

halb des Frequenzbereichs der Apparatur. Die bei konstanter Frequenz von 48 MHz über einen größeren Temperaturbereich gemessene Relaxationszeit T_1 zeigt ein flaches Minimum bei -100°C (Abb. 5), das sich nach den Gln. (1) bis (4) diesem zweiten Dispersionsgebiet zuordnen läßt. Die eingezeichnete Kurve wurde mit Gl. (1) und (2) berechnet, wobei der Temperaturgang der Korrelationszeit durch die ARRHENIUS-Beziehung

$$\tau_t = \tau_{t,0} \exp \{E_A/RT\}$$

angenähert wurde. Durch Anpassung des theoretischen an das gemessene T_1 -Minimum und mit dem oben erhaltenen τ_t -Wert von $6,5 \cdot 10^{-11}$ sec bei 25°C ergibt sich die Aktivierungsenergie E_A zu 1,1 kcal pro Mol.

Die hier gewonnenen Ergebnisse über die Korrelationsfunktionen der magnetischen Relaxation erlauben Rückschlüsse auf die dynamische Kernpolarisation in diesen Systemen. Die sich daraus ergebenden Konsequenzen, die mit einer Abschätzung von KRAMER und MÜLLER-WARMUTH⁸ übereinstimmen, jedoch im Gegensatz zu Schlußfolgerungen von RICHARDS und WHITE⁹ stehen, werden am anderen Ort¹⁰ ausführlich diskutiert.

Einer der Autoren (F.N.) dankt Herrn Professor Dr. H. O. KNESER für seine Hilfe und sein Interesse, ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung für finanzielle Unterstützung.

⁸ K. D. KRAMER u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforschg. **19 a**, 375 [1964].

⁹ R. E. RICHARDS u. J. W. WHITE, Proc. Roy. Soc., Lond. A **279**, 481 [1964].

¹⁰ K. H. HAUSSE, Z. Phys. **182**, im Druck.

Herstellung und Untersuchung von lumineszierenden Zinksulfid-Aufdampfschichten

H. GOBRECHT, H. NELKOWSKI und W. BÜCHAU

II. Physikalisches Institut der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforschg. **20 a**, 94—99 [1965]; eingegangen am 3. Oktober 1964)

Phosphor layers have been prepared on heated substrates by evaporating $\text{ZnS}:\text{Cu,Al}$ -powder-phosphors in vacuo. The influence of the temperature of the substrate and of the subsequent heat treatment on crystal structure, spectral composition of the luminescence, and shape of the glow curves has been investigated. When the temperature of the substrate was increased (up to 250°C) during evaporation and especially during heat treatment (up to 650°C) an incorporation of Cu and Al as activator and trap respectively, is observed. Likewise a much better formed structure is found. X-ray examinations have shown that the layers are built up of many small crystals which are at random distribution with respect to their mutual positions except their crystallographic 111-directions, which are all perpendicular to the substrate.

Schichten, die durch das Aufdampfen von Zinksulfid-Leuchtstoffen oder Mischungen aus Zinksulfid und Aktivatorsalzen auf nicht geheizte Träger im Hochvakuum hergestellt werden, zeigen keine oder nur eine außerordentlich schwache Lumineszenz¹. Nur durch thermische Behandlung beim oder nach dem Aufdampfen erhält man Schichten mit befriedigenden Leuchtstoffeigenschaften. Insbesondere für

Mangan als Aktivator haben sich Trägertemperaturen von ca. $200 - 500^\circ\text{C}$ bewährt²⁻⁷. Dabei zeigte sich, daß die Lumineszenz mit zunehmender Trägertemperatur bei der Herstellung rasch anwächst. Da aber die Rückdampfung mit der Trägertemperatur ebenfalls rasch ansteigt, darf bei den üblichen Aufdampfgeschwindigkeiten eine Temperatur von ca. 400°C nicht überschritten werden, wenn Schichten

¹ F. E. WILLIAMS, J. Opt. Soc. Amer. **37**, 302 [1947].

² L. R. KOLLER, Electrochem. Soc. Spring Meeting 1957, Abstract No. 29.

³ W. W. GOLUBETZ, Ber. VII. Konf. über Lumineszenz, Moskau 1958, Akad. Wiss. der Estnischen SSR, Tartu 1959, S. 353.

⁴ E. JA. ARAPOVA, vgl. Anm. ³, S. 358.

⁵ L. R. KOLLER u. H. D. COGHILL, J. Electrochem. Soc. Amer. **107**, 973 [1960].

