

terstützung herzlichst danken. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat im Rahmen ihres Schwerpunktprogrammes „Festkörperphysik“ S II wichtige Apparate als Leihgaben zur Verfügung gestellt, wofür wir an dieser Stelle verbindlichst danken möchten. Die Präparate wurden uns dankenswerter-

weise von Herrn Prof. Dr. J. Malsch, Telefunken, Ulm, und Herrn Prof. Dr. K. Seiler, SAF, Nürnberg, überlassen. Ferner gilt unser Dank Herrn Dir. Dr. H. Rothe, Telefunken, Ulm, der diesen Untersuchungen von Anbeginn an sein förderndes Interesse entgegengebracht hat.

## Leitfähigkeitsmessungen, spektrographische und röntgenographische Untersuchungen an Zinksulfidkristallen

Von J. KRUMBIEGEL und K.-H. Jost

Aus der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,  
Institut für Medizin und Biologie (Direktor: Prof. Dr. Friedrich) und  
Arbeitsgruppe Kristallstrukturanalyse (Leiterin: Dr. K. Böll-Dornberger)

(Z. Naturforsch. 10a, 526—529 [1955]; eingegangen am 28. März 1955)

Leitfähigkeitsmessungen ergaben ein Maximum bei 3520 Å, spektrographische Untersuchungen zeigten keine qualitativen Unterschiede in den Verunreinigungen zwischen verschiedenen lumineszierenden Kristallen. Die röntgenographische Untersuchung ergab, daß sämtliche Kristalle fehlgeordnet sind und im wesentlichen aus der 2-, 3- und 4-Schichten-Form bestehen.

### Teil I\*

In einer vorhergehenden Mitteilung<sup>1</sup> wurde über die Herstellung und einige Eigenschaften von Zinksulfidkristallen berichtet. Da während einer Züchtung Kristalle mit verschiedener Lumineszenz (grünblau, gelb und nicht leuchtende Kristalle) bei Anregung durch UV-Licht entstehen können<sup>1</sup>, ergab sich die Notwendigkeit, diese auf ihren Gehalt an Fremdstoffen zu untersuchen. Wir haben nun eine Reihe solcher Kristalle und die Ausgangssubstanzen, Schwefeleisen und metallisches Zink, mit einem Quarzspektrographen (Qu 24) untersucht und führen das Ergebnis dieser Untersuchungen in nachfolgender Tabelle an.

Es fanden sich in den Ausgangssubstanzen und in den Kristallen die in Tab. 1 aufgeführten Spurenelemente.

Ausgangssubstanz	Spurenelemente							
	Ca	Al	Cu	Si	Mg	Mn	Zn	Pb
Schwefeleisen	Ca							
Zink		Cu			Ni	Co	Fe	
Lumineszenz-Kristalle								
Grün	Ca	Al	Cu	Si	Mg			
Blau	Ca	Al	Cu	Si	Mg			
Gelb	Ca	Al	Cu	Si	Mg			
Nichtleuchtende Kristalle	Ca	—	Cu?	Si	Mg			

Tab. 1.

\* Von J. Krumbiegel.

<sup>1</sup> J. Krumbiegel, Z. Naturforsch. 9a, 903 [1954].

Bei Vergleich der Spurenelemente in den Kristallen mit denen der Ausgangssubstanz (Zn und FeS) sieht man, daß selbst Verunreinigungen des Schwefeleisens durch den H<sub>2</sub>S-Strom mit in den Reaktionsraum hinüberwandern können, obwohl dem Rohr verschiedene Waschflaschen und Filter vorgelegt waren. Kristalle, welche im direkten Gasstrom gezüchtet wurden, zeigten qualitativ keinen Unterschied zu den umsublimierten Kristallen in bezug auf Anteile der Aktivatoren.

Wie bereits mitgeteilt<sup>1</sup>, entstanden bei Züchtung im direkten Gasstrom spiralförmige Kristalle. Diese konnten selbst unter gleichen Bedingungen nur in seltenen Fällen wieder gefunden werden. Ebenso war es nicht möglich, besonders viele Zwillingskristalle herzustellen, wie es z. B. bei der Herstellung von Cadmiumsulfidkristallen<sup>2</sup> der Fall war.

