

## Zur Struktur der Leuchtzentren in Kupfer-aktivierten Zinksulfid-Phosphoren

Von W. REICHARDT und G. TAPPE

Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen  
(Z. Naturforsch. **13** a, 57–58 [1958]; eingegangen am 4. Dezember 1957)

Die Struktur der Leuchtzentren in fremdaktivierten ZnS-Phosphoren ist nach wie vor ein umstrittenes Problem. Bekanntlich betrachten KRÖGER und Mitarbb.<sup>1</sup> den Kupfer-Aktivator in ZnS-Phosphoren als das primäre Leuchtzentrum. In den von ihnen hergestellten Kristallen wird die Elektroneutralität durch Koaktivatoren wie zum Beispiel  $\text{Cl}^-$  oder  $\text{Al}^{+++}$  herbeigeführt. RIEHL und ORTMANN<sup>2</sup> dagegen sind der Ansicht, daß erst die Schwefelfehlstellen im ZnS die Voraussetzungen zur Lumineszenzfähigkeit dieser Stoffe schaffen. Nach ihren Untersuchungen stellt eine Schwefelfehlstelle mit assoziierten Kupfer-Ionen das Leuchtzentrum dar.

Um diese Fragen unter einem anderen Gesichtspunkt zu prüfen, haben wir das Energiespektrum von Kupfer-aktivierten ZnS-Phosphoren studiert, in denen künstlich Schwefelfehlstellen erzeugt wurden. Man erreicht dies durch intensive Bestrahlung mit  $\alpha$ -Teilchen ( $2,7 \cdot 10^{12}$   $\alpha$ -Teilchen pro 1 mg Leuchtstoff; Schichtdicke innerhalb der Reichweite der  $\alpha$ -Teilchen). Der Glow-Kurven-Verlauf der unzerstörten Substanz  $\text{ZnS}-\text{Cu,Cl}$  besitzt ein Glow-Maximum bei  $-100^\circ\text{C}$ , die zerstörte Substanz dagegen enthält Glow-Maxima bei  $-135^\circ\text{C}$ ,  $-100^\circ\text{C}$ ,  $-50^\circ\text{C}$  und  $+35^\circ\text{C}$ . Eine analoge Untersuchung an  $\text{ZnS}-\text{ZnO}-\text{Cu,Cl}$  zeigt, daß schon die unzerstörte Substanz die Glow-Maxima  $-135^\circ\text{C}$ ,  $-50^\circ\text{C}$  und  $+35^\circ\text{C}$  enthält und die  $\alpha$ -Zerstörung nur zu einer Intensivierung dieser Maxima führt. Es ist bekannt, daß  $\text{ZnS}-\text{ZnO}-\text{Cu,Cl}$  einen starken Schwefelunterschub besitzt, der sich in einer Schwefellücken-Konzentration äußert. Die Tatsache, daß die im  $\text{ZnS}-\text{Cu,Cl}$  erzeugten Glow-Maxima mit den schon im  $\text{ZnS}-\text{ZnO}-\text{Cu,Cl}$  vorhandenen übereinstimmen, läßt den Schluß zu: Diese Maxima sind Donatorterm-Konzentrationen zwischen Leitungs- und Valenzband zuzuschreiben, die eine Folge der Schwefelfehlstellen sind. Die Möglichkeit, daß Zn auf Zwischen-gitterplätzen hierfür verantwortlich zu machen ist, wird durch die Untersuchungen von LEVERENZ<sup>3</sup> ausgeschlossen.

Nach RANDALL und WILKINS<sup>4</sup> entsprechen  $100^\circ\text{K}$  einer Energiedifferenz von 0,2 eV. Daher befinden sich die Glow-Maxima der zerstörten Substanz  $\text{ZnS}-\text{Cu,Cl}$  in folgenden energetischen Abständen vom Leitungsband:

$^\circ\text{C}$	- 135	- 100	- 50	+ 35
eV	0,27	0,34	0,44	0,61

<sup>1</sup> F. A. KRÖGER u. J. E. HELLIGMAN, J. Electrochem. Soc. **93**, 156 [1948]. — F. A. KRÖGER u. N. W. SMIT, Physica **16**, 317 [1950]. — F. A. KRÖGER u. I. DIKHOFF, Physica **16**, 297 [1950].

<sup>2</sup> N. RIEHL u. H. ORTMANN, Angew. Chem. **68**, 513 [1956].

<sup>3</sup> H. W. LEVERENZ, Introduction to Luminescence of Solids, J. Wiley and Sons, Inc., New York 1950, p. 197.

Die Ungenauigkeit der Angabe beträgt  $\pm 10^\circ\text{K}$  oder 0,02 eV.

Kürzlich haben BROSER und BROSER-WARMINSKY<sup>5</sup> das Zwischenband-Termspektrum von kupfer-aktiviertem ZnS untersucht. Sie stellten fest, daß sich die Emissions-, Absorptions- und Tilgungsbanden der grünen und blauen Lumineszenz in wasserstoffähnliche Termschemata einordnen lassen. Sie bezeichnen mit  $E_n$  die Energiedifferenz zwischen dem Grundterm und dem  $n$ -ten Term und schreiben hierfür nach MOTT<sup>6</sup>

$$E_n = A - B/n^2. \quad (1)$$

Nach ihren Messungen ist  $A = 4,1$  eV und  $B = 6,8$  eV für die grüne und  $B = 5,4$  eV für die blaue Bande.

