

Einsetzen in (23) liefert:

$$I = \pm i \sum_{\alpha, \beta} e_{\alpha} q_{\beta} \left\{ \langle f | D_{\alpha\beta} | f \rangle + \frac{1}{m} \langle f | p_{\beta} | f \rangle [\langle f | p_{\alpha} | f \rangle - \hbar k_{\alpha}] \right\}. \quad (41)$$

Der Whitfieldsche Kopplungsfaktor enthält nur das erste Glied mit $D_{\alpha\beta}$; im Sinne einer korrekten Linearisierung kommt dazu, wie man sieht, noch ein weiteres Glied. Allerdings wird dieses Glied, das für freie Elektronen verschwindet, meistens von untergeordneter Bedeutung sein. Es zeigt sich also, daß die Methode des Deformationspotentials im wesentlichen auf eine Linearisierung hinausläuft.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Formulierungen von Sommerfeld und Bethe sowie

von Jones höchst fragwürdig sind. Dagegen sind die Kopplungsfaktoren von Nordheim, Bardeen und Whitfield günstige Näherungen, wobei die beiden ersteren auf Metalle zugeschnitten sind, letzterer dagegen vornehmlich für Halbleiter gedacht ist. Die Ausdrücke von Nordheim und Bardeen führen für kleine $|q|$ unmittelbar zur „isotropen“ Form (25), nicht aber zur allgemeinen Form (24); schuld daran ist, daß dabei die Elektronen durch ebene Wellen beschrieben werden, die an sich für freie Teilchen in einem isotropen Medium gelten. Andererseits gelten die Ausdrücke von Nordheim und Bardeen in ihrer allgemeinen Form nicht nur für kleine q . Dagegen stehen die Folgerungen, die diese Autoren für U-Prozesse ziehen, im Gegensatz zu unseren Ergebnissen (vgl. Abschn. 3); auch dies liegt an der vereinfachenden Annahme ebener Wellen.

Flache Elektronen-Traps und IR-Stimulation bei ZnS-Phosphoren

N. RIEHL, G. BAUR und L. MADER

Physik-Department der Technischen Hochschule München

Herrn Professor Dr.-Ing. H. GOBRECHT zum 60. Geburtstag gewidmet

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1296—1302 [1969]; eingegangen am 6. Juni 1969)

Aus Glowkurvenmessungen an ZnS-Phosphoren im Temperaturgebiet unterhalb 100°K ergibt sich eine „effektive Haftstellenverteilung“, die sehr stark von den Präparationsbedingungen abhängt. Neben sehr breiten, quasikontinuierlichen Glowmaxima beobachtet man auch scharfe, diskrete Glowpeaks zwischen 60°K und 80°K.

Die Existenz flacher Haftstellen ($< 0,1$ eV) ist notwendig für die Stimulierbarkeit von ZnS mit langwelligem IR (bis über 25 μ). Die wichtigste experimentelle Voraussetzung für die Untersuchung solcher Stimulationseffekte ist die Fernhaltung von unerwünschtem Infrarot von wärmeren, ungekühlten Teilen der Apparatur und der Umgebung. Unter diesen Bedingungen gelingt es, die IR-Stimulation bis zu Wellenlänge über 25 μ quantitativ zu untersuchen und mit ihrer Hilfe optische Traptiefen zu bestimmen.

Flache Haftstellen, die thermisch bei Temperaturen unterhalb 100°K entleert werden können, bestimmen weitgehend das Lumineszenzverhalten von ZnS-Phosphoren bei tiefen Temperaturen. Diese Haftstellen sind nicht nur für die Form der Glowkurve (Thermolumineszenz), sondern auch für das Nachleuchten bei konstant gehaltener tiefer Temperatur, etwa bei 4,2°K („Tunnelnachleuchten“) verantwortlich¹ und für die IR-Stimulation².

Sonderdruckanforderungen erbeten an Prof. Dr. N. RIEHL, Physik Department der Technischen Hochschule, D-8000 München 2, Arcisstr. 21.

- ¹ N. RIEHL, Intern. Conf. on Luminescence, Budapest 1966. — L. MADER u. N. RIEHL, Z. Phys. **206**, 319 (1967). — N. RIEHL, G. BAUR, L. MADER u. P. THOMA, Intern. Conf. on II-VI Semiconducting Compounds, Providence 1967.

Die Existenz flacher Traps ist eine notwendige Voraussetzung für die Stimulierbarkeit von ZnS-Phosphoren mit langwelligem IR, und je nach der Art der Trapverteilung lassen sich die verschiedenen Phosphore gut, schlecht oder überhaupt nicht mit langwelligem IR stimulieren. — Über unsere neueren Ergebnisse auf diesem Gebiet, insbesondere hinsichtlich der IR-Stimulation, soll im folgenden berichtet werden.