Wir haben nun diese Kristalle mit der üblichen Anordnung auf ihre Leitfähigkeit untersucht und vor allem das Maximum der Spektral-Empfindlichkeit im Bereich von 3000 Å—13 000 Å gesucht. Dieses lag bei allen untersuchten Kristallen bei 3520 Å. Dabei machte sich die Trägheit des Photostromes der grünleuchtenden Kristalle besonders empfindlich bemerkbar, da dieser zwischen zwei Meßpunkten erst nach 30—45 min seinen Maximal-

<sup>2</sup> L. Herforth u. J. Krumbiegel, Z. Naturforsch. 9a, 342 [1954].



wert erreicht hatte. Bei den meisten der zur Untersuchung gelangten Kristalle zeigte sich ein zweites Maximum der Leitfähigkeit, welches jedoch klein war und bei 7000 Å lag.

Da wir die gezüchteten Zinksulfidkristalle für weitere Untersuchungen verwenden wollen (in erster Linie kommen hierfür Kristalle in Blättchenform in Frage), erschien es uns angebracht, diese und alle weiteren Kristalltypen eingehend röntgenographisch zu untersuchen. Das Ergebnis wird im nachfolgenden Teil II mitgeteilt.

### Teil II \*\*

Von den in I. genannten ZnS-Kristallen wurden Röntgenaufnahmen gemacht, um die Modifikation und die Orientierung der kristallographischen Achsen zu bestimmen. Sämtliche Aufnahmen waren Schwenkaufnahmen mit ungefilterter Kupferstrahlung und einem Schwenkbereich von 30°. Von charakteristischen Kristalltypen (Abb. 1 \*\*\*) wurde je ein Exemplar untersucht. Die Angaben beziehen sich also jeweils auf dieses eine Exemplar.

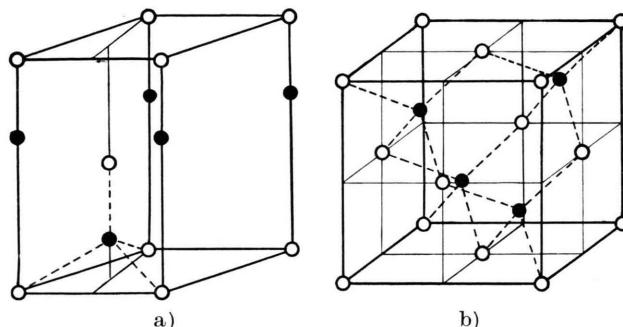


Abb. 2. a) hexagonale Modifikation des ZnS; b) kubische Modifikation des ZnS, vollständige Tetraeder gestrichelt angedeutet.

Vom ZnS werden in der Literatur meistens nur zwei Modifikationen beschrieben: Die hexagonale und die kubische. Erstere ist bei höherer, letztere bei tieferer Temperatur beständig (Abb. 2)<sup>3</sup>. Beide setzen sich aus Schichten von ZnS-Tetraedern zu-

\*\* Von K.-H. Jost.

\*\*\* Abb. 1, 5, 6 auf Tafel S. 528 a.

<sup>3</sup> Drei weitere Modifikationen beschreiben C. Frondeu u. Ch. Palache, Science **107**, 602 [1948].

<sup>4</sup> Das Bild der Tetraederschichten hat den Vorzug, sehr anschaulich zu sein. Die Symmetrie des Gitters wird aber besser wiedergegeben, wenn man die Grenzen zwischen den Schichten parallel verschiebt, so daß die Schichten nicht mehr aus vollständigen Tetrae-

samen<sup>4</sup>, deren Normalen bei der hexagonalen Modifikation mit der *c*-Achse, bei der kubischen mit der Würfeldiagonale [111] zusammenfallen. Abb. 3 zeigt die Aufeinanderfolge solcher Schichten. Im hexagonalen Fall ist also bereits nach zwei

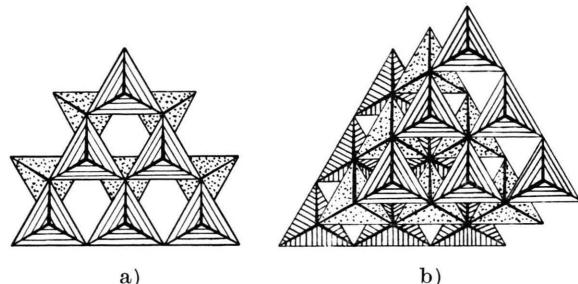


Abb. 3. a) Schichtfolge bei der hexagonalen Modifikation; b) Schichtfolge bei der kubischen Modifikation.