⁶ A. F. MALYSCHWA u. CH. R. IYGI, Untersuchungen über Lumineszenz Nr. 17, Akad. Wiss. der Estnischen SSR, Tartu 1961, S. 105.

⁷ E. JA. ARAPOVA, Izv. Akad. Nauk SSSR, Sere. Fiz. **25**, 324 [1961].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

von einigen Mikron Dichte hergestellt werden sollen. Auch nachträgliches Tempern der Schichten bei höheren Temperaturen im Vakuum oder in sauerstofffreien Gasatmosphären führte zur Steigerung der Lumineszenzstrahlungsstärke^{5, 6, 8, 9}. Mit Cu oder Ag als Aktivator wurden befriedigende Ergebnisse nur dann erhalten, wenn entweder die Aufdampfung oder die thermischen Nachbehandlungen in einer chlorhaltigen Atmosphäre durchgeführt wurden^{2, 5, 10}. Offenbar wird durch die thermischen Behandlungen ein Wachstum von Zinksulfid-Kristalliten begünstigt^{8, 9} und der Aktivator in geeigneter Weise eingebaut. Bei Cu und Ag ist das nur möglich, wenn auch ein Koaktivator in hinreichender Konzentration zur Verfügung steht. Wählt man Al als Koaktivator, so sollte er gemeinsam mit dem Zinksulfid und dem Aktivator aufgedampft werden können. Für die Untersuchung des Einflusses der Trägertemperatur während des Aufdampfens und der anschließenden thermischen Nachbehandlung auf die Emissionsverteilung, die Glowkurven und die Kristallstruktur, über die im folgenden berichtet wird, wurde deshalb ein ZnS:Cu,Al-Leuchtstoff als Verdampfungsgut verwendet.

Herstellung der Schichten

Für das Aufdampfen der Schichten hat sich die in Abb. 1 schematisch dargestellte Versuchsanordnung gut bewährt. Der Verdampfer und der Schichtträger befinden

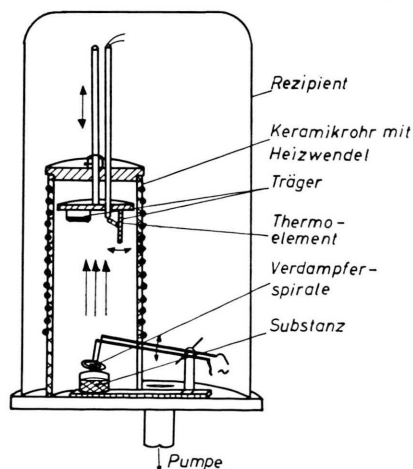


Abb. 1. Schematische Darstellung der Aufdampfanordnung.

den sich in einem rohrförmigen Ofen im Rezipienten der Vakuumanlage. Diese Anordnung ist der von KOLLER und COGHILL⁵ beschriebenen sehr ähnlich. Dadurch kann die gewünschte Trägertemperatur gut eingehalten werden, und außerdem sind die Wände des Verdampfungsraumes etwas wärmer als die Träger, was die Entstehung gleichmäßiger Lumineszenzschichten begünstigt und die Herstellung relativ dicker Schichten auch bei höheren Trägertemperaturen ermöglicht. Das Zinksulfid bzw. der zu verdampfende Zinksulfid-Leuchtstoff befindet sich in Form einer gepreßten Pille von ca. 2 cm Durchmesser in einem Quarztiegel, auf den sich von oben her eine glühende Wolframspirale senkt. Das ermöglicht relativ hohe Verdampfungsgeschwindigkeiten und verhindert weitgehend das Spratzen von Verdampfungsgut. Bei einem Abstand von ca. 20 cm zwischen Verdampfer und Auffänger wurde ein Schichtwachstum von ca. 0,5 μ /min erreicht.

Soweit eine thermische Nachbehandlung durchgeführt wurde, erfolgte sie in einer sauerstofffreien Atmosphäre (Wasserstoff 20%, Stickstoff 80%). Eventuell noch vorhandene Sauerstoffreste wurden katalytisch in H₂O umgewandelt und dieses mit üblichen Trocknsmitteln dem Gasstrom entzogen. Um möglichst gleichmäßige und gut lumineszierende Schichten zu erhalten, war es bei der oben angeführten Aufdampftrate am günstigsten, bei Trägertemperaturen von ca. 250 °C aufzudampfen und die thermische Nachbehandlung bei ca. 650 °C durchzuführen.