Die von uns aufgefundenen Terme lassen sich in dieses wasserstoffähnliche Schema einordnen. Und zwar entspricht:

Term (eV) theoretisch nach Gl. (1)	Term (eV) experimentell	Grünes Zentrum Serienzahl $n$	Blaues Zentrum Serienzahl $n$
0,270	0,27	5	
0,336	0,34		4
0,425	0,44	4	
0,600	0,61		3

Da die von BROSER und BROSER-WARMINSKY durchgeführte Termbestimmung an  $\text{ZnS}-\text{Cu}$  vorgenommen wurde und wir andererseits zeigen können, daß die Terme der Schwefelfehlstellen in das Termspektrum der Lumineszenzzentren passen, liegt es auf der Hand, diesen Fehlstellen die Eigenschaften der primären Leuchtzentren zuzuschreiben. Welche Rolle die Kupfer-Ionen bei dem Leuchtprozeß spielen, kann dagegen aus dieser Untersuchung nicht geschlossen werden.

Nach RIEHL und ORTMANN besteht ein grünes Leuchtzentrum aus einer Schwefelfehlstelle, in deren Nähe zwei Kupferatome auf Gitterplätzen eingebaut sind. Das blau leuchtende Zentrum soll durch Assoziation eines weiteren Kupferatoms entstehen. Wir dagegen sind, ohne auf die Rolle des Kupfers einzugehen, der Ansicht, daß die Zentralladung des grünen Zentrums um eine positive Elementarladung größer ist als die des blauen Zentrums. Die Ladungsdifferenz bewirkt eine Termdifferenz zwischen beiden Zentren; die Energiedifferenzen zwischen dem Leitungsband und den Donatoren sind für das blaue Zentrum also geringer. Da eine Proportionalität zwischen der Konstanten  $B$  und der RYDBERG-Zahl  $R$  besteht und diese wiederum quadratisch von der Effektivladung des wasserstoffähnlichen Zentrums abhängt, muß der Wert von  $B$  für das blaue Zentrum kleiner als der für das grüne Zentrum

<sup>4</sup> J. T. RANDALL u. M. H. F. WILKINS, Proc. Roy. Soc., Lond. A **184**, 366 [1945].

<sup>5</sup> I. BROSER u. R. BROSER-WARMINSKY, Z. Elektrochem. **61**, 209 [1957].

<sup>6</sup> N. F. MOTT u. R. W. GURNEY, Electronic Processes in Ionic Crystals, Clarendon Press, Oxford 1950.



sein. Das entspricht den Messungen von BROSER und BROSER-WARMINSKY. Im Fall des blauen Zentrums ist der energetische Abstand zwischen dem Term  $n=2$  und dem Valenzband größer als der des grünen Zentrums. Dem Übergang  $n=2 \rightarrow$  Valenzband ist offensichtlich der Lumineszenzprozeß zuzuordnen.

Die Ladungsdifferenz der beiden Zentren wird durch ein — an die Schwefelfehlstelle assoziiertes bzw. von ihr dissoziiertes — Elektron hervorgerufen. Dementsprechend muß eine starke Temperaturabhängigkeit beider Lumineszenzbanden vorliegen. Dies wird auch experimentell

gefunden. Bei tiefen Temperaturen (ca. 80 °K), wenn also die Fehlstellen im Effekt einfach positiv geladen sind, tritt ausschließlich die blaue Bande auf. Entsprechendes gilt für hohe Temperaturen (ca. 400 °K) bei der grünen Bande. Durch Dissoziation sind hier die Fehlstellen im Effekt zweifach positiv geladen und die Lumineszenz enthält nur die grüne Bande. Zwischen diesen Extremen gibt es einen stetigen Übergang.

Wir werden in Kürze ausführlich hierüber in dieser Zeitschrift berichten.

## Zur Frage der Sichtbarkeit und Lage von Keilinterferenzen

VON RUDOLF LANDWEHR \*

(Z. Naturforsch. **13** a, 58—59 [1958]; eingegangen am 23. Dezember 1957)

Vor einiger Zeit veröffentlichten BRUCE<sup>1</sup> und THORNTON<sup>2</sup> einige Abhandlungen über die Wirkung schräg auffallender Lichtstrahlen bei Interferometern zur Längenmessung. Ein allgemeiner Beitrag zur Frage des Apertureinflusses stammt von SCHULZ<sup>3</sup>, der auf die Notwendigkeit von Korrekturen und das Auftreten von Schwebungen bei Keilinterferenzen hinweist. Viel früher hat sich schon v. IGNATOWSKY<sup>4</sup> sehr eingehend mit diesem Problem befaßt und dabei auch die Wirkung des Keilwinkels der jeweils vorhandenen Luftschicht berücksichtigt. Durch den Keilwinkel wird das Problem unsymmetrisch, so daß es gerade auch im Rahmen der Diskussion des Einflusses der Breite der Lichtquelle auf die Interferenzerscheinungen interessant ist. Die damit zusammenhängenden, schon von v. LAUE eingeleiteten Untersuchungen über den Grad der Kohärenz beschränkten sich bisher im allgemeinen auf symmetrische Anordnungen<sup>5</sup>.

