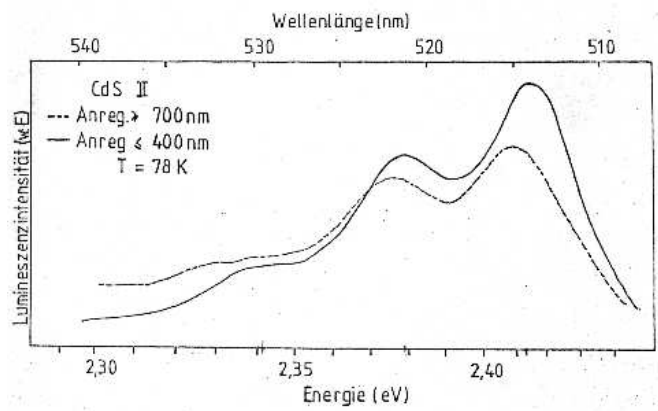
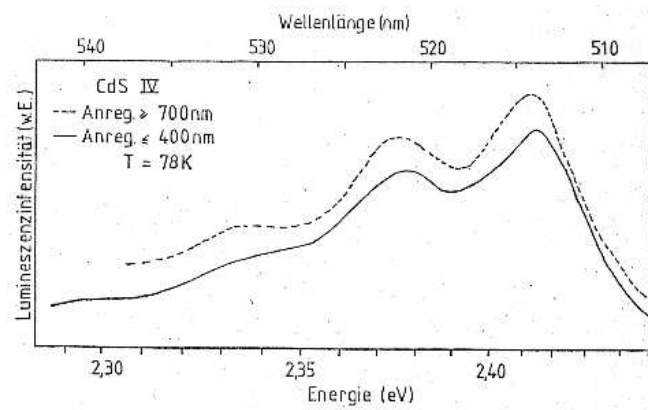
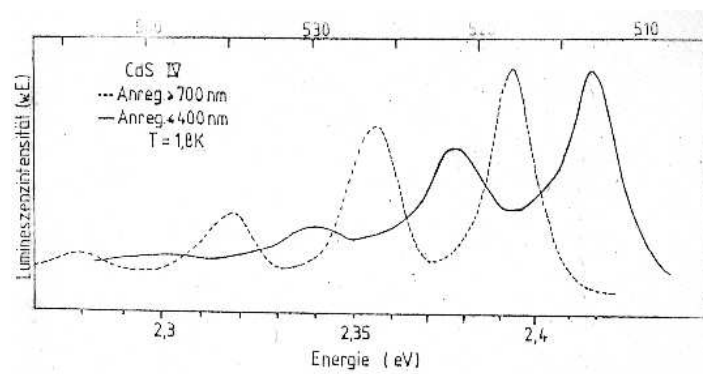


Abbildung 10: Termschema der grünen Kantenemission bei rot-Anregung (nach Halstedt) R_{31} Kantenemission; R_{32} Emission bei 1.1 eV; R_{21} Emission bei 0,75 eV und 0,66 eV E_{12} und E_{23} Zwei-Stufen Anregung

Stokes auch zur Formulierung eines später als Stokessche Regel bezeichneten Postulats: Im allgemeinen ist die Wellenlänge der Lumineszenzstrahlung größer als die der anregenden Strahlung. Ein tieferes physikalisches Verständnis dieser Regel wurde erst wesentlich später durch die Anwendung quantentheoretischer Methoden bei der Behandlung von Lumineszenzprozessen möglich. Durch den in der Stokeschen Regel formulierten Sachverhalt wird nämlich keineswegs der Energieerhaltungssatz verletzt. Die zwischen anregender und emittierter Strahlung auftretende Energiedifferenz wird durch die Berücksichtigung sekundärer Effekte bei der Emission, wie Übergänge auf Zwischenniveaus (Rekombination unter Störstellenbeteiligung) oder Wechselwirkung mit Phononen verständlich. Außer den Lumineszenz Modellen von Riehl, Schön und Klasens, deren Grundlage die verschiedenen Rekombinationsmöglichkeiten an Störstellen sind, konnte auch mit dem Energie-Konfigurationskoordinatenmodell von Mott und Seitz anschaulich die Ursache für das Auftreten der Stokesschen Verschiebung erklärt werden.

Es zeigte sich jedoch, dass die Stokessche Regel keineswegs allgemeine Gültigkeit besitzt. Von der Regel abweichende Beobachtungen, das Auftreten sogenannter Anti-Stokesscher Linien, sind z.B. seit langem in der Lumineszenzspektroskopie bekannt. Theoretisch kann man diese Umkehrung der Regel durch Anregungsprozesse erklären, bei denen die Übergänge zwischen den beteiligten Energieniveaus unter Phononenbeteiligung ablaufen, die Anregung als Mehrphotonenprozess unter der Beteiligung virtueller Niveaus zu interpretieren ist oder als ein Zwei oder Mehrstufenprozess über reale Störstellenniveaus in der verbotenen Zone abläuft. Die Anregung der grünen Emission durch Zwei- oder Mehrphotonenprozesse entsprechend der Theorie von Göppert-Mayer kann bei der Verwendung von Lasern mit hoher Ausgangsleistung realisiert werden. Diese Anregungsmöglichkeit wurde für CdS 1963 von R. Braunstein und N. Ockmann experimentell nachgewiesen. Weitere ausführliche Untersuchungen wurden in diesem Zusammenhang von Broser und Mitarbeitern durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit soll nicht weiter auf diese Anregungsart eingegangen werden.

Abbildung 11: Lumineszenzspektrum von CdS bei $T = 78 \text{ K}$.Abbildung 12: Lumineszenzspektrum von CdS bei $T = 78 \text{ K}$.Abbildung 13: Lumineszenzspektrum von CdS bei $T = 1,8 \text{ K}$.

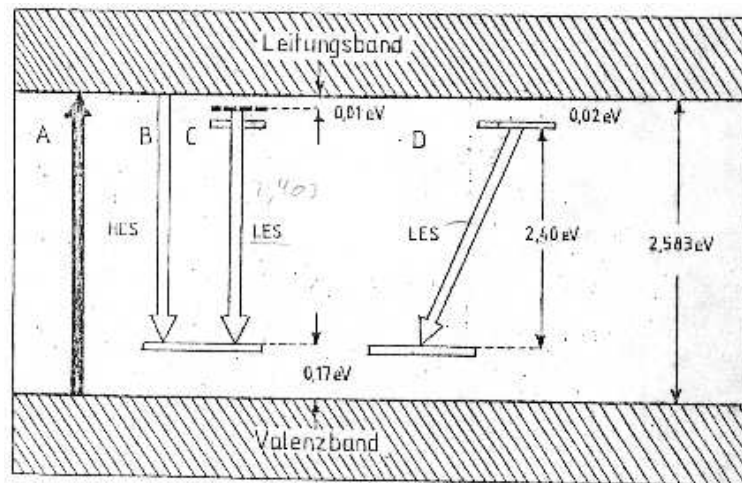


Abbildung 14: Modell zur Erklärung des für die grüne Kantenemission verantwortlichen Reaktionsmechanismus bei 1,8 K.

