

Gassorption und Photolumineszenz von Zinkoxid

R. NINK

Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Institut Berlin

Herrn Professor Dr.-Ing. H. GOBRECHT zum 60. Geburtstag gewidmet(Z. Naturforsch. **24 a**, 1329—1334 [1969]; eingegangen am 6. Juni 1969)

Chemisorption of oxygen decreases the photoluminescence quantum efficiency of zinc oxide phosphors, hydrogen increases the quantum efficiency. The systematical behaviour of two series of reduced and oxydised samples indicates that radiationless surface recombination rates are influenced by electrical fields due to sorption layers. Photodesorption of oxygen is detectable by a slow build up of photoluminescence which is separable from the low temperature build up due to trap filling.

Es ist seit langem bekannt, daß Sorptions-schichten von Sauerstoff oder Wasserstoff die Leitfähigkeit von Zinkoxid erheblich verändern können¹. Sauerstoff wird an dem stets n-leitenden Material durch Aufnahme von Elektronen chemisorbiert, erzeugt dadurch eine negative Oberflächenladung und eine Verarmungsrandschicht. Die Energiebänder werden aufgebogen, die Oberflächenleitfähigkeit nimmt ab. Wasserstoff verhält sich umgekehrt, gibt Elektronen ab und erhöht die Oberflächenleitfähigkeit, die Bänder werden abgebogen. Bestrahlung mit Licht führt zu einer teilweisen Desorption des Sauerstoffs² bzw. Wasserstoffs³. Über die molekulare oder atomare Form und den Ladungszustand der chemisorbierten Ionen bestehen noch keine einheitlichen Vorstellungen, jedoch scheint Sauerstoff bei Zimmertemperatur in Form von O⁻-Ionen reversibel sorbiert zu werden (Sorptionstyp A)⁴. Photodesorption erfolgt in diesem Falle durch Entladung über Photolöcher im Valenzband.

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, wie Sorptionsprozesse auch die Lumineszenz von Zinkoxid beeinflussen können. Die Lumineszenzfähigkeit entsteht bei stöchiometrischem Überschuß von Zink (Eigenaktivierung). Bei Anregung mit UV-Licht wird eine Lumineszenzbande mit einem Maximum bei etwa 510 nm emittiert (grüne Lumineszenz). Wichtig im Zusammenhang mit Oberflächeneffekten ist die Tatsache, daß ZnO ein sog.

Rekombinationsphosphor ist, d.h. durch die Anregung werden frei im Leitungs- und Valenzband bewegliche Ladungsträger erzeugt, deren Rekombinationsort relativ weit vom Generationsort entfernt liegen kann. Die Rekombination kann strahlend, d.h. über Aktivatoren unter Lumineszenzemission, oder strahlungslos erfolgen.

Bei der Betrachtung des Photolumineszenz-Mechanismus muß die geringe Eindringtiefe des anregenden UV-Lichts berücksichtigt werden. Die natürliche Extinktionskonstante⁵ für die zur Photoanregung der eigenaktivierten grünen Lumineszenzbande üblicherweise benutzten Hg-Linie 366 nm ist $K_{366} \approx 3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Demnach ist nach einer Eindringtiefe von ca. 0,1 μm bereits 90% der anregenden UV-Strahlungsenergie absorbiert. Andererseits liegt die räumliche Ausdehnung einer durch Sorptionsschichten hervorgerufenen Raumladungsrandschicht auch in der Größenordnung 0,1 μm ⁶. Die wesentlichen Absorptionsprozesse laufen daher in einer oberflächennahen Schicht ab. Quantenausbeuten von ZnO-Phosphoren liegen zwischen 0,01 und 0,25. Der überwiegende Teil der durch Photoanregung erzeugten Elektron-Loch-Paare rekombiniert somit strahlungslos. Es liegt nahe, Zentren für strahlungslose Rekombination auf der ZnO-Oberfläche zu suchen.

Gut lumineszierende ZnO-Phosphore sind durch Zink-Zwischengitteratome immer relativ stark n-leitend, auch ohne Belichtung. Die durch Photo-

Sonderdruckanforderungen erbeten an Dr. R. NINK, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, D-1000 Berlin 10, Abbe-Str. 1—12.