- ² G. BAUR, J. KNOBLOCH, N. RIEHL u. P. THOMA, Z. Naturforsch. **21 a**, 851 (1966). — G. BAUR, J. KNOBLOCH, N. RIEHL u. P. THOMA, Intern. Conf. on Luminescence, Budapest 1966. — G. BAUR, N. RIEHL u. P. THOMA, Z. Phys. **206**, 229 [1967].



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.

I. Ergebnisse von Thermolumineszenz-Messungen

Mit Hilfe der Thermolumineszenzmethode wurde die Haftstellenverteilung einer großen Zahl verschiedener ZnS-Phosphore untersucht. Zweck dieser Untersuchungen war es, Phosphore zu finden, die eine sehr hohe Konzentration flacher Traps aufweisen, d. h. sich sehr gut mit IR stimulieren lassen.

Bei Thermolumineszenz- oder Glowkurvenmessungen im Tieftemperaturbereich (d. h. unterhalb 100 °K) kommt zu den zur Erreichung genauer und reproduzierbarer Ergebnisse notwendigen Voraussetzungen (lineares Heizprogramm, langsame Aufheizung, dünne Leuchtstoffschichten, Anregung bis zur Sättigung) eine weitere sehr wichtige Bedingung hinzu: Die Probe muß sehr sorgfältig gegen störende IR-Strahlung von wärmeren Teilen der Umgebung abgeschirmt werden, um eine Verfälschung der gemessenen Trapverteilung durch IR-Stimulation auszuschalten.

1. Allgemeines

In ZnS-Phosphoren findet man prinzipiell zwei verschiedene Sorten von Verteilungen flacher Traps.

Abbildung 1 zeigt je ein Beispiel, und zwar Abb. 1A zunächst einen Phosphor mit einem Kontinuum flacher Traps. Um beurteilen zu können, ob es sich um eine (kontinuierliche) Trapverteilung handelt, wurde die Wartezeit zwischen dem Ende der Anregung und dem Beginn der Aufheizung variiert. Bei sofortiger Aufheizung erhält man nur eine abfallende Glowemissionskurve (Kurve a). Nach einiger Wartezeit bei 4,2 °K sind dagegen die flachsten Traps bereits geleert, und man beobachtet in der Glowkurve einen breiten Peak, der sich mit zunehmender Wartezeit zu immer höherer Temperatur verschiebt (Kurve b: 8,5 min Abklingzeit, Kurve c: 34 min Abklingzeit). Es handelt sich hier also nicht um einen echten Glowpeak, sondern um ein Artefakt, das durch das vorherige Abklingen des Phosphors verursacht wird.

Abbildung 1B zeigt einen Phosphor mit einem scharf ausgeprägten Peak um 60 °K. Hier beobachtet man während der Wartezeit lediglich eine Intensitätsabnahme dieses Peaks, aber keine Peak-Verschiebung, was auf einen diskreten Trap hindeutet. (Kurve a: ohne vorheriges Abklingen, Kurve b: 40 min Abklingzeit). Wir sehen, daß man

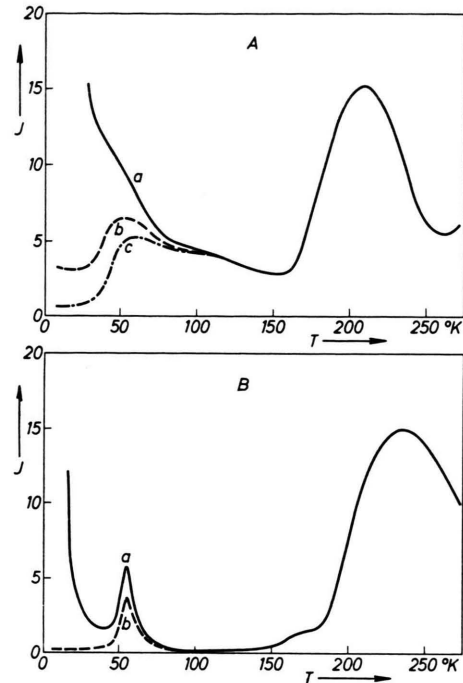


Abb. 1A. Glowkurven eines ZnS(Cu)-Phosphors mit einem Kontinuum flacher Traps. Kurve a = 0 Min. Abklingen, Kurve b = 8,5 Min. Abklingen, Kurve c = 34 Min. Abklingen.