- A Grundgitteranregung
- B Entstehung der HES aus der strahlenden Rekombination eines Elektrons mit einem am Akzeptor gebundenen Loch
- C Entstehung der LES (CdS V, VI und I) durch Paarrekombination zwischen Donatoren und Akzeptoren mit geringem Abstand
- D Entstehung der LES durch Paarrekombination zwischen weit entfernten Paaren (CdS II, III und IV)

4 Aufbau

4.1 Versuchsapparatur

Die Apparatur zur Messung der Antistokes-Lumineszenz besteht aus mehreren Bauteilen, die für die jeweilige Messung entsprechend zusammengestellt werden müssen. Lediglich das Spektrometer und die optischen Bänke sind auf einer Achse fest montiert.

- Doppel-Prismen-Monochromator mit 2 Glasprismen und Wellenlängenvorschub
- Cd- und Hg-Spektrallampen mit Netzteil
- Xenon-Hochdrucklampe (luftgekühlt)
- Photomultiplier mit Hochspannungsversorgung
- N₂-Dewar mit justierbarer Halterung
- Doppel-Drehscheibe
- Wasserküvette mit Halterung
- 1 Satz optische Reiter
- 1 Satz Linsen
- 1 Satz grauer und Farbglasfilter
- Chopperscheibe und Steuerung (für Lock-In Messungen)
- PC zur Meßdatenerfassung

4.2 Monochromator

4.2.1 Allgemeine Beschreibung

Doppelmonochromatoren werden bevorzugt dann eingesetzt, wenn die Messung es erfordert, dass möglichst wenig Falschlicht dem Messlicht überlagert wird. Unter Falschlicht versteht man Strahlung anderer als der eingestellten Wellenlänge. Das wird erreicht, indem man zwei normale Prismen-Monochromatoren hintereinander schaltet. Der Austrittsspalt des ersten Monochromators ist dann gleichzeitig der Eintrittsspalt des zweiten Monochromators. Da am gemeinsamen Mittelspalt bereits eine spektrale Verteilung vorliegt, d.h. die verschiedenen Wellenlängen unter differentiell verschiedenen Winkeln in den 2. Monochromator gelangen, wird die Gesamtdispersion doppelt so groß wie beim Einfachmonochromator. Die Abbildung erfolgt durch Hohlspiegel in deren Brennebenen die Spalte angeordnet sind.

Spaltbreite Ein Teilstrich entspricht $10\ \mu\text{m}$, d.h. eine Umdrehung des Anzeigerings verändert die Spaltbreite um 0.5 mm.

Automatischer Vorschub Der automatische Vorschub geschieht durch einen an die Skalenteiletrommel angeflanschten Schrittmotor. Die Bedienung der Schrittmotorsteuerung erklärt sich von selbst. Da die Dispersion der Prismen wellenlängenabhängig ist, ist der erzielte Wellenlängenvorschub nicht linear; linear verläuft der Skalenteilevorschub. Vorlauf zu höheren Skalenteilen bedeutet ein Fahren des Spektrometers ins langwellige Spektralgebiet.

4.3 Strahlungsquellen

4.3.1 Spektrallampen

Zur Kalibrierung der Spektrometerskala werden eine Cd- und eine Hg-Spektrallampe verwendet. Die jeweiligen Spektrallinien sind in der beigefügten Tabelle angegeben, und zwar in Angstrom. Die verwendeten Spektrallampen arbeiten nach dem Prinzip der Niederdruck-Gasentladungsröhre, wobei Cd- bzw. Hg-Dampf als Gas dient. Die Lampen werden wie Leuchtstoffröhren über eine Drosselspule betrieben und mit Hilfe eines Thermostarters gezündet. Die Lampen stecken in einem Gehäuse mit Fuß, der in jeden optischen Reiter passt. Drosselspule und Starter sind in einem separaten Gehäuse untergebracht.

ACHTUNG: Drosselspule brummt laut und wird heiß!

Beim Ersetzen der einen durch die andere Lampe die Glaskörper nie mit den Fingern berühren, sondern immer mit Lappen oder Taschentuch o.ä. anfassen!

Bedienung: Die Lampe wird einfach angeschaltet, erreicht jedoch erst nach ca. 10 Min ihre volle Leuchtkraft.

4.3.2 Xenon-Hochdrucklampe

Für die eigentliche Messung wird als Strahlungsquelle eine Xenon-Hochdrucklampe benutzt. Dabei handelt es sich um eine Bogenentladungslampe, deren Lichtbogen sich in einem Xenon-Gas zwischen zwei platinieren Elektroden ausbildet. Infolge des hohen Drucks (ca. 100 atm) sind alle Spektrallinien, die durch Rekombination von angeregten Elektronen in den Edelgasatomen entstehen, verbreitert (Doppler-Effekt), so dass sie sich zu einem nahezu kontinuierlichen Spektrum überlagern, das vom nahen UV (280 nm) bis zum nahen IR (1400 nm) reicht. Im Intervall von 800-1400 nm treten allerdings noch deutliche Linien auf. Da das Spektrum den gesamten sichtbaren Bereich überstreicht, erscheint das Licht weiß (Die Lampe wurde ursprünglich als Projektionslampe verwendet.). Die Lampe hat eine Leistungsaufnahme von 450 W (ca. 23 A bei 20 V Gleichspannung), die von einem stromgeregelten Netzgerät geliefert werden (siehe unten). Der größte Teil der Leistung wird in Wärme umgewandelt, die abgeführt werden muss. Das hier benutzte Modell arbeitet mit Luftkühlung bei Netzanschluss schaltet sich sofort ein Gebläse ein. Zur Zündung der Gasentladung wird eine wesentlich höhere Spannung benötigt, die über ein im Lampengehäuse eingebautes Zündgerät geliefert wird. Das Netzgerät, das die

450 W liefert, steht z.Zt. neben dem Versuch und ist von den Praktikumsteilnehmern nicht zu bedienen. In das Lampengehäuse sind als optische Komponenten ein Kondensator ($\emptyset = 30 \text{ mm}$, $f = 28 \text{ mm}$) und ein Hohlspiegel ($\emptyset = 30 \text{ mm}$, $f = 14 \text{ mm}$) die ermöglichen die Strahlung eines möglichst großen Raumwinkels aufzufangen.