Während die auf kalte Träger aufgedampften Schichten klar und durchsichtig sind, erhält man mit zunehmender Trägertemperatur Schichten mit stärkerer Lichtstreuung, etwa von milchglasartigem, schwach durchscheinendem Aussehen. Abb. 2 * zeigt nichtgetemperte und getemperte Schichten in Durchlicht und bei UV-Anregung. Die nichtgetemperten Schichten sind sehr gleichmäßig und zeigen eine nahezu strukturlose Oberfläche. Häufig weisen diese Schichten jedoch feine Risse auf, die in der Durchlichtaufnahme als schwarze Linien zu erkennen sind. Wir vermuten, daß beim Aufdampfen auf die nicht geheizten Träger die entstehende ZnS-Schicht eine höhere Temperatur hat als der Träger. Die beim Abkühlen nach Beendigung der Aufdampfung auftretenden mechanischen Spannungen führen zu den beobachteten Rissen. Bei UV-Anregung sieht man das Lumineszenzlicht überwiegend an Stellen, wo Risse oder andere Störungen in der Schicht vorhanden sind. Wegen des hohen Grenzwinkels der Totalreflexion kann das Lumineszenzlicht bevorzugt an diesen Stellen die Schicht verlassen. Auch nachträglich z. B. durch Ritzen der Schicht bewirkte Störungen der Oberfläche lassen das Lumineszenzlicht austreten und leuchten bei UV-Anregung heller als die weniger gestörte Oberfläche. Der leuchtende Streifen in der linken oberen Ecke der Abbildung ist der Rand einer derartigen Ein-

⁸ C. FELDMANN u. M. O'HARA, J. Opt. Soc. Amer. **47**, 300 [1957].

⁹ N. A. WLASENKO, Ber. VII. Konf. über Lumineszenz, Moskau 1958, Akad. Wiss. der Estnischen SSR, Tartu 1959, S. 365.

¹⁰ W. W. GOLUBETZ, Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Fiz. **25**, 325 [1961].

* Abb. 2 auf Tafel S. 96 a.

ritzung. Nach dem Tempern ist die Oberfläche viel rauher, wie man auf dem unteren Bild sieht, auf dem der Rand einer getemperten Schicht gezeigt wird. Die Lumineszenz hingegen ist gleichmäßig und wesentlich intensiver geworden. Die Schichten haften gut auf den Glaträgern, sie sind wischfest und polierbar. Die durch das Polieren bewirkte Glättung der Oberfläche erhöht die Transparenz der Schichten erheblich. Die Intensität der Lumineszenz nimmt gleichzeitig stark ab.

Untersuchung der Lumineszenz und der Kristallstruktur

Neben dieser starken Intensitätszunahme beim Aufdampfen auf geheizte Träger und als Folge der thermischen Nachbehandlung zeigen sich auch charakteristische Änderungen der Emissionsverteilung. Schon bei visueller Beobachtung ist zu sehen, daß die auf kalten oder nur schwach geheizten Trägern entstandenen Schichten eine sehr geringe rötliche oder rötlich-violette Lumineszenz aufweisen. Mit zunehmender Trägertemperatur wird das Lumineszenzlicht dem grünen Leuchten der Ausgangssubstanz immer ähnlicher. Das gilt sowohl für die Anregung mit ultravioletttem Licht als auch für Anregung durch Kathodenstrahlen. Emissionsverteilungen und Glow-Kurven waren bei beiden Anregungsarten immer recht ähnlich, nur war die relative Ausbeute verglichen mit der der pulverförmigen Ausgangssubstanz bei Kathodenstrahlanregung günstiger. Die im folgenden beschriebenen Lumineszenzmessungen wurden daher ausnahmslos bei Kathodenstrahlanregung durchgeführt. Die Emissionsverteilungen sowohl der

