

ARTHUR SCHLEEDE

ÜBER DEN STRUKTURELLEN BAU DER LEUCHTZENTREN IN DEN ZINK- UND CADMIUM-SULFID-LEUCHTSTOFFEN

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 8. März 1957)

*Herrn Professor Helferich in Erinnerung an die gemeinsame Zeit in Greifswald
und Leipzig zum 70. Geburtstag gewidmet*

Für die Leuchtzentren der mit Cu^{\oplus} , Ag^{\oplus} oder Au^{\oplus} aktivierten und bei Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalihalogenuid (z. B. NaCl) geglühten Zink- und Cadmium-sulfid-Leuchtstoffe wird angenommen, daß es sich um den isomorphen Einbau der entsprechenden Chloride (CuCl , AgCl oder AuCl) handelt. Das Cl^{\ominus} bewirkt den Ladungsausgleich und kann dementsprechend auch durch dreiwertig positive Ionen wie $\text{Al}^{3\oplus}$ und $\text{Ga}^{3\oplus}$ ersetzt werden. Die den Ladungsausgleich bewirkenden Ionen werden als Koaktivatoren bezeichnet. Das ZnS kann auch ohne Aktivator lumineszenzfähig erhalten werden, unterhalb der Umwandlungstemperatur Blende-Wurtzit (1024°) allerdings nur bei Gegenwart von Koaktivatoren wie Cl^{\ominus} oder $\text{Ga}^{3\oplus}$, oberhalb der Umwandlungstemperatur auch bei Abwesenheit von Koaktivatoren. Für die Deutung des strukturellen Baus der Leuchtzentren muß berücksichtigt werden, daß die Entstehung der Leuchtzentren durch kleine Mengen von Sauerstoff bei der Glühpräparation begünstigt wird. Es ist anzunehmen, daß die gleichzeitige Gegenwart von Alkalichlorid und Sauerstoffspuren eine milde chlorierende Röstung darstellt und die Entstehung von ZnCl_2 und CuCl begünstigt. Wichtig ist ferner, daß sich die oben genannten Aktivatoren (richtiger ihre Sulfide) bei Anwendung längerer Glühdauern auch ohne Koaktivatoren in das ZnS -Gitter einbauen lassen. Die vorliegende Arbeit befaßt sich insbesondere mit den verschiedenen Einbaumöglichkeiten von CuCl , Cu_2S , ZnCl_2 , Ga_2S_3 und den dadurch hervorgerufenen Emissionsbanden. Für die Leuchtzentren dieser Banden wird unter Berücksichtigung der Ladungsverteilungen der eingebauten Fremdatome bzw. Leerstellen innerhalb des ZnS -Gitters ein einheitliches System von Strukturvorschlägen diskutiert.

Das Zinksulfid, die Zinkcadmiumsulfide und das Cadmiumsulfid sind dadurch gekennzeichnet, daß sie auch ohne besondere Metallaktivierung lumineszenzfähig erhalten werden können. Man spricht in diesen Fällen von „Selbstaktivierung“, obgleich diese Bezeichnung an dem wirklich vorliegenden Sachverhalt etwas vorbeigeht. Fällt man nämlich die oben genannten Sulfide aus der schwach sauren Lösung aus, so erhält man im Fall des Zinksulfids Blende, im Fall des Cadmiumsulfids Greenockit (Wurtzit-Struktur), aber die Präparate zeigen keine Lumineszenzfähigkeit. Erst wenn man sie bei Gegenwart eines schmelzbaren Halogenids oberhalb von etwa 700° einem Rekristallisationsprozeß unterwirft, zeigt das Zinksulfid himmelblaue, das Cadmiumsulfid dunkelrote Lumineszenz bei Erregung mit UV, Röntgen- oder Kathoden-

strahlen. Die Emissionsbanden der Zinkcadmiumsulfide überdecken entsprechend ihrer Zusammensetzung den dazwischenliegenden Spektralbereich. Daneben können besonders die einwertigen Elemente Cu, Ag (und Au) als Aktivatoren wirken, wobei die Emissionen des Cu und des Au gegenüber der jeweiligen Selbstaktivierung nach längeren Wellen verschoben sind (um ca. 70 $\mu\mu$), die Emission des Ag etwas nach kürzeren Wellen. Außer den Sulfiden zeigt auch das Zinkoxyd Selbstaktivierung, dagegen kann es durch Fremdmetalle nicht zusätzlich aktiviert werden.

Die Selbstaktivierung und Aktivierbarkeit der vorstehenden Chalkogenide wurde ab Mitte der zwanziger Jahre in einer Reihe von Arbeiten im Laboratorium des Verfassers untersucht. Die erste ausführliche Arbeit von E. KÖRNER¹⁾ befaßte sich mit der Beschreibung und der Sicherstellung des Selbstaktivierungseffekts und mit der Silber-Aktivierung der Sulfide*), während die weiteren Arbeiten hauptsächlich das Problem der Selbstaktivierung zu klären versuchten. In der Arbeit von B. BARTELS²⁾ wurde die Lumineszenz des ZnS in Abhängigkeit von der Glühtemperatur und der An- oder Abwesenheit von Schmelzmittel untersucht. Präparationstemperaturen oberhalb des Umwandlungspunktes Blende \rightarrow Wurtzit (1024°) ergaben violett-blaue Lumineszenz. Die Gegenwart von Schmelzmittel (z. B. 2% NaCl) wirkt begünstigend, ist aber nicht unbedingt erforderlich. Unterhalb des Umwandlungspunktes entsteht Lumineszenzfähigkeit nur dann, wenn Schmelzmittel zugegen ist, und zwar bereits ab 700°. Gleichzeitig zeigt das Debye-Diagramm neben Blende etwas Wurtzit. Dies führte zu der Vermutung, daß die zwischen Blende und Wurtzit entstehenden Zwillingsebenen mit der Lumineszenzfähigkeit in Zusammenhang stehen könnten. Zweifel an dieser Deutung brachten weitere Untersuchungen³⁾, besonders über lumineszenzfähiges Zinkoxyd. Dieses zeigt, wenn es unter reduzierenden Bedingungen (z. B. durch Abrösten von ZnS oder Verbrennen von Zn) hergestellt wird, eine grüne Lumineszenz mit extrem geringer Nachleuchtdauer**), jedoch nur dann, wenn die Präparation unterhalb von 900° vorgenommen wird. Es ist nun aber unmöglich, diese Veränderung in der Lumineszenz mit einer Strukturumwandlung in Zusammenhang zu bringen, da ZnO nur in der Wurtzit-Form kristallisiert. Demgegenüber wiesen verschiedene Kriterien darauf hin, daß es sich bei der Selbstaktivierung des ZnO um einen geringen stöchiometrischen Zn-Überschuß handelt, z. B. die Herstellung unter reduzierenden Bedingungen bei einer Glühtemperatur unter 900° (Sdp. des Zn 907°) und der Rückgang der Fluoreszenzintensität nach dem Glühen im Sauerstoffstrom⁶⁾. Die Annahme eines stöchiometrischen Zn-Überschusses als Ursache für die grüne Zn-Bande im ZnO wird heute allgemein als gültig angenommen.

Es fragte sich nun, ob sich die für ZnO gezogene Schlußfolgerung auf die Selbstaktivierung des ZnS übertragen läßt. Diese Frage wurde in einer Arbeit von J. GLASSNER⁷⁾ untersucht. Die wichtigste experimentelle Feststellung dieser Arbeit war das Ausbleiben jeglicher Eigenaktivierung, wenn die Glühungen nicht bei gewöhnlichem

*) Die Auswertung der Ergebnisse brachte die Einführung der selbstaktivierten und der mit Silber aktivierten Zinksulfide und Zinkcadmiumsulfide in die Fernseh- und Röntgentechnik. Für diese Verwendungszwecke sind sie anderen Leuchtstoffen (z. B. den mit Mangan aktivierten Silikaten und Phosphaten) mehrfach überlegen.