Schichten wieder die Ausgangslage erreicht, im kubischen dagegen erst nach drei Schichten. Es sind aber auch andere Schichtfolgen möglich, auch unregelmäßige. Bezeichnet man die Lagen der Basisatome einer Tetraederschicht wie üblich mit A, so liegen die Basisatome der folgenden Schicht in B, während sich die der dritten Schicht entweder wieder in A oder aber in der dritten Lage C befinden. Mit diesen Symbolen lassen sich die verschiedenen Modifikationen folgendermaßen darstellen:

hexagonale 2-Schichten-Form ABABAB...

kubische (3-Schichten-)Form ABCABCABC...

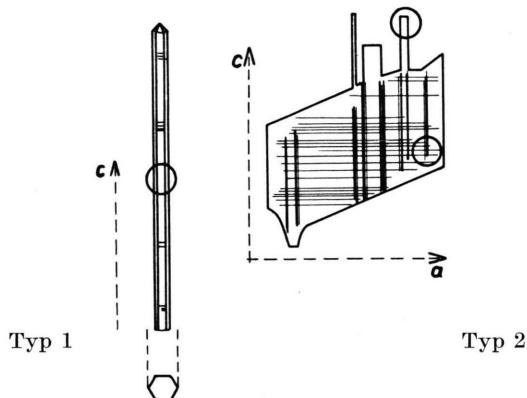
Beispiele komplizierterer Schichtfolgen:  
eine 4-Schichten-Form ABACABACABAC...  
eine 6-Schichten-Form ABCBCBABCBABCBCB  
CB...

Beispiel einer unregelmäßigen Schichtfolge:  
ACBCACABABABCBA...

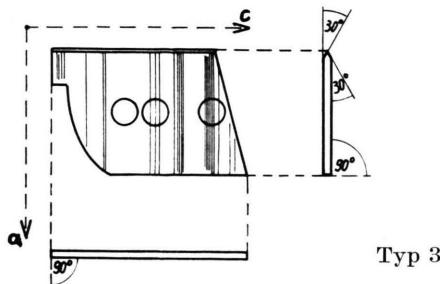
Infolge dieser vielen Möglichkeiten kann es vorkommen, daß in einem Kristall Bereiche mit unregelmäßiger Schichtfolge neben Bereichen mit regelmäßiger Folge vorkommen. Auf den Röntgenaufnahmen äußert sich diese sogenannte eindimensionale Lagenfehlordnung darin, daß kontinuier-

edern, sondern aus parallel gelagerten ZnS-Hanteln bestehen, die hexagonal dicht gepackt sind. Eine solche Hantel wird jeweils aus Zentralatom und Spitze eines Tetraeders gebildet. So gehören z. B. in Abb. 2a Zentralatom und Spitze des eingezeichneten Tetraeders einer derartigen Schicht an, während die 4 S in den oberen Ecken der E. Z. mit den darunterliegenden Zn zur nächsten Schicht gehören.

liche Streifen auftreten, da der Gitterfaktor nicht nur auf den Punkten des reziproken Gitters verschieden von Null ist, sondern auch auf Stäben im reziproken Gitter. Alle untersuchten Kristalle zeigen diese Fehlordnung in mehr oder weniger starkem Maße<sup>5</sup>. Hier soll aber nur die Orientierung der reinen Modifikationen behandelt werden, soweit sie größere Bereiche im Kristall einnehmen, während die eigentlichen Fehlordnungsscheinungen noch näher untersucht werden sollen<sup>6</sup>.



Typ 1 (Abb. 1a und 4) ist nach Röntgenaufnahmen und Messungen im Reflexgoniometer ein gut ausgebildetes hexagonales Prisma mit der  $c$ -Richtung in Nadelachse und den Flächen  $(10\bar{1}0)$  als Prismenflächen. Der Kristall gehört der bekannten hexagonalen 2-Schichten-Form an, ist aber deutlich fehlgeordnet.



Typ 2 (Abb. 1b und 4) ist ein dickeres Blättchen mit herausragenden hexagonalen Prismen und senkrecht dazu unregelmäßigem Querschnitt (nach Messungen im Reflexgoniometer). Vermutlich setzt es sich mindestens teilweise aus parallelgelagerten Prismen zusammen, wodurch auch der unregel-

<sup>5</sup> Bei einer früheren Untersuchung an CdS-Kristallen gaben die Röntgenaufnahmen keinerlei Hinweise auf eine Fehlordnung.

mäßige Querschnitt bzw. die starke Riefelung auf den Flächen zustande kommt. Senkrecht zu dieser Riefelung sind große Bereiche des Kristalls noch fein gestreift.

Die Röntgenaufnahme eines der herausragenden Prismen zeigt, daß es ebenfalls der üblichen hexagonalen Modifikation angehört. Die  $c$ -Achse hat die Richtung der Nadelachse, während eine  $a$ -Achse in die Blättchenebene fällt. Es ist nur sehr schwach fehlgeordnet.

