

Anti–Stokes–Lumineszenz

Karsten Gorling & Daniel Schmidt
Berlin, den 08. Juni 2003
Optisches Institut, TU Berlin, Fortgeschrittenenpraktikum

Es wird im folgenden Verfahren das Anregungs- und Lumineszenzspektrum eines Cadmiumsulfid–Kristalls bei verschiedenen Anregungsfrequenzen unterschiedenen Anregungsfrequenzen untersucht. Insbesondere wird auf die Unterscheidung der Stokes– und Anti–Stokes–Lumineszenz Beachtung gegeben. Durch Verwendung verschiedener Farbfilter kann der Spektralbereich unter– oder oberhalb der markanten Lumineszenzwellenlänge von 520 Nanometer betrachtet werden.

Inhaltsverzeichnis

1 Theorie	2
1.1 Anregungsspektrum	2
2 Aufbau und Durchführung	2
2.1 Lampenspektrum	2
2.2 Xe–Lampenspektrum	3
2.3 Lumineszenzspektrum	3
2.4 Anregungsspektrum	3
3 Auswertung	4
3.1 Lampenspektrum und Skalenzuordnung	4
3.2 Normierungsspektrum	4
3.3 Stokes–Lumineszenzspektren	5
3.4 Anti–Stokes–Lumineszenz	6
3.5 Anregungsspektrum	6

1 Theorie

Durch das Verwenden von 2 Filtern kann

- die **Stokes-Lumineszenz** untersucht werden, bei der die angeregte Energie größer als die emittierte ist
- die **Anti-Stokes-Lumineszenz** untersucht werden, bei der die emittierte Energie größer als die angeregte ist

1.1 Anregungsspektrum

Die Probe wird mit einer unterschiedlichen Energie bestrahlt. Man kann hierfür ein Spektrum der Anregung erstellen. In Abbildung 1 ist der Verlauf der relativen Intensität in Bezug zur Photonenenergie aufgezeichnet. Es lassen sich 4 Bereiche erkennen:

1. Bei kleinen Energien können die Photonen keine Elektronen über die Energielücke zwischen Valenz- und Donatorband bzw. Leitungs- und Akzeptorband heben. Anti-Stokes-Prozesse sind theoretisch möglich, sind aber experimentell schwer nachweisbar.
2. Der Vergleich zwischen der Maxima der Anregungs- und Lumineszenzspektrum zeigt deutlich einen höheren Energiebereich beim Anregungsspektrum: Von 515 nm auf 491 nm. Als Erklärung wird das Auftreten des Stokes-Prozesses benutzt.
3. Oberhalb der Absorptionskante von 480 nm tritt Elektron-Loch-Paar-Erzeugung sowie -Vernichtung verstärkt auf. D.h. es tritt Elektronenanregung vom Valenz- in das Leitungsband auf. Die Energie entspricht etwa 2,9 eV, also dem energetischen Bereich der verbotenen Zone.
4. Im höher energetischen Bereich sinkt der Graph schneller ab. Die Photonen besitzen genug Energie, um an der Oberfläche als im Innern des Kristalls Elektronen-Loch-Paare und Phononen zu erzeugen. Der Kristall kann also verstärkt wieder emittieren. In Nähe der Absorptionskante wird die Strahlung von Kristall verstärkt aufgenommen und erzeugt ihrerseits wieder Elektronen-Loch-Paare.