**) Wegen der schnellen Abklingung wurde das ZnO seinerzeit als Abtast-Leuchtstoff auf der Fernsehenseite eingeführt (vgl. hierzu I. c. 4, 5).

1) Dissertat., Univ. Greifswald 1930. 2) Dissertat., Univ. Leipzig 1936.

3) A. SCHLEEDE, Angew. Chem. 50, 908 [1937].

4) A. SCHLEEDE und B. BARTELS, Telefunken-Mitteil. 20, 100 [1939].

5) A. BRIL und H. A. KLASSENS, Philips Res. Rep. 7, 421 [1952].

6) B. SCHAEFERS, Dipl.-Arb., Technische Hochschule Berlin 1937.

7) Dissertat. Technische Hochschule Berlin 1938.

Druck, sondern an der Hochvakuumpumpe durchgeführt werden. Wenn NaCl zugegen war, stimmen die Debye-Diagramme der bei gewöhnlichem Druck oder im Vakuum geglühten Präparate überein, d. h. es tritt auch bei der Vakuumglühung zwischen 700 und 1000° Wurtzit neben Blende auf. Damit wurde erwiesen, daß die blaue Selbstaktivierung des Zinksulfids mit dem Strukturübergang Blende-Wurtzit nichts zu tun hat. Bei der Vakuumglühung verflüchtigen sich die leichter flüchtigen Bestandteile (wie etwa ZnCl_2). Auch das ZnS wird je nach der Glühtemperatur unter Thermodissoziation zu einem kleinen Teil verflüchtigt. Die zurückbleibende Hauptmenge ist ein rein weißes, nicht lumineszenzfähiges ZnS von etwa stöchiometrischer Zusammensetzung. Wenn dagegen die Glühung an der Vakuumpumpe bei Gegenwart von Cu^\oplus durchgeführt wird, erhält man nach Glassner die charakteristische grüne Kupferemission. Die Intensität des Leuchtens ist etwas geringer als nach einer normalen Tiegelpräparation. Es handelt sich in diesem Fall, wie weiter unten dargelegt wird, um einen luminescenzerzeugenden Einbau von Cu_2S .

Die vorstehenden experimentellen Erfahrungen legten die Vermutung nahe, daß auch im Fall der Selbstaktivierung des ZnS ein stöchiometrischer Zn -Überschuß wesentlich ist. Jedoch liegen beim ZnS die Verhältnisse komplizierter als beim ZnO , da im Gebiet zwischen 700 und 1000° für die Erzielung der hellblauen Selbstaktivierung und ferner für die volle Ausbildung des grünen Cu -Leuchtens die Anwesenheit von Halogenid-Schmelzmittel (ausgenommen Fluorid) wesentlich ist. Daraus wurde der Schluß gezogen, daß sich in beiden Fällen analoge Emissionszentren ausbilden. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Cl^\ominus und Cu^\oplus bildet sich CuCl , das ebenso wie ZnS im Blendegitter kristallisiert, und zwar mit fast übereinstimmenden Gitterdimensionen. Man geht daher wahrscheinlich nicht fehl, wenn man die grüne Kupferlumineszenz dem isomorph eingebauten CuCl , d. h. Cu^\oplus -Ionen auf $\text{Zn}^{2\oplus}$ -Gitterplätzen zuschreibt. Mit CuCl würde ein hypothetisches ZnCl vergleichbar sein, dessen Bildungsmöglichkeit aus ZnCl_2 (in schwach reduzierender Atmosphäre oder durch einfache Thermodissoziation) bei gleichzeitigem Einbau in das ZnS -Gitter nicht von der Hand zu weisen ist. Einen Hinweis auf eine solche Deutung gibt die Untersuchung des Bandenspektrums von ZnCl (CdCl und HgCl) durch CORNELL⁸⁾. Auch die vielfach untersuchte Lichtempfindlichkeit des mit Halogenid präparierten Zinksulfids⁹⁾ weist — entsprechend der Lichtempfindlichkeit des Hg_2Cl_2 — in dieselbe Richtung. Der isomorphe Einbau von $\text{Zn}^\oplus\text{Cl}^\ominus$ kann als stöchiometrischer Zn -Überschuß interpretiert werden, wie er sich bei Glühtemperaturen oberhalb von 1000° auch ohne Cl^\ominus auszubilden vermag.

Die Frage der Leuchtzentren im ZnS war dann ab 1948 Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen von KRÖGER und Mitarbeitern^{10, 11, 12)} und von BUBE und Mitarbeitern^{13, 14)}. KRÖGER befaßte sich zunächst besonders mit der Rolle des Halogens

⁸⁾ S. D. CORNELL, *Physic. Rev.* [2] **54**, 341 [1938]; vgl. auch G. HERZBERG, *Mol.-Spectra and Mol.-Structure*, Verlag D. van Nostrand, New York 1950, 2. Aufl., I, S. 579.

⁹⁾ P. LENARD, *Ann. Physik* [4] **68**, 553 [1922]; A. SCHLEEDE, *Z. physik. Chem.* **106**, 390 [1923]; P. W. SCHENK und M. E. SCHENK, *Z. anorg. Chem.* **255**, 45 [1947].

¹⁰⁾ F. A. KRÖGER und J. E. HELLINGMAN, *J. electrochem. Soc.* **93**, 156 [1948]; **95**, 68 [1949].

¹¹⁾ F. A. KRÖGER, J. E. HELLINGMAN und N. W. SMIT, *Physica* **15**, 990 [1949].

¹²⁾ F. A. KRÖGER und J. A. M. DIKHOFF, *Physica* **16**, 297 [1950].

bei der Entstehung der Leuchtzentren im ZnS, indem er bei den Präparationen in definierten Gasatmosphären (H_2S , H_2 und HCl) arbeitete. Seine präzisen Versuche brachten eine Bestätigung der Ergebnisse von GLASSNER⁷⁾, jedoch ließ er die violett-blaue Wurtzit-Lumineszenz, die nach BARTELS²⁾ und nach GLASSNER nach Glühungen über 1000° auch bei Abwesenheit von Halogenid in Erscheinung tritt, unberücksichtigt. Diese Wurtzit-Lumineszenz und ihre mit der Präparationstemperatur steigende Intensität wurde dann in den Untersuchungen von BUBE¹³⁾ besonders herausgestellt.

Für die Entstehung der grünen Kupferlumineszenz bei Gegenwart von Halogenid nimmt KRÖGER ebenso wie GLASSNER den isomorphen Einbau von $\text{Cu}^\oplus\text{Cl}^\ominus$ an und stellt dabei den durch Cl^\ominus bewirkten Ladungsausgleich besonders heraus. Der Einbau von Cl^\ominus auf dem Gitterplatz eines $\text{S}^{2\ominus}$ bewirkt den Ladungsausgleich für den Einbau eines Cu^\oplus auf dem Gitterplatz eines $\text{Zn}^{2\oplus}$, so daß keine Leerstelle entsteht. Ein solcher Ladungsausgleich kann aber auch durch dreiwertig positive Metallionen herbeigeführt werden. WESCH¹⁵⁾ nannte hierfür das $\text{Gd}^{3\oplus}$, während KRÖGER und DIKHOF¹²⁾ eine ganze Reihe weiterer dreiwertiger Ionen untersuchten. Sie fanden, daß besonders das $\text{Al}^{3\oplus}$ den Einbau von Cu^\oplus , Ag^\oplus und Au^\oplus begünstigt*). Es ist allerdings nur bei höheren Präparationstemperaturen ($> 1000^\circ$) wirksam, vermag dann aber die Wirkung des Cl^\ominus sogar zu übertreffen, was offenbar mit der verschiedenen Flüchtigkeit (Al_2S_3 gegenüber ZnCl_2) zusammenhängt. Neuerdings wird das Gallium besonders bevorzugt, da es bereits bei Präparationstemperaturen unter 1000° brauchbar ist. Das Ga_2S_3 vermag sich in H_2S -Atmosphäre leichter zu bilden als das Al_2S_3 . Außer der grünen Cu-Bande lassen sich auch noch eine blaue und eine rote Cu-Bande herauspräparieren. Die blaue Bande wurde viel untersucht¹⁶⁾. Sie tritt nach ROTHSCHILD dann in Erscheinung, wenn relativ viel Cu^\oplus ($> 10^{-4}$) auf wenig Schmelzmittel kommt, während sich die rote Bande nach H. C. FROELICH¹⁷⁾ bei völliger Abwesenheit von Schmelzmittel und Präparationstemperaturen oberhalb des Umwandelungspunktes ($> 1024^\circ$) ausbildet.