¹ G. HEILAND, E. MOLLWO u. F. STÖCKMANN, Solid State Physics, Vol 8, Academic Press: New York 1959.

² E. MOLINARI, F. CRAMAROSSA u. F. PANICCIA, J. Catalysis **4**, 415 [1965].

³ U. KESAVULU u. H. A. TAYLOR, J. Phys. Chem. **66**, 54 [1962].

⁴ R. GLEMZA u. R. J. KOKES, J. Phys. Chem. **69**, 3254 [1965].

⁵ E. MOLLWO, Reichsber. Physik **1**, 1 [1943].

⁶ G. HEILAND, J. Phys. Chem. Solids **22**, 227 [1961]. — K. HAUFFE, Reaktionen in und an festen Stoffen, Berlin-Heidelberg-New York, Springer-Verlag 1966.



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.

anregung erzeugten Löcher befinden sich gegenüber den Leitungselektronen in der Minorität. Für den Anteil auf der Oberfläche rekombinierender Elektron-Loch-Paare wird daher der Transport von Löchern aus dem Volumen an die Oberfläche von Bedeutung sein, der durch elektrische Randschichtfelder beschleunigt oder verzögert wird. Das Gleichgewicht zwischen strahlender und strahlungsloser Rekombination ist gegeben durch das Verhältnis der Konzentrationen von Aktivatoren und Zentren für strahlungslose Rekombination.

Präparation

Die vorliegenden Experimente wurden an solchen pulverförmigen ZnO-Phosphoren durchgeführt, wie sie technisch Anwendung finden. Pulver bieten außerdem für die Untersuchung von Oberflächeneffekten Vorteile wegen der großen spezifischen Oberfläche. Präparationen und Lumineszenzeigenschaften sind bereits mitgeteilt worden⁷. Aus den Präparationsversuchen geht hervor, daß der Einbau von Aktivatoren für die grüne Lumineszenz, nämlich Sauerstofflücken⁸, Reduktionstemperaturen oberhalb 600 °C erfordert. Dagegen setzt die Wanderung von Zinkatomen im Zwischengitter bereits bei 300 °C bis 400 °C ein⁹. Da die Präparate nach der Reduktion relativ langsam innerhalb 15 Minuten abgekühlt wurden, kann angenommen werden, daß sich in allen Präparaten durch Diffusion und teilweise Abdampfung eine etwa gleiche Konzentration von Zinkatomen auf Zwischengitterplätzen eingestellt hat. Die reduzierten Präparate unterscheiden sich daher im wesentlichen nur durch die verschiedenen Aktivatorkonzentrationen. Die wenig verschiedene Konzentration an Zink-Zwischengitteratomen bedingt etwa gleich hohe n-Leitfähigkeit und somit etwa gleich starke Neigung zur reversiblen Sauerstoff-Chemisorption.

Chargen der reduzierten Präparate wurden gemeinsam bei 920 °C an Luft geglüht. Dies bewirkt:

1. Sauerstofflücken werden ausgeheilt, die Aktivatorkonzentration nimmt ab, die Lumineszenzquantenausbeute geht merklich zurück,

2. die Konzentration der Zink-Zwischengitteratome wird zurückgedrängt, die Leitfähigkeit nimmt ab, die Menge des reversibel chemisorbierten Sauerstoffs geht zurück,

3. eine irreversible Sauerstoffsorptionsschicht vom Typ B⁴ führt zu einer permanenten negativen Oberflächenladung, d.h. zu einer bleibenden Bandaufbiegung.

Die wie geschildert hergestellten Präparate wurden im Vakuum bei 350 °C 1 h ausgeheizt, anschließend wurden die Lumineszenzmessungen durchgeführt.

⁷ D. HAHN, R. NINK u. K. TOBISCH, Phys. kondens. Materie **6**, 229 [1967].

Ergebnisse und Diskussion

A. Druckabhängigkeit der Lumineszenz

Abbildung 1 zeigt die Quantenausbeute im Vakuum bei UV-Anregung ($\lambda = 366$ nm) bei konstanter Bestrahlungsstärke von $2,8 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Rechts sind die Präparate angegeben, die Zahlen kennzeichnen die jeweils verwendeten Reduktionstemperaturen; der Index „ox“ bedeutet nachträgliche Oxydation an Luft.