Bedienung

- Stecker in die Steckdose stecken, das Gebläse läuft sofort an.
- Betreuenden Assistenten informieren, der das externe Netzgerät einschaltet.
- Durch kurzzeitiges Betätigen des Tasters an der Rückwand des Lampengehäuses die Lampe zünden.
- Kondensator justieren, so dass der Lichtbogen ins unendliche abgebildet wird.

Die Justierarbeiten sind nur beim ersten Betrieb durchzuführen.

4.4 Detektor

4.4.1 Photomultiplier

Photomultiplier bestehen aus einer Fotozelle mit nachgeschaltetem Sekundärelektronenvervielfacher. Ein auffallendes Photon löst aus einer Photokathode (Metall mit geringer Austrittsarbeit) ein Elektron heraus, das durch ein Potential beschleunigt wird. Es trifft auf eine weitere Elektrode (Dynode genannt) und schlägt dort Sekundärelektronen heraus, die erneut beschleunigt werden und auf die nächste Dynode treffen. Aus dem einzelnen gelösten Elektron wird nach Durchlaufen einer derartigen Dynodenkette eine Elektronenwolke, die als Strompuls deutlich nachgewiesen werden kann. (Eine große Zahl von Photonen liefert dann eine große Zahl von Impulsen, die sich zu einem statistisch schwankenden Gleichstrom überlagern.) Aus der Beschreibung wird deutlich, dass Photomultiplier sehr empfindliche Detektoren sind, jedoch weisen sie eine durch das Kathodenmaterial bedingte Selektivität auf, d.h. der Einsatzbereich ist auf einen schmalen Wellenlängenbereich beschränkt (ca. 200-1000 nm). Die Beschränkung im Roten ist durch die Auslösearbeit des Kathodenmaterials gegeben, im UV durch die Transmission des Fenstermaterials. Zur Erzeugung der Potentialdifferenz zwischen den einzelnen Dynoden bedarf es einer relativ hohen Spannung (ca. 800-1000 V), die von einem Spannungsgeregelten Netzgerät geliefert wird.

Kenndaten eines Multipliers Die Eigenschaften eines Multipliers werden durch einige Daten gekennzeichnet, die im folgenden Artikel aufgezählt sind.

Multiplier-Sockel Die Potentialdifferenz zwischen den einzelnen Dynoden wird dadurch erzeugt, dass die äußere Spannung (800 - 1500 V) durch eine Widerstandskette unterteilt wird, siehe Abb. (16). Dadurch ist jede weitere Dynode gegenüber der vorherigen positiv, so dass die Elektronen stets in Richtung zur Anode beschleunigt werden. Die eingezeichnete Zehnerdiode zwischen Kathode und 1. Dynode dient der Stabilisierung der Potentialdifferenz. Die Kondensatoren zwischen den Dynoden 7,6,9 und 10 dienen ebenfalls der Spannungsstabilisierung; sie verhindern, dass nach Ablösen der Elektronenwolke die Spannung kurzzeitig zusammenbricht. Der aus dem Photon durch Sekundärelektronen schließlich entstandene Anodenstrom erzeugt am Lastwiderstand R_L eine Signalspannung, die über den Auskoppelkondensator C_c dem Verstärker zugeführt wird. Multiplierfassung und Widerstandskette sind zum Multiplier-Sockel zusammengefasst. Die eigentliche Multiplirröhre wird von einer Metallröhre umgeben, die sie vor mechanischer

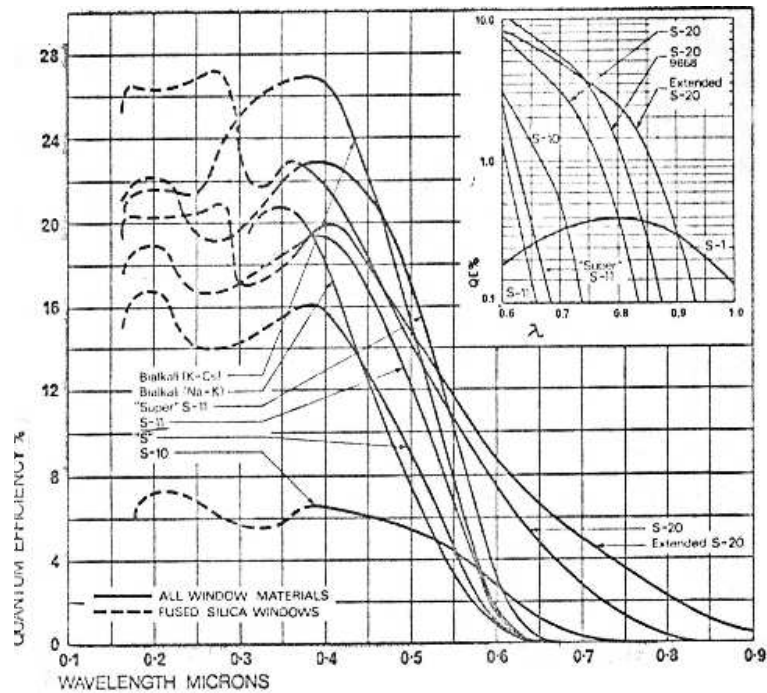


Abbildung 15: Typische spektrale Empfindlichkeit eines Photomultipliers.

Beschädigung und Seitenlicht schützt. Diese Röhre ist auf der Kathodenseite mit einer Schraubkappe verschlossen.

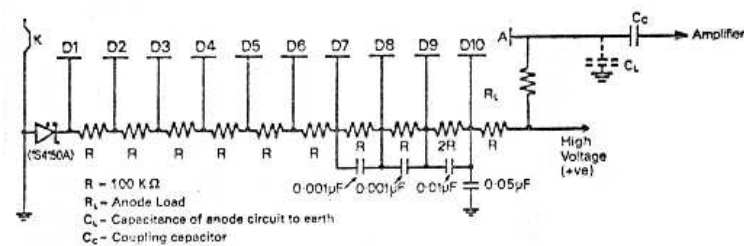


Abbildung 16: Widerstandskette zur Erzeugung der Dynodenpotentialdifferenzen.