Der fein gestreifte Teil des Kristalls ist dagegen sehr stark fehlgeordnet. Es sind darin vor allem größere Bereiche der bekannten hexagonalen und kubischen Form und der 4-Schichten-Form enthalten. Wie zu erwarten, sind sie so zueinander orientiert, daß die Schichten parallel sind und deren Normalen die Richtung der herausragenden Prismen, also der groben Riefelung haben. Eine hexagonale  $a$ -Achse liegt in der Blättchenebene.

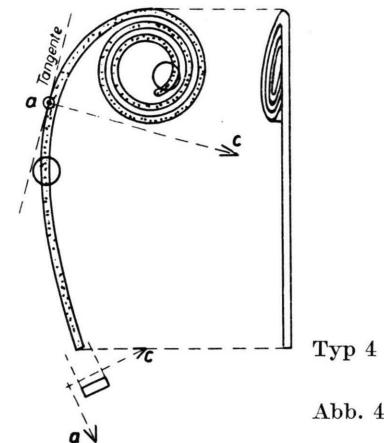


Abb. 4 a.

Da die einzelnen Modifikationen einen verschiedenen Brechungsindex haben, ändert sich dieser an den Grenzen zweier Modifikationen unstetig. Wahrscheinlich ist das die Ursache der feinen Streifung. Die Untersuchung des Typs 3 bestätigt das noch einmal.

Typ 3 (Abb. 1c und 4) ist ein flaches Blättchen mit glatten parallelen Blättchenflächen, — Querschnitte siehe Abb. 4. Es ist teilweise gestreift in der Art der feinen Streifung bei Typ 2.

Röntgenaufnahmen von dicht gestreiften Teilen zeigen, wie bei Typ 2, Reflexe der 2-, 3- und 4-Schichten-Form bei starker Fehlordnung. Die ku-

<sup>6</sup> Untersuchung über die Fehlordnung an einem natürlichen Wurtzit-Kristall: H. Jagodzinski, Acta Cryst. 2, 298 [1949].

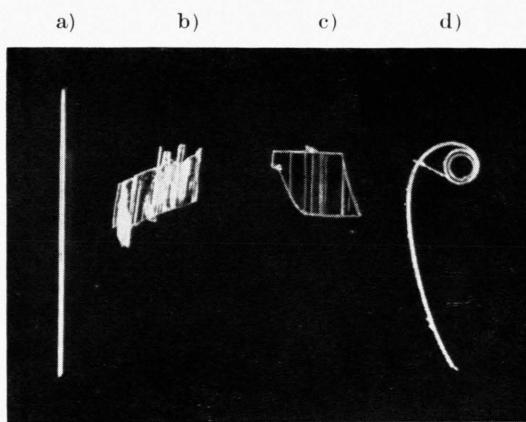


Abb. 1. Verschiedene Typen von ZnS-Kristallen:  
a) Typ 1, b) Typ 2, c) Typ 3, d) Typ 4.

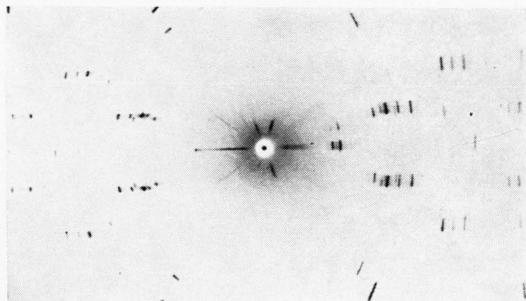


Abb. 5. Ausschnitt aus einer Schwenkaufnahme des Kristalls vom Typ 4, geschwenkt um eine  $a^*$ -Achse.

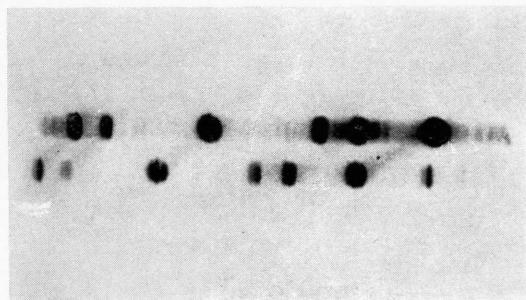


Abb. 6. Vergrößerter Ausschnitt aus der Schwenkaufnahme des Kristalls vom Typ 3, geschwenkt um die Richtung der Streifen ( $a$ -Achse). Indizierung siehe Abb. 7.



bische Form nimmt dabei, wie auch bei den Typen 2 und 4, die beiden zur hexagonalen Form möglichen Orientierungen ein (Abb. 4 b). Die Reflexe der einzelnen Modifikationen unterscheiden sich auf der Aufnahme deutlich durch ihre Form (Abb. 6 und 7). Diese muß ja der Anordnung der Bereiche entsprechen, die von der betreffenden Modifikation im durchstrahlten Gebiet eingenommen werden. Das zeigt aber, daß diese Kristalle als nicht einheitliche Gebilde aufgefaßt werden können.