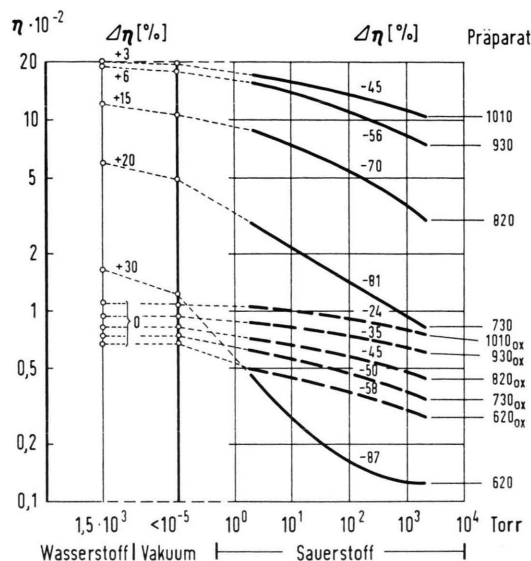


Abb. 1. Abhängigkeit der Quantenausbeute η vom umgebenden Sauerstoff- bzw. Wasserstoffdruck. Die Werte $\Delta\eta$ sind auf die Quantenausbeute im Vakuum bezogen.

In der Spalte „Vakuum“ (Abb. 1) erkennt man die größer werdende Quantenausbeute, d.h. Lumineszenzfähigkeit mit steigendem Reduktionsgrad. Die oxydierten Präparate haben die gleiche Systematik, jedoch wegen der Ausheilung der Sauerstofflücken generell kleinere Quantenausbeuten. Einlassen von trockenem Sauerstoff während der UV-Anregung verringert die Quantenausbeute im untersuchten Bereich zwischen 2 Torr und 1500 Torr etwa exponentiell mit dem Sauerstoffdruck. Die Einstellung eines Gleichgewichtszustandes η_p bei vorgegebenem Sauerstoffdruck erfolgt langsam, ca. 10 min bei 2 Torr und ca. 30 s bei 1500 Torr. Kurve 1 in Abb. 2 zeigt schematisch den zeitlichen

⁸ N. RIEHL u. H. ORTMANN, Z. Elektrochem. **60**, 143 [1956]. — E. MOLLWO, Z. Phys. **162**, 557 [1961].

⁹ N. HIRSCHWALD, Z. Elektrochem. **66**, 29 [1962].

Verlauf der Lumineszenzquantenausbeute bei O_2 -Einlaß.

Abnahme der Quantenausbeute bedeutet wegen konstanter Bestrahlungsstärke und daher gleichbleibender Generationsrate Zunahme der strahlungslosen Rekombination. Hierfür ist offensichtlich neben anderen, unbekannten Rekombinationszentren die Sauerstoff-Sorption verantwortlich. Sauerstoff nimmt auf der Oberfläche Elektronen auf und gibt diese bei Photoanregung an Löcher im Valenzband ab, wodurch der sorbierte Sauerstoff entladen wird. Die Wanderung der Löcher an die Oberfläche wird durch die vom sorbierten Sauerstoff aufgebaute Verarmungsrandschicht begünstigt.

Läßt man umgekehrt zunächst Sauerstoff im Dunkeln sorbieren und regt erst dann an (Abb. 2, Kurve 2), so ist die Quantenausbeute zuerst kleiner

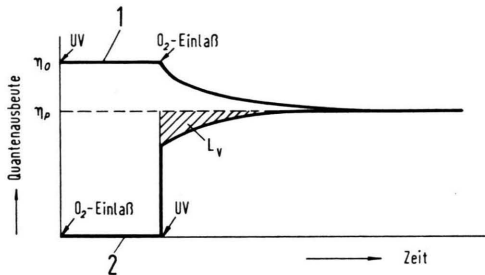


Abb. 2. Schematische Darstellung: Abnahme der Quantenausbeute bei Sauerstoffeinfuß unter UV-Bestrahlung (Kurve 1) durch Chemisorption. Zunahme der Quantenausbeute nach UV-Belichtung unter Sauerstoff durch Photodesorption (Kurve 2).

als im Gleichgewichtszustand η_p , die durch Photoanregung erzeugten Löcher gelangen bevorzugt an die Oberfläche und entladen teilweise die O^- -Ionen. Die Verarmungsrandschicht wird etwas abgebaut, bis sich der Gleichgewichtszustand einstellt. Die Folge ist eine langsame Zunahme der Quantenausbeute nach Beginn der Belichtung. Dieser Effekt wird im Abschnitt C näher besprochen. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß durch Änderungen der Lumineszenzquantenausbeute sowohl Sorptions- wie Photodesorptionsprozesse zwischen Sauerstoff und Zinkoxid nachgewiesen werden können.