Abb. 1B. Glowkurven eines ZnS(Cu, Ga)-Phosphors mit einem Peak bei 60 °K. Kurve a = 0 Min. Abklingen, Kurve b = 40 Min. Abklingen.

bei beiden Phosphoren eine rasche und starke Entleerung flacher und auch tieferer Traps beobachtet, obwohl die Phosphore auf der Temperatur des flüssigen Heliums (ca. 6 °K) gehalten werden. Wir konnten auch nachweisen, daß es sich bei dieser Trapentleerung um leuchtende Rekombinationen der befreiten Elektronen mit angeregten Aktivatoren handelt¹. Bei dieser starken Entleerung flacher und auch verhältnismäßig tiefer Traps (bis zu ca. 0,1 eV) kann es sich natürlich nicht um eine thermische Befreiung der getrappten Elektronen handeln, sondern es müssen direkte Übergänge der getrappten Elektronen zu den angeregten Aktivatoren erfolgen^{1,3}.

2. Trapkontinua

Um einen Überblick über die möglichen Verteilungen flacher Traps in ZnS zu gewinnen, wurde eine große Anzahl von verschiedenen Phosphoren untersucht.

³ N. RIEHL, Festkörperprobleme VIII, 232 (1968).

Abbildung 2 zeigt vier Proben von ZnS-Phosphoren mit verschiedenen kontinuierlichen Verteilungen flacher Traps. Wir sehen eine Probe praktisch ohne flache Traps und drei weitere mit steigendem Trapkontinuum (bezogen auf den 160°K-Peak, der bei allen etwa gleich stark ausgeprägt ist).

Obwohl diese Proben praktisch gleich hergestellt sind, ist das Kontinuum der flachen Traps sehr verschieden, während die tieferen, für den 160°K-Peak verantwortlichen Traps bei den verschiedenen Proben praktisch gleich sind. Die starken Unterschiede bei den flachen Traps sind auf geringe, unbeabsichtigte und unbekannte Abweichungen in den Herstellungsbedingungen zurückzuführen, die man nicht unter Kontrolle hat.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß die sog. Koaktivatoren und dabei vor allem das Chlor, aber auch der Sauerstoff bei der Bildung der flachen Traps eine gewisse Rolle spielen. Die leichte Beeinflussbarkeit der flachen Traps spricht jedoch dafür, daß es hier nicht nur auf „chemische Verunreinigungen“, d.h. den Einbau bzw. eine indirekte Wirkung

von Fremdatomen ankommt, sondern auch auf „physikalische Defekte“, wie z.B. eine Fehlordnung im Kristallgitter. Weiterhin könnte auch die Tatsache, daß in ZnS-Phosphoren Wurtzit- und Blende-Struktur meist nebeneinander im gleichen Kristall vorliegen, mit verantwortlich sein für die Bildung und Verteilung flacher Traps.

Bisher haben wir immer gleiche Präparation vorausgesetzt und bereits sehr verschiedene Trapverteilungen gefunden. Variiert man jetzt noch die Präparationsbedingungen (z. B. Ausgangsmaterial, Glühgas, Glühtemperatur und Glühdauer sowie Zusätze zum Glühgut), so erhöht sich die Vielfalt der Verteilungen flacher Traps in ZnS noch beträchtlich und man kann durch geeignete Wahl der Herstellungsbedingungen praktisch jede beliebige Trapverteilung erhalten. Ergänzend zu den in Abb. 2 gezeigten Glowkurven gibt Abb. 3 noch vier Beispiele für die Vielfalt der möglichen Trapverteilungen in ZnS.

Interessant ist, daß bei gleich präparierten Phosphoren die Art des Aktivators keinen wesentlichen