RCA 6342 A Für den Versuch wird ein Photomultiplier der Firma RCA vom Typ 6342 A verwendet. Er hat eine S-11 Kathode von 50 mm Durchmesser und 10 Dynoden. Der Dunkelstrom beträgt bei einer Hochspannung von 1250 V ca. 4 nA. Infolge der großen Kathodenfläche können bei gleichmäßiger Ausleuchtung viele Elektronen gleichzeitig ausgelöst und verstärkt werden, woraus ein relativ großer mittlerer Anodenstrom von 2 mA resultiert. Die absolute spektrale Empfindlichkeit ist aus Abb. 17 zu ersehen.

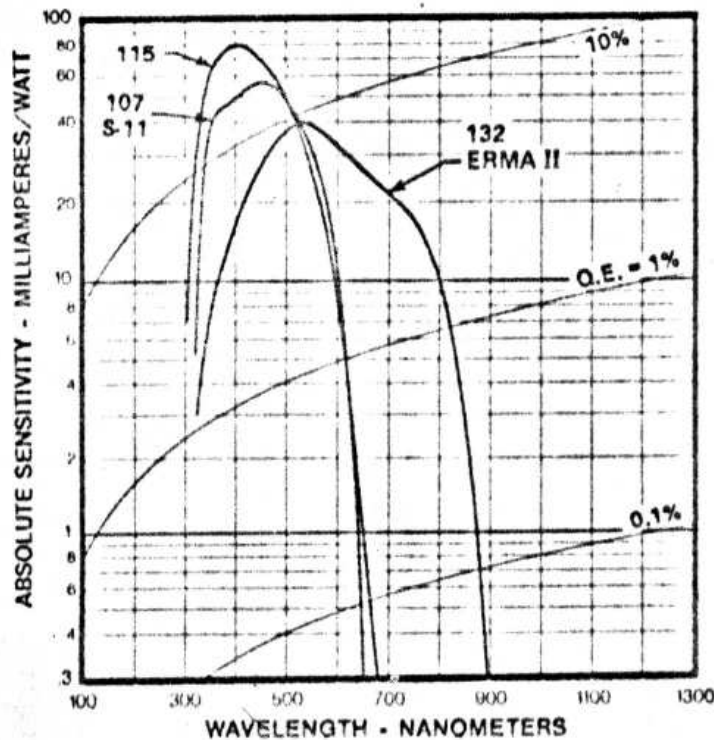


Abbildung 17: Absolute spektrale Empfindlichkeit der Multipliekathode.

Benutzungshinweise Photomultiplier sind sehr empfindliche Detektoren, die wenige Photonen nachweisen können. Helles Licht dagegen kann die Photokathode zeitweise oder für immer unbrauchbar machen. Zu viel Licht löst eine große Elektronenzahl aus, die erst allmählich wieder ergänzt werden. Erst nach einer längeren Relaxationszeit erreicht die Röhre ihre alte Empfindlichkeit. Im Extremfall kann die Elektronenauslösung zur Zerstörung des Kathodenmaterials führen. Die dünne Photoschicht wird dann "weggebrannt". Eine derartige Röhre zeigt zwar bei Beleuchtung einen Photostrom sie weist jedoch starke statistische Schwankungen und einen stark erhöhten Dunkelstrom auf, d.h. sie ist praktisch nicht mehr verwendbar. Es sind folgende Hinweise zu beachten:

- 1 Vor öffnen des Gehäusedeckels und bei jedem Umbau, bei dem die Photokathode frei liegt, ist der Raum so weit abzudunkeln, dass die Umbauarbeiten gerade noch ausgeführt werden können. Die Multiplier-Spannung ist dabei auf jedem Fall abzuschalten.
- 2 Vor dem Einschalten der Hochspannung ist der Spalt des Monochromators oder der Schieber an der Drehscheibe zu schließen, so dass der Multiplier theoretisch kein Licht bekommt.

4.4.2 Hochspannungsgerät

Zur Beschleunigung der Elektronen in der Photomultiplier-Röhre bedarf es, wie beschrieben, einer relativ hohen Spannung. Diese wird von einem Hochspannungsgerät geliefert, das eine Spannungskonstanz von 0.001 % ermöglicht. Das Gerät liefert Spannungen zwischen -200 und -2200 Volt in 20-Volt-Stufen. Die Spannung wird an

den beiden oberen Stufenschaltern gewählt. Zur Interpolation von Zwischenwerten dient der rechte obere Drehknopf. Zur groben Kontrolle dient das Messgerät links unten. Der Ausgang befindet sich auf der Geräte-Rückseite.

Bedienung:

1. Multiplier und Messgerät trennen, um den letzten zu schonen.
2. Zunächst Multiplier und Hochspannungsgerät mit dem entsprechenden Kabel verbinden.
3. Gerät am äußeren rechten Schalter einschalten.
4. 1 Minute warten.
5. Hochspannung (linker Kippschalter) einschalten.
6. Spannung mit Hilfe der Wählschalter vorgeben

Achtung: Auch beim Ausschalten zunächst Spannung herunterregeln, Hochspannung abschalten, 1 Minute warten und dann Netzschalter betätigen.

4.5 Lock-In Verfahren

Um ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen wird die Lock-In Technik verwendet. Des weiteren erlaubt ein AC-Meßsignal die Verwendung der Soundkarte zur Datenerfassung. Ein Auszug aus dem Angewandte Physik Praktikums Skript *Signalverarbeitung mit Lock-in-Verstärkern* befindet sich im Anhang und gibt eine Kurze Einführung. In unseren Fall wird ein Chopper benutzt, um das Signal mit einer gewissen Frequenz f zu modulieren. Mit Hilfe einer Fouriertransformation des Signals kann die mit der Frequenz f modulierte Komponente ausgewählt werden.