In der Spalte „Sauerstoff“ (Abb. 1) ist die Abnahme der Quantenausbeute zwischen Vakuum und 1500 Torr Sauerstoff angegeben. Unter der erläuterten Voraussetzung, daß bei den reduzierten Präparaten etwa gleiche Mengen Sauerstoff chemisorbierbar sind, ist die präparationsabhängige ver-

schiedene Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff leicht einzusehen. Das Verhältnis von strahlender zu strahlungsloser Rekombination ist dann größer, wenn die Aktivatorkonzentration des Präparats hoch ist. Dies ist z. B. bei Präparat 1010 gegenüber 620 der Fall, entsprechend reagiert 1010 weniger empfindlich auf Sauerstoff und umgekehrt.

Die oxydierten Proben können dagegen neben irreversibel sorbiertem Sauerstoff wegen der zurückgedrängten n-Leitfähigkeit weniger Sauerstoff reversibel sorbieren. Der Anteil der durch Sauerstoff-Zugabe zusätzlich hervorgerufenen Rekombination ist geringer, die Quantenausbeute dieser Proben reagiert daher weniger empfindlich auf umgebenden Sauerstoff.

Die hier gegebene Deutung der Beeinflussung der Lumineszenzquantenausbeute durch strahlungslose Rekombination über sorbierten Sauerstoff unterscheidet sich von einer Deutung von HOFFMANN und MOLLWO¹⁰, welche diese Erscheinung durch Ausheilung von Sauerstofflücken in Oberflächennähe erklären. Jedoch erscheint die Diffusion von Sauerstoffatomen im ZnO -Gitter bei Zimmer-temperatur und darunter sehr unwahrscheinlich.

Nach Abb. 1 reagiert die Quantenausbeute der Präparate auf umgebenden Wasserstoff umgekehrt, zwar weniger stark, aber mit der gleichen Systematik. Durch die von Wasserstoff an der Oberfläche aufgebaute Anreicherungsrandschicht wird die Abwanderung von Löchern an die Oberfläche und dadurch die Oberflächenrekombination vermindert. Dies erhöht besonders bei den reduzierten Präparaten mit geringer Aktivatorkonzentration die Quantenausbeute; wieder reagiert z. B. Präparat 620 empfindlicher als Präparat 1010. Wie aus Leitfähigkeitsuntersuchungen bekannt ist³, tritt bei Wasserstoff auch Photosorption auf, d. h. bei Belichtung gibt Wasserstoff Elektronen in Photolöcher im Valenzband ab. Dies zeigt sich auch bei der Lumineszenz, bei Wasserstoffeinfuß sinkt nämlich die Quantenausbeute zunächst ab; offenbar müssen also erst Photolöcher an der Oberfläche gebunden werden, bevor die Quantenausbeute durch Zurückdrängung neuer Photolöcher ansteigt. Im Gegensatz zu den Lumineszenzuntersuchungen in Sauerstoff konnte eine Photodesorption von Wasserstoff, wie sie aus Leitfähigkeitsmessungen bekannt ist³, hier nicht gefunden werden.

¹⁰ B. HOFFMANN u. E. MOLLWO, Z. Angew. Phys. **14**, 734 [1962].

Bei den oxydierten Präparaten ist die von irreversibel sorbiertem Sauerstoff aufgebaute Anreicherungsrandschicht so ausgeprägt, daß bei Wasserstoffsorption der verminderte Abfluß von Löchern an die Oberfläche nicht durch Lumineszenzänderungen bemerkbar wird.

