

Feldverstärkung der Photolumineszenz bei langwelliger Anregung

Von H.-E. GÜMLICH und C. MARTI *

Institut für Elektronenmikroskopie am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. 19 a, 1021—1023 [1964]; eingegangen am 2. Mai 1964)

Werden pulverförmige Leuchtstoffe der ZnS-Gruppe, die Mangan enthalten, durch Strahlung angeregt, so kann ein gleichzeitig einwirkendes elektrisches Wechselfeld die Lumineszenz verstärken¹, während dasselbe Feld ohne gleichzeitige Bestrahlung keine Elektrolumineszenz (DESTRIAU-Effekt) hervorruft. Voraussetzung für den Feldverstärkungseffekt ist die Befreiung von Ladungsträgern durch die anregende Strahlung. So konnte die Lumineszenzverstärkung bei Anregung mit RÖNTGEN-, α -, Elektronen- und kurzwelligen ultravioletten Strahlen nachgewiesen werden². Überschreitet die Wellenlänge der anregenden Strahlung die Absorptionskante des Grundgitters, so verschwindet der Einfluß des elektrischen Feldes im allgemeinen ganz oder die Feldverstärkung der Lumineszenz geht in eine Feldauslöschung über³. Aus den genannten Untersuchungen ergab sich, daß das elektrische Feld die Lumineszenzverstärkung nicht durch zusätzliche Erregungsprozesse, sondern durch eine Umverteilung der Anregungsenergie mit Hilfe freier Ladungsträger bewirkt⁴: Das elektrische Feld entzieht bestimmten Rekombinationszentren Energie und führt sie anderen Zentren zu. Als mögliche Mechanismen dieser Energieumverteilung wurden Stoßionisationsprozesse beschleunigter Elektronen mit Störtermen^{4,5} und eine Änderung der Ladungsträgerdichte durch elektrische Felder^{6,7} diskutiert. Das Verschwinden der Feldverstärkung, wenn die Wellenlänge des anregenden Lichtes die Absorptionskante des Grundgitters wesentlich überschreitet, legte den Schluß nahe, daß die auftretende Verminderung der Ladungsträgerdichte dabei die entscheidende Rolle spielt.

Diese Annahme ist offensichtlich nicht zutreffend. Wir konnten zeigen, daß eine Verstärkung der Lumineszenz durch elektrische Felder auch dann beobachtet wird, wenn die Anregung der Lumineszenz in eine diskrete Absorptionsbande unterhalb der Absorptionskante erfolgt. Besonders ausgeprägt tritt dieser Effekt

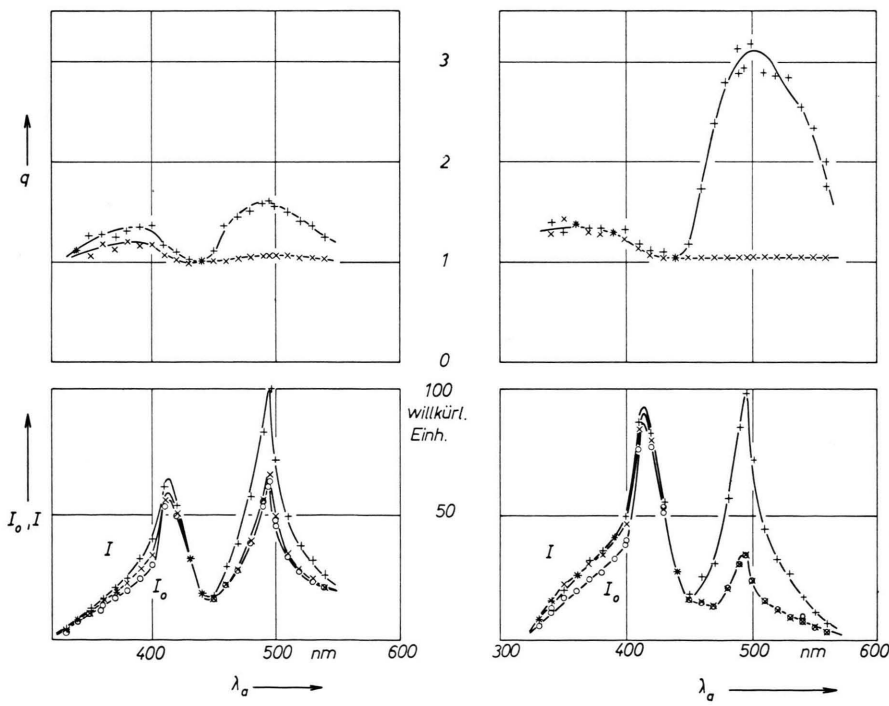


Abb. 1. Unten: Anregungsspektren der gelben Manganbande bei Zimmertemperatur ohne (I_0) und mit (I) elektrischem Feld (+ 120 Hz, \times 10 kHz); oben: Feldfaktoren $q = I/I_0$ für verschiedene Frequenzen; links: kontinuierliche Anregung; rechts: intermittierende Anregung.