4.6 Aufzeichnung der Spektren mit Labview

Zum Aufnehmen der Spektren steht ein Win95-PC zur Verfügung. Die Datenerfassung erfolgt über die Soundkarte. Dazu wird das Labormessprogramm Labview verwendet. Die Abb. 18 zeigt das Programminterface. Als erstes, muss auf dem Button angeklickt werden, der im Bild mit einem Kreis gezeigt wird. Im Fenster 1 wird das Signal gezeigt, welches an der Soundkarte ankommt. Dieses Fenster wird für die Messung nicht benötigt und kann mit Hilfe des *visible* Buttons versteckt werden. Im Fenster 2 wird das Fourier Transformierte Signal gezeigt (y -Achse Intensität, x -Achse Fourierkomponente, d. h. Frequenz). Die y -Achse vom Fenster 3 zeigt die Intensität der Fourierkomponente mit der im Fenster 2 mit dem Cursor ausgewählten Frequenz. So kann man das vom Chopper modulierte Signal auswählen. Die x -Achse ist einfach die Zeit, d. h. die Spektrometerstelle am Anfang und Ende jeder Messung sollte notiert werden, damit die Zeitachse in eine Frequenzachse umgerechnet werden kann. Alle andere Funktionen des Programs sind selbsterklärend. Die Messwerte werden als ASCII - Textdatei gespeichert und können somit leicht graphisch dargestellt und ausgewertet werden.

4.7 N2-Dewar

Der Kristall soll während der Messungen eine möglichst tiefe Temperatur haben. Das wird erreicht, indem man den Kristall in einer geeigneten Kühlflüssigkeit aufbewahrt, die sich ihrerseits in einem speziellen Isolationsgefäß (Kryostat oder Dewar) befindet, das entsprechend der Messbedingungen optische Fenster haben muss.

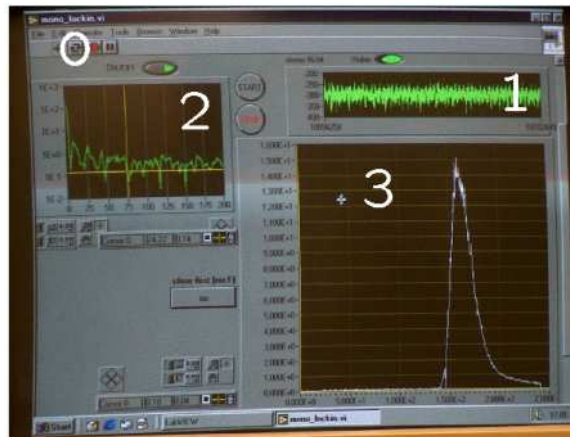
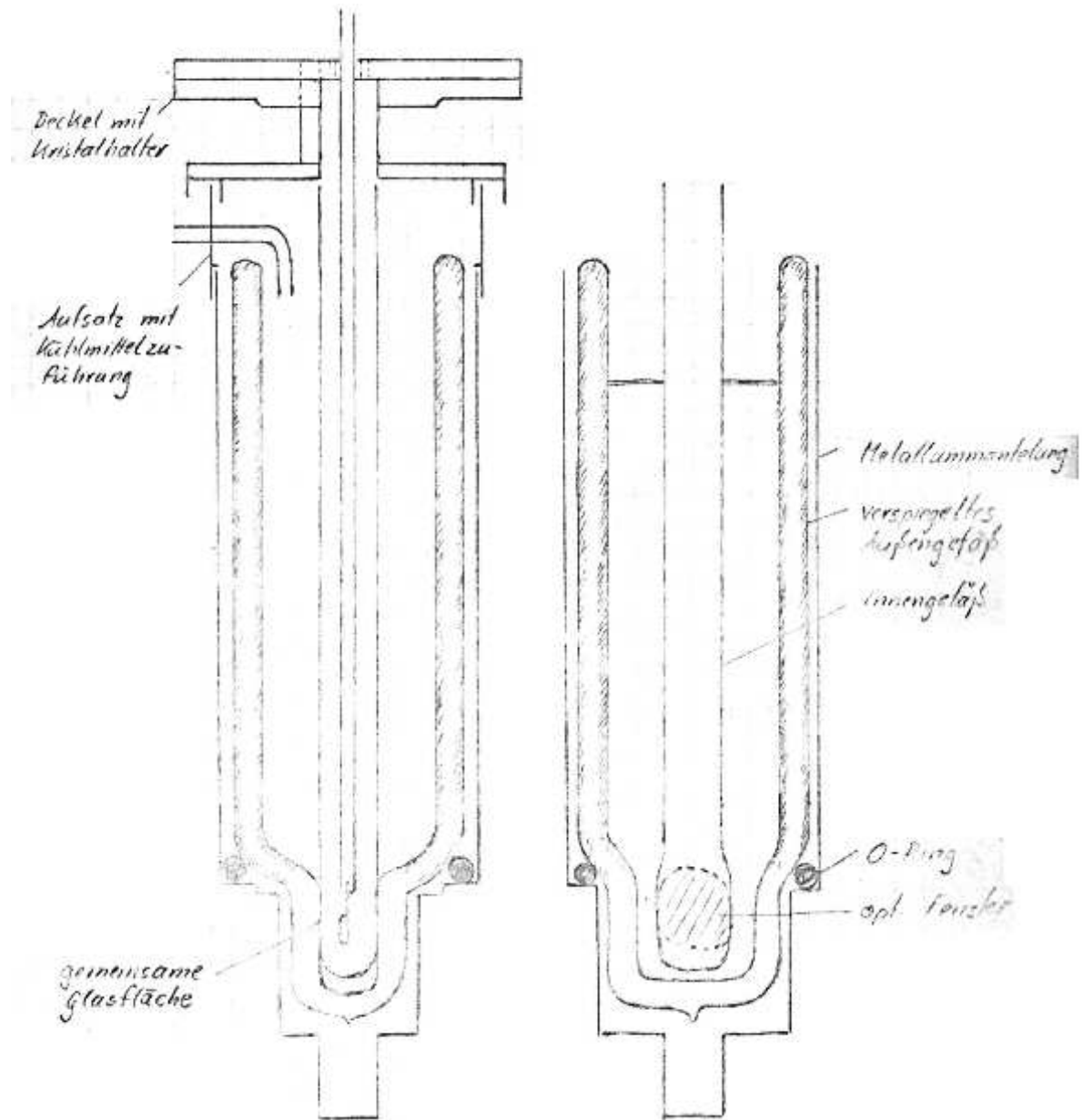


Abbildung 18: Programm zur Aufnahme der Daten über die Soudkarte.