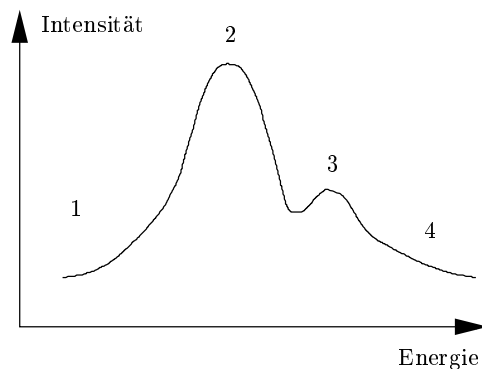


Abbildung 1: Der prinzipielle Verlauf des Anregungsspektrum

2 Aufbau und Durchführung

2.1 Lampenspektrum

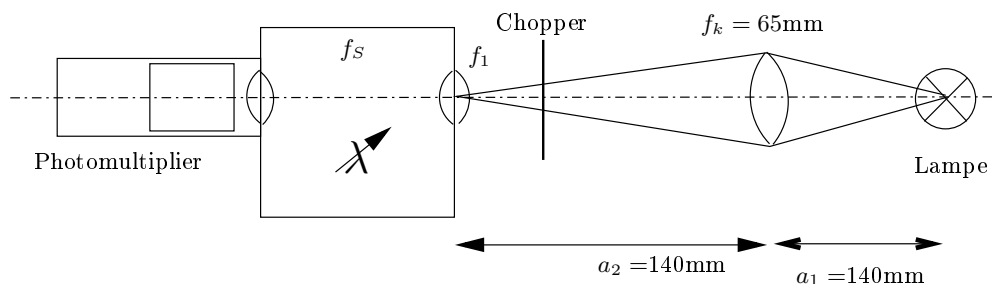


Abbildung 2: Strahlengang zur Aufnahme des Lampenspektrums

Zur spektralen Analyse der Strahlung wird ein Doppelprismenmonochromator verwendet. Es kann durch Drehen der Prismen im Monochromator eine Wellenlänge ausgewählt werden. Hierfür gibt es eine Skaleneinteilung. Durch eine Messung mit Quecksilber- und Cadmiumlampen, deren Linienspektrum bekannt sind, kann somit eine Zuordnung Skalenteile–Wellenlänge erfolgen.

Die Intensität der Strahlung wird mit einem Photomultiplier gemessen, welcher an einen Rechner angeschlossen ist. Zusätzlich wird ein Chopper eingebracht.

Chopper-Frequenz	87 Hz
Spannung des Photomultipliers	1,2 keV

2.2 Xe–Lampenspektrum

Das Emissionsspektrum der Xe–Lampe wird für das normierte Anregungsspektrum benötigt. Der Aufbau unterscheidet sich nicht vom Aufbau der Lampenspektren bis auf das Verwenden einer Linse von $f_K = 75\text{mm}$ und dem Abstand $a_2 = 460\text{mm}$. Der Blendendurchmesser beträgt $0,1\text{mm}$. Es wird ein Graufilter vor die Xe–Lampe angebracht.

2.3 Lumineszenzspektrum

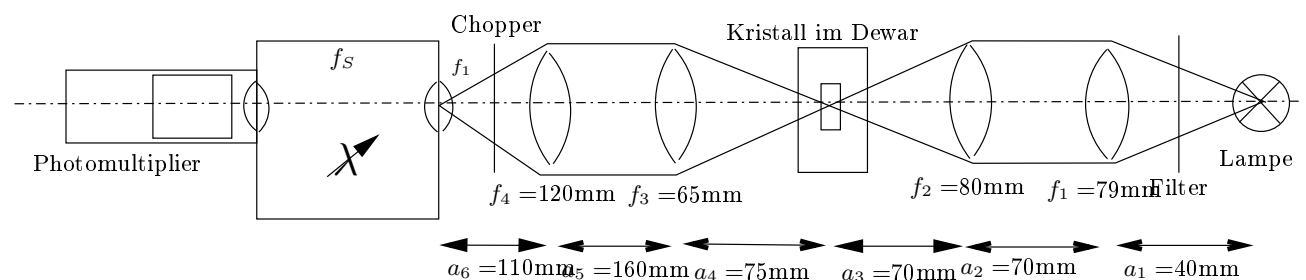


Abbildung 3: Strahlengang zur Aufnahme des Lumineszenzspektrums

Die Untersuchung der Lumineszenz erfolgt im Cadmiumsulfid-Kristall, der in Abbildung 3 zu sehen ist. Der Kristall befindet sich in einem Dewar und wird mit flüssigen Stickstoff auf ca. 70K gekühlt. Gegen Beschlagung des Sichtfensters des Dewars wird Trockenluft eingeblasen.

Es werden die Filter **UG11** und **RG 695** verwendet. Sie müssen beide in einer Wasserküvette gekühlt werden.