Ausgangssubstanz als auch von unterschiedlich behandelten Aufdampfschichten sind in der Abb. 3 dargestellt. Der für die Aufdampfungen benutzte Leuchtstoff, aktiviert mit Kupfer und Aluminium, zeigt im wesentlichen eine ausgeprägte grüne Emissionsbande. Die sehr schwache Lumineszenz der durch Aufdampfen auf kalten Träger erhaltenen Schicht hingegen zeigt Maxima bei ca. 600 und 470 nm. Beim Aufdampfen auf geheizte Träger überwiegt zwar schon die grüne Kupferbande bei 530 nm, aber die blaue und die rote Bande sind noch deutlich zu erkennen. Sie verschwinden weitgehend und die Emissionsverteilung paßt sich im wesentlichen der des ursprünglichen Leuchtstoffes an, wenn die auf geheizten Träger aufgedampfte Schicht nachträglich ca. 1 Stunde bei 650 °C in Stickstoff-Wasserstoff-Atmosphäre getempert wird. Alle diese Kurven sind normiert auf den Wert 100 für das Maximum ihrer Emissionsverteilung. Um eine ungefähre Vorstellung von der Änderung der Helligkeit zu geben, seien die Faktoren angegeben, um die die Empfindlichkeit bei der Aufnahme der Spektren verändert werden mußte. Die Lumineszenz der auf einen Träger von 250 °C aufgedampften Schicht war 20mal intensiver als die der auf kalten Träger aufgedampften Schicht. Das Tempern bei 650 °C bewirkte eine weitere Intensitätszunahme um den Faktor 5. Die Lumineszenzstrahlungsstärke ist bei der getemperten Schicht also etwa um den Faktor 100 größer als bei der auf kalte Träger aufgedampften. Die bei dieser Schicht deutlich erkennbaren Emissionsbanden (blau oder rot) können bei der getemperten Schicht durchaus in gleicher Stärke vorhanden sein, aber die grüne Emissionsbande ist so viel intensiver geworden, daß sie alle anderen Banden überdeckt. Diese starke Intensitätszunahme der grünen Emissionsbande infolge des Temperungsprozesses ist auch mit einer Änderung der Absorptionskurven an der langwelligen Seite der Absorptionskante¹¹ verknüpft. Während die ungetemperte Schicht einen monotonen Anstieg der Absorption mit abnehmender Wellenlänge zeigt, ist bei den getemperten Schichten eine Ausläuferabsorptionsbande bei ca. 400 nm deutlich zu erkennen.

Durch die Temperung ändert sich neben dem spektralen Emissionsverlauf auch die Haftstellenverteilung entscheidend, wie man an den Glow-Kurven in Abb. 4 erkennen kann. Vorversuche hatten er-

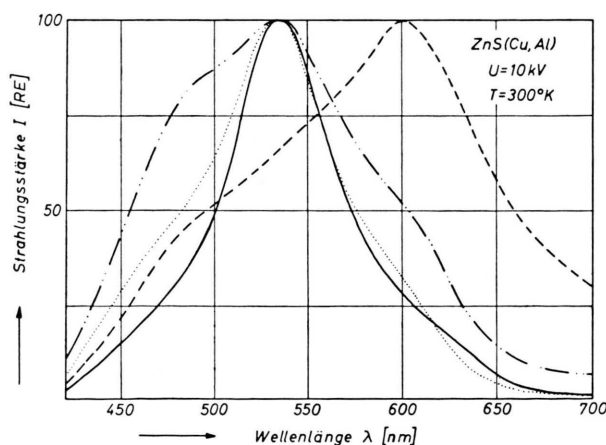


Abb. 3. Spektrale Emissionsverteilungen von ZnS:Cu,Al-Aufdampfschichten. Trägertemperatur beim Aufdampfen: — 22 °C, --- 250 °C, 250 °C und nachträglich bei 650 °C getempert, — Ausgangssubstanz.

¹¹ Die Absorptionskante wurde sowohl aus Absorptionsmessungen als auch durch Messungen der Wellenlängenabhängigkeit der Photo-EMK zu (335 ± 10) nm bestimmt.

