

In diesem Bereich ist es durchaus möglich, daß das Rauschen des Kristallinnern, das nicht durch die Kapazität C überbrückt wird, den Hauptanteil zur meßbaren Elektronenschwankung des Kristalles liefert.

Nimmt man an, daß der Rauschgenerator des Kristallinnern \bar{i}_2^2 (in Abb. 4 gestrichelt gezeichnet) im Untersuchungsgebiet frequenzunabhängig (z. B. nach Nyquist) gemäß

$$\bar{i}_2^2 = B \quad (3)$$

rauscht, so erweitert sich Gl. (1) zu (4):

$$U^2 = \frac{R_A^2 R_1^2 A (1/\omega) + B (R_2^2 + R_1^2 R_2^2 \omega^2 C^2)}{R_1^2 R_2^2 \omega^2 C^2 + (R_1 + R_2)^2} \quad (4)$$

Unter bestimmten Bedingungen treten dann Kurven auf, die im Gebiet höherer Frequenzen flacher verlaufen als bei tiefen Frequenzen, wo sie etwa proportional zu $1/\nu$ abfallen (vgl. Abb. 5).

Diese Überlegungen sollten zeigen, daß das komplexe Verhalten von Halbleiterwiderständen in beträchtlichem Maße die Frequenzabhängigkeit ihrer Elektronenschwankung beeinflusst, und ein Vergleich der Abb. 2 und 5 zeigt, daß der bisher ungeklärte experimentelle Befund weitgehend hierdurch erklärt werden kann.

Über den Bindungszustand bei Fe_2Al_5 und MnAl_6

Von K. Schubert und M. Kluge

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart
(Z. Naturforsch. 8a, 755—756 [1953]; eingeg. am 10. Oktober 1953)

Die Verbindung Fe_2Al_5 , über deren Struktur kürzlich berichtet wurde¹, ist chemisch ähnlich dem CuAl_2 . Betrachtet man die Struktur des Fe_2Al_5 längs der c -Achse, so kann man eine deutliche Verwandtschaft der Atomlagen zu denen des CuAl_2 (projiziert nach [001]) erkennen. Diese geometrische Verwandtschaft legt nahe, daß auch die Bindungszustände beider Verbindungen verwandt sind. Für CuAl_2 wurde eine tetragonal verzerrte B1-Korrelation der Außenelektronen vorgeschlagen², an der 11 Elektronen je Cu- und 3 je Al-Atom teilnehmen (Durchdringungskorrelation).

In der Tat zeigt sich, daß man in ähnlicher Weise im Fe_2Al_5 eine dem B1-Gitter verwandte Ortskorrelation unterbringen kann, die den an solche Elektronengitter zu stellenden Anforderungen³ genügt. Es ergeben sich für das Fe_2Al_5 , ebenso wie für CuAl_2 , 72 Elektronenplätze je Elementarzelle. Auf Grund von Dichtemessungen⁴ erhält man jedoch nur 62 bis 64 Elektronen je Zelle, wenn man dem Fe 8 und dem Al 3 Elektronen zuschreibt. Eine genauere Betrachtung legt nahe, daß das Elektronengitter (18 Elektronen je Elektronengitternetzebene senkrecht zur c -Achse und 4 Elektronenebenen je Kristallzelle) so gegen das Kristallgitter verschoben ist, daß von den Al-Atomen der Lage 8 (g) 8 Elektronenplätze je Zelle zugedeckt werden. Man gelangt so zu einer vollständigen Besetzung der freien Elektronenplätze mit je einem Elektron. — Im Gegensatz zur CuAl_2 -Struktur, in der eine Al-Atomschicht senkrecht zur c -Achse von 2 parallelen Elektronenschichten umgeben ist, liegen hier die Elektronenebenen in den Al-Atomenebenen senkrecht zur c -Achse. Auf diese Weise erhält 1 Al-

Atom in der Ebene der zugehörigen Elektronenschicht 4 nächste Elektronenplätze zugeordnet; ähnlich von Elektronen umgeben sind die Fe-Atome. Die Lage derjenigen Elektronenebenen, die sich zwischen 2 Hauptaluminiumebenen befinden, kann noch um gewisse Vektoren in diesen Ebenen verschoben werden. Energetisch günstig ist es beispielsweise, wenn die Elektronen dieser Ebenen bezüglich ihrer Nachbarebenen „auf Lücke“ treten. Dadurch erhielte 1 Fe-Atom 6 nächste Elektronenplätze und 1 Al-Atom 8 + 4 nächste Elektronenplätze. Die Abstände Elektron-Atomkern sind nie kleiner als 1 Å. —