Chopper-Frequenz	83 Hz
Spaltblende	0,05 mm
Spannung des Photomultipliers	1,26 keV

2.4 Anregungsspektrum

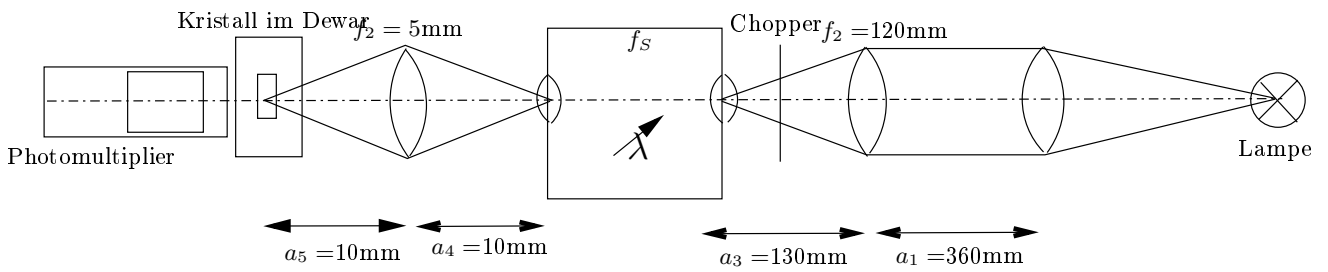


Abbildung 4: Strahlengang zur Aufnahme des Anregungsspektrums

3 Auswertung

3.1 Lampenspektrum und Skalenzuordnung

In der Annahme, daß sich der Monochromator mit einer konstanten Winkelgeschwindigkeit die Prismen dreht, wird jedem Zeitpunkt der Messung eine Stellung der Skalenteile s zugeordnet. Anschließend werden die hiermit erhaltenen Spektren der Quecksilber- und Cadmiumlampe nach markante Linienintensitäten untersucht und den Wellenlängen λ der Literaturtabelle [3] zugeordnet. Somit erhält man wenige Paare (Skalenteile, Wellenlänge). Durch Regression eines quadratischen Polynoms wird eine Zuordnung gefunden.

$$\begin{aligned}\lambda(s) &= as^2 + bs + c \\ a &= 47814.19 \pm 5730 \\ b &= -142.63 \pm 16.54 \\ c &= 0.01731 \pm 0.01192\end{aligned}$$

Durch die Symmetrie der quadratischen Funktion kommt es unter einem bestimmten Wert der Skaleneinteilung s wieder zum Anstieg der Wellenlänge λ . Es werden also alle Werte $\lambda < 420$ und $s < 500$ der Auswertung entzogen.

Metall	s	Δs	λ	$\Delta \lambda$
Cd	678	2	441	1
Cd	682	2	467	1
Cd	691	2	502	1
Cd	717	2	734	1
Hg	666	2	404	1
Hg	701	2	546	1
Hg	703	2	568	1
Hg	708	2	622	1
Cd	679	2	442	1
Cd	683	2	480	1
Cd	692	2	506	1
Hg	703	2	568	1
Hg	708	2	615	1
Hg	709	2	622	1
Cd	718	2	735	1
Cd	719	2	739	1
Hg	668	2	422	1
Hg	675	2	434	1

Tabelle 1: Die Tabelle der Wellenlängenskalierung

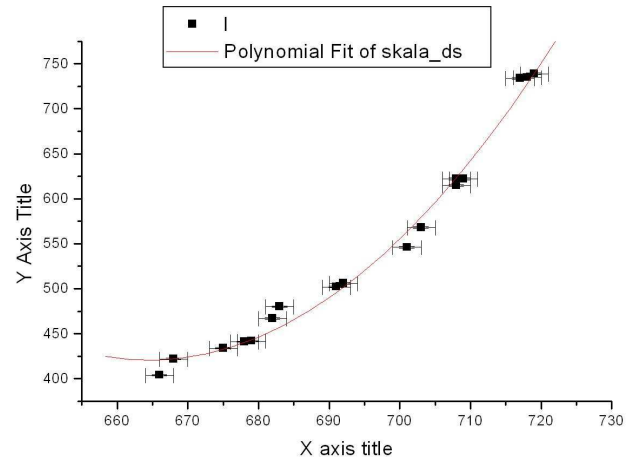


Tabelle 2: Regression der Zuordnung

3.2 Normierungsspektrum

Die Xenonlampe liefert für die Lumineszenz interessanten Bereich von 400 bis 800 Nanometer keine konstante Intensität. Um die gesamte Intensität der Lumineszenz zu ermitteln, wird das Verfahren des Anregungsspektrums auf Seite 6 verwendet.