B. Variable Temperatur

Der Einfluß umgebender Gase auf die Änderung der Quantenausbeute ist erwartungsgemäß temperaturabhängig. Der Verlauf der Quantenausbeute mit der Temperatur durch ein Maximum ist bekannt und bereits früher gedeutet worden¹¹. Wie Abb. 3 zeigt, wird die Zunahme oder Abnahme der Quantenausbeute bei Wasserstoff- bzw. Sauerstoff Zugabe erst oberhalb einer gewissen Temperatur merklich. Sicher macht sich hier eine gewisse Aktivierungsenergie bemerkbar, die zur Sorption erforderlich ist.

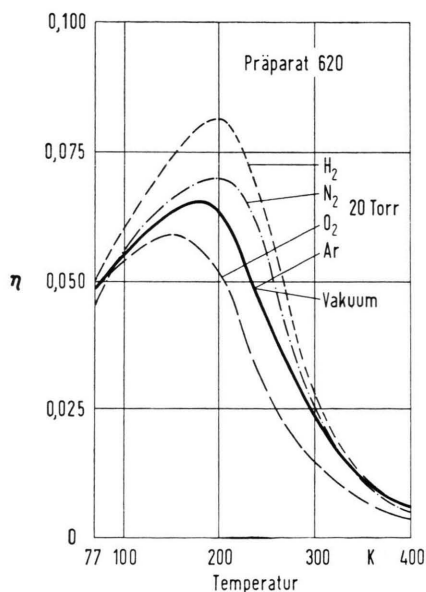


Abb. 3. Temperaturverlauf der Quantenausbeute im Vakuum und in verschiedenen Gasatmosphären.

Überraschend ist der positive Einfluß von Stickstoff auf die Quantenausbeute. Offenbar kann auch Stickstoff mit positiver Ladung zumindest bei Lichteinstrahlung chemisorbiert werden. Einen Hinweis hierfür liefert die Bildung von NO_2 aus Luft unter der photokatalytischen Wirkung von

ZnO ¹. Eine Kontrollmessung in Argon ergab erwartungsgemäß keinen Einfluß auf die Quantenausbeute.

C. Lumineszenzanklingung bei konstantem Sauerstoffdruck

Die obenerwähnte, hier speziell bei Anwesenheit von Sauerstoff gefundene Erscheinung, daß die Quantenausbeute eines Leuchtstoffs bei plötzlicher UV-Einstrahlung nicht spontan einen Gleichgewichtswert annimmt, sondern zeitlich verzögert erst allmählich zum Gleichgewichtswert anwächst, kann verschiedene Ursachen haben und wird Anklingung genannt. Zum Beispiel können allgemein bei tiefer Temperatur Haftstellen zunächst einen Teil der durch die Anregung erzeugten Ladungsträger einfangen, welche dann nicht rekombinieren können und deshalb nicht an der Lumineszenzemission beteiligt sind¹². Dies gilt auch für ZnO . Wie bereits erwähnt, zeigt ZnO bei höherer Temperatur eine verzögerte Anklingung, die auf Photodesorption zurückzuführen ist. Im folgenden wird gezeigt, daß sich die Anklingungen durch Haftstellenfüllung und durch Photodesorption trennen lassen, da sie verschiedene Eigenschaften haben.

Die Angabe von Zeitkonstanten für die Anklingung ist wegen der Kompliziertheit des Vorganges nicht sinnvoll. Zur quantitativen Auswertung der experimentellen Anklingkurven wurde daher die Fläche zwischen den Anklingkurven und der Geraden $\eta = \eta_p$ planimetriert (η = Lumineszenzquantenausbeute, η_p = Sättigungswert). Der so erhaltene Wert

$$L_v = \int_0^{\infty} (\eta_p - \eta) dt$$

wird im folgenden die „verzögerte Lichtsumme“ L_v genannt (siehe Abb. 2), in Anlehnung an die gespeicherte Lichtsumme L , die während der Thermolumineszenz durch Temperaturerhöhung ausgetrieben werden kann.

Die Anklingungsmessungen wurden aus apparativen Gründen in trockener Luft bei einem konstanten Druck von 10^{-1} Torr durchgeführt. Sofern bei diesen Messungen Sorptionseffekte eine Rolle spielen, handelt es sich demnach um eine Photodesorption von Sauerstoff mit einer gleichzeitigen

¹¹ D. HAHN u. R. NINK, Phys. kondens. Materie **4**, 336 [1966].

¹² G. F. J. GARLICK, Luminescent Materials, Oxford: Clarendon Press 1949.