Das Zustandekommen der hellblauen Selbstaktivierung wurde von GLASSNER und von KRÖGER zunächst in derselben Weise gedeutet: als isomorpher Einbau von $\text{Zn}^\oplus\text{Cl}^\ominus$, wobei eine vollständige Dissoziation in Zn^\oplus und Cl^\ominus angenommen wird. Zu einer anderen Vorstellung vom blauen Lum.-Zentrum gelangten BUBE und LARACH¹⁴⁾. Bei Gegenwart von Halogenid entstehen infolge Ladungskompensation (Einbau von ZnCl_2) zunächst Zinkleerstellen. Mit steigender Temperatur (besonders oberhalb des

¹³⁾ R. H. BUBE, *Physic. Rev.* **80**, 655 [1950]; *J. chem. Physics* **19**, 985 [1951]; **20**, 708 [1952]; *Physic. Rev.* **90**, 70 [1953].

¹⁴⁾ R. H. BUBE und S. L. LARACH, *J. chem. Physics* **21**, 5 [1953].

¹⁵⁾ Telefunken Gesellschaft für drahtlose Telegraphie m. b. H. (L. WESCH), *Franz. Pat.* 869 336 vom 17. 1. 1941, ausg. 29. 1. 1942; *C.* **1942** I, 3045.

* Ionen, die den Einbau von Aktivatoren in ein Gitter dadurch erleichtern, daß sie unter Vermeidung von Leerstellen einen Ladungsausgleich herbeiführen, werden als Koaktivatoren bezeichnet.

¹⁶⁾ S. H. HENDERSON, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **173**, 323 [1939]; S. ROTHSCHILD, *Trans. Faraday Soc.* **42**, 635 [1946]; N. RIEHL und H. ORTMANN, *C.R. [Doklady] Acad. Sci. URSS* **66**, 613, 841 [1949]; A. A. TSCHEREPNJEV und T. Ss. DOBROLUBSKAJA, *C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS* **66**, 621 [1949]; F. A. KRÖGER, J. E. HELLINGMAN und N. W. SMIT, *l.c.*¹¹⁾.

¹⁷⁾ *J. opt. Soc. America* **42**, 982 [1952]; *J. electrochem. Soc.* **100**, 496 [1953].

Umwandlungspunktes) bilden sich dann durch Verdampfung von ZnCl_2 oder durch Thermodiffusion auch Schwefelleerstellen aus. Die Emissionszentren sollen dann identisch sein mit Schwefelionen, die durch benachbarte Zinkleerstellen gestört sind, während die Schwefelleerstellen als Haftstellen fungieren sollen. Die Überlegungen von BUBE und LARACH wurden dann von KRÖGER und VINK^{18, 19, 20)} aufgenommen, wobei diese allerdings die Zusatzannahme einführen, daß es sich bei der Zinkleerstelle nicht einfach um eine neutrale Leerstelle handelt, sondern – durch den Verlust eines Elektrons aus der umgebenden Schwefelzelle – um eine positiv geladene Leerstelle ($V_{\text{Zn}^{2\oplus}}$)[⊕]. Diese positive Leerstelle soll sich dann so auswirken wie Cu^{\oplus} oder Ag^{\oplus} . (V = vacancy.)

Unabhängig von der Frage, ob die Annahme von Zn^{\oplus} oder $(V_{\text{Zn}^{2\oplus}})^{\ominus}$ mit der hellblauen Selbstaktivierung in Zusammenhang steht, stimmen beide Leuchtzentrenmodelle in einem Punkt überein: Sowohl Zn^{\oplus} als auch $(V_{\text{Zn}^{2\oplus}})^{\oplus}$ weisen ein ungepaartes Elektron auf. Sie müßten daher paramagnetisch sein. Bereits vor einer Reihe von Jahren war im Laboratorium des Verfassers von J. GLASSNER und HERBERT SCHULZ²¹⁾ versucht worden, der Frage nach dem magnetischen Verhalten der Zinksulfid-Leuchtstoffe näherzukommen. Der Erfolg war jedoch negativ, da die Empfindlichkeit der damals zur Verfügung stehenden Apparatur unzureichend war. Erst neuerdings gelang es R. BOWERS und N. I. MELAMED²²⁾ unter Anwendung einer höchstempfindlichen Mikrowaage und unter Ausdehnung des Meßbereichs von 300° K bis herab zu 1.5° K, die Suszeptibilitäten mit solcher Genauigkeit zu messen, daß sich trotz der geringen Konzentration der Zentren Aussagen über Dia- oder Paramagnetismus der Zentren machen ließen. BOWERS und MELAMED fanden, daß weder das unaktivierte oder selbstaktivierte ZnS noch die mit Cu hergestellten Proben Paramagnetismus aufweisen. Damit entfällt aber sowohl die Annahme von Zn^{\oplus} als auch die Annahme von $(V_{\text{Zn}^{2\oplus}})^{\oplus}$, während für die Kupfer-Zentren das bereits aus chemischen Gründen angenommene Cu^{\oplus} sichergestellt ist.

Mit dem Ergebnis von BOWERS und MELAMED vereinbar ist dagegen die ursprüngliche Annahme von BUBE, wonach es sich beim blauen Leuchtzentrum um eine neutrale Kationenleerstelle handeln soll. Jedoch ist nicht anzunehmen, daß sich eine solche Leerstelle in ähnlicher Weise auswirkt wie ein eingebautes Cu^{\oplus} oder Ag^{\oplus} . Diese sind mit der umgebenden $\text{S}^{2\ominus}$ -Zelle nur um eine Einheit negativer als eine mit $\text{Zn}^{2\oplus}$ besetzte Schwefelzelle, während eine Zn-Leerstelle um 2 Einheiten negativer ist (es entspricht dies der Schottkyschen Leerstellen-Schreibweise Zn_{\square}). Wenn man nun aber die Zusatzannahme macht, daß eines der an die Leerstelle angrenzenden $\text{S}^{2\ominus}$ durch Cl^{\ominus} ersetzt ist*), so entsteht eine Ladungssituation wie beim Cu^{\oplus} oder Ag^{\oplus} . Dasselbe ist der Fall, wenn ein $\text{Ga}^{3\oplus}$ benachbart zu Zn_{\square} (allerdings getrennt durch ein $\text{S}^{2\ominus}$) eingebaut ist.

18) F. A. KRÖGER und H. J. VINK, J. chem. Physics **22**, 250 [1954].

19) F. A. KRÖGER und H. J. VINK, Physica **20**, 950 [1954].

20) F. A. KRÖGER, Brit. J. appl. Physics, Suppl. **4**, 58 [1955].

21) Unveröffentl. Laborprotokoll Nov. 1939. 22) Physic. Rev. **99**, 1781 [1955].