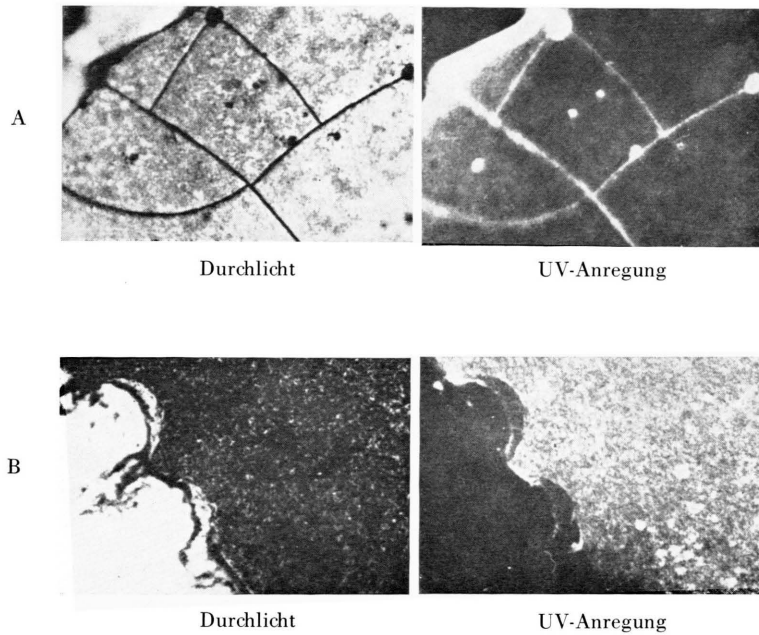


Abb. 2. Mikroskopische Aufnahmen von Aufdampfschichten in Durchlicht und bei Anregung durch ultraviolettes Licht. A nicht getemperte, B getemperte Schicht.

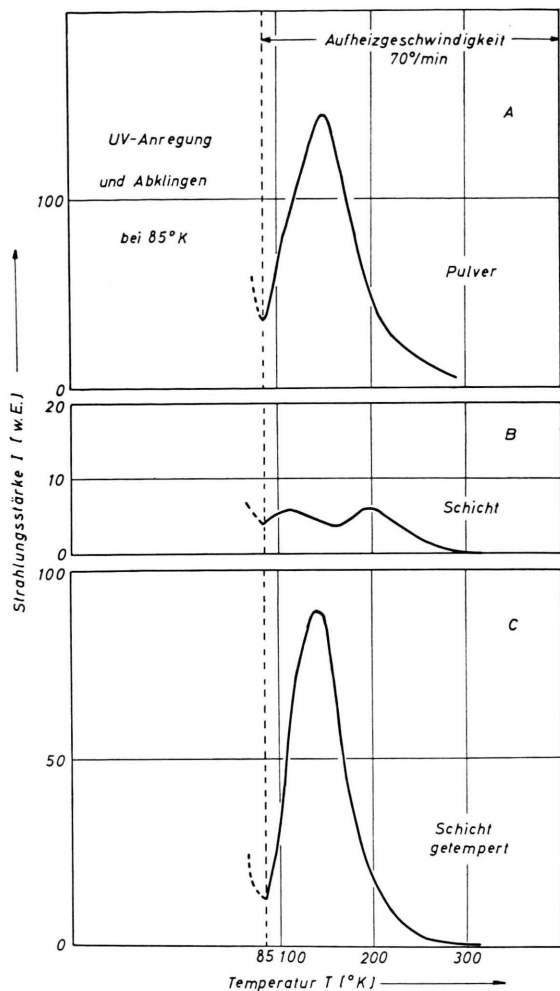


Abb. 4. Glow-Kurven von ZnS:Cu,Al. A. Ausgangssubstanz. B. Aufdampfschicht (Trägertemperatur beim Aufdampfen 250 °C). C. Aufdampfschicht (Trägertemperatur beim Aufdampfen 250 °C und nachträglich bei 650 °C getempert).

geben, daß bei den gewählten Anregungsbedingungen eine maximale Haftstellenfüllung erreicht war. Bei den folgenden Glow-Kurven wurde nach einer derartigen Anregung bei einer Temperatur von 85 °K kurze Zeit gewartet und dann mit Aufheizgeschwindigkeiten von ca. 70 °K pro Minute der Leuchtstoff erwärmt. In der Abb. 4 sehen wir oben die Glow-Kurve der Ausgangssubstanz, die ein ausgeprägtes Maximum bei ca. 150 °K aufweist. Bei den auf kalten Trägern aufgedampften Schichten war die speicherbare Lichtsumme so gering, daß keine Glow-Kurven registriert werden konnten. Bei der nichtgetemperten Schicht ist das Maximum bei 150 °K nicht erkennbar, statt dessen sind zwei

andere Maxima bei ca. 110 °K und 200 °K zu erkennen. Die Glow-Kurve der getemperten Schicht hingegen zeigt im wesentlichen den gleichen Verlauf wie die Ausgangssubstanz mit einem starken Maximum bei 145 °K.