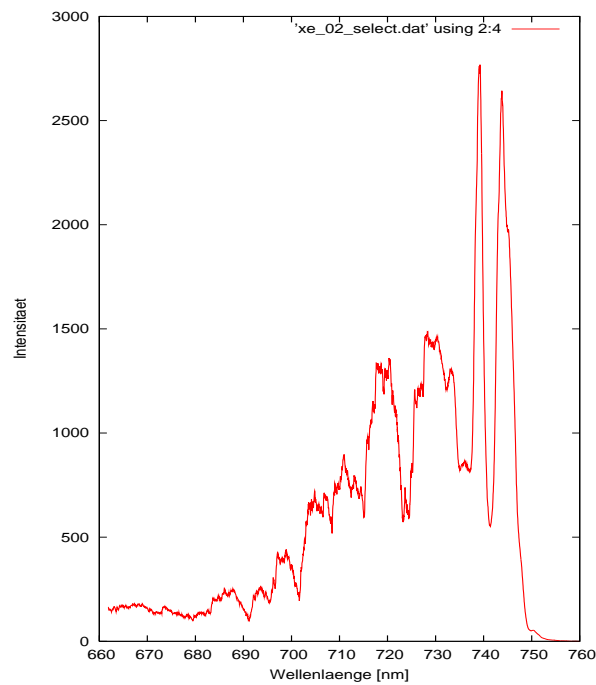


Abbildung 5: Das Intensitätsspektrum der Xe-Lampe

3.3 Stokes-Lumineszenzspektren

Anhand der Abbildung 6 läßt sich eine erhöhte Intensität bei 520 nm ablesen. Ein genaue Angabe der Wellenlänge ist nicht möglich, daher wird eine Fehler von 20 nm eingeräumt. Hiermit erhält man eine Elektronenenergie von 238 eV.

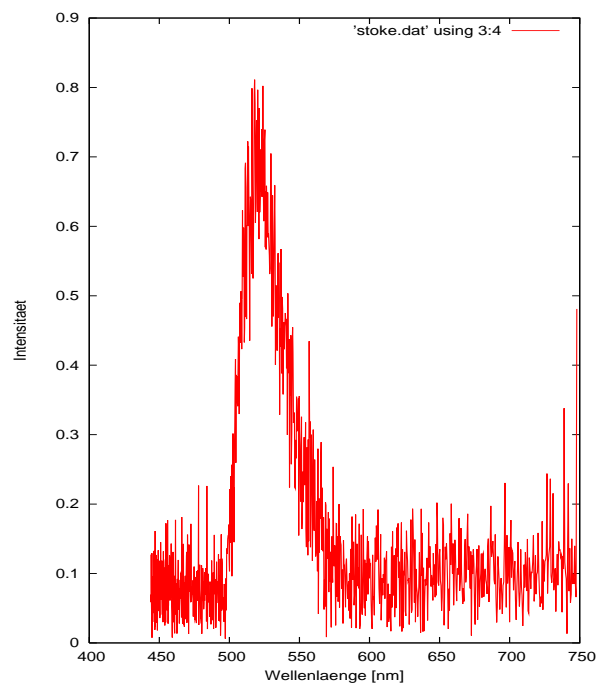


Abbildung 6: Lumineszenzspektrum mit dem Filter U11 zur Untersuchung der Stokes-Lumineszenz

Interpretation Es wird sich hierbei wahrscheinlich um HES unter Erzeugung von longitudinalen optischen Phononen handeln. Aufgrund des starken Rauschen lassen sich keine weitere Intensitätserhöhungen finden, so daß weitere Phononenwechselwirkungen nicht experimentell bestätigt werden können.

Wellenlänge λ [nm]	$\Delta\lambda$	Energie E [eV]	ΔE
520	20	2,38	0,01

3.4 Anti-Stokes-Lumineszenz

Anhand der Abbildung 8 läßt sich eine erhöhte Intensität bei 665 nm und 695 nm erkennen. Hiermit erhält man Elektronenenergien von 1,86 eV und 1,78 eV.