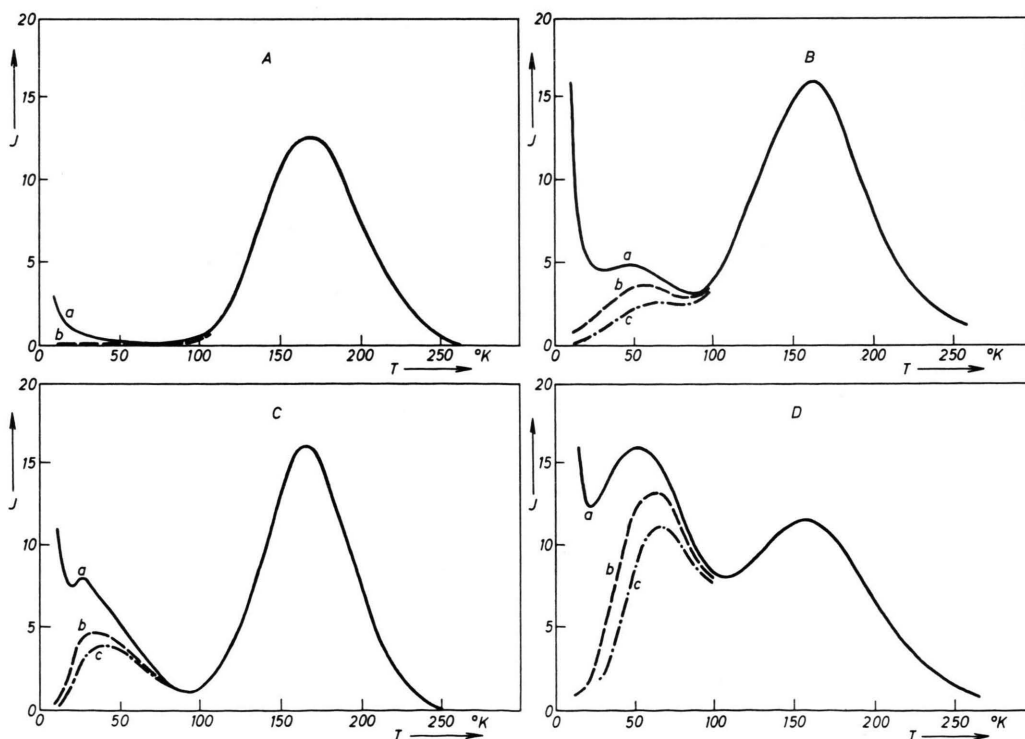


Abb. 2A: Glowkurven eines ZnS-Phosphors, der fast keine flachen Traps hat.

Abb. 2B—D. Glowkurven von ZnS-Phosphoren mit steigendem Kontinuum flacher Traps (bezogen auf den 160°K-Peak). Kurve a = jeweils 0 Min. Abklingen, Kurve b = jeweils ca. 10 Min. Abklingen, Kurve c = jeweils ca. 40 Min. Abklingen.

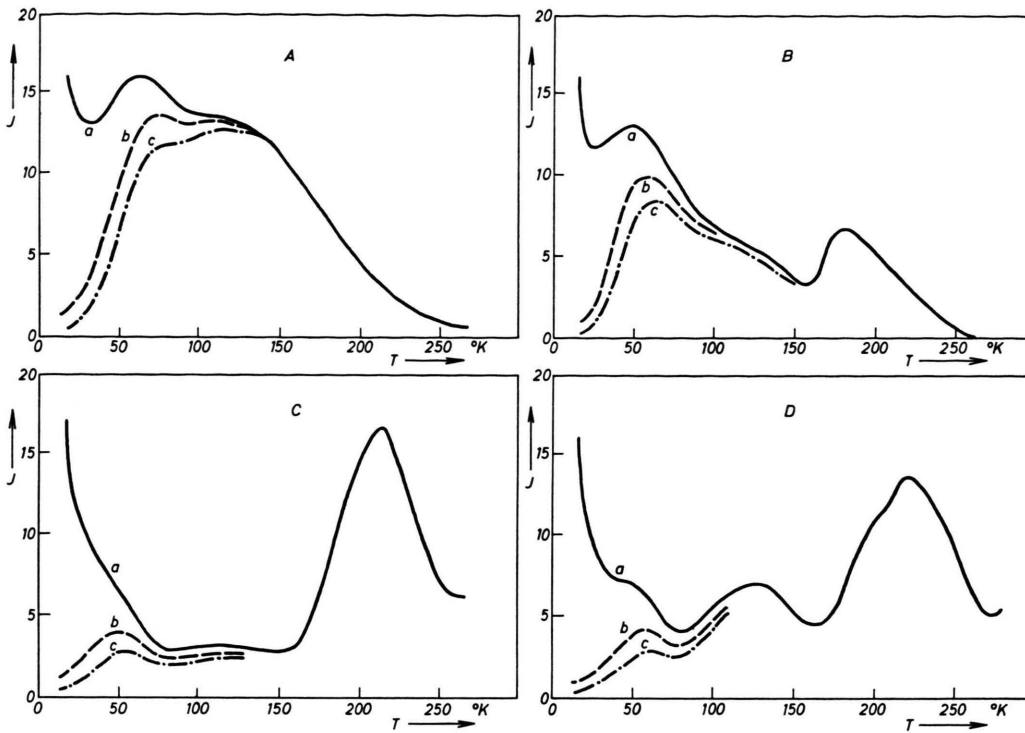


Abb. 3 A—D. Glowkurven von vier ZnS-Phosphoren verschiedener Herstellung mit **sehr** unterschiedlicher Trapverteilung (Bezeichnung der Kurven *a*, *b*, *c* siehe Abb. 2).