Auch die Kristallstruktur der Schichten, die mit einem Zählrohrgoniometer untersucht wurde, wird durch die thermischen Behandlungen in sehr starkem Maße verändert. Auf kalte Träger aufgedampfte Schichten zeigen sehr breite Reflexe; mit steigender Trägertemperatur und insbesondere durch die thermische Nachbehandlung werden die Reflexe immer schärfer, was die immer bessere Ausbildung der Kristallstruktur widerspiegelt. Alle Schichten weisen ebenso wie die Ausgangssubstanz eine kubische Struktur auf. In der Abb. 5 b ist das Goniometer-Diagramm des Leuchtstoffpulvers dargestellt. Die

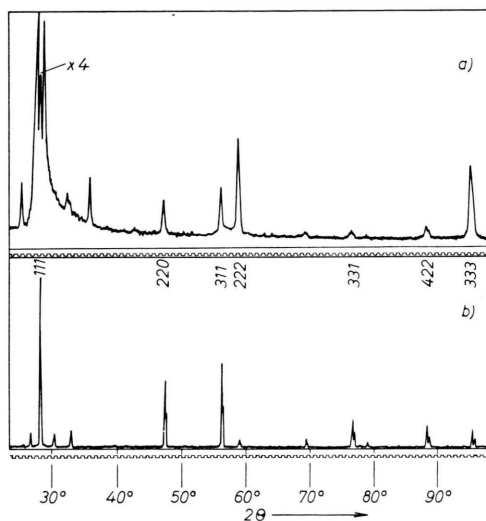


Abb. 5. Kristallstruktur (Goniometerdiagramm). a) ZnS-Aufdampfschicht, b) Ausgangssubstanz.

Intensität in den verschiedenen Reflexen entspricht einer statistischen Orientierung der einzelnen Kristallite (die beiden schwachen Komponenten neben dem 111-Reflex werden durch einen geringen hexagonalen Strukturanteil verursacht). Auf kalte oder schwach geheizte Träger aufgedampfte Schichten zeigen häufig eine ähnliche Intensitätsverteilung. Durch die Temperung, insbesondere bei höheren Temperaturen, wächst der 111-Reflex außerordentlich stark an (die Empfindlichkeit des Schreibers mußte bei der Registrierung in Abb. 5 a um den Faktor 4 herabgesetzt werden) und auch der 222- und 333-Reflex treten immer deutlicher hervor, während

alle anderen Reflexe immer mehr zurücktreten. In Abb. 5 a ist als Beispiel das Goniometer-Diagramm einer Schicht dargestellt, bei der die Strukturumwandlung noch nicht abgeschlossen war, so daß die anderen Reflexe noch deutlich zu erkennen sind. Im Verlauf einer fortgesetzten Temperung verschwinden sie praktisch ganz. Die Ursache dafür ist eine Orientierung der Kristallite in der Schicht während der Temperung. Die Umkristallisation erfolgt derart, daß 111-Ebenen der Kristallite auf dem Träger liegen, d. h. entweder Zink- oder Schwefelatome liegen in der dichtesten Packung, die bei der kubischen Modifikation möglich ist, auf der Unterlage. Um zu entscheiden, ob neben dieser *einen* Vorzugsrichtung auch noch weitere bestehen, die ganze Schicht also als einkristallin anzusehen ist, wurden die Schichten im Goniometer um einen Winkel von 22 Grad gegen den Präparatträger geschwenkt. Das ist der Winkel zwischen der 111- und der 331-Ebene im Gitter des kubischen Zinksulfids. Die 331-Ebene wird also in die 0-Ebene des Goniometers gebracht und die Reflexe der 331-Ebene werden dadurch vom Zählrohr registriert. Dreht man die Schicht jetzt um ihre Normale um 360° , dann sollte der 331-Reflex nur bei drei um 120° gegeneinander versetzten Winkeln auftreten, sofern es sich um einen Einkristall handelt. Da dies nicht der Fall war, sondern die Intensität der Reflexe sich als winkelunabhängig erwies, muß die Schicht aus vielen kleinen Kristallbereichen bestehen, die alle mit einer 111-Ebene auf dem Schichtträger liegen, im übrigen aber statistisch verteilt sind.