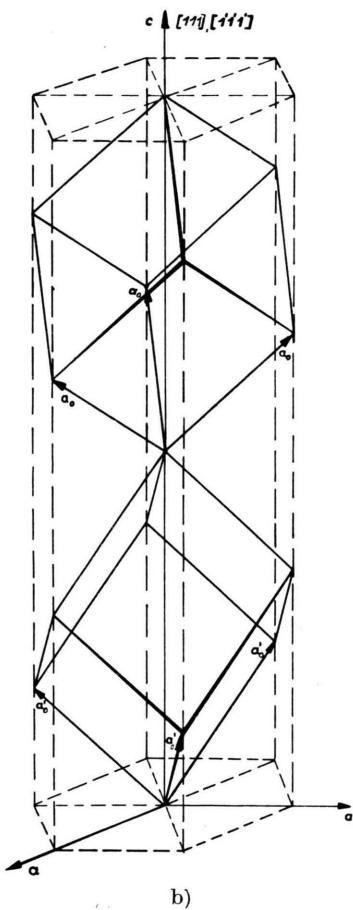


Abb. 4. Orientierung der Achsen: a) eingezeichnet die Achsen des hexagonalen Anteils und durch o die bei den Röntgenaufnahmen durchstrahlten Stellen (Querschnitt von Typ 1 und 4 vergrößert); b) Orientierung des kubischen zum hexagonalen Anteil.

Weitere Aufnahmen ergaben, daß im weniger dicht gestreiften Bereich die hexagonale Modifikation zunimmt und daß der vollkommen klar erscheinende Teil des Kristalls praktisch nur aus der bekannten hexagonalen 2-Schichten-Form besteht.

Typ 4 (Abb. 1d und 4) ist eine Spirale, deren Windungen ungefähr in einer Ebene liegen. Der Querschnitt der Spirale ist vom Ausgangspunkt bis in die letzte Windung hinein ein Rechteck, dessen lange Seite in die Spiralebene fällt. Das Seitenverhältnis des Rechtecks ist geschätzt auf 1:3 bis 1:5. Die Flächen der Spirale sind allerdings nicht glatt, sondern mit kleinen Körnchen bedeckt.

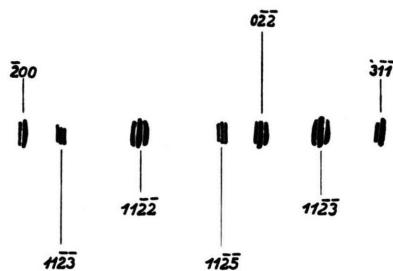


Abb. 7. Indizierung zu Abb. 6.

Röntgenaufnahmen verschiedener Teile der Spirale zeigen, daß sie aus Kristallblöckchen besteht, deren eine *a*-Achse stets senkrecht zur Spiralebene steht und deren *c*-Achse stets in der Spiralebene liegt und in jedem Punkt der Spirale die Richtung der Normalen auf ihr hat (Abb. 8).

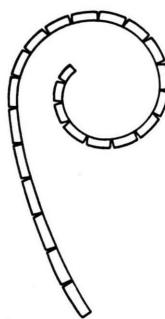


Abb. 8. Schematischer Aufbau der Spirale aus Kristallblöckchen.

Die Spirale hat also in der Nähe ihres Ausgangspunktes annähernd Einkristallcharakter, während in den Windungen die einzelnen Kristallblöckchen gegeneinander verdreht sind. Diese Verdrehung kann man aus den Röntgenaufnahmen berechnen. In der innersten Windung der Spirale beträgt sie zwischen aufeinanderfolgenden Blöckchen im Mittel  $1,0^\circ$ . Aus den Aufnahmen kann man auch schließen, daß die einzelnen Blöckchen durchweg von gleicher Größenordnung sind. — Ebenso wie die anderen Kristalltypen ist auch die Spirale fehlgeordnet und gibt Reflexe der 2-, 3- und (sehr schwach) 4-Schichten-Form.