Photoadsorption von Stickstoff. Beide Effekte wirken in der gleichen Richtung, sie vergrößern die Lumineszenzquantenausbeute. Der zur Untersuchung der Lumineszenzanklingung eines vorher nicht angeregten Leuchtstoffs notwendige einmalige UV-Lichtimpuls mit steiler Anstiegsflanke und beliebiger Dauer wurde durch einen Photoverschluß im Anregungsstrahlengang erzeugt. Die Öffnungszeit war $\tau < 1$ ms. Der Anklingverlauf wurde über ein Filter mit Photovervielfacher und Oszillograph aufgenommen.

Die Lumineszenzanklingung bei 90 K wird durch die Mitwirkung der Löcherhaftstellen¹¹ bestimmt. Dafür sprechen mehrere Befunde:

1. Bei 90 K stimmt die verzögerte Lichtsumme L_v und die gespeicherte Lichtsumme L fast quantitativ überein¹³.

2. Die Form der Anklingkurve und die absolute Größe von L_v sind bei 90 K unabhängig von der Anregungsbestrahlungsstärke, wenn diese z.B. um den Faktor 100 variiert wird, jedoch ausreicht, um Haftstellen sättigung zu erzielen.

3. Besonders deutlich wird die Mitwirkung der Größe L_v bei 90 K von den verschiedenen Leuchtstoffpräparaten. Beim vorher nicht angeregten Leuchtstoff bestimmt das Verhältnis Haftstellenkonzentration (gemessen an der gespeicherten Lichtsumme) zu Aktivatorkonzentration (gemessen an der Quantenausbeute) die Größe von L_v . Bei etwa gleicher Aktivatorkonzentration nimmt L_v zu, wenn die Haftstellenkonzentration steigt. Bei etwa gleicher Haftstellenkonzentration ist L_v kleiner, wenn die Aktivatorkonzentration größer ist.

Da die Quantenausbeute der Spontanlumineszenz im Gleichgewichtsfall temperaturabhängig ist, wurde das in Abhängigkeit von der Temperatur gemessene L_v der jeweiligen Temperatur entsprechend bezüglich der Lumineszenzquantenausbeute normiert. Die normierten L_v sind in Abb. 4 aufgetragen. Nach einem kurzen Anstieg fällt L_v stark mit steigender Temperatur zwischen 100 K und 200 K. In diesem Bereich tritt auch Thermolumineszenz auf, in Abb. 4 ist die entsprechende Glowkurve eingezeichnet. Näheres siehe ¹⁴. Die Abnahme von L_v erklärt sich in diesem Bereich allein durch die im Gleichgewichtszustand kleiner werdende Zahl besetzter Löcherhaftstellen. Der Anstieg von L_v zwi-

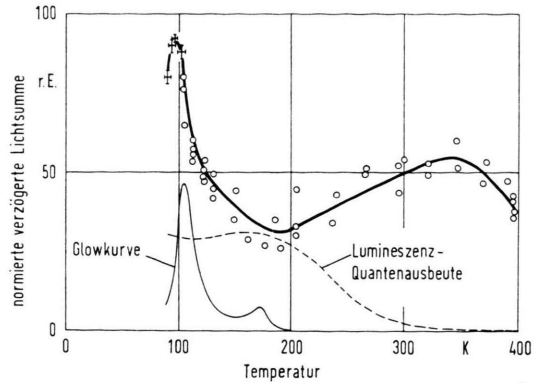


Abb. 4. Temperaturverlauf der normierten verzögerten Lichtsumme L_v .

schen 90 K und 100 K kommt dadurch zustande, daß in diesem Bereich die Lumineszenzquantenausbeute fällt, während L_v absolut weniger abnimmt, so daß durch Normierung ein Anstieg auftritt.

