

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 Korngrenzeneffekten in einem weiten Bereich. Für eine Analyse der Volumeneigenschaften 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 keramkartiges, 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 10² 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].



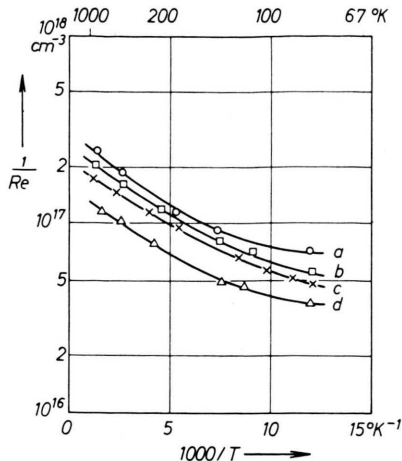


Abb. 1. Reziproke HALL-Konstante gesinterter ZnO-Proben in Abhängigkeit von der Temperatur.

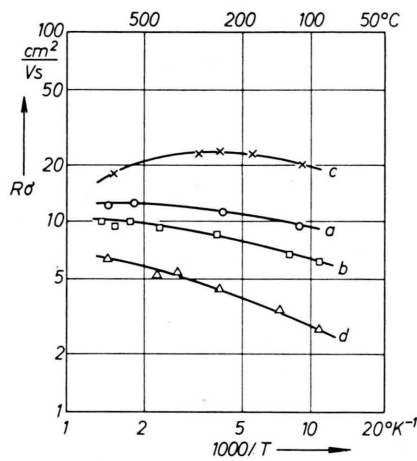


Abb. 2. HALL-Beweglichkeit gesinterter ZnO-Proben in Abhängigkeit von der Temperatur.

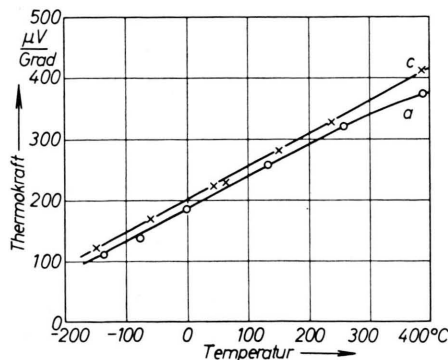


Abb. 3. Differentielle Thermokraft von Probe a) und c) (vgl. Abb. 1).

Bei Betrachtung von Abb. 1 fällt der nichtlineare Verlauf der HALL-Konstanten auf, der sich nicht durch ein einfaches Exponentialgesetz beschreiben läßt.

Da die Werte der Beweglichkeiten der einzelnen Proben nicht nur stark streuen, sondern auch um über eine Zehnerpotenz unter diejenigen von Einkristallen liegen (BOGNER³; HUTSON⁴), muß angenommen werden, daß sie vor allem durch schlechtleitende Kontaktschichten zwischen den einzelnen Körnern bestimmt werden. Werden die Messungen von HALL- und Thermospannung hochhomig durchgeführt, so haben diese schlechtleitenden Kontaktschichten keinen wesentlichen Einfluß auf das Ergebnis. Voraussetzung dafür ist, daß die Verarmungsrandschichten an den Korngrenzen nur einen kleinen Prozentsatz des Volumens einnehmen. Es ist daher möglich, Messungen des HALL-Effektes und der Thermokraft an Sinterproben für eine Analyse der Volumseigenschaften heranzuziehen.

II. Diskussion der Thermokraftmessungen

Im allgemeinen setzt sich die gemessene Thermokraft an Halbleitern aus zwei Komponenten zusammen: dem elektronischen Anteil α_e und dem phonon-drag-Anteil α_p . Die Trennung in α_e und α_p ist nur durch Berechnung des elektronischen Anteils aus HALL-Effektmessungen bei Annahmen über den Streumechanismus und den Wert des Massenverhältnisses $m^{(L)}/m$ möglich ($m^{(L)}$: Masse der Elektronen im Leitfähigkeitsband).

Thermokraftmessungen, die von HUTSON⁵ an ZnO-Einkristallen durchgeführt wurden, zeigen einen beträchtlichen Beitrag des phonon-drag-Effektes zur Thermokraft (ca. 1000 $\mu\text{V}/\text{Grad}$ bei 120 °K; $n = 3,3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$).

Nach HERRING⁶ berechnet sich der Anteil des phonon-drag-Beitrages α_p zu:

$$\alpha_p = -c^2 f \tau / T \mu. \quad (1)$$

c ist die Schallgeschwindigkeit (in ZnO: $4 \cdot 10^5 \text{ cm pro sec}^5$), f gibt den Bruchteil des Elektronendriftmomentes an, das an die Phononen abgegeben wird und mit τ ist die mittlere Lebensdauer der langwelligen Phononen bezeichnet. Gl. (1) gilt nur für den Grenzfall kleiner Elektronenkonzentrationen und

³ G. BOGNER, J. Phys. Chem. Solids **19**, 235 [1961].

⁴ A. R. HUTSON, Phys. Rev. **108**, 222 [1957].