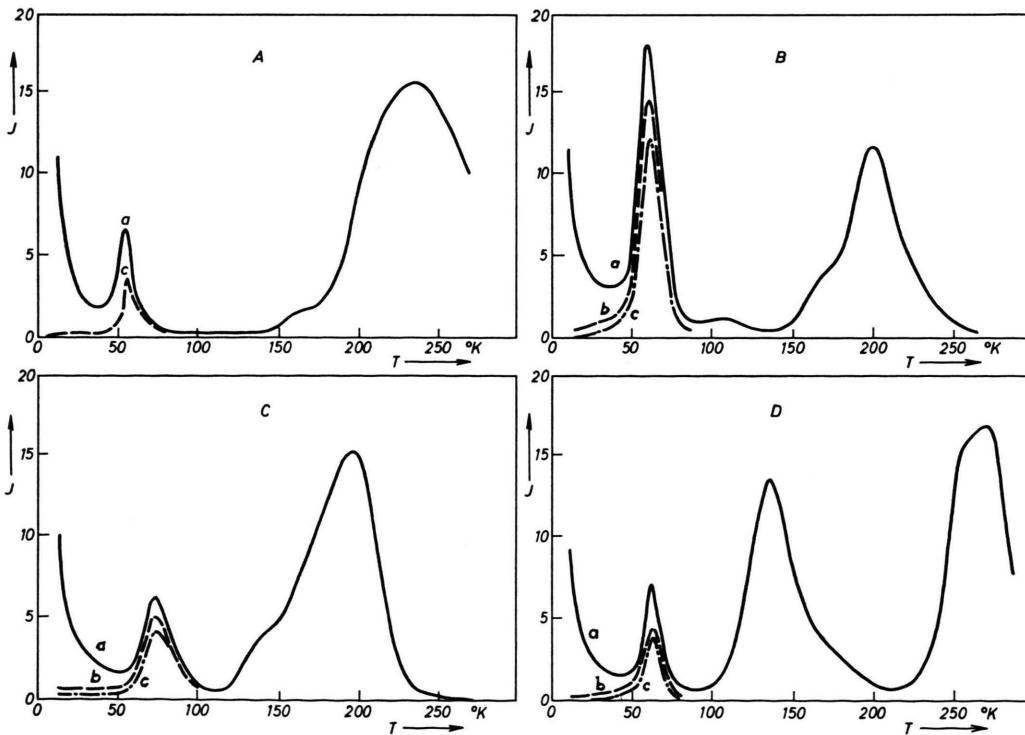


Abb. 4 A—B: Glowkurven von ZnS(Cu, Ga)-Phosphoren verschiedener Herkunft. 4C: Glowkurven eines ZnS(Cu, In)-Phosphors. 4D: Glowkurven eines rotleuchtenden ZnS(Cu)-Phosphors (Bezeichnung der Kurven *a*, *b*, *c* siehe Abb. 2).

Einfluß auf die Trapverteilung hat. Wir konnten sowohl bei aktivatorfreiem ZnS als auch bei Cu- oder Ag-aktivierten ZnS-Phosphoren gleicher Präparation jeweils gleiche Trapverteilungen beobachten. Dagegen kann die Aktivatorkonzentration wohl eine Rolle spielen.

3. Diskrete Traps

Neben kontinuierlichen Trapverteilungen können in ZnS im Temperaturbereich unterhalb 100°K auch scharfe diskrete Peaks auftreten. Abbildung 4 zeigt mehrere ZnS-Phosphore mit einem diskreten Trap im Temperaturbereich von 60°K bis 80°K. Hier handelt es sich um folgende Phosphore: In Abb. 4 A und 4 B um ZnS(Cu, Ga)-Phosphore verschiedener Herkunft, in Abb. 4 C um ZnS(Cu, In) und in Abb. 4 D um einen ZnS(Cu)-Phosphor ohne Koaktivator.

Allen diesen Proben ist gemeinsam, daß sie unter Ausschluß von Sauerstoff unter H₂S-Atmosphäre durch 1- bis 2-stündiges Glühen bei 1100 bis 1200 °C hergestellt sind. Alle Proben mit einem solchen diskreten Peak unterhalb 100°K zeigen — zumindest bei tiefen Temperaturen — rote Lumineszenz. Dabei kann es sich um Cu-aktivierte oder aktivatorfreie Phosphore handeln. Die Anwesenheit, die Art und die Konzentration der dreiwertigen Koaktivatoren scheint nur auf die Temperaturlage dieses Peaks Einfluß zu haben, nicht aber auf sein Auftreten überhaupt.