* Laboratoire de Luminescence, Faculté des Sciences, Paris.

¹ G. DESTRIAU, J. MATTIER, M. DESTRIAU u. H.-E. GÜMLICH, J. Electrochem. Soc. **102**, 682 [1955].

² H. GOBRECHT u. H.-E. GÜMLICH, J. Phys. Radium **17**, 754 [1956]. — J. MATTIER, J. Phys. Radium **17**, 758 [1956]. — H. GOBRECHT, H.-E. GÜMLICH, H. NELKOWSKI u. D. LANGER, Z. Phys. **149**, 504 [1957].

³ H. GOBRECHT u. H.-E. GÜMLICH, Z. Phys. **158**, 226 [1960]. — G. WENDEL, Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin **3**, 266 [1961].

⁴ H.-E. GÜMLICH, Dissertation, Technische Universität, Berlin 1958, D 83.

⁵ C. MARTI u. M. SENNEVILLE, C. R. Acad. Sci., Paris **256**, 3448 [1963].

⁶ H. F. IVEY, Electroluminescence and Related Effects, Academic Press, New York and London 1963.

⁷ D. CURIE, Progr. Semiconductors **2**, 249 [1957].

⁸ G. DESTRIAU, Meeting Electrochem. Soc., Philadelphia 1959, Abstract 52.



an Leuchtstoffen einer von DESTRIAU angegebenen Zusammensetzung⁸ auf, die 50% ZnS, 50% CdS, $2 \cdot 10^{-1}\%$ Mn und $10^{-4}\%$ Au enthalten. Diese Leuchtstoffe wurden in der üblichen Weise zwischen zwei leitenden Glasplatten in einem Dielektrikum eingebettet und in einem Kryostaten mit dem spektral zerlegten Licht einer Xenon-Lampe angeregt. An die leitenden Glasplatten wurden sinusförmige Wechselspannungen unterschiedlicher Frequenz gelegt. Dabei wurde die Messung sowohl bei stetiger als auch bei intermittierender Anregung mit Hilfe einer Drehscheibenanordnung ausgeführt. Die Drehscheibenanordnung deckt im Wechselrhythmus periodisch die Anregungs- und die Emissionsseite des Leuchtstoffkondensators ab, so daß die Untersuchungen bis ins „Anti-Stokes-Gebiet“ ausgedehnt werden konnten.

Abb. 1 zeigt das Anregungsspektrum und die spektrale Verteilung des Feldeffektes. Im Gebiet der Grundgitteranregung verstärkt das elektrische Feld die Lumineszenz (Feldfaktor $q = I/I_0 > 1$, I_0 : Lumineszenzintensität ohne Feld, I : Lumineszenzintensität mit Feld). Darauf folgt auf der langwelligen Seite ein Bereich, in dem das Feld fast keinen Einfluß auf die Lumineszenz hat. Daran schließt sich eine breite Anregungsbande an, bei deren Erregung das elektrische Feld die Lumineszenz um ein Mehrfaches verstärken kann. Wird der Leuchtstoff intermittierend angeregt, so tritt die Verstärkung noch deutlicher in Erscheinung als bei konstanter Anregung. In diesem Anregungsbereich wurden Werte $q > 5$ beobachtet. Es ergibt sich also, daß

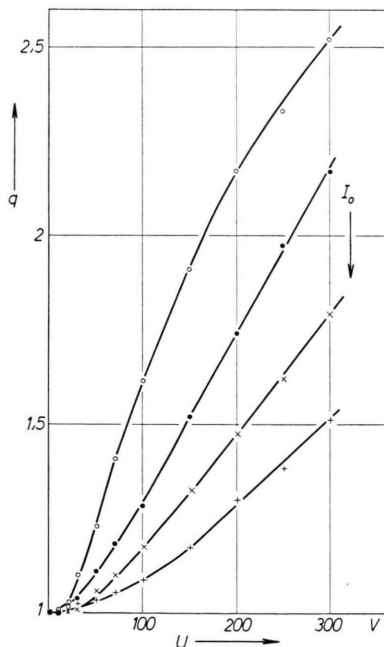


Abb. 2. Feldfaktor $q = I/I_0$ als Funktion der Kondensatorspannung U bei Zimmertemperatur, $f=120$ Hz, Anregungswellenlänge $\lambda_a=495$ nm. Kurvenparameter: Anregungsintensität.

die Feldverstärkung bei langwelliger Anregung nicht nur existiert, sondern sogar größer sein kann als bei Grundgitteranregung.