Wählt man als Kühlmittel flüssiges Helium ($T = 4.2$ K), so sind für derartige Tieftemperaturkryostaten Pumpen notwendig, die ein Isolationsvakuum von ca. $10 - 5$ Torr erzeugen. Im Praktikumsversuch wird als Kühlmittel flüssiger Stickstoff ($T = 77$ K) verwendet. Hier reichen einfache Dewargefäße (Thermosflasche), die nur durch den Wunsch nach optischen Fenstern kompliziert zu bauen sind. Die Abb. 19 zeigt den Schnitt durch ein derartiges Glas-Dewargefäß. Es besteht aus einem doppelwandigen Außengefäß, das sich nach unten zu einer Küvette von nahezu rechteckigem Querschnitt verjüngt. Das Gefäß ist evakuiert (Verminderung der Wärmeleitung) und oberhalb der Küvette verspiegelt. (Reflexion der Wärmestrahlung). Im Inneren befindet sich ein weiteres Gefäß für die Probe. Dies ist so konstruiert, dass im Bereich der Fenster die Wand des Innengefäßes mit der Innenwand des Außengefäßes zusammenfällt. Das Glasdewar wird in einer Metallröhre zum Schutz gegen mechanische Beschädigungen aufbewahrt. Zum Metallbehälter gehören zwei Aufsätze, die Zuführungen für die Kühlflüssigkeiten und den Kristallhalter tragen. Der Kristall selbst befindet sich auf einem Metallplättchen am Ende des Probenstabes. Das N₂-Dewar lässt sich mit einem speziellen Halter auf einem optischen Reiter direkt auf die optische Bank setzen. Der Halter hat zwei Rändelschrauben, mit deren Hilfe das Dewar in der Ebene senkrecht zur optischen Achse justiert werden kann. Die Plastik-Schläuche haben folgende Funktion. Da die Isolation des Dewars nicht total ist, sinkt auch die Temperatur der Außenfenster auf Werte um 0°C . Das hat zur Folge, dass sich die Luftfeuchtigkeit auf dem Glas niederschlägt und gefrieren kann, was die Messung natürlich stört. Durch die Schläuche wird trockenes N₂-Gas über die Fenster geblasen, was das Beschlagen verhindert.

Bedienung: Das Dewar steht zusammengesetzt (inklusive Kristall) bereit und braucht für das Praktikum nicht zerlegt zu werden.

Anmerkung Eine Füllung reicht ca. 3-4 Stunden, d.h. es ist keine nervöse Eile notwendig, die nur zu unnötigen Bedienungsfehlern führt.

Abbildung 19: Schnitt durch N₂-Dewar.

4.8 Doppel-Drehscheibe

4.8.1 Anwendung

Die Messung von Lumineszenzspektren erfolgt normalerweise derart, dass Elektronen in einen höheren als den zu untersuchend Zustand angeregt werden, diese dann durch nichtstrahlende Prozesse in den unteren Zustand gelangen und schließlich strahlend rekombinieren. Sind beide Zustände energetisch hinreichend weit getrennt, so lassen sich Farbfilterkombinationen derart erstellen, dass das Anregungslicht keine Anteile der Wellenlänge der zu beobachtenden Strahlung hat. Sind beide Zustände sehr wenig voneinander getrennt, so sind die Absorptionskanten der Farbfilter nicht steil genug. Der Lumineszenz wird Anregungslicht überlagert, was das Messsignal verfälscht. Das Problem wird schließlich unlösbar, wenn man den zu beobachtenden Zustand direkt besetzen will (resonante Anregung). Die Tatsache, dass solche Lumineszenzvorgänge ein zeitliches Abklingen zeigen, ermöglicht es, das geschilderte Problem durch Zeitversetzung zu lösen. Man regt den Kristall an, während der Detektorstrahlengang unterbrochen ist. Dann unterbricht man den Anregungsstrahlengang und öffnet den Detektorstrahlengang. Das ganze Problem lässt sich technisch lösen, durch zwei Lochscheiben auf einer gemeinsamen Achse, deren Löcher gegeneinander versetzt sind. Umdrehungsgeschwindigkeit und Lochzahl sind dann so zu wählen, dass während der Messperiode die Lumineszenzintensität auf ca. $1/3$ abklingt.

4.8.2 Aufbau der verwendeten Drehscheibe

Die im Praktikum benutzte Drehscheibe besteht aus zwei Lochscheiben mit jeweils 10 Löchern in einem lichtdichten Gehäuse. Sie sind auf einer gemeinsamen Achse so angeordnet, dass sich eine Kryostaten- oder Dewar-Küvette dazwischensetzen lässt. Die Achse wird über eine Gummikupplung von einem Synchronmotor angetrieben. Die Periode, also Anregung und Beobachtung, beträgt zusammen 2,7 ms. Zum Justieren weist die Doppelscheibe ein Durchgangsloch auf, das sich während der Messung durch ein Plättchen infolge der Fliehkraft schließt. Die Drehscheibe wird ebenfalls mit einem optischen Reiter in den Strahlengang gesetzt. Das Scheibengehäuse hat einen Schlauchanschluss, durch den trockenes N_2 -Gas eingeleitet werden kann, um ein Beschlagen der Dewar-Fenster zu verhindern. Zur Drehscheibe gehört ein Aufsatz, der als Halterung für das Dewar ausgebildet ist, und der einen Gewinding als Multiplieranschluss hat. Zwischen Multiplier und Dewar sind weiter eingebaut: ein Verschlusschieber (schwarz) und ein Wechselschieber mit einer Öffnung für direktes Licht.

Bedienung:

- 1 Drehscheibe in den Strahlengang setzen.
- 2 N_2 -Dewar einsetzen und darauf achten, dass sich die Scheiben frei drehen lassen (mit der Hand probieren). Sollte das Dewar die Scheiben berühren, so ist die Dewarstellung durch Drehen um die Gefäßachse zu korrigieren. Weitere Justiermöglichkeiten bieten die drei Rändelschrauben.
- 3 Scheibe bis zum Durchgangsloch drehen und den Strahlengang justieren. Der Kryostat allein lässt sich nicht justieren, es muss die gesamte Scheibeanordnung bewegt werden.
- 4 N_2 -Spülgas-Schlauch anschließen.
- 5 N_2 in das Dewar einfüllen,

6 Multiplier ansetzen und Filter einsetzen.

7 Am Schalter im schwarzen Kästchen Drehscheibe in Betrieb setzen.

4.9 Optische Kleinteile

4.9.1 Wasserküvette

Die Xenon-Hochdrucklampe liefert auch ein breites Spektrum an Wärmestrahlung, die von den Linsen auf den Kristall fokussiert wird. Um diese unnötige Aufheizung zu vermeiden, lässt man das Licht vorher eine Wasserküvette passieren, wobei das Wasser einen großen Teil der Wärmestrahlung absorbiert. Diese Küvette ist unmittelbar hinter dem Kondensator in den Strahlengang zu bringen. Sie wird mit destilliertem Wasser gefüllt. Zusätzlich wird die Küvette mit laufendem Hauskühlwasser gekühlt. Das verdampfende Wasser ist von Zeit zu Zeit nachzufüllen.