Homöotyp zum Fe_2Al_5 -Gitter ist die neuerdings analysierte Struktur des MnAl_6 ^{5,6}. Stellt man diese wie folgt auf:

$$D_{2h}^{17} - \text{Cmcm}, a = 7,55 \text{ } b = 6,49 \text{ } c = 8,87 \text{ kX},$$

$$4 \text{ Mn in } 4 (c): 0, y, 1/4 \text{ mit } y = 0,457,$$

$$8 \text{ Al}_I \text{ in } 8 (e): x, 0, 0 \text{ mit } x = 0,327;$$

$$8 \text{ Al}_{II} \text{ in } 8 (f): 0, y, z \text{ mit } y = 0,140 \text{ und } z = 0,100;$$

$$8 \text{ Al}_{III} \text{ in } 8 (g): x, y, 1/4 \text{ mit } x = 0,320 \text{ und } y = 0,290;$$

so kann man die Struktur des MnAl_6 aus der des Fe_2Al_5 dadurch herleiten, daß man 2 Elementarzellen Fe_2Al_5 längs c aufeinandergelegt, einige T-Atome streicht, die restlichen T-Atome ein wenig zurechtrückt und einige neue Al-Atome einführt, — nämlich die Al-Atome der Lage 8 (f) der MnAl_6 -Struktur, die der Lage 4 (a) beim Fe_2Al_5 entspricht. Ähnlich läßt sich auch die Ortskorrelation für die Struktur des MnAl_6 aus der des Fe_2Al_5 ableiten: Man erhält bei verdoppelter c -Achse insgesamt 144 Elektronenplätze in der Struktur und hat bei Annahme von Durchdringungskorrelation 100 Elektronen unterzubringen. Analog wie im Fe_2Al_5 decken im MnAl_6 die Al-Atome der Lagen 8 (e) und 8 (g) je einen Elektronenplatz zu. Befinden sich die Elektronenschichten zwischen den Hauptaluminiumebenen senkrecht zur c -Achse wie-

¹ K. Schubert, U. Rösler, M. Kluge, K. Anderko und L. Härle, Naturwiss. 40, 437 [1953]. In der Mitteilung muß es statt $w \text{ Al}_{II}$ richtig $w \cdot 4 \text{ Al}_{II}$ heißen.

² K. Schubert, Z. Metallkunde 44, 254 [1953].

³ K. Schubert, Z. Naturforsch. 8a, 30 [1953].

⁴ M. Kluge, Diplomarbeit, Stuttgart 1953.

⁵ A. D. I. Nicol, Acta crystallogr. [Copenhagen] 6, 285 [1953].

⁶ U. Hofmann, Aluminium [Berlin] 20, 867 [1938].



der „auf Lücke“, so vertreiben auch die Al-Atome der Lage 8 (f) je 1 Elektron. Nimmt man ferner an, daß z. B.⁷ auch die Elektronen in der Nähe der Geraden 0, 0, z und $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, z fehlen, so fallen dadurch weitere 16 Elektronen je Zelle fort. Man erhält so insgesamt 40 nicht zu besetzende Elektronenplätze, so daß man wieder zu einer Entsprechung zwischen verfügbaren

Elektronen und Elektronenplätzen kommt. Es liegt somit nahe, beim MnAl_5 ebenso wie beim Fe_2Al_5 Durchdringungskorrelation anzunehmen.

⁷ Über die symbolische Bedeutung solcher Ortskorrelationsvorschläge vgl. l. c.².

Zur Elektrolumineszenz der Halbleiterphosphore

Von Albrecht Fischer

Physikalisches Institut der Justus-Liebig-Hochschule, Gießen

(Z. Naturforsch. 8a, 756—757 [1953]; eingeg. am 12. Oktober 1953)

Bringt man einzelne Kriställchen von ZnO/Zn -, ZnS/Ag -, ZnOMgO/Zn -, ZnSCdS/Ag -, ZnS/Cu -, ZnSZnO/Cu -, ZnSZnSe/Cu - und Zn_2SiO_4 -Leuchtstoffen zwischen zwei ebene Elektroden, von denen die eine durchsichtig ist (z. B. Glasplatte mit aufgebrannter Halbleiterschicht¹), so leuchten an Punkten zufälligen Kontaktes einzelne Kristallite schon bei angelegten Gleich- oder Wechselfspannungen von 2,5–10 V mit ihrem typischen Lumineszenzlicht auf. Es handelt sich bei diesem Leuchten nicht um Thermolumineszenz infolge Joulescher Erwärmung oder Umweganregung durch Glimmentladung. Die Lumineszenzintensität steigt mit der Spannung an, zeigt Sättigung und wird bei höheren Spannungen, wahrscheinlich infolge Erwärmung der Kristalle, wieder schwächer.