Die Lumineszenzverstärkung hängt in charakteristischer Weise von der Feldstärke ab. Auf einen superlinearen Anstieg des Feldfaktors im Gebiet kleiner Spannungen folgt ein Wendepunkt und schließlich eine Kurve mit Sättigungscharakteristik. In dem einfachen, in Analogie zum DESTRIAU-Effekt diskutierten Stoßionisationsmodell wäre die Steigung der Kurve

$$\ln I/I_0 = f(1/\sqrt{U})$$

ein Maß für den energetischen Abstand der zu ionisierenden Niveaus von den benachbarten Bändern. In der Tat schmiegen sich die Spannungscharakteristika in der Darstellung $\ln I = A + B(U)^{-1/2}$ befriedigend Geraden an. Die durch B charakterisierte Steigung der Kurve hängt aber ihrerseits von der Temperatur, von der Intensität und von der Art der Anregung ab. Es erscheint also ohne weitere Zusatzannahmen nicht möglich, von der Konstanten B direkt auf die energetische Lage der durch Elektronenstoß zu füllenden oder zu leerenden Niveaus zu schließen. Abb. 2 zeigt als Beispiel, wie sich die Spannungscharakteristik mit steigender Anregungsintensität ändert, wenn in die langwellige Anregungsbande eingestrahlt wird.

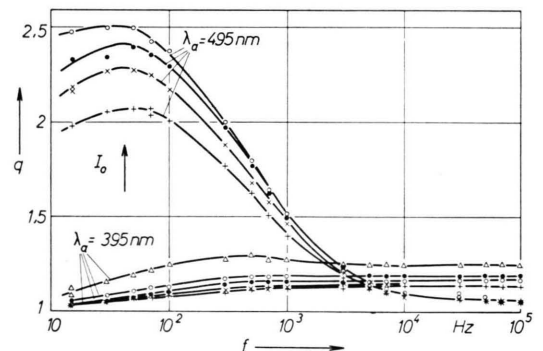


Abb. 3. Feldfaktor $q = I/I_0$ als Funktion der Feldfrequenz f . Anregungswellenlängen $\lambda_a=395$ nm und $\lambda_a=495$ nm. Kurvenparameter: Anregungsintensität. Zimmertemperatur.

Die Abhängigkeit der Lumineszenzverstärkung von der Feldfrequenz hat sich bis heute in keines der diskutierten Modelle befriedigend einordnen lassen. Insbesondere war es schwer zu verstehen, daß die Frequenzcharakteristik im besonderen Maße von der Art der Anregung und vom Cadmiumgehalt der Leuchtstoffe abhängt. Es ist deshalb besonders interessant, daß sich die Frequenzkurven desselben Leuchtstoffes stark voneinander unterscheiden, je nachdem, ob die Anregung ins Grundgitter, also inhomogen und mit direkter Freisetzung beider Ladungsträger, oder in das langwellige Absorptionsband, also näherungsweise homogen und mit direkter Freisetzung nur einer Ladungsträgerart erfolgt. Im ersteren Falle beobachten wir, ähnlich wie bei früheren Messungen⁴, einen leichten Anstieg der Feldverstärkung mit wachsender Frequenz und

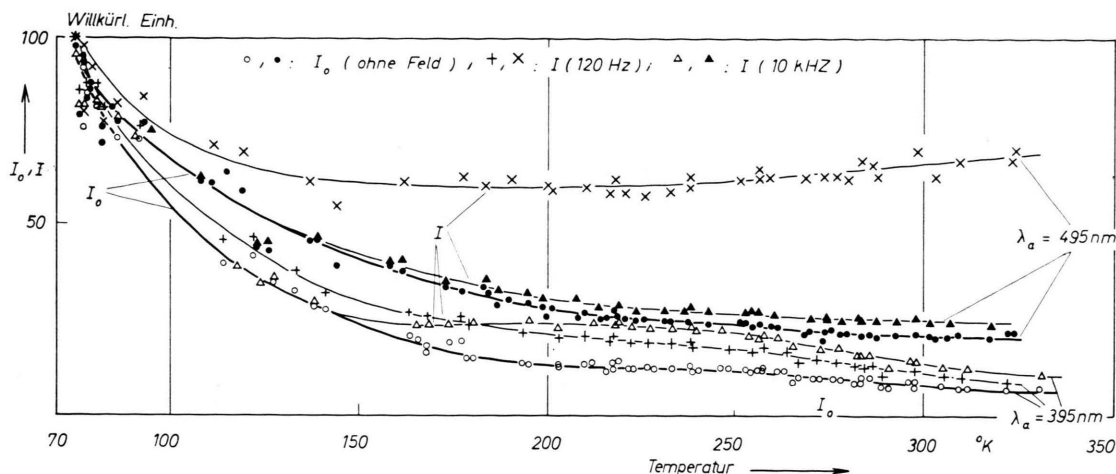


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz I_0 (ohne Feld) und I (mit Feld) bei kurzwelliger ($\lambda_a = 395 \text{ nm}$) und langwelliger Anregung ($\lambda_a = 495 \text{ nm}$). Feldfrequenzen $f = 120 \text{ Hz}$ und $f = 10 \text{ kHz}$.