⁵ A. R. HUTSON, J. Phys. Chem. Solids **8**, 467 [1959].

⁶ C. HERRING, Phys. Rev. **96**, 1163 [1954].

großer Probenabmessungen. Das Verhalten von α_p bei wachsender Elektronenkonzentration, kleinen Probenabmessungen und Einsetzen von Entartung wurde von HERRING ebenfalls berechnet.

Für den Fall, daß bei tiefen Temperaturen die freie Weglänge der Phononen durch die Probenabmessungen L (oder Korngrenzen bei polykristallinen Proben) begrenzt wird, gilt:

$$\tau = L/c. \quad (2)$$

Bei den Untersuchungen von HUTSON⁵ an ZnO-Einkristallen betrug der Probendurchmesser 0,02 cm; unsere untersuchten Sinterproben haben Korngrößen von 5 bis 10 μ . Somit ergibt sich aus (2) ein um den Faktor 20 bis 30 kleinerer Beitrag des phonon-drag zur Thermokraft als bei Einkristallen (bei Sinterproben würde α_p bei 120 °K ca. 30 μ V pro Grad betragen; bei steigender Temperatur nimmt α_p mit $T^{-2,5}$ rasch ab).

Man darf also annehmen, daß die in Abb. 3 dargestellten Thermokraftwerte gesinterter Proben vorwiegend nur durch den elektronischen Anteil bestimmt werden. Dieser Umstand erlaubt es, die effektive Masse direkt aus einem Vergleich von HALL-Effekt- und Thermokraftmessungen zu ermitteln, im Gegensatz zu Untersuchungen an Einkristallen, wo dies nur indirekt über das Sättigungsverhalten von α_p mit steigender Elektronenkonzentration möglich ist (HUTSON⁵).

Für den elektronischen Anteil der Thermokraft gilt bekanntlich:

$$\alpha_e = -k/e(\eta + \delta), \quad (3)$$

wobei mit dem Wert η die reduzierte FERMI-Energie $\eta = -E_F/kT$ und mit δ der Streufaktor bezeichnet ist.

Für einen Vergleich von HALL- und Thermokraftmessungen wurde E_F/kT aus der Trägerdichte im Leitungsband errechnet. Im allgemeinen Fall gilt:

$$n = \frac{2}{\sqrt{\pi}} N_C F_{1/2}(E_F/kT). \quad (4)$$

$[F_{1/2}(\eta)]$ sind FERMI-Integrale, N_C ist die effektive Zustandsdichte $N_C = 2(2\pi m^{(L)} kT/h^2)^{3/2}$.

In Abb. 4 ist der aus Gl. (3) mit E_F/kT aus (4) errechnete Verlauf der Thermokraft für Probe c) mit konstantem $\delta = 2$ (Streuung am akustischen

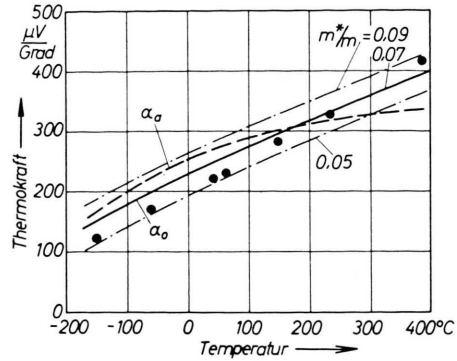


Abb. 4. Vergleich von berechnetem und experimentell bestimmtem Verlauf der Thermokraft für Probe c) (vgl. Abb. 1). ●●●: Meßpunkte; α_a : Streuung am akustischen Zweig der Gitterschwingungen; α_o : Streuung am optischen Zweig (in beiden Fällen wurde $m^{(L)}/m = 0,07$ angenommen). Die strichpunktierten Kurven geben den Verlauf von α_o für je einen Wert $m^{(L)}/m \leq 0,07$.

Zweig der Gitterschwingung) eingezeichnet, wobei der Wert der effektiven Masse $m^{(L)} = 0,07 m$ so gewählt wurde, daß beste Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten erreicht wird. Aus Abb. 4 ist zu ersehen, daß der Temperaturverlauf der Thermokraft in diesem Fall nur ungenau wiedergegeben wird.

Tragen die einzelnen Atome in einen Kristall Ladungen, so tritt bei Anregung mit Gitterschwingungen des optischen Zweiges eine zusätzliche Polarisation des Gitters auf. Diese Polarisation bestimmt bei stark polaren Kristallen (z. B. PbS) den Streumechanismus bei hohen Temperaturen. Bei PETRITZ und SCANLON⁷ wurde in zusammenfassender Weise über die verschiedenen Theorien der Streuung an optischen Phononen berichtet.

Im Fall von ZnO ist die von HOWARD und SONDHEIMER⁸ entwickelte Störungstheorie anzuwenden (Wert der Kopplungskonstante ca. 0,5; COLLINS und KLEINMANN⁹). HOWARD und SONDHEIMER⁸ haben die Werte des Streugliedes in Abhängigkeit von $Z = \Theta/T$ berechnet (Θ : DEBYE-Temperatur; für ZnO: $\Theta = 660$ °K, HUTSON⁴). Bei sehr hohen Temperaturen existiert für die Lebensdauer eine Beziehung von der Form $\tau = a E^{-s}$ mit konstantem $s = -\frac{1}{2}$ ($\delta = 3$); bei tiefen Temperaturen variiert δ zwischen 3 und 1,8.