Diskussion der Ergebnisse

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß es möglich ist, unter geeigneten Aufdampfbedingungen gleichzeitig mit dem ZnS auch Cu als Aktivator und Al als Koaktivator aufzudampfen. Dies gelang bei unseren Versuchen besonders gut dann, wenn die Wände des Verdampfungsraumes und der Auffänger eine erhöhte Temperatur aufwiesen, während beim freien Aufdampfen im Rezipienten offenbar die Zusammensetzung der erhaltenen Schicht in starkem Maße von der Richtung und der Entfernung vom Verdampfer abhängt. KOLLER und COGHILL⁵ berich-

ten, daß sie mit Al als Koaktivator nur mäßig gute Leuchtstoffschichten und auch diese nur bei sehr hohen Al-Konzentrationen erhalten haben¹². Wir vermuten, daß unsere wesentlich günstigeren Ergebnisse durch den neuartigen Verdampfer erreicht wurden. Durch die sehr heiße, sich von oben auf das Verdampfungsgut senkende, enggewinkelte Wolframspirale wird eine rasche und restlose Verdampfung der jeweils obersten Schicht des Verdampfungsgutes ermöglicht, während die Zusammensetzung des übrigen Materials sich kaum verändert, da es relativ kalt bleibt. Durch die thermische Behandlung, und zwar sowohl durch eine höhere Trägertemperatur beim Aufdampfen als auch durch thermische Nachbehandlungen steigt die Lumineszenzfähigkeit der Schichten, und die Kristallstruktur bildet sich wesentlich besser aus. Die Breite der Reflexe beim Aufdampfen auf kalte Träger zeigt, daß nur mäßig gut geordnete Bezirke von weit unter $1\ \mu$ Ausdehnung entstanden sind. Diese schlechte Kristallstruktur könnte als die Ursache für die sehr geringe Lumineszenz dieser Schichten angesehen werden. Sowohl die Emissionsverteilung als auch die Form der Glow-Kurven beweisen, daß darüber hinaus die Aktivatoren und Koaktivatoren nicht oder nur teilweise als Leuchtzentren bzw. Haftstellen eingebaut sind. Die beim Ausgangsmaterial ausgeprägte grüne Emissionsbande wird nur nach geeigneter thermischer Nachbehandlung bei der Leuchtstoffschicht wiedergefunden. Die Ursache für die beim Aufdampfen auf kalte Träger gefundene blaue (475 nm) und rote (600 nm) Bande sind unbekannt. Möglicherweise handelt es sich bei der blauen Bande um die bekannte Emissionsbande des eigenaktivierten ZnS, bei der roten Bande könnte es sich um die rote Cu-Bande handeln, jedoch hat АРАПОВА⁷ eine entsprechende Emissionsbande auch bei aktivatorfrei aufgedampften ZnS-Phosphoren (nach Temperung bei hohen Temperaturen) gefunden. Auf Grund der vorliegenden Messungen kann es als sicher angesehen werden, daß die Temperung den Einbau der Störstellen als Leuchtzentren und Haftstellen ermöglicht, was in früheren Arbeiten bereits mehrfach vermutet worden war. Zwei andere Versuche zeigen ebenfalls die Wanderung der Störstellen in den ZnS-Schichten bei Temperaturen von $600 - 700^\circ\text{C}$. Wurde eine gut lumineszierende Leuchtstoffschicht mit aktivatorfreiem ZnS-Pulver überschichtet und eine halbe Stunde bei 650°C getempert, so ließ die Lumineszenz der Schicht merklich nach; das sie be-

¹² KOLLER und COGHILL benutzten Al-Konzentrationen von 10^{-2} , während unsere Leuchtstoffe nur ca. 10^{-4} Al enthielten. Bei allen anderen uns bekannten Arbeiten war für die Herstellung von Cu-aktivierten ZnS-Schichten Cl als Koaktivator verwendet worden.

deckende ZnS-Pulver hingegen war lumineszierend geworden. Die Ursache ist offenbar die Wanderung von Aktivatoren aus der Schicht in das ZnS-Pulver. Andererseits kann man gut lumineszierende Schichten auch erhalten, wenn man aktivatorfreies ZnS auf die Träger aufdampft und anschließend, bedeckt mit ZnS:Cu,Al-Pulver, bei 650 °C tempert. Lumineszenz-

messungen zeigen, daß dabei Cu und Al in die vorher aktivatorfreie Schicht einwandern. Durch dieses Verfahren, durch Tempern von Schichten, die mit Leuchtstoffpulvern überdeckt sind, war es auch möglich, die Eigenschaften von ZnS:Cu,Al-Schichten nachträglich zu verändern und dadurch Schichten mit besonders guter Photolumineszenz zu erhalten.