Daß diese Peaks wirklich mit der roten Lumineszenz von ZnS in Zusammenhang stehen, sieht man auch daran, daß sie verschwinden, wenn man solche rotleuchtende ZnS-Phosphore unter Zusatz von Chlorid oder in einer HCl-Atmosphäre nachglüht. Man erhält dann übliche grün oder blau leuchtende ZnS-Phosphore, auch wenn dreiwertige „Koaktivatoren“ vorhanden sind.

II. IR-Stimulation

Stimulationsexperimente bei und oberhalb der Temperatur des flüssigen Stickstoffs wurden insbesondere von Urbach, von Kallmann und Mitarbeitern sowie von Broser und Mitarbeitern durchgeführt. Einen guten Überblick über alle bis 1965 erschienenen Arbeiten gab MASON⁴. Die obere Grenze der Stimulierbarkeit lag bei allen Autoren

in der Gegend von 2,5 μ bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs.

Wir haben diese Experimente auf den Tieftemperaturbereich (zwischen 4,5°K und 77°K) ausgedehnt mit dem Ziel, die Stimulierbarkeit von Phosphoren mit langwelligem IR zu untersuchen. Man muß dabei sorgfältig darauf achten, daß jegliche IR-Störstrahlung von ungekühlten Teilen der Apparatur (sie wirken als thermische Strahler) zurückgehalten wird. Dazu ist eine Abschirmung auf der Temperatur des flüssigen Heliums erforderlich, deren optische Eingänge IR um mindestens einen Faktor 10¹⁰ schwächen. Die Forderungen, die an eine für diese Zwecke geeignete Apparatur gestellt werden müssen, sind:

a) Die Probe darf keine Teile der Apparatur sehen, die wärmer als 10°K sind.
b) Verschlüsse und optische Eingänge müssen fremdes IR mindestens um einen Faktor 10¹⁰ schwächen.

c) Will man monochromatisches IR auf die Probe einstrahlen, so sind ein gekühlter Monochromator oder gekühlte Filter erforderlich.

Wir haben diese experimentellen Probleme auf verschiedene Arten gelöst. Abbildung 5 zeigt einen Querschnitt durch eine unserer Apparaturen. Mit dieser Apparatur erhielten wir folgende experimentellen Ergebnisse:

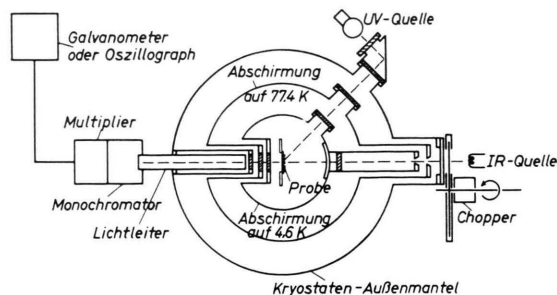


Abb. 5. Schematische Darstellung der Meßanordnung.

1. Die Grenzwellenlänge der Stimulation liegt über 20 μ . Die obere Grenze der Stimulation können wir noch nicht genau angeben, da uns entsprechende Filter nicht zur Verfügung stehen. Wir haben aber gut meßbare Effekte mit IR-Wellenlängen zwischen 20 und 25 μ gefunden.

2. Der zeitliche Anstieg der stimulierten Emission nach dem Beginn der IR-Einstrahlung ist steiler als 1 msec. Auf 600 Hertz IR-Rechteckimpulse antwortet der Phosphor mit den entsprechenden

⁴ J. MASON, Rev. Mod. Phys. **37**, 743 (1965).

Impulsen der stimulierten Emission. Es ist kein Verschleifen der Impulse festzustellen.

3. *Die spektrale Lage der stimulierten Emission.* Wir wissen aus Thermolumineszenzmessungen, daß das langanhaltende Nachleuchten bei tiefen Temperaturen nicht klassische Phosphoreszenz ist, sondern durch direkte Übergänge vom Trap zum Aktivator hervorgerufen wird („Tunnelnachleuchten“). Bei den meisten ZnS-Phosphoren ist daher das Nachleuchten gegenüber der Fluoreszenz zu längeren Wellenlängen hin verschoben. Die stimulierte Emission stimmt für längerwelliges IR (10–20 μ) in allen von uns untersuchten Fällen überein. Für kürzerwelliges IR (3–10 μ) dagegen ist sie manchmal zu etwas längeren Wellenlängen hin verschoben, unterscheidet sich aber auch hier eindeutig vom Nachleuchten. Dies sieht man sehr gut in Abb. 6.