nachfolgender Sättigung (Abb. 3). Im Falle langwelliger Anregung dagegen ist die Feldverstärkung gerade bei niedrigen Frequenzen groß, während sie mit steigender Frequenz abfällt. Die Zeitkonstanten der Feldverstärkung hängen also stark davon ab, ob beide Ladungsträger, Löcher und Elektronen, durch die anregende Strahlung direkt freigesetzt werden oder erst verzögert durch thermische bzw. durch elektrische Energie.

Wie aus einer Reihe von Untersuchungen bekannt, steigt die Feldverstärkung der gelben Manganbande bei Erwärmung der Phosphore⁹. Dieses Verhalten zeigen auch die von uns untersuchten Leuchtstoffe, wenn sie von der Temperatur des flüssigen Stickstoffes bis zur Zimmertemperatur erwärmt werden, gleichgültig, ob die Anregung kurzwellig ins Grundgitter oder in die langwellige Absorptionsbande erfolgt. Allerdings ergeben sich beträchtliche Unterschiede im Temperaturverlauf, je nachdem welche Frequenz das verwendete Feld hat (Abb. 4). Bemerkenswert ist, daß sowohl bei Anregung ins Grundgitter als auch bei Einstrahlung in die langwellige Bande die Lumineszenz ohne Feld (I_0) abnimmt, wenn die Temperatur erhöht wird, während die elektrischen Felder, besonders im Falle langwelliger Anregung, die Wirkung der „thermischen Auslöschung“ kompensieren.

Aus diesen Untersuchungen ziehen wir folgende Schlüsse: Die Lumineszenz manganaktivierter Leuchtstoffe kann nicht nur verstärkt werden, wenn das Grundgitter erregt wird, wenn also sowohl Löcher als auch Elektronen durch die anregende Strahlung direkt befreit werden, sondern auch dann, wenn die Anregung in eine langwellige Absorptionsbande etwa 0,5 eV unterhalb der Absorptionskante des Grundgitters erfolgt. Um im Falle langwelliger Anregung zu einer Umverteilung der Lumineszenzenergie durch das elektrische Feld

zu gelangen, muß eine von beiden Ladungsträgerarten, Löcher oder Elektronen, nach dem Absorptionsakt befreit werden. Diese Befreiung kann sowohl durch thermische als auch durch elektrische Energie (z. B. Stoßionisation) oder durch eine Kombination beider erfolgen.

Die Frequenzabhängigkeit des Effektes kann man durch folgende Hypothese deuten: Das elektrische Feld stört die „normale“ Quasi-FERMI-Verteilung durch Ladungsträgertrennung. Während Löcher und Elektronen durch das elektrische Feld getrennt sind, sind sie an der Rekombination gehindert. In dieser Zeit stellt sich eine Verteilung der Ladungsträger, im wesentlichen der Löcher, auf die Niveaus der verbotenen Zone ein, die von derjenigen ohne Feld abweicht. Wird die Polarität des elektrischen Feldes gewechselt, so finden die zurückflutenden Ladungsträger, im wesentlichen die Elektronen, eine geänderte Verteilung ihrer Rekombinationspartner vor. Dadurch ist ein Wechsel der Rekombinationsrate der einzelnen Zentren eingetreten. Erfolgt die Umpolung, bevor die Neuverteilung der Ladungsträger zum Abschluß gekommen ist, so ist der Einfluß des elektrischen Feldes entsprechend geringer, die Feldverstärkung sinkt mit steigender Frequenz. Der exponentielle Anstieg der Feldverstärkung mit der Kondensatorspannung deutet darauf hin, daß die Ladungsträgertrennung und damit die Verzögerung der Rekombination erst dann möglich ist, wenn einer der beiden Ladungsträger eine Potentialschwelle überwunden hat.

Wir danken Fr. A. FILLER für ihre umsichtige Hilfe bei den Messungen, den Herren Professoren I. BROSER und J. MATTLER für wertvolle Diskussionen und dem Verein zur Förderung des Deutsch-Französischen Kulturaustausches für die Gewährung eines Stipendiums für einen von uns.

⁹ J. MATTLER, Meeting Electrochem. Soc., Washington, D.C. 1957, Abstract 28. — H. GOBRECHT, H.-E. GÜMLICH u. J. ZUM BRUCH, Z. Phys. **162**, 169 [1961]. — H. GOBRECHT, H. NEL-

KOWSKI, H. BLÄSSER u. S. DIETLEN, Tagung des Fachausschusses „Halbleiter“, München 1964.