Die weiteren Untersuchungen wurden an Sinterschichten vorgenommen. Vorläufig wurde vor allem ZnO/Zn untersucht, da dieser Stoff bereits gründlich durchforscht worden ist² und den Vorzug leichter Handhabung bietet. Die nach Mollwo und Stöckmann³ hergestellten, freitragenden oder auf Glas haftenden ZnO -Sinterschichten hatten eine spezifische Leitfähigkeit von $1\text{--}100 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die Schichten sahen graugrün aus und waren optisch kaum noch zur Lumineszenz erregbar. Beim Aufsetzen von Elektroden aus Metall, Graphit, Zinkoxyd oder neutralen wäßrigen oder organischen Elektrolyten trat Lumineszenz dicht vor den Elektroden schon bei Spannungen von etwa 5 V auf, und zwar dann, wenn die Bewegung der Elektronen in den Halbleiter hinein gerichtet war. Bei umgekehrter Polung setzte das Leuchten erst bei höherer Spannung ein. Wurde die Sinterschicht mit einem dünnen isolierenden Film aus Collodium oder hochviskosem Silikonöl überzogen und darauf die Elektroden aufgesetzt, so trat das Leuchten nur bei der erstgenannten Polung auf. Die Anordnung wirkte dabei wie ein in Sperrichtung gepolter Gleichrichter. Besonders ausgeprägt war die Gleichrichtwirkung bei Benutzung eines Elektrolyten als Kathode. Es wurden Gleichrichterverhältnisse bei 30 V von 1:30 und mehr beobachtet. In wäßrigen Elektrolyten trat

sekundenlanges Nachleuchten des Zinkoxyds auf. Bei dieser Anordnung war jedoch infolge von Polarisationserscheinungen und langsamer chemischer Veränderung des Leuchtstoffes das Leuchten nicht zeitlich konstant, so daß Messungen mit einer in dieser Hinsicht günstigeren Kathode aus Graphit durchgeführt wurden. Abb. 1 zeigt die Anordnung, Abb. 2 den Ver-

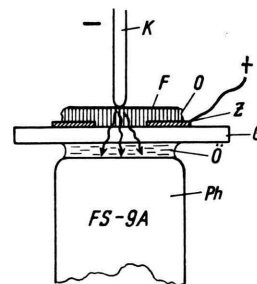


Abb. 1. Schnitt durch die zur Messung benutzte Anordnung (schematisch). K Kathode, F isolierender dünner Film, O Zinkoxyd, Z sperrfreie Anode aus Zink, G Glasplatte, Ö Ölimmersion, Ph Photomultiplier.

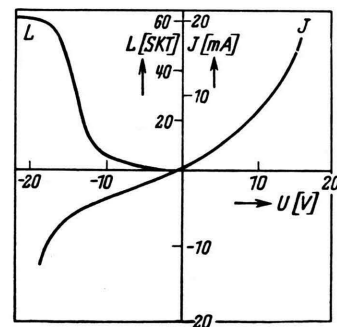


Abb. 2. Abhängigkeit des Stromes und der Lumineszenzintensität von der Spannung bei Anordnung nach Abb. 1.

lauf der für Strom und Lichtintensität in Abhängigkeit von der Spannung gemessenen Kurven. Bei höheren Spannungen treten irreversible Veränderungen des Leuchtstoffes auf.

Freitragende Sinterschichten aus ZnO/Zn und die eingangs erwähnten pulverförmigen Leuchtstoffe leuch-

¹ $\text{SnO}_2 + 1,5\% \text{ Sb}_2\text{O}_3$.

² Literatur bei G. Heiland, Z. Physik 132, 354, 367 [1952].

³ E. Mollwo u. F. Stöckmann, Ann. Physik, 6. Folge 3, 223 [1948].