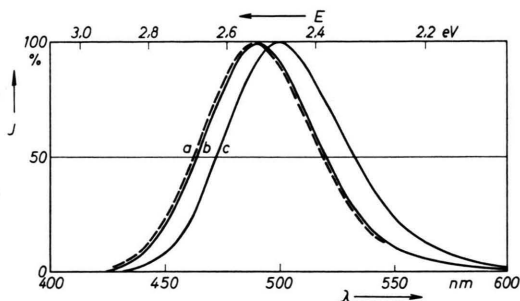


Abb. 6. Spektren eines eigenaktivierten ZnS-Phosphors. Kurve a = Fluoreszenz, Stimulation mit IR $> 20 \mu$ und IR $> 13 \mu$, Kurve b = Stimulation mit IR: 3–5 μ , Kurve c = Tunnelnachleuchten nach 2 Min.

4. *Die Ausbeute* ist nur grob abgeschätzt. Sie kann mit $10^{-4 \pm 1}$ Quant/Quant angegeben werden. — Die Ausbeute der Stimulation hängt von der *Abklingdauer* des Phosphors ab. Sie ist proportional der Anzahl der besetzten Traps, die von der entsprechenden IR-Wellenlänge entleert werden können, und nimmt für längerwelliges IR mehr ab als für kürzerwelliges. Denn die flachen Traps entleeren sich während des Abklingens bevorzugt. — Die Ausbeute der Stimulation ist von der *Temperatur* abhängig, und die Temperaturabhängigkeit der Ausbeute hängt von der eingestrahnten IR-Wellenlänge ab. Die Flanke verschiebt sich mit kürzer werdendem IR zu höheren Temperaturen. Auch dies resultiert aus der dem IR zur Verfügung stehenden Anzahl von besetzten Traps. Diese nimmt mit steigender Phosphor-Temperatur ab und zwar für langwelliges IR schneller als für kurzwelliges IR.

Diese experimentellen Ergebnisse (insbesondere die unter Punkt 3 angeführten) zeigen, daß bei der Stimulation die Elektronen aus den flachsten Haftstellen optisch ins Leitfähigkeitsband gehoben werden, und daß die Rekombinationen der stimulierten Emission vom Leitungsbandrand aus oder von Niveaus dicht unterhalb des Leitungsbandes erfolgen.

Stimmen die Fluoreszenzspektren und die Spektren der stimulierten Emission überein, so bietet die Temperaturabhängigkeit der Stimulationsausbeute eine gute Möglichkeit zur Bestimmung optischer Traptiefen. Unter optischer Traptiefe (E_{opt}) verstehen wir die Minimalenergie, mit der ein Trap gerade noch optisch entleert werden kann.

Der Einfachheit halber seien folgende Voraussetzungen zugrundegelegt:

- a) Die Trapverteilung sei konstant (Trapkonzentration $N(E)$ unabhängig von thermischer Traptiefe E_{th} im Bereich etwa $0,01 \text{ eV} < E_{\text{th}} < 0,12 \text{ eV}$, entsprechend $6^\circ \text{K} < T < 77^\circ \text{K}$).
- b) Die Boltzmann-Verschmierung der Trapverteilung sei vernachlässigt.
- c) Die Wahrscheinlichkeit für die Entleerung aller Traps durch IR, für welches $E_{\text{opt}} < h\nu_{\text{IR}}$ gilt, sei gleich.

Unter dieser Voraussetzung erwarten wir für die Stimulationsausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur Geraden, die mit zunehmender IR-Wellenlänge steiler werden. Aus den Schnittpunkten dieser Geraden mit der Temperaturachse erhält man die optischen Traptiefen. Da man aus Thermolumineszenzmessungen die thermischen Traptiefen kennt, kann man für einen großen Energiebereich optische und thermische Tiefen vergleichen und daraus Rückschlüsse auf die durch das getrappte Elektron verursachte Polarisation ziehen. Als Beispiel seien hier Experimente an einem blau leuchtenden ZnS(Cu)-Phosphor angeführt. — Das IR wurde durch He-gekühlte Interferenzfilter eingestrahlt.