*) Wie dem Verfasser erst nach der Niederschrift dieser Arbeit bekannt geworden ist, wurde diese Annahme kürzlich von J. S. PRENER und F. E. WILLIAMS gemacht (J. chem. Physics **25**, 361 [1956]).

Aber auch die Hypothese Zn^{\oplus} könnte durch eine Zusatzhypothese den Ergebnissen von BOWERS und MELAMED angepaßt werden. So könnte man die Annahme machen, daß es sich bei der blauen Zn-Bande nicht um den Einbau von $ZnCl$, sondern um den Einbau von Zn_2Cl_2 (analog Hg_2Cl_2) handelt, d. h. daß zwei Zn^{\oplus} eine kovalente Bindung eingehen und dementsprechend benachbart sitzen. Diese Annahme hat zwar nur geringe Wahrscheinlichkeit für sich, doch kommen noch weitere experimentelle Ergebnisse von U. DEGENHARDT²³⁾ und von N. RIEHL und H. ORTMANN²⁴⁾ hinzu, die auf einen stöchiometrischen Überschuß von Zn hinzuweisen scheinen, wie er im Fall eines Zn^{\oplus} vorhanden sein würde. Wie bereits oben gesagt, nimmt man für die Entstehung der grünen Bande des selbstaktivierten ZnO einen Zn-Überschuß an, der nach Art eines Farbzentrums eingebaut sein soll, d. h. es sollen sich zwei Elektronen auf einer Sauerstoffleerstelle befinden^{25,26,18)}. Das erste Elektron von $(S_{\oplus})^{2\ominus}$ ist relativ locker gebunden und gibt Anlaß zur Dunkelleitfähigkeit. Das zweite Elektron ist dagegen fester gebunden. Erst durch Strahlungsabsorption wird es in das Leitfähigkeitsband gehoben.

Die Degenhardtsche Arbeit bezieht sich auf die Präparation von selbstaktiviertem CdS, ZnS und (Zn, Cd)S bei Gegenwart von 2 Gew. % NaCl. Ausgangsmaterialien waren die aus den Chloridlösungen gefällten Sulfide. Vor jedem Glühen wurden 2 Gew. % NaCl hinzugefügt. Die Glühungen wurden in verschiedener Weise durchgeführt. Der normale Weg ist die Glühung im bedeckten Quarztiegel in einem Quarzübersetzofen. Für Glühungen im Hochvakuum bzw. in definierten Gasatmosphären ist dagegen eine geschlossene Quarzapparatur erforderlich.

Tab. 1. Ausgangsmaterialien: CdS/ZnS aus Chloridlösung gefällt; Schmelzmittel: 2% NaCl; Glühtemperatur: CdS 600°, ZnS 800°. Glühzeit: CdS 5 Min., ZnS 10 Min.

Behandlungsart	CdS	ZnS	(Zn,Cd)S
bedeckter Tiegel	rot	blau	gelb
Hochvak.	—	—	—
Reinstickstoff	—	blau	gelb
schwacher Luftstrom	rot	blau	gelb
bed. Tiegel-Hochvak.	—	—	—
bed. Tiegel-Reinstickstoff	—	blau	—
Hochvak.-bed. Tiegel	rot	blau	gelb
Hochvak.-Luftstrom	rot	blau	gelb
Hochvak.-Reinstickstoff	—	—	—
Metalldampf	schwach grün	—	—
Wasserstoff	schwach grün	—	—
Hochvak. + etwas Oxyd	schwach grün	—	—

Einige prägnante Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Das Glühen von CdS mit 2% NaCl im bedeckten Tiegel ergibt eine rote (ultrarote) Lumineszenz, das Glühen von ZnS eine blaue und das Glühen von (Zn, Cd)S eine gelbe Lumineszenz.

²³⁾ Dissertat. Technische Hochschule Berlin 1943; A. SCHLEED, Vortrag Phosphoreszenz-Tagung, Berlin-Wannsee, 18. 10. 1944.

²⁴⁾ Angew. Chem. 68, 513 [1956]. Die ausführliche Arbeit von RIEHL und ORTMANN erscheint demnächst als Monographie Nr. 72 zur „Angew. Chem.“.

²⁵⁾ E. MOLLWO und F. STÖCKMANN, Ann. Physik 3, 240 [1949].

²⁶⁾ E. MOLLWO, Z. physik. Chem. 198, 258 [1951].

Die Durchführung der Glühungen im Hochvakuum läßt keine Lumineszenzfähigkeit entstehen und zerstört die Lumineszenz bereits leuchtfähiger Präparate, wenn vor der Vakuumglühung erneut NaCl hinzugegeben wurde. In ähnlicher Weise wie die Vakuumglühung wirkt sich die Glühung im Reinstickstoffstrom im Fall des CdS aus. Weniger ausgeprägt dagegen ist die Wirkung in den Fällen des ZnS und (Zn, Cd)S. Nur wenn die Ausgangssulfide im Hochvakuum vorgeglüht worden waren, wird die negative Wirkung der Stickstoff-Glühung deutlich. Die Glühungen im bedeckten Tiegel und im Reinstickstoffstrom unterscheiden sich dadurch, daß im ersteren Fall der Luftsauerstoff beschränkten Zutritt hat. Daß diese Annahme zutreffend ist, ergibt sich aus den in Tab. 1 wiedergegebenen Versuchen, bei denen die Glühungen in der geschlossenen Apparatur unter Luftzutritt durchgeführt wurden.

In der Diskussion dieser Ergebnisse wurde von DEGENHARDT²³⁾ darauf hingewiesen, daß die kleinen Mengen O₂ eventuell einen spurenweisen Abbau von S bewirken, wodurch ein stöchiometrischer Überschuß von Cd bzw. Zn entstehen würde. Dann müßten sich aber die Selbstaktivierungszentren ebenso wie die Farbzentren der Alkalihalogenide durch Eindampfen von Metall erzeugen lassen. Entsprechende Versuche (Durchdampfen, Reduktion im Wasserstoffstrom, Wechselwirkung mit kleinen Mengen Oxyd) ergaben aber im Fall des CdS kein rotes, sondern ein schwach grünes Leuchten und im Fall des ZnS keine sichtbare Lumineszenz.

Neuerdings befaßten sich besonders RIEHL und ORTMANN²⁴⁾ mit der Bedeutung des Sauerstoffs für die Entstehung der Zinksulfid-Leuchtstoffe. Auf Grund eines umfangreichen Versuchsmaterials kommen sie zu der Annahme, daß die Bildung von Schwefelleerstellen wesentlich ist. Obgleich die im Laboratorium des Verfassers erzielten experimentellen Ergebnisse mit denen von RIEHL und ORTMANN weitgehend übereinstimmen, vermag der Verfasser dieser Interpretation nur zum Teil beizutreten und bringt im folgenden einen Auszug aus seinen experimentellen Ergebnissen und den von ihm gezogenen Schlußfolgerungen. Die Ergebnisse sind in den Tab. 2a, 2b und 3 zusammengestellt.

Tab. 2a. Ausgangssulfid: ZnS aus Sulfatlösung gefällt; Glühtemperatur: 900°; Glühzeit 10 Min.