4.9.2 Absorptionsfilter

Zur Ausfilterung von Bereichen aus dem Lampenspektrum stehen eine Reihe von Farbglasfiltern zur Verfügung. Da sie den nicht transmittierten Anteil der Strahlung absorbieren, erhitzen sich die Farbfilter, sie sind daher in die Wasserküvette zu setzen. Durch diese Absorber erhitzt sich das Wasser schneller. Deswegen sollte das Hauskühlwasser zusätzlich benutzt werden.

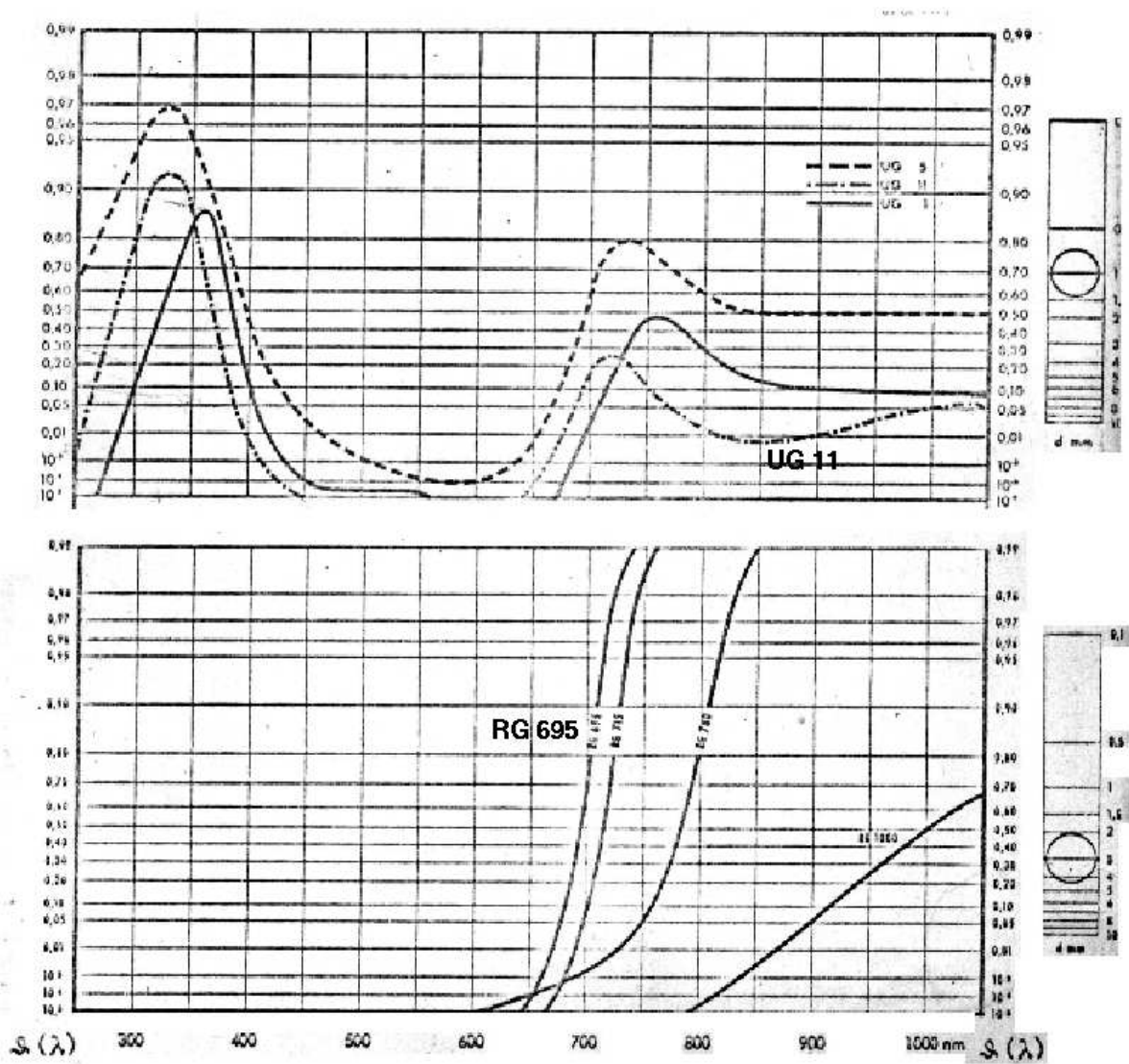


Abbildung 20: Charakteristik der Filter.

5 Versuchsdurchführung

5.1 Aufgabenstellung

Zunächst ist die Monochromatorskala zu kalibrieren. Lumineszenzspektren eines CdS-Kristalls sollen bei verschiedenen Anregungswellenlängen untersucht und das Anregungsspektrum der grünen Lumineszenz aufgenommen werden. Da die beobachtete Lumineszenzintensität nicht nur von den Kristalleigenschaften, sondern auch von Anregungsintensität abhängt, ist der Messaufbau für das Anregungsspektrum schliesslich zu normieren. Das Lampenspektrum ist mit der selben Aufbau mit dem empfindlichen, aber selektiven Detektor aufzuzeichnen.

5.1.1 Kalibrierung der Spektrometerskala

Die Monochromatorskala ist im Bereich von 360 – 800 nm mit Hilfe der Hg- und Cd-Spektrallampen zu kalibrieren. Als Detektor dient der Multiplier.

5.1.2 Lumineszenzspektren

Es sind Xenon-Lampe, N₂-Dewar mit Kristall und Monochromator mit angeflanschem Multiplier in einer optischen Achse aufzubauen und sinnvoll abbildende Linsen einzufügen. Das Lampenlicht ist durch die Wasserküvette und entsprechende Farbgläser zu filtern. Es sollen Spektren im Bereich von 480 – 600 nm aufgenommen werden. Die Spaltbreite sollte 0.05 – 0.1 mm betragen. Der Kristall ist auf $T = 77\text{ K}$ abzukühlen!