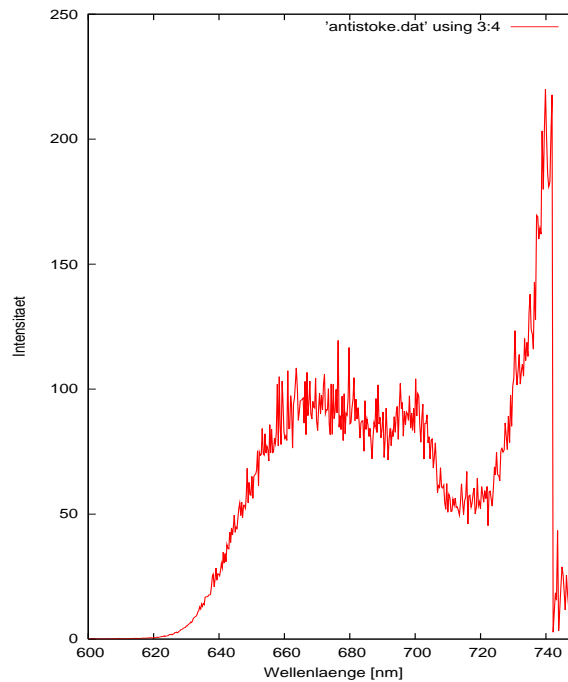


Abbildung 7: Lumineszenzspektrum mit dem Filter RG695 zur Untersuchung der Anti-Stokes-Lumineszenz

Wellenlänge λ [nm]	$\Delta\lambda$	Energie E [eV]	ΔE
565	20	1,86	0,06
695	10	1,78	0,03

Interpretation In der Literatur [2] konnte kein Bezug zum Experiment gefunden werden. Qualitativ läßt sich aber leicht erkennen, daß emittierte Strahlung eine größere Wellenlänge als die eingestrahlte besitzt. Somit wurde Anti-Stokes-Lumineszenz nachgewiesen. Für die Anti-Stokes-Lumineszenz gibt es folgende Erklärungsmodelle:

1. Übergänge zwischen den Energieniveaus unter Phononenbeteiligung
2. Anregung als Mehrphotonenprizeß unter Beteiligung virtueller Niveaus
3. Zwei- oder Mehrstufenprozeß über reale Störstellen in der verbotenen Zone

Bei der Temperatur von 80 K sind die Gitterschwingungen zu gering für Anti-Stokes-Lumineszenz. Da kein intensives Licht verwendet worden ist, scheiden Mehrphotonenprozesse ebenfalls aus. Also bleiben nur Zwei- oder Mehrstufenprozesse über reale Störstellen.

3.5 Anregungsspektrum

Das Anregungsspektrum der Abbildung 8 erreicht bei etwas 445 nm sein Maximum. Der in der Theorie (Abbildung 1) beschriebene Anstieg in der Nähe der Absorptionskante liegt bei etwa 490 nm.

Interpretation Der theoretische Verlauf kann prinzipiell bestätigt werden. Auf die Interpretation ist bereits im theoretischen Teil (Seite 2) eingegangen worden.

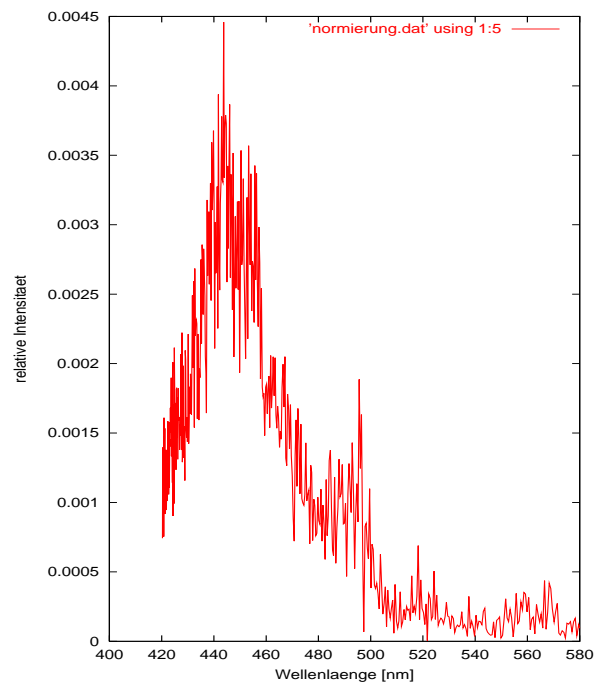


Abbildung 8: Normiertes Anregungsspektrum der Gesamtintensität der Lumineszenzstrahlung der CdS-Probe

Literatur

- [1] Institut für Festkörperphysik, H.J. Eichler *Skript über Anti-Stokes-Lumineszenz*, TU Berlin, 2000
- [2] Landolt Börnstein III/17.b, Kapitel 3.10.2 *Spektrale Tabellen*
- [3] A. N. Zaidel, V.K. Prokof'ev, S.M. Raiskii, V.A. Slavnyi, E. Ya. Shreider *Table of Spectral lines*