Präp. Nr.	Zusätze Mole/Mol ZnS	Glühbedingungen	Emiss.-Max. μ	rel. Intensität*)
3217		bedeckter Tiegel	460	2
3221	5·10 ⁻⁴ HCl·H ₂ O	bedeckter Tiegel	460	2
3222	7.5·10 ⁻⁴ NaCl	bedeckter Tiegel	460	100
3224	5·10 ⁻⁴ Na ₂ S	bedeckter Tiegel	460	2
3226	2.5·10 ⁻⁴ CaCl ₂	bedeckter Tiegel	460	54
3227	5·10 ⁻⁴ CaCl ₂	bedeckter Tiegel	460	88
3223	2.5·10 ⁻⁴ BaCl ₂	bedeckter Tiegel	460	65
3228 a	5·10 ⁻⁴ NaCl	N ₂	460	13
3230 a	2.5·10 ⁻⁴ CaCl ₂	N ₂	460	8
3230 b	2.5·10 ⁻⁴ CaCl ₂	N ₂ + Luft	460	70
3231 a	5·10 ⁻⁴ CaCl ₂	N ₂	460	14
3231 b	5·10 ⁻⁴ CaCl ₂	N ₂ + Luft	460	54

*) Erregung durch eine Wasserstoff-Lampe mit vorgeschaltetem Filter UG 5

Tab. 2b. Ausgangssulfid: ZnS aus Sulfatlösung gefällt, bei 600° vorgeglüht;
Glühtemperatur: 900°; Glühzeit: 10 Min., Präp. Nr. 3290 wurde 4 Stdn. geblüht

Präp. Nr.	Zusätze Mole/Mol ZnS	Glühbedingungen	Emiss.-Max. $m\mu$	rel. Intensität
3263	—	bedeckter Tiegel		—
3234	—	N ₂ feucht	460	2
3239	—	H ₂ feucht	460	1
3235	HCl-Gas		460	124
3237 a	10 ⁻³ NaCl	N ₂	460	27
3237 b	10 ⁻³ NaCl	langsamer Luftstrom		oxydiert
3238 a	10 ⁻³ NaCl	Luft ruhend	460	63
3238 b	10 ⁻³ NaCl	N ₂ feucht	460	30
3268	10 ⁻³ NaCl + S	Vak. abgeschmolzen	460	116
3270	5·10 ⁻⁴ ZnCl ₂ + S	Vak. abgeschmolzen	460	200
3276	10 ⁻³ Ga(Metall)	Vak. abgeschmolzen, 10 Min.	470	29
	+ ca. 3·10 ⁻³ S			
3290	dasselbe	Vak. abgeschmolzen, 4 Stdn.	470	102
Zum Vergleich: normal präparierter ZnS-Phosphor				
3292	3·10 ⁻² NaCl	bedeckter Tiegel	460	220

Tab. 3. Ausgangssulfid: ZnS aus Sulfatlösung gefällt, 600° vorgeglüht; Glühtemp.: 900°

Präp. Nr.	Zusätze Mole/Mol ZnS	Glühbedingungen	Emiss.-Max. $m\mu$	rel. Intensität
3219	5·10 ⁻⁴ CuS	bedeckter Tiegel, 10 Min.	530	1
3232	5·10 ⁻⁴ CuS + 5·10 ⁻⁴ NaCl	N ₂ , 10 Min.	530	38
3277	10 ⁻² CuCl + S	Vak. abgeschmolzen, 10 Min.	530	6
3282	10 ⁻³ CuCl + S	Vak. abgeschmolzen, 10 Min.	530	120
3284	10 ⁻³ CuS + S	Vak. abgeschmolzen, 10 Min.	460	11
			530	4
3284/92	10 ⁻³ CuS + S	Vak. abgeschmolzen, 4 Stdn.	460	12
			530	6
3288	10 ⁻⁴ CuS + S	Vak. abgeschmolzen, 4 Stdn.	460	21
			530	34
3289	10 ⁻⁵ CuS + S	Vak. abgeschmolzen, 4 Stdn.	460	8
			530	42
3287	10 ⁻³ CuS + 10 ⁻³ Ga + 4.5·10 ⁻³ S	Vak. abgeschmolzen, 10 Min.		
	dasselbe	N ₂ , 10 Min.	grün gelb	schwach
	dasselbe	mit Luftzutritt, 10 Min.	540	20
3291	10 ⁻³ CuS + 10 ⁻³ Ga + 4.5·10 ⁻³ S	Vak. abgeschmolzen, 4 Stdn.	550	8
3280	5·10 ⁻⁴ Na ₂ S + 10 ⁻³ Ga + 4.5·10 ⁻³ S	Vak. abgeschmolzen, 10 Min.		—
Zum Vergleich: normal präparierter ZnS-Cu-Phosphor				
3293	5·10 ⁻⁵ CuS + 3·10 ⁻² NaCl	bedeckter Tiegel, 30 Min.	530	260

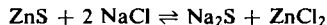
Als Ausgangsmaterial wurde ein chloridfreies, aus Sulfatlösung gefälltes ZnS benutzt, das bei den Versuchen Tab. 2b noch bei 600° vorgeglüht worden war. Es hatte nahezu stöchiometrische Zusammensetzung. Die Präparationstemperatur betrug in allen Fällen 900°. Diese Temperatur wurde gewählt, um einerseits eine genügende Platzwechselgeschwindigkeit zu haben, andererseits aber, um nicht in die Nähe der Umwandlungstemperatur Blende-Wurtzit (1024°) zu kommen. Die nachfolgenden Versuche sagen nichts darüber aus, was bei Tempera-

turen oberhalb der Umwandlungstemperatur passiert, beschränken sich also bewußt auf die Blende-Struktur. Zum Unterschied zu normalen Präparationen, bei denen vom sogenannten Schmelzmittel weit mehr zugegeben wird, als für die Herbeiführung des Ladungsausgleichs beim Einbau der Aktivatoren erforderlich ist (beim NaCl z. B. ca. $3 \cdot 10^{-2}$ Mole NaCl gegenüber 10^{-5} bis 10^{-4} gAt Cu auf 1 Mol ZnS), wurden bei den in den Tabellen wiedergegebenen Präparationen die Schmelzmittel-(bzw. Koaktivator-)Konzentrationen in der Größenordnung der Aktivatorkonzentrationen gehalten. Die Durchführung der Glühungen erfolgte in bedeckten Quarzriegeln oder für das Arbeiten in definierten Gasatmosphären in der bereits oben erwähnten Quarzapparatur oder zur Verhinderung jeglicher Verflüchtigung in evakuierten, abgeschmolzenen Quarzröhren (ca 10 mm \varnothing , 80–100 mm Länge). Die relativen Leuchtintensitäten wurden bei Anregung durch eine Wasserstoff-Lampe mit Filter Schott UG 5 mit Hilfe eines Monochromators mit Vervielfacher gemessen.

Aus den Tabellen 2a und 2b ist zu ersehen:

1. Die Glühungen im bedeckten Tiegel ergeben bei Abwesenheit von Halogenid, bei Gegenwart von $ZnCl_2$ (aus $ZnS + \text{Chlorwasserstoffsäure}$) und bei Gegenwart von Na_2S keine Lumineszenzfähigkeit, bei Gegenwart von Alkali- oder Erdalkali-halogenid dagegen starke Emissionen.
2. Die Präparationen in Reinstickstoff erzeugen bei Gegenwart von Alkali- oder Erdalkali-halogenid eine geringe Lumineszenzfähigkeit, die sich durch Zugabe von etwas Luft zum Stickstoff wesentlich steigern läßt.
3. Die Präparationen in feuchtem Stickstoff und feuchtem Wasserstoff erzeugen bei Abwesenheit von Cl^\ominus keine Emissionen. Das letztere steht im Gegensatz zu einem Ergebnis von RIEHL und ORTMANN, die durch Glühung im Wasserstoffstrom mit anschließender Glühung bei Gegenwart von Spuren Wasserdampf blaue Lumineszenz erhalten haben.
4. Die Glühung im HCl-Strom führt zu starker Lumineszenz.
5. Bei den Glühpräparationen im evakuierten, abgeschmolzenen Quarzrohr ergeben die chloridhaltigen Ansätze helle Lumineszenz, wobei das mit $ZnCl_2$ angesetzte Präparat das mit der äquivalenten Menge NaCl angesetzte wesentlich übertrifft.
6. $Ga^{3\oplus}$ erzeugt ebenso wie Cl^\ominus starke Lumineszenzfähigkeit, wobei die Glühdauer allerdings ein Vielfaches betragen muß.

