

sem Gleichrichtertyp im Gegensatz zum p-n-Gleichrichter die Durchlaß- und Sperreigenschaften praktisch unabhängig voneinander beeinflussen kann. Abb. 4 zeigt einige Durchlaßkennlinien der untersuchten Gleichrichter mit ϱ_p -Werten zwischen 4 und 170 Ω cm. Entsprechend der theoretischen Erwartung fallen diese Kennlinien im Rahmen der normalen Streuung zusammen. Der im mittleren Strombereich erwartete

theoretische Anstieg des Stromes mit $\exp \{U/2v\}$ ist gut erfüllt.

Herrn E. Spenke, von dem auch die Anregung zu dieser Arbeit ausging, und Herrn A. Hoffmann haben wir für zahlreiche Ratschläge und Diskussionen zu danken, den Herren R. Emeis, K. Reuschel und H. Schweickert für die Herstellung der benötigten Silicium-Einkristallstäbe.

Zur Temperaturabhängigkeit der Leuchtwellen der Elektrolumineszenz

Von Dietrich Hahn und F. W. Seemann
Berlin-Charlottenburg

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen
Bundesanstalt

(Z. Naturforschg. **10a**, 586—587 [1955]; eingegangen am 9. Mai 1955)

In einer früheren Arbeit¹ haben wir bereits die Leuchtwellen der Elektrolumineszenz, d. h. den zeitlichen Verlauf der Lumineszenzhelligkeit bei Anregung durch ein elektrisches Wechselfeld untersucht. Es wurde gefunden, daß jeder Phosphor eine charakteristische Leuchtwellenlinie besitzt, die durch die Frequenz des Feldes wenig, durch die Feldstärke und das Einbett-dielektrikum des Phosphors jedoch stärker zu beeinflussen war. In der vorliegenden Arbeit wird phänomenologisch gezeigt, daß sich die Form der Leuchtwellen durch Variation der Temperatur verändert.

Die verwendeten Elektrolumineszenzzellen wurden in der gleichen Weise präpariert wie früher beschrieben, d. h. der Leuchtstoff, in Siliconöl eingebettet, wurde zwischen eine Al-Elektrode und eine Glimmerschicht mit Flüssigkeitslektrode gebracht. Um möglichst reine Versuchsbedingungen zu erhalten, wurden die angelegten Zellenspannungen so niedrig wie möglich gehalten (etwa 50 bis 400 V).

Die nach verschiedenen Präparationsarten hergestellten Phosphore zeigen auffallende Unterschiede in den Leuchtwellen. So beobachtet man bei den durch oxydierendes Glühen sensibilisierten ZnS-Phosphoren charakteristische Unterschiede je nach dem Aktivator, den sie enthalten, bzw. dem CdS-Gehalt im Grundgitter¹. Im Vergleich mit anderen elektrolumineszierenden Phosphoren, z. B. den ZnSCu-Präparaten von Froelich², zeigen diese ZnS/ZnO-Mischphosphore aber gewisse gemeinsame Eigenschaften. Die Leuchtwellen der ZnS/ZnO-Phosphore sind abhängig von der Präparation der Leuchtstoffe und der Zelle, auch von der Vorgeschichte der Zelle, z. B. der Erwärmung, Abkühlung und Alterung, und schließlich zeigen sie auch eine gewisse Temperaturhysterese, d. h. die Formänderung der Leuchtwellen ist etwas verschieden beim Abkühlen oder Erwärmen. Dagegen sind die Präparate von Froelich, von denen zwei mit den Formeln Zn(Al)SCu und Zn(O)SCu untersucht wurden, in ihrer Leuchtwellenform wesentlich stabiler und besser re-

produzierbar, zeigen aber auch einen ganz unverkennbaren Einfluß der Temperatur auf die Leuchtwellenform.