Abbildung 7 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Ausbeuten für die entsprechenden IR-Wellenlängen. Man sieht, daß unsere vereinfachten Annahmen nicht sehr falsch sind, denn man erhält tatsächlich Geraden. Die Abweichungen bei höheren Temperaturen kommen von der Boltzmann-Verschmierung, die mit steigender Temperatur immer

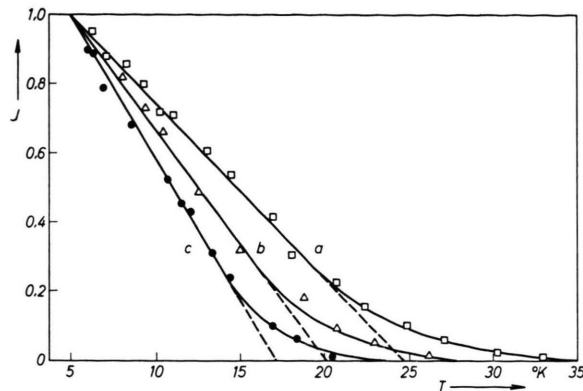


Abb. 7. Stimulationsausbeute eines blau leuchtenden ZnS(Cu)-Phosphors in Abhängigkeit von der Temperatur. Kurve *a* = Stimulation mit IR: 9,6 μ , Kurve *b* = Stimulation mit IR: 14,5 μ , Kurve *c* = Stimulation mit IR: 20 bis 25 μ .

größer wird. In Tab. 1 sind die so gewonnenen optischen Traptiefen und die aus Thermolumineszenzmessungen erhaltenen Werte zusammengestellt.

IR μ	9,6	14,5	20
E_{opt} eV	0,13	0,085	0,062
E_{th} eV	0,038	0,033	0,028

Tab. 1.

Ein Teil der vorliegenden Meßergebnisse stammt aus den Diplomarbeiten der Herren BESIGK, H.-P. BRAUN, A. GIERL und H. SELZLE. — Diese Untersuchungen wurden durch die Fraunhofer-Gesellschaft gefördert.

Diffusion von In und Cu in ZnS-Einkristallen

H. NELKOWSKI UND G. BOLLMANN

II. Physikalisches Institut der Technischen Universität Berlin

Herrn Professor Dr.-Ing. H. GOBRECHT zum 60. Geburtstag gewidmet

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1302—1306 [1969]; eingegangen am 16. Juni 1968)

The diffusion of In and Cu in ZnS single crystals was investigated by means of radioactive tracers. The diffusion constant D_0 and the activation energy E_A of the diffusion equation $D = D_0 \cdot \exp(-E_A/kT)$ were determined by analysing the temperature dependence of the concentration profiles. The result for In ($E_A = 2,2$ eV, $D_0 = 30$ cm² s⁻¹) is interpreted as a diffusion via Zn vacancies and that for Cu ($E_A = 0,79$ eV, $D_0 = 2,6 \cdot 10^{-3}$ cm² s⁻¹) as a diffusion via interstitial sites which probably is influenced by Zn vacancies. — Preceding doping with In significantly retards the Cu diffusion, consistent with the model of Cu-In pair formation. The reasons for some deviations of the experimental data from the calculated concentration profiles are discussed. — Diffusion measurements with high Cu-concentrations yield a Cu-solubility of 300 ppm at 840 K and 1000 ppm at 950 K.

AVEN und HALSTED¹ haben eingehend die Diffusion von Cu in ZnSe sowie deren Wirkung auf die optischen und elektrischen Eigenschaften untersucht. Aus der Temperaturabhängigkeit der Diffusionsprofile erhalten sie für nicht dotierte Kristalle eine Diffusionskonstante von $1,7 \cdot 10^{-5}$ cm² s⁻¹ und eine Aktivierungsenergie von 0,56 eV. Eine vorherige Dotierung mit Al bewirkte eine starke Herabsetzung der Cu-Diffusion, was der Bildung von Cu-Al-Komplexen zugeschrieben wird. Wesentlich weniger Informationen liegen über die Diffusion von Störstellen in ZnS vor. Aven und Halsted geben in der gleichen Arbeit lediglich den Diffusionskoeffi-

zienten für Cu in ZnS bei 770 K zu $1,5 \cdot 10^{-9}$ cm² s⁻¹ an. Im übrigen beschränken sie sich auf die Aussage, daß die Diffusionsvorgänge denen im ZnSe sehr ähnlich sind. Deshalb haben wir mit radioaktiv markiertem Cu und In die Diffusion dieser für das Lumineszenzverhalten des ZnS wichtigen Störstellen im Temperaturgebiet von 750 bis 1250 K untersucht.

Experimentelle Methode

Die verwendeten ZnS-Einkristalle waren aus der Schmelze gezogen² und Röntgen-Strukturanalysen ergaben, daß sie eine kubische Struktur mit starker eindimensionaler Fehl-

Sonderdruckanforderungen erbeten an Dr. H. NELKOWSKI, II. Physikalisches Institut der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Hardenbergstr. 34.

¹ M. AVEN u. R. E. HALSTED, Phys. Rev. **137**, A 228 [1965].

² Hergestellt von der Firma „The Eagle Picher Company“, Miami, Okla., USA.