⁷ R. L. PETRITZ u. W. W. SCANLON, Phys. Rev. **97**, 1620 [1955].

⁸ D. J. HOWARD u. E. H. SONDHEIMER, Proc. Roy. Soc., Lond. A **219**, 53 [1953].

⁹ R. J. COLLINS u. D. A. KLEINMANN, J. Phys. Chem. Solids **11**, 190 [1959].

In Abb. 4 ist der Verlauf der Thermokraft mit den der Arbeit von HOWARD und SONDHEIMER entnommenen Werten für δ (entsprechend dem jeweiligen Z) ebenfalls aufgetragen. Da der Verlauf der Thermokraft auf diese Weise wesentlich besser wiedergegeben wird, ist anzunehmen, daß Streuung am optischen Zweig der Gitterschwingungen in untersuchten Temperaturbereich vorherrscht. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte HUTSON⁴ bei der Untersuchung des Temperaturverlaufes der Beweglichkeit an ZnO-Einkristallen.

Zum Vergleich wurden in Abb. 4 die berechneten Kurven für die Thermokraft für drei verschiedene Werte der effektiven Masse aufgetragen; es ist zu ersehen, daß der Wert 0,07 beste Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Werten bewirkt.

Der hier bestimmte Wert der effektiven Masse stimmt mit dem aus Untersuchungen der Infrarot-

reflexion von COLLINS und KLEINMANN⁹ gewonnenen Wert der Polaronenmasse $m^{(p)} = 0,06 m$ und dem von HUTSON⁵ aus dem Sättigungsverhalten des phonon-drag-Anteiles ermittelten Wert $m^{(i)} = 0,07 m$ (eine neuere Deutung dieses Versuchsergebnisses findet sich bei HUTSON¹⁰) gut überein. Hingegen bestehen Differenzen zu der von DIETZ¹¹ et al. aus der Temperaturabhängigkeit der Absorptionskante ermittelten effektiven Masse von 0,38 m und der von HUTSON⁴ aus HALL-Effektmessungen bestimmten Masse der Elektronen im Leitungsband $m^{(H)} = 0,5 m$ und der aus der Aktivierungsenergie der Donatoren abgeleiteten Masse von 0,27 m .

Die Durchführung dieser Arbeit wurde durch finanzielle Zuwendungen der Plastic-Coating-Corporation, Holyoke, Mass., und der LUDWIG-BOLTZMANN-Gesellschaft, Wien, ermöglicht. Für viele Anregungen habe ich Herrn Prof. Dr. K. M. KOCH und Herrn H. PREIER zu danken.

¹⁰ A. R. HUTSON, J. Appl. Phys. **32** S, 2287 [1961].

¹¹ R. E. DIETZ, J. J. HOPFIELD u. D. G. THOMAS, J. Appl. Phys. **32** S, 2287 [1961].

The Electrical Conductivity of Molten Lithium Molybdate

ARNOLD KVIST and ARNOLD LUNDÉN

Department of Physics, Chalmers Institute of Technology, Göteborg, Sweden

(Z. Naturforschg. **20 a**, 102–104 [1965]; eingegangen am 2. Oktober 1964)

The electrical conductivity of Li_2MoO_4 has been measured on both sides of the melting point in order to see whether this salt has a high temperature modification with properties similar to $\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4$. This was found not to be the case. The temperature dependence of the conductivity was studied for the melt, giving

$$\kappa = -2.518 + 6.999 \cdot 10^{-3} t - 1.356 \cdot 10^{-6} t^2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad (704-950^\circ \text{C}).$$

There is a discrepancy between our results and recent measurements by MORRIS and ROBINSON. Possible explanations are discussed.

Lithium molybdate might be expected to have a high temperature modification with structure and properties similar to $\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4$, i. e. characterized by a high cation mobility¹. In order to investigate if such a modification exists, we decided to measure the electrical conductivity on both sides of the melting point. When our series of measurements were nearly completed, a report appeared of conductivity measurements on molybdate melts by MORRIS and ROBINSON² (Abbreviated M. & R. in this paper). Since there was a discrepancy between their results

and ours, we made more measurements, which gave essentially the same results, and we tried to check all possible sources of error.

Commercial Li_2MoO_4 (Dr. Theodor Schuchart, München) was used without further purification. The conductivity cell and the experimental procedure has been described recently¹. The conductivity decreased rapidly as soon as the melt was cooled below the solidification point, i. e. it was evident that Li_2MoO_4 does not have any high temperature modification similar to $\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4$.

¹ A. KVIST and A. LUNDÉN, Z. Naturforschg. **20 a** [1965], in press.

² K. B. MORRIS and P. L. ROBINSON, J. Phys. Chem. **68**, 1194 [1964].