Hall-Effekt und Thermokraft von gesintertem Zink-Oxyd

H. HEINRICH

Elektrotechnisches Institut der Technischen Hochschule Wien

(Z. Naturforschg. **20 a**, 99—102 [1965]; eingegangen am 17. September 1964)

An polykristallinen gesinterten ZnO-Proben wurden HALL-Effekt, Leitfähigkeit und Thermokraft im Temperaturbereich zwischen -190 und 500 °C gemessen. Die Werte der Beweglichkeiten der einzelnen Proben schwanken infolge von Korngrenzeffekten in einem weiten Bereich. Für eine Analyse der Volumseigenschaften von ZnO wurden daher nur die hochhomig durchgeführten HALL-Effekt- und Thermokraftmessungen herangezogen. Wird die freie Weglänge der Phononen durch die Korngrenzen bestimmt, so ist der Beitrag des phonon-drag-Effektes zur Thermokraft von gesinterten Proben nur gering. Es ist somit möglich, aus Thermokraft- und Hall-Effekt-Messungen den Wert der effektiven Masse zu bestimmen ($m^{(L)}=0,07 m$). Aus Untersuchungen des Verlaufes der Thermokraft in Abhängigkeit von der Temperatur folgt, daß Streuung am optischen Zweig der Gitterschwingungen im untersuchten Temperaturintervall vorherrscht.

I. Meßanordnung und Meßergebnisse

Um den Einfluß von Dotierungen auf den Leitungsmechanismus von polykristallinem ZnO und insbesondere die Photoleitung untersuchen zu können, wurden vorbereitende Messungen an ZnO ohne besondere Zusätze im Temperaturintervall von -190 bis 500 °C durchgeführt. Aus technischen Gründen haben wir für diese Untersuchungen gesinterte Proben verwendet, die aus dem pulverförmigen Ausgangsmaterial (spektroskopisch reines ZnO der New Jersey Zinc-Company) durch Pressen bei 1000 kg/cm² Druck und darauffolgendes 4-stündiges Sintern bei 1200 °C bei einem Sauerstoffdruck von 2 atm hergestellt wurden. Die so erhaltenen Proben hatten keramikartiges, poröses Aussehen (Dichte 3,5 bis 4 g/cm³) und Korngrößen von ungefähr 10 μ .

Unmittelbar nach dem Kontaktieren (verwendet wurde aufgedampftes Gold) zeigten die Proben Leitfähigkeiten in der Größenordnung von 10^2 bis $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Da infolge des großen Oberflächen-Volumenverhältnisses anzunehmen war, daß adsorbierter Sauerstoff eine entscheidende Rolle spielt, wurden vor Beginn jeder Messung die Proben im Vakuum (10^{-5} Torr) eine Stunde bei 450 °C gehalten (aus Untersuchungen von BEVAN und ANDERSON¹ folgt, daß bei einem Druck von weniger als 10^{-3} Torr der Einfluß der umgebenden Sauerstoffatmosphäre auf die Leit-

fähigkeit vernachlässigbar ist). Während dieser Zeit stellt sich eine irreversible Erhöhung der Leitfähigkeit um ein bis zwei Zehnerpotenzen ein (ähnliche Ergebnisse wurden von HEILAND² bei Untersuchungen an dünnen Schichten gefunden). Gleichzeitige HALL-Effektmessungen ergaben eine Erhöhung der Elektronendichte (bei Raumtemperatur) um einen Faktor 3 bis 4.

Infolge des porösen Aufbaues erfolgte die Desorption des Sauerstoffes auch im Innern und die Proben zeigten über den ganzen Querschnitt konstante Leitfähigkeit: dies konnte durch schichtweises Abschleifen der Mantelflächen der Probe und Widerstandsmessung nachgewiesen werden. Bei Raumtemperatur erfolgt die Wiederabsorption von Sauerstoff nur sehr langsam und erreicht auch nach Wochen noch keine Sättigung.

In Abb. 1 ist die reziproke HALL-Konstante der untersuchten Proben dargestellt, während Abb. 2 die HALL-Beweglichkeit $R\sigma$ und Abb. 3 den Verlauf der differentiellen Thermokraft darstellt. Es zeigt sich, daß die Schwankungen der Elektronenkonzentrationen der einzelnen Proben mit den oben beschriebenen Herstellungsbedingungen in relativ engen Grenzen liegen (Streuung um einen Faktor ~ 2 bei HALL-Effektmessungen), hingegen streuen die Beweglichkeiten in einem weiten Bereich (Faktor ~ 8).

¹ D. J. BEVAN u. J. S. ANDERSON, Disc. Faraday Soc. **8**, 238 [1950].

² G. HEILAND, Z. Phys. **142**, 415 [1955].