Abb. 1 bringt als Beispiel für die ZnS/ZnO-Gruppe die Leuchtwellen eines oxydierten ZnSag-Phosphors,

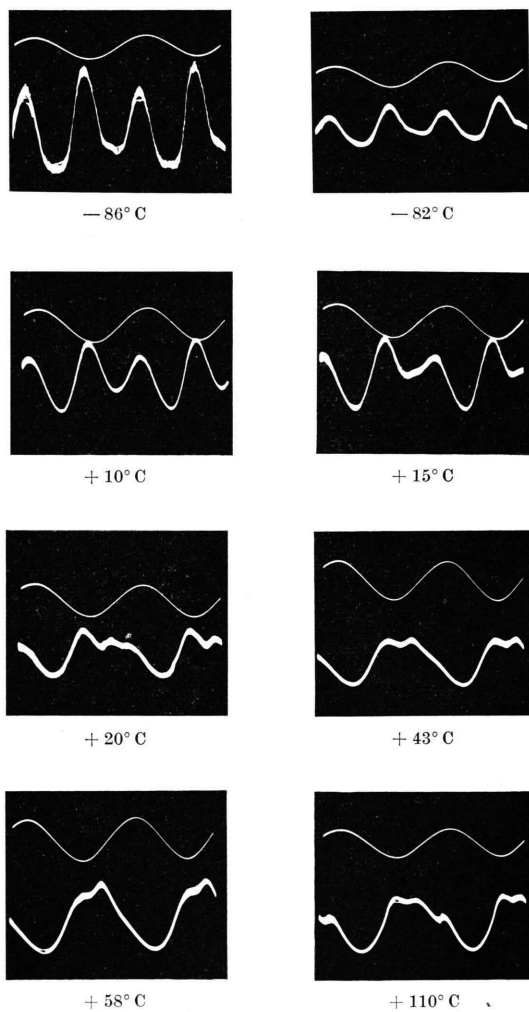


Abb. 1. Der Temperaturverlauf der Leuchtwellen bei ZnSag/ZnO ($U = 200$ V, $\nu = 500$ Hz).

¹ H. Gobrecht, D. Hahn u. F. W. Seemann, Z. Phys. **140**, 432 [1955].

² H. C. Froelich, J. Electrochem. Soc. **100**, 280, 496 [1953].



der bei 200 V Zellenspannung und 500 Hz Feldfrequenz untersucht wurde. Außer der bekannten Asymmetrie zweier benachbarter Lichtblitze erkennt man, daß bei tiefer Temperatur (-86°) zu jedem der beiden Hauptmaxima der Leuchtwellen, die den Spannungsmaxima und -minima voreilen, noch ein kleineres „Nebenmaximum“ gehört. Die Nebenmaxima bilden sich bei der Erwärmung zurück, wobei das Nebenmaximum, welches vor dem kleineren Hauptmaximum liegt, etwas später verschwindet. Besonders kritisch scheint die Umgebung der Zimmertemperatur zu sein, denn hier erscheint das vor dem kleineren Hauptmaximum gelegene Nebenmaximum sozusagen auf dessen Kosten wieder und gewinnt bei weiterer Erwärmung sogar in immer stärkerem Maße die Oberhand. Bei Erwärmung auf etwa 100° scheint allerdings das kleine Hauptmaximum noch einmal aufzutreten, jedoch mag bei dieser Temperatur eine Glimmentladung mitwirken. Das Verschwinden und Wiederauftreten der Nebenmaxima liegt bei dieser Phosphorgruppe bei etwas verschiedenen Temperaturen, je nachdem abgekühlt oder erwärmt wird, und zwar jenseits eines Temperaturmeßfehlers. Beim Erwärmen bilden sich die Nebenmaxima auch etwas stärker aus als beim Abkühlen, was möglicherweise mit dem von uns früher festgestellten Effekt der Elektrothermolumineszenz zusammenhängt³.

Abb. 2 gibt dagegen den Temperaturverlauf der Leuchtwellen an einem Zn(O)SCu -Phosphor von Froelich wieder. Auch hier zeigt sich eine deutliche Änderung der Leuchtwellen mit der Temperatur, wobei allerdings die Grundform erhalten bleibt (zwei Hauptmaxima mit je einem Nebenmaximum an ihrem abfallenden Ast, geringere Asymmetrie). Mit zunehmender Erwärmung verschwinden im Temperaturbereich von -100°C bis $+100^\circ\text{C}$ die Nebenmaxima dreimal und tauchen zweimal wieder auf, allerdings bei diesen Substanzen beide gleichzeitig. Bei dem zweiten Phosphor von Froelich, Zn(Al)SCu , verschwinden sie lediglich zweimal und erscheinen dazwischen nur einmal wieder, und zwar bei anderer Temperatur wie bei Zn(O)SCu . Die Temperaturen, bei denen dieses Verschwinden und Wiederauftreten der Nebenmaxima auftritt, sind bei diesen Substanzen gut reproduzierbar und unabhängig von der Erwärmungsrichtung. Auch sind hier die Nebenmaxima bei der Abkühlung und der Erwärmung gleich stark ausgebildet; es ist interessant festzustellen, daß diese Substanzen keine Elektrothermolumineszenz zeigen.