IGNATOWSKY behandelt im besonderen die systematischen Fehler, die bei der Längenmessung von Endmaßen mit dem KÖSTERSschen Interferenzkomparator auftreten, und diskutiert entsprechend dem Bedürfnis der damaligen Zeit an einigen Beispielen die Ergebnisse für den Fall kürzerer Endmaße und kleinerer Aperturen, bei dem die durch die zunehmende Konvergenz auftretenden maximalen Phasenunterschiede

$$\frac{v}{4} = \frac{1}{2} k l r^2 / f^2$$

( $k=2\pi/\lambda$ ,  $l$  Länge der Interferenzstrecke am Meßort,  $r/f = \tan \alpha$ ,  $\alpha$  Einfallswinkel eines vom Radius  $r$  in der Brennebene eines Objektivs mit der Brennweite  $f$  einfallenden Strahles) kleiner als  $\pi$  sind. Die Ergebnisse

sind aber natürlich durchaus nicht auf die spezielle Aufgabenstellung beschränkt. In Hinblick auf die erstgenannten Arbeiten und auf die grundlegende Wichtigkeit für die Diskussion derartiger Interferenzphänomene wurden die Rechnungen jetzt auch auf größere Phasenunterschiede ausgedehnt<sup>6</sup>.

Hier soll zunächst nur der Fall der Auswirkung einer kreisförmigen Lichtquelle, der im Hinblick auf weitere Konsequenzen bei mikroiinterferometrischen Untersuchungen von besonderem Interesse ist, kurz behandelt werden. Auf die theoretische Ableitung wird nicht weiter eingegangen. Einzelheiten darüber sowie weitere Ergebnisse folgen an anderer Stelle. Hier sei nur bemerkt, daß v. IGNATOWSKY nach dem Vorgang von LOMMEL<sup>7</sup> die Phasenverschiebung  $\varphi$  aus dem phasenabhängigen Teil des Intensitätsausdruckes mittels der Beziehung  $\tan \varphi = S/C$  berechnet hat, wobei  $S$  und  $C$  zwei Integralausdrücke sind, die auf die sogenannten LOMMELSchen Integrale, in denen BESSELSche Funktionen als Faktoren vorkommen, zurückzuführen sind.

Das Ergebnis einer numerischen Durchrechnung zeigt Abb. 1a. Darin ist die Größe der resultierenden Phasenverschiebung, die sich bei Keilinterferenzen in einer Verlagerung der Interferenzstreifen äußert, als Streifenbruchteil  $\varepsilon = \varphi/2\pi$  (von  $\lambda/2$ ) in Abhängigkeit von  $v/4$  bis zu einem  $v/4 = 3\pi$  dargestellt, und zwar für zwei Wertetripel  $l\theta/\lambda$  (der Keilwinkel der Interferenzluftschicht,  $\lambda$  benutzte Wellenlänge). Ein evtl. an einer der reflektierenden Flächen auftretender zusätzlicher Phasensprung wurde nicht berücksichtigt. Man sieht, daß die ohne Berücksichtigung des Keilwinkels erhaltene Kurve von BRUCE und THORNTON durch den Keilwinkel mit größer werdendem  $l\theta/\lambda$  erheblich modifiziert wird. Zur besseren Veranschaulichung des ganzen Vorganges wurden die Sichtbarkeitskurven aus  $\sqrt{C^2 + S^2}$  berechnet und in Abb. 1b mit demselben Abszissen-Maßstab aufgezeichnet. Es kommt hier zu keiner vollständigen Umkehrung des Interferenzbildes, so daß keine negativen Werte auftreten.

\* Menden/Sauerland, Hofeskamp 29.

<sup>1</sup> C. F. BRUCE, Aust. J. Phys. **8**, 224 [1955]; J. Opt. Soc. Amer. **45**, 1084 [1955]; Tech. Pap. nat. Stand. Lab. Nr. 8, 3 [1956].

<sup>2</sup> B. S. THORNTON, Aust. J. Phys. **8**, 241 [1955].

<sup>3</sup> G. SCHULZ, Ann. Phys., Lpz. (6) **14**, 177 [1954].

<sup>4</sup> W. v. IGNATOWSKY, Einfluß der Form und der Lage der Lichtquelle bei den Messungen mit dem Interferenzkomparator nach KÖSTERS (russ.), Moskau 1935.

<sup>5</sup> z. B. L. R. BAKER, Proc. Phys. Soc., Lond. B **66**, 975 [1953].

<sup>6</sup> Nach Anm.<sup>1</sup> sind Interferenzstreifen bis  $v/4 = 5\pi$  sichtbar.

<sup>7</sup> E. LOMMEL, Abh. Bayer. Akad. Wiss. II, **15**, 229 [1885].