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß die blaue Lumineszenz des sogenannten selbstaktivierten Zinksulfids unterhalb des Umwandlungspunktes durch den Einbau von $ZnCl_2$ oder Ga_2S_3 zustande kommt. Das negative Ergebnis des Versuchs 3221 ist darauf zurückzuführen, daß das $ZnCl_2$ verflüchtigt ist (Sdp. 732°), bevor es zur Wirksamkeit kommt. Bei Zugabe von NaCl bildet sich das $ZnCl_2$ erst bei der Präparationstemperatur:



Die Reaktion fördert die Sammelkristallisation mit gleichzeitigem Einbau des $ZnCl_2$. Die begünstigende Wirkung des Luftsauerstoffs dürfte dabei als „chlorierende Röstung“ aufzufassen sein, d. h. das Gleichgewicht der obigen Gleichung wird nach rechts verschoben. Es wird dies besonders deutlich, wenn man das $ZnCl_2$ durch Einschmelzen des Ansatzes in ein evakuiertes Quarzrohr am Entweichen hindert. Infolge der Abwesenheit von Sauerstoff kommt im Fall des NaCl (Präp. 3268) die obige Reaktion durch die Einstellung des Gleichgewichts zum Stillstand, während im Fall des $ZnCl_2$ (Präp. 3270) dieses zur vollen Wirksamkeit gelangt.

Das eindeutigere Verhalten des CdS gegenüber der An- und Abwesenheit kleiner Mengen Sauerstoff²³⁾ dürfte durch die geringere Präparationstemperatur bedingt sein. Wegen der größeren Rekrystallisationsgeschwindigkeit des CdS ist es zweckmäßig, eine Präparationstemperatur von 600° nicht zu überschreiten. Bei dieser Temperatur scheint aber eine Wechselwirkung zwischen CdS und NaCl nur dann stattzufinden, wenn etwas Sauerstoff zugegen ist.

Die Versuche im abgeschmolzenen Quarzrohr wurden mit einem kleinen Überschuß an S durchgeführt. Beim Herausnehmen der Röhren aus dem Ofen war der über dem Präparat befindliche Raum durch die S-Dämpfe braun gefärbt. Damit entfällt aber die Annahme eines stöchiometrischen Überschusses von Zn, wie er nach den Hypothesen von GLASSNER⁷⁾ (Einbau von ZnCl bzw. Zn₂Cl₂) und von RIEHL und ORTMANN²⁴⁾ (Bildung von S-Leerstellen) vorliegen würde.

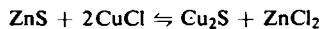
Während die Halogenide durch die Bildung des flüchtigen ZnCl₂ die Sammelkristallisation und den Einbau stark fördern, so daß man bei kleinen Ansätzen mit Glühzeiten von etwa 10 Min. auskommt, braucht man für den Einbau von Ga₂S₃ (Schmp. 1255°) wesentlich längere Versuchszeiten. Das Ga wurde in geschmolzenem Zustand mit dem warmen Ausgangssulfid und Schwefel verrieben und das Ga₂S₃ während des Glühprozesses in der Masse synthetisiert.

Durch die vorstehenden Versuche scheint dem Verfasser weitgehend sichergestellt zu sein, daß es sich bei den durch einwertige Anionen oder dreiwertige Kationen im ZnS oder CdS hervorgerufenen Leuchtzentren um Leerstellen im Kationenteilgitter handelt.

Eine Auswahl der mit Cu-Aktivierung hergestellten Präparate ist in Tab. 3 wiedergegeben. Der Kupferaktivator wurde in den meisten Fällen als Sulfatlösung zum Ausgangssulfid hinzugegeben. Dabei bildet sich CuS und ferner ZnSO₄, das abfiltriert und ausgewaschen wird. Beim Glühen geht dann das CuS in Cu₂S über. Bei den mit Cl[⊖] koaktivierten Präparaten wurde dieses zur Erzielung der Äquivalenz von Cu[⊕] und Cl[⊖] als festes CuCl mit dem Ausgangssulfid verrieben. Das Ga wurde wie bei den in Tab. 2b genannten Präparaten hinzugegeben.

Die Ergebnisse sind folgende:

1. Ein im bedeckten Tiegel mit $5 \cdot 10^{-4}$ Cu[⊕] geglühtes ZnS ist praktisch luminescentot.
2. Die Glühung eines mit $5 \cdot 10^{-4}$ Cu[⊕] und $5 \cdot 10^{-4}$ NaCl angesetzten Präparates ergibt im Vergleich zu einem normal präparierten Phosphor (3293) nur eine geringe Lichtausbeute.
3. Ein mit 10^{-2} CuCl angesetztes Präparat gibt nur ganz schwaches Leuchten bei gleichzeitiger Vergrauung infolge Abscheidung von Cu₂S.



4. Auch mit 10^{-3} CuCl findet noch eine schwache Vergrauung statt, jedoch ist die grüne Cu[⊕]-Bande fast voll entwickelt. Die blaue Bande tritt nicht mit merklicher Intensität in Erscheinung.

5. Die nur mit Cu[⊕], also ohne Koaktivator angesetzten, im abgeschmolzenen Rohr 4 Stdn. lang geglühten Präparate ergeben je nach der Konzentration des zugesetzten Cu[⊕] (10^{-3} , 10^{-4} und 10^{-5}) blaue bis grüne Emission, wobei sich das Verhältnis der Intensitäten der blauen und der grünen Bande entsprechend dem Konzentrationsverhältnis umkehrt.

6. Die Koaktivierung mit Gallium gibt geringere relative Intensität mit etwas längerwelligem Emissionsmaximum. Die Gegenwart von Sauerstoffspuren begünstigt die Lichtausbeute und verschiebt das Emissionsmaximum nach kürzeren Wellen.

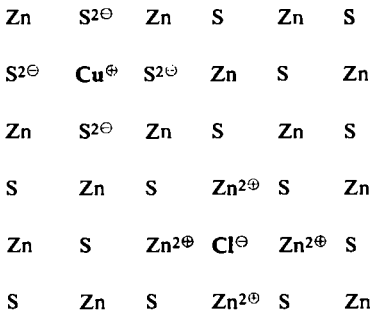
Die vorstehenden Ergebnisse zeigen, daß die Bildung von Cu-Zentren ohne Koaktivatoren zwar möglich ist, durch deren Gegenwart aber gesteigert wird. Die leichte Flüchtigkeit des während der Glühung im Ansatz entstehenden ZnCl_2 erhöht die Platzwechselgeschwindigkeit und fördert den Einbau des CuCl oder bei Abwesenheit von Cu^\oplus die Ausbildung der blauen $\text{ZnS-(ZnCl}_2\text{)-Bande}$. Andererseits kann die leichte Flüchtigkeit des ZnCl_2 dazu führen, daß alles Cl^\ominus aus dem Reaktionsgemisch verschwindet. Das ist der Fall, wenn die Glühungen an der Vakuumpumpe durchgeführt werden. Jedoch ist die Erniedrigung der Verdampfungsgeschwindigkeit des aus ZnS und NaCl entstehenden ZnCl_2 durch Übergang zu Atmosphärendruck hinreichend, um bei Gegenwart kleiner Mengen Sauerstoff die blaue $\text{ZnS-(ZnCl}_2\text{)-Bande}$ bzw. die grüne Cu-Bande voll zu entwickeln. Die Glühungen in strömendem Reinstickstoff stellen eine abgeschwächte Form der Vakuumglühung dar. Glühungen zum Zweck des direkten Einbaus von ZnCl_2 (ohne Alkali- oder Erdalkalihalogenid) erfordern die Verhinderung der Verdampfung des ZnCl_2 durch geeignete Maßnahmen wie Glühungen in abgeschlossenen (abgeschmolzenen) Quarzgefäßen oder auch Verminderung der Verdampfungsgeschwindigkeit durch Erhöhung des Gesamtdrucks (Stickstoff) auf einige Atmosphären. Eine Erhöhung des Gesamtdrucks auf 100 und mehr atü bringt keine Verbesserung der Lichtausbeute*).