Spektrum	Anregungswellenlänge	Filter
Stockes	$\lambda < 400\text{ nm}$	UG 11
Antistokes	$\lambda > 650\text{ nm}$	RG 695 bzw. RG8

5.1.3 Anregungsspektrum

In diesem Fall besteht die Messanordnung aus Xenon-Lampe, Monochromator und Drehscheibe mit N₂-Dewar, Multiplier und entsprechenden Linsen. Der Austrittsspalt ist dann auf den Kristall im Dewar in der Drehscheibe abzubilden. Das Lumineszenzlicht kann direkt von der großflächigen Photokathode registriert werden. Der Kristall ist wieder auf $T = 77\text{ K}$ abzukühlen. Das Anregungsspektrum soll im Bereich von 360 – 1000 nm aufgenommen werden. Anmerkung: Es wird also monochromatisch eingestrahlt und die gesamte grüne Lumineszenz (wegen der geringen Intensität) beobachtet. Da die Lumineszenz bei roter Anregung sehr schwach ist, kann das Spektrum nicht mit einer einheitlichen Spaltbreite gemessen werden. Bis $\lambda = 510\text{ nm}$ reicht eine Spaltbreite von 0.1 mm, für größere Wellenlängen muss der Spalt auf 1 mm geöffnet werden. Wie ändert sich die spektrale breite und wie die Anregungsintensität bei Änderung der Spaltbreite? Da die Drehscheibe mit dem aufgesteckten Dewar-Halter und den Schiebern nicht sehr lichtdicht ist, sollte die Messung im abgedunkelten Raum stattfinden

Lampenspektrum und Multiplier-Charakteristik Xenonlampe und Monochromator sind in einer optischen Achse aufzubauen und durch sinnvoll abbildende Linsen zu verknüpfen. Das Spektrum soll im Bereich von 360 – 1500 nm aufgezeichnet werden.

5.2 Hinweise zu den Versuchsaufbauten

5.2.1 Strahlengang zur Aufnahme der Lumineszenzspektren

Der Kristall wird von der Lampe beleuchtet; der lumineszierende Kristall ist dann als neue Lichtquelle auf den Eintrittsspalt des Monochromators abzubilden, so dass sich der Strahlengang der Abb. 21 ergibt.

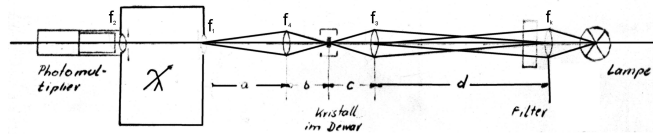


Abbildung 21: Strahlengang zur Aufnahme der Lumineszenzspektren.

5.2.2 Strahlengang für das Anregungsspektrum

Der Kristall wird mit monochromatischem Licht variabler Wellenlänge angeregt. Die Intensität der gesamten Lumineszenz wird in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge registriert. Der benötigte Strahlengang ist in Abb. 22 wiedergegeben.

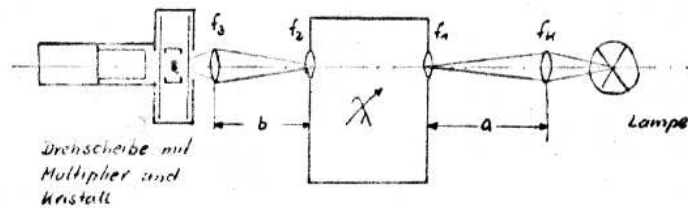


Abbildung 22: Strahlengang zur Aufnahme des Anregungsspektrums.

Es bietet sich an, die Drehscheibe so weit wie möglich von Eintrittsspalt entfernt aufzubauen, und den Spalt mit $f_3 = 50 \text{ mm}$ auf den Kristall abzubilden. Für die Justierung des Strahlenganges ist es zweckmäßig, die Linse f_3 in den Justierreiter zu setzen. Die Drehscheibe mit Kristall wird erst grob, wie in Abschnitt 4.8 beschrieben justiert. Die Feinjustierung erfolgt dann am Messsignal, das durch Verschieben der Linse optimiert wird.

5.2.3 Strahlengang zur Aufnahme des Lampenspektrums

Xenon-Lampe, Monochromator und Photomultiplier sind in einer optischen Achse aufzubauen und durch Linsen zu verknüpfen. Es bietet sich ein Strahlengang wie in Abb. 23 an.

Für die Kalibrierung der Monochromatorskala reicht es, die Spektrallampe ohne jede Abbildung etwa 10 cm vor dem Eintrittsspalt aufzubauen.

5.3 Hinweise zum Protokoll

Der Protokoll soll mit einer klaren und konzisen Aufgabenstellung anfangen. Keine Wiederholung der Theorie ist nötig, da diese in der Vor- und Nachsprache geprüft wird. Die Experimenten sind vollständig zu dokumentieren, so dass sie in den selben

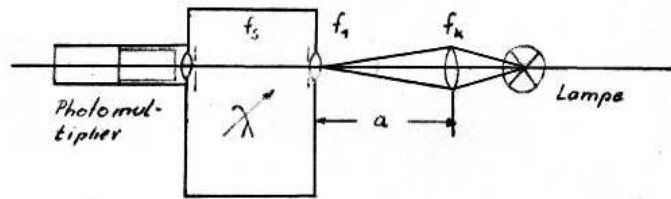


Abbildung 23: Strahlengang zur Aufnahme des Lampenspektrums.

Bedingungen wiederholt werden könnten. Zunächst sind die Daten vorzustellen und zu diskutieren. Ein Verzeichnis der gebrauchten Literatur ist anzugeben.

5.3.1 Auswertung der Spektren

Kalibrierung Eine Skalenteile-Wellenlänge Graphik ist zu zeigen. Diese soll gefittet werden und die Lampenspektren mit der korrigierten Wellenlängenskala gezeigt werden.

Lumineszenzspektrum Die Spektren sind mit der korrigierten Wellenlängenskala zu versehen. Ferner sind die Energien der einzelnen Maxima und die Abstände in eV anzugeben. ($E = hc/\lambda$). Die durch die Änderung der Anregungswellenlänge verursachten Veränderungen im Spektrum sind zu beschreiben. Es sollen tentativ die Unreinheiten im Kristall identifiziert werden (Literaturhinweis: Landolt-Börnstein).

Anregungsspektrum Die gemessenen Spektren sind mit der korrigierten Wellenlängenskala zu versehen. Dann sind Anregungsspektrum und Lampenspektrum punktweise durcheinander zu dividieren. Das Ergebnis wird in Einfach logarithmischem Papier aufgetragen, so dass eine lineare Wellenlängenskala entsteht. Das so gewonnene normierte Anregungsspektrum ist zu beschreiben und die Energien der Extrema sind anzugeben.