Der integrale Temperaturverlauf der Elektrolumineszenz läßt sich aus den beiden Abbildungen nicht entnehmen, da durch Nachregeln des Oszillographenverstärkers stets eine etwa gleiche Amplitudenhöhe eingestellt wurde. Die ZnS/ZnO -Phosphore zeigen, ausgehend von der Zimmertemperatur, eine Zunahme der Lumineszenzintensität bei Abkühlung und — weniger eindeutig meßbar durch etwaige Glimmentladungen — eine Abnahme bei Erwärmung; die ZnSCu -Phosphore von Froelich Abnahme der Intensität bei Abkühlung

und eine leichte Zunahme bei Erwärmung. Auch darin treten bei den beiden Phosphorgruppen also deutliche Unterschiede auf.

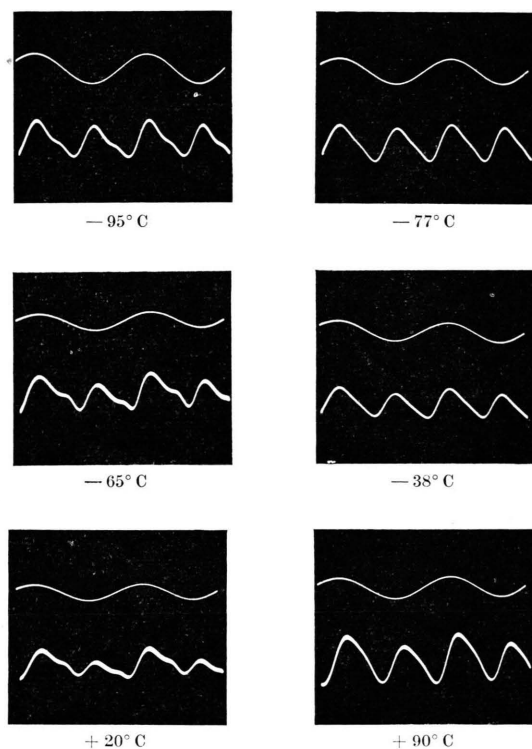


Abb. 2. Der Temperaturverlauf der Leuchtwellen bei Zn(O)SCu ($U = 50\text{ V}$, $\nu = 500\text{ Hz}$).

Die Temperaturabhängigkeit der Leuchtwellen zeigt sich also im Auftreten und Verschwinden der Nebenmaxima bzw. — bei den ZnS/ZnO -Phosphoren — außerdem in einem lebhaften Gestaltwechsel der Leuchtwellen. Hinsichtlich der Phase liegen die Nebenmaxima allgemein an den Stellen, an denen die Kurve der elektrischen Feldstärke die Nulllinie schneidet, bei ZnS/ZnO bevorzugt beim Nulldurchgang in ansteigender Richtung. Für ihr Auftreten sind wahrscheinlich Raumladungen im Kristall bzw. die Entleerung von Haftstellen verantwortlich. Durch die Erhöhung der Feldstärke an den Phosphoren verändert sich bei den ZnS/ZnO -Phosphoren die Leuchtwellenform insofern, als die Neigung, Nebenmaxima auszubilden, zunimmt; auch die Temperaturabhängigkeit zeigt dann ein etwas anderes Aussehen. Die Leuchtwellen und ihr Temperaturverlauf werden fast gar nicht vom Elektrodennmaterial beeinflusst, während die Verschiedenheit der Elektroden einen starken Einfluß auf ihre Asymmetrie besitzt¹. Zellen ohne Einbettdielektrikum zeigen dieselbe Leuchtwellenform mit der gleichen Temperaturabhängigkeit. Die Verwendung anderer, insbesondere fester Dielektrika, scheint nach neueren Untersuchungen die Leuchtwellenform jedoch stärker zu beeinflussen.

³ H. Gobrecht, D. Hahn u. H. E. Gumlich, Z. Phys. **136**, 623 [1954].