Interessant ist nun der Wiederanstieg von L_v oberhalb 200 K bis zu einem Maximum bei etwa 350 K. Die Form der Anklingkurven bei höherer Temperatur weicht von der bei 90 K stark ab. Bei tiefer Temperatur ergeben sich Anklingkurven gemäß Abb. 5 links, die von Beginn der Anklingung an gegenüber dem Anregungsimpuls verzögert sind. Bei höherer Temperatur (Abb. 5 rechts) folgt die Lumineszenz zunächst dem Anregungsimpuls ohne Verzögerung bis zu einem Quasi-Gleichgewichtszustand, von dem aus die Lumineszenz dann langsamer ihrem Sättigungswert zustrebt. Die beiden jeweils oberen Kurven in Abb. 5 unterscheiden sich

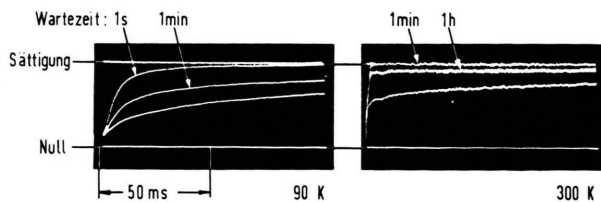


Abb. 5. Anklingkurven bei verschiedenen Temperaturen. Untere Kurven: Leuchtstoff vorher nicht belichtet; Obere Kurven: vorher belichtet und eine bestimmte Wartezeit lang „erholt“.

von den unteren dadurch, daß hier der Leuchtstoff vorheriger Sättigungsanregung und einer gewissen Wartezeit erneut angeregt wurde. Der unangeregte Zustand wird erst nach einer gewissen „Erholungszeit“ angenähert. Bei 90 K entspricht die Zunahme

¹³ R. NINK, Dissertation 83, Technische Universität Berlin 1965.

¹⁴ D. HAHN u. R. NINK, Phys. kondens. Materie **3**, 311 [1965].

von L_v mit der Wartezeit der Abnahme der gespeicherten Lichtsumme L . „Erholung“ bedeutet hier demnach die langsame thermische Entleerung von Löcherhaftstellen. Bei höherer Temperatur ist die „Erholungszeit“ um mehrere Größenordnungen länger. Dies erklärt sich aus der bei 10^{-1} Torr langsam erfolgenden Readsorption. Die Readsorption kann durch kurze Zugabe von Sauerstoff höheren Drucks erheblich beschleunigt werden.

Bei höherer Temperatur ist auch die Form der Anklingkurve und die absolute Größe von L_v stark abhängig von der Anregungs-Bestrahlungsstärke. Dies kann ebenfalls durch Desorptions- und Readsorptionsprozesse erklärt werden, deren Gleichgewichtspunkt durch verschiedene Bestrahlungsstärke verschoben wird.

Aus den oben erläuterten Unterschieden geht hervor, daß die Anklingung für Temperaturen < 200 K praktisch nur durch Haftstellenfüllung, bei Temperaturen > 200 K nur durch Photosorptionseffekte zustandekommt. Abbildung 3 deutet darauf hin, daß Sorptionseffekte in Luft oberhalb 300 K im wesentlichen nur vom Sauerstoffgehalt beeinflußt werden. Das Maximum von L_v bei 350 K kann daher unter der Voraussetzung disku-

tiert werden, daß nur Photodesorption von Sauerstoff an seiner Entstehung beteiligt ist. Nach Abb. 3 ist auch die Adsorptionsfähigkeit für Sauerstoff um 350 K besonders hoch, wie die relativ starke Abnahme der Quantenausbeute in diesem Temperaturbereich zeigt. Die offenbar starke Wechselwirkung der ZnO-Oberfläche mit einer umgebenden Sauerstoffatmosphäre im Temperaturbereich um 350 K steht im Einklang mit der bereits erwähnten Vorstellung, nach der zwei Sorptionstypen für Sauerstoff vorhanden sind⁴, wobei der Typ A (O^- -Ionen) zwischen etwa 200 K und 450 K existiert. Bei niedrigeren Temperaturen fehlt genügend thermische Aktivierungsenergie für merkliche Sorptionsprozesse, bei höheren Temperaturen geht der Sorptionstyp A in den Typ B über, der nicht desorbierbar ist, sich allerdings auch dem Nachweis durch Lumineszenzuntersuchungen wegen völliger Temperaturlöschung der Lumineszenz entziehen würde.

Herrn Prof. Dr. D. HAHN danke ich für förderndes Interesse an dieser Arbeit, Herrn Dipl.-Phys. K. TOBISCH für die Präparation der Leuchtstoffe, dem Herrn Senator für Wirtschaft vom Senat Berlin für die Förderung dieser Arbeit durch finanzielle Unterstützung.