Bezüglich der Struktur der Leuchtzentren ist zu sagen, daß wohl allgemein Übereinstimmung in der Annahme besteht, daß es sich bei der CuCl -Aktivierung um den isomorphen Einbau von CuCl handelt. Eine andere Frage ist es, ob bei der festen Lösung des CuCl eine vollständige Dissoziation in Cu^\oplus und Cl^\ominus stattfindet, d. h. ob Cu^\oplus und Cl^\ominus getrennt oder benachbart eingebaut werden. Diese Frage wurde bereits von H. A. KLASSENS²⁷⁾ herausgestellt. Für die erstere Annahme spricht, daß die spektrale Lage der Emissionen unabhängig von der Natur des Koaktivators ist. Andererseits fanden KRÖGER und DIKHOFF¹²⁾, daß die linienartigen Emissionen von Pr und Sm in Gegenwart verschiedener einwertiger Aktivatoren merklich verschieden sind. Der Verfasser hält die Annahme des getrennten Einbaus für wahrscheinlicher, zumal diese Annahme die langdauernde, temperaturabhängige Phosphoreszenz der grünen Kupferbande im Sinne des SCHÖNSCHEN Modells²⁸⁾ besser zu interpretieren vermag. Das im Bereich des Cu^\oplus durch Absorption abgespaltene Elektron ist im Leitfähigkeitsband des Blendegitters nahezu frei beweglich. In der Nähe eines Cl^\ominus -Bereichs (der ja gegenüber dem neutral gedachten Gitter einfach positiv geladen erscheint) kann es vorübergehend festgehalten werden. Erst durch die Wärmebewegung wird es wieder befreit. Die Wiederbesetzung des freien Platzes im Bereich des Cu^\oplus durch irgendein Elektron im Leitfähigkeitsband bewirkt die Lichtemission. Den folgenden Überlegungen soll daher die Annahme einer praktisch vollständigen Dissoziation zugrunde gelegt werden. Für den Cl^\ominus - bzw. $\text{Ga}^{3\oplus}$ -haltigen ZnS-Cu-Phosphor ergeben sich dann die in Abbild. 1 a und 1 b gezeichneten Strukturen.

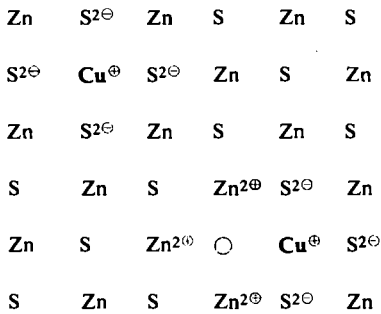
*) Stellungnahme des Verfassers zu einem Vortrag von L. WESCH gelegentlich der Ultrarot-Tagung in Berlin, 2. und 3. 10. 1942, S. 107 des Berichts, herausgegeben von der Forschungsabteilung des Heereswaffenamtes.

²⁷⁾ J. electrochem. Soc. **100**, 72 [1953].

²⁸⁾ M. SCHÖN, Physik. Z. **39**, 940 [1938]; Physica **20**, 930 [1954].



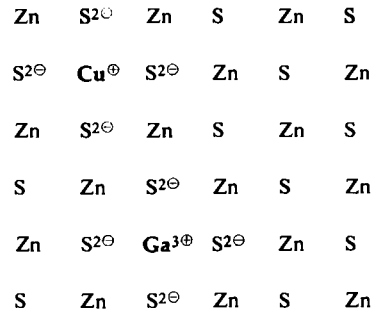
Abbild. 1 a
ZnS-(CuCl)-Phosphor (grüne Bande)



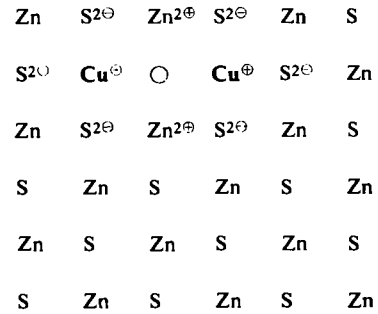
Abbild. 2 a. ZnS-(Cu₂S)-Phosphor
ohne Koaktivator (grüne Bande)



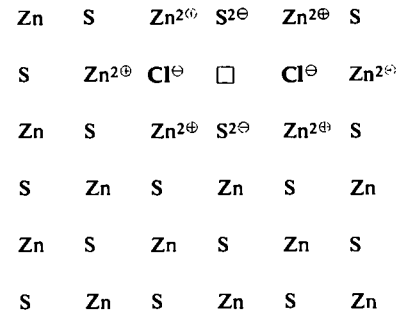
Abbild. 3 a
ZnS-(ZnCl₂)-Phosphor (grüne Bande)



Abbild. 1 b
ZnS-(CuGaS₂)-Phosphor (grüne Bande)



Abbild. 2 b. ZnS-(Cu₂S)-Phosphor
ohne Koaktivator (blaue Bande)



Abbild. 3 b
ZnS-(ZnCl₂)-Phosphor (blaue Bande)

Um die Zusammenhänge in den Strukturvorschlägen klarer hervortreten zu lassen, wurde die ionogene Schreibweise benutzt, obgleich diese nicht ganz berechtigt ist. Die Ionenkennzeichnung wurde jedoch nur für die am Aufbau der Leucht- bzw. Haftzentren beteiligten Ionen durchgeführt, für die übrigen Ionen dagegen fortgelassen. Die Abbildungen stellen Schnitte parallel zu (110) dar, wobei man sich wegen des tetraedrischen Baues der Blende vorzustellen hat, daß die Anionen und Kationen zur Hälfte oberhalb, zur anderen Hälfte unterhalb der Zeichenebene angeordnet sind.

Cu^\oplus kann aber auch ohne Zuhilfenahme von Koaktivatoren in das ZnS-Gitter eingebaut werden. Allerdings muß man dann wesentlich längere Versuchszeiten in Anwendung bringen. Es handelt sich dabei um den Einbau von Cu_2S , der die Entstehung einer $\text{S}^{2\ominus}$ -Leerstelle verursacht. Die Emission bei geringerer Cu-Konzentration ist grün wie beim Einbau von CuCl . Um eine dem CuCl entsprechende Ladungsverteilung zu erhalten, kann man, wie in Abbild. 2a dargestellt, annehmen, daß ein Cu^\oplus benachbart zur $\text{S}^{2\ominus}$ -Leerstelle angeordnet ist. Diese Kombination würde dann ebenso wie Cl^\ominus als einwertige positive Haftstelle fungieren.

Außer der grünen Kupferbande läßt sich durch viel Cu^\oplus ($> 10^{-4}$) bei wenig Koaktivator noch eine blaue Kupferbande herauspräparieren, die kein der grünen Kupferbande entsprechendes langdauerndes Nachleuchten zeigt. Das konzentrationsabhängige Auftreten der grünen und blauen Kupferbanden kommt in den Präparaten der Tab. 3 besonders klar zum Ausdruck. Die Zunahme der Intensität der blauen Bande mit zunehmender Cu-Konzentration weist auf eine Assoziation hin, so daß man wahrscheinlich die in Abbild. 2b wiedergegebene Struktur annehmen muß. Für wenig Cl^\ominus bei viel Cu^\oplus müßte man dementsprechend ebenfalls einen assoziierten Einbau mit blauer Emission annehmen.

