

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_6 ebenso wie beim Fe_2Al_5 Durchdringungskorrelation anzunehmen.

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

Zur Elektrolumineszenz der Halbleiterphosphore

Von Albrecht Fischer

Physikalisches Institut der Justus-Liebig-Hochschule, Gießen

(Z. Naturforschg. 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_3SiO_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 Gleichrichterwirkung bei Benutzung eines Elektrolyten als Kathode. Es wurden Gleichrichterverhältnisse bei 30 V von 1:30 und mehr beobachtet. In wäßrigen Elektrolyten trat

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

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

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-

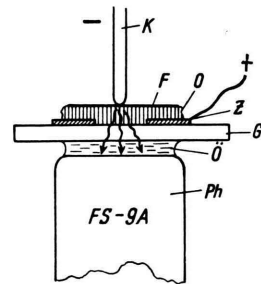


Abb. 1. Schnitt durch die zur Messung benutzte Anordnung (schematisch). K Kathode, F isolierender dünner Film, O Zinkoxyd, Z sperrfreie Anode aus Zink, G Glasplatte, Ö Ölimmersion, Ph Photomultiplier.

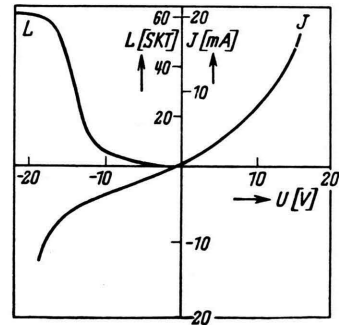


Abb. 2. Abhängigkeit des Stromes und der Lumineszenzintensität von der Spannung bei Anordnung nach Abb. 1.

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 leuchten

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



ten auch, wenn man sie ohne Elektrodenberührung in ein gleich- oder wechselstromdurchflossenes Elektrolysegefäß eintaucht. Der spezifische Widerstand des Elektrolyten muß dabei höher liegen als der des Leuchtstoffes. Über den Zusammenhang dieser Erscheinungen mit dem Destriau-Effekt⁴ soll später berichtet werden.

Der Zusammenhang der Elektrolumineszenz- mit den Gleichrichterscheinungen läßt vermuten, daß für die Lumineszenzanregung die in der Oberfläche des Halbleiters auftretenden Raumladungsschichten⁵ maßgebend sind. Schon 1936 sind von Schottky und Mitarbeitern⁶ Gleichrichter aus Zinkoxyd mit Fremdschicht hergestellt worden. Die an ihnen gefundenen Kennlinien stehen in Einklang mit der Schottkyschen Randschichttheorie der Gleichrichtung am Metall-Halbleiterkontakt. Wenn auch die Gleichrichterwirkung der Anordnung nach Abb. 1 nicht besonders gut ist, so geht doch aus der Kennlinie hervor, daß raumladungsbedingte Randschichteffekte und damit Potentialabfälle in der Randschicht auftreten. Für die Anordnung mit Elektrolyt oder Überschuß-Halbleiter als Kathode ist die Schottkysche Theorie zwar nur noch sehr eingeschränkt anwendbar, jedoch ist das Auftreten von Potentialgefällen in der Randschicht des Kristalls nicht zu bezweifeln.

Zur Erklärung des Zustandekommens der Lumineszenz liegt die Annahme nahe, daß die aus dem Metall in den Halbleiter übertretenden Elektronen beim Durchlaufen des sich in der Randschicht des Halbleiters ausbildenden Potentialgefälles der Höhe $V_D + V_{sp}$ (s. Abb. 3) so viel Energie gewinnen können, daß sie die zur Anregung des Grundgitters nötige Mindestenergie von 3,2 eV (Breite der verbotenen Zone) aufbringen. Theoretisch ist das Auftreten derartig energiereicher Elektronen im Kristallgitter in der Tat möglich⁷. Die dazu erforderliche Feldstärke beträgt $10^5 - 10^6$ V/cm. Die Theorie des Metall-Halbleiterkontaktes ergibt in Übereinstimmung mit dem Experiment, daß die Dicke der Raumladungsschichten hinreichend gering ist (10^{-5} bis 10^{-6} cm), so daß die geforderten hohen Feldstärken in diesen Randschichten durchaus auftreten können. Die Elektrolumineszenz des Zinkoxyds wäre damit als Anregung durch Stoßionisation verständlich.

Auch die eingangs erwähnte Tatsache, daß mit der zu Anfang benutzten einfachen Anordnung an besonders geeigneten Leuchtstoffen wie Zinkoxyd in günstigen Fällen schon bei 2,5 V Gleichspannung Elektrolumineszenz auftritt, läßt sich als Anregung durch Stoßionisation erklären, denn außer der angelegten Spannung V_{sp} durchläuft das Elektron noch das Potential V_D .

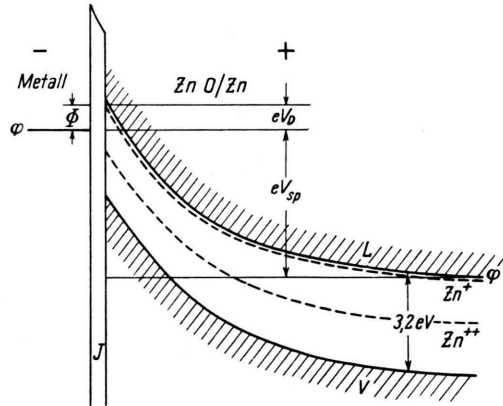


Abb. 3. Energieschema des Metall-Halbleiterkontaktes mit angelegter Sperrspannung. φ Fermigrenze, Φ Austrittsarbeit Metall-Halbleiter, L Leitfähigkeitsband, V Valenzband, V_D Diffusionsspannung, V_{sp} angelegte Sperrspannung, I isolierende Zwischenschicht.

Es kann sich aber auch um Rekombination von Elektronen mit Aktivatoren in der Randschicht handeln, die durch innere Feldemission ionisiert worden sind. Die dazu erforderlichen Feldstärken sind die gleichen wie oben⁷. Eine eingehende Untersuchung über diese Fragen wird später veröffentlicht.

Für die Ermöglichung und Förderung dieser Arbeit bin ich Herrn Prof. Dr. W. Hanle, für Diskussionen Herrn Privatdozent Dr. A. Schmillen zu großem Dank verpflichtet. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Bereitstellung der benutzten Geräte.

⁴ G. Destriau, Philos. Mag. **7**, 700 [1947].

⁵ W. Schottky, Z. Physik **113**, 367 [1939].

⁶ W. Schottky u. W. Hartmann, Naturwiss. **24**,

558 [1936]; W. Hartmann, Z. techn. Physik **17**, 436 [1936].

⁷ W. Franz, Z. angew. Physik **3**, 72 [1951]; Ergebn. exakt. Naturwiss. **27**, 1 [1953].