Schließlich treten, wie FROELICH¹⁷⁾ fand, bei der Kupferaktivierung auch noch längerwellige, im roten Spektralbereich gelegene Emissionen auf, allerdings nur oberhalb des Umwandlungspunktes ($> 1000^\circ$), ferner bei Abwesenheit von Cl^\ominus und unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen. Die Vorgänge lassen sich vielleicht folgendermaßen deuten: Im Bereich der Umwandlungstemperatur findet eine extrem große Erhöhung der Beweglichkeit im Gitter statt. Dies führt dazu, daß beide Cu^\oplus von der Schwefelleerstelle dissoziieren. Ferner kommt es zu einer starken Abscheidung von Cu_2S , was nur durch Zusammentritt von 2 Cu^\oplus mit einem $\text{S}^{2\ominus}$ möglich ist. Die beiden von der Schwefelleerstelle abdissoziierten Cu^\oplus haben also das Bestreben, an einem $\text{S}^{2\ominus}$ zusammenzutreten. Die so entstehende Gruppe $\text{Cu}^\oplus \text{S}^{2\ominus} \text{Cu}^\oplus$ verbleibt zunächst im Gitter und erscheint gegenüber dem neutral gedachten Gitter zweifach negativ. Man könnte sich daher denken, daß von dieser Gruppe eine langwellige Emission ausgeht.

Um nun zu einer Hypothese für die Struktur der blauen ZnS-(ZnCl₂)-Bande zu gelangen, hatten wir diese bei unseren eingangs angestellten Überlegungen (in Übereinstimmung mit WILLIAMS und PRENER) zu der grünen Kupferbande in Beziehung gesetzt. Es fragt sich jedoch, ob dieser Vergleich berechtigt ist, oder ob man besser die Struktur der blauen ZnS-(ZnCl₂)-Bande zur Struktur der blauen ZnS-Cu-Bande in Beziehung setzen sollte. Hierfür spricht die fast gleiche spektrale Lage der beiden Banden und die Ähnlichkeit im sonstigen Verhalten, insbesondere das Fehlen der langdauernden Phosphoreszenz. Unterstellen wir aber den assoziierten Einbau von $\text{Cl}^\ominus \square \text{Cl}^\ominus$, entsprechend Abbild. 3b, als richtig, so sollte man durch Dissoziation zunächst eines und weiter des anderen Cl^\ominus zu zwei längerwelligen Banden gelangen. Tatsächlich kann man bei der Präparation der blauen ZnS-(ZnCl₂)-Bande gelegentlich das Auftreten einer grünen und einer roten Bande beobachten. Die grüne Bande müßte, wie in Abbild. 3a dargestellt, der Konfiguration $\square \text{Cl}^\ominus$, die rote Bande dagegen der Kationenleerstelle \square zugeschrieben werden, eine Annahme, die dem einfach negativen Ladungscharakter der Gruppe $\square \text{Cl}^\ominus$ und dem zweifach negativen Ladungscharakter der Leerstelle \square (gegenüber dem neutral gedachten Gitter) entspricht.

Der Strukturvorschlag für die blaue ZnS-(ZnCl₂)-Bande gibt auch die Möglichkeit, zu einer Deutung der oberhalb des Umwandlungspunktes bei Abwesenheit von Cl[⊖] auftretenden violettblauen Bande zu gelangen. Die Konfiguration Cl[⊖] □ Cl[⊖] weist gegenüber dem neutral gedachten Gitter die Ladung Null auf. Dasselbe trifft zu für die benachbarte Anordnung einer Kationen- und einer Anionenleerstelle □ ○, und es erscheint daher vielleicht nicht abwegig, anzunehmen, daß der violettblauen, halogenfreien ZnS-Bande oberhalb des Umwandlungspunktes diese Struktur zuzuschreiben ist. Der dissoziierte Einbau der beiden Leerstellen dagegen sollte zu einer rot emittierenden Kationenleerstelle und einer als Haftstelle fungierenden Anionenleerstelle führen. Entsprechende Beobachtungen sind dem Verfasser bisher nicht bekannt geworden.

Die vorstehenden Strukturvorschläge stellen einen ersten Versuch dar, die Lumineszenzzentren der verschiedenen Zinksulfidphosphore in einem einheitlichen System zusammenzufassen. Zu bemerken ist noch, daß bei den Überlegungen von der Annahme ausgegangen wurde, daß die Aktivatoren bzw. Koaktivatoren ausschließlich auf Gitterplätzen des Grundgitters eingebaut sind. Die früher vielfach diskutierte Möglichkeit des Einbaus auf Zwischen-gitterplätzen wurde im Verlauf der letzten Jahre von den meisten Forschern auf dem Leuchtstoffgebiet fallen gelassen, obgleich das letzte Wort darüber noch nicht gesprochen worden ist.

Der Verfasser dankt Herrn Prof. Dr. N. RIEHL für die Überlassung einer Durchschrift des Manuskripts der in den Beiheften zur Angewandten Chemie erscheinenden Arbeit²⁴⁾, ferner Frau Dr. SCHLEEDE-GLASSNER und Herrn Dr. J. RUDOLPH für verschiedene Diskussionen im Verlauf der Untersuchung.

Ein Teil der Experimente wurde mit Unterstützung der OSRAM-STUDIENGESELLSCHAFT durchgeführt, wofür der Verfasser den Herren Professor Dr. WILFRIED MEYER und Professor Dr. E. KRAUTZ zu Dank verpflichtet ist.

Nachschrift bei der Korrektur: In der vorstehenden Arbeit wurde bereits auf eine die Selbstaktivierung und Selbstkoaktivierung betreffende Mitteilung von J. S. PRENER und F. E. WILLIAMS²⁹⁾ hingewiesen. Inzwischen sind dem Verfasser noch weitere Arbeiten derselben Autoren bekannt geworden. PRENER und WILLIAMS³⁰⁾ berichten, daß ⁶⁵Cu, das in einem ZnS-Gitter durch K-Elektronen-Einfang aus ⁶⁵Zn gebildet wird, keine grüne Emission hervorruft. Sie schließen daraus, daß eine Emission ohne Gegenwart eines Koaktivators nicht möglich ist. Dieser Ansicht widersprechen jedoch J. H. SCHULMAN und C. C. KLICK³¹⁾ mit dem Hinweis, daß das aus ⁶⁵Zn gebildete ⁶⁵Cu nicht Cu[⊕], sondern Cu^{2⊕} ist. PRENER und WILLIAMS³²⁾ diskutieren dann ferner die Frage nach dem Assoziationsgrad der Aktivatoren und Koaktivatoren. Nach ihren Abschätzungen sind diese zu einem beträchtlichen Teil in unmittelbarer Nachbarschaft assoziiert. Da die Niveaus dieser Dipole dicht oberhalb des Valenz- bzw. dicht unterhalb des Leitfähigkeitsbandes liegen, wird geschlossen, daß sie für langwelliges UV (365 mμ) durchsichtig sind, und daß ihre Emission nahe der Absorptionskante des Grundgitters liegt. Erst von einer Assoziation in zweit- oder drittnächster Nachbarschaft sollen optische Übergänge zu erwarten sein. Wenn sich diese letzteren Überlegungen von PRENER und WILLIAMS als zutreffend erweisen sollten, müßten die Strukturvorschläge, Abbild. 2b und 3b, von unmittelbarer auf zweitnächste Nachbarschaft abgeändert werden. Dasselbe gilt für die blaue Selbstaktivierung oberhalb der Umwandlungstemperatur.

²⁹⁾ J. chem. Physics **25**, 361 [1956].

³¹⁾ Physic. Rev. **104**, 548 [1956].

³⁰⁾ J. electrochem. Soc. **103**, 342 [1956].

³²⁾ J. Physique Radium **17**, Aug.-Sept. 1956.