

# Über Einbau und Auswirkungen von Sauerstoff bei ZnS- und CdS-Phosphoren

Von N. RIEHL und R. SIZMANN

Aus dem Laboratorium für Technische Physik der Technischen Hochschule München  
(Z. Naturforschg. 14 a, 394—403 [1959]; eingegangen am 5. Februar 1959)

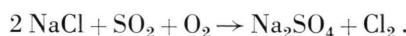
Die Anwesenheit von Sauerstoff bei Herstellung von ZnS- und CdS-Phosphoren hat sich als wesentlich für die Lumineszenzeigenschaften herausgestellt. Es wird untersucht, ob es sich hierbei nur um (schon früher beschriebene) indirekte Wirkungen des Sauerstoffes handelt oder auch um direkte Wirkungen von ins Sulfidgitter substitutionell eingebautem Sauerstoff. Es wird gezeigt, daß die letzte genannte Annahme zutrifft.

Außerdem werden Deutungen vorgeschlagen, sowohl für die Natur der *traps*, die das GLOW-Kurven-Maximum bei 10 bis 50 °C verursachen, wie auch für die Natur der Leuchtzentren in „aktivatorfreien“ ZnS- und CdS-Phosphoren.

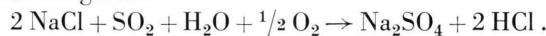
Schon seit langem gibt es Hinweise darauf, daß die Anwesenheit von Sauerstoff einen Einfluß auf Leuchtfähigkeit und Spektrum von Phosphoren der ZnS-Gruppe ausübt<sup>1</sup>. Erst in den letzten Jahren ist dieser Einfluß näher untersucht und teilweise aufgeklärt worden. Hierbei zeigte sich, daß die Anwesenheit von Sauerstoff sich in folgenden verschiedenen Beziehungen auf die Lumineszenzfähigkeit des ZnS-Phosphors auswirkt.

I. RIEHL und ORTMANN<sup>2</sup> wiesen nach, daß bei dem üblichen Glühen von gefälltem ZnS mit chloridischen „Schmelzmitteln“ (NaCl u. dgl.) der Sauerstoff — auf dem Umwege über gewisse Zwischenreaktionen — die *Freisetzung von Chlor* (in Form von Cl<sub>2</sub> oder HCl) aus dem Schmelzmittel bewirkt, wodurch sowohl das Wachstum der ZnS-Kristalle als auch die chlorierende und desulfurierende Wirkung des Schmelzmittels auf das ZnS außerordentlich verstärkt werden.

Ist nur Sauerstoff, aber kein H<sub>2</sub>O zugegen, so beginnt der Prozeß mit einer partiellen „Anröstung“ des Zinksulfids; das hierbei entstandene SO<sub>2</sub> setzt dann aus dem chloridischen Schmelzmittel das Chlor frei:



Ist auch etwa H<sub>2</sub>O zugegen (was zu Beginn der Glühung nachweislich der Fall sein kann), so wird HCl freigesetzt



<sup>1</sup> A. A. GUNTZ, Ann. Chim. V, **10**, 195 [1926]. — A. WAKENHUT, AP 2 136 871 vom 15. Nov. 1938. — M. GOODMAN, AP 2 310 424 vom 9. Februar 1943. — A. LEVERENZ, RCA Rev. **7**, 199 [1946].

<sup>2</sup> N. RIEHL u. H. ORTMANN, J. allg. Chem. **25**, 1057 [1955] (russ.); Angew. Chem. **68**, 513 [1956]; J. Phys. Radium

Das freigesetzte Cl<sub>2</sub> oder HCl chloriert einen Teil des ZnS, wobei analytisch nachweisbare Mengen ZnCl<sub>2</sub> entstehen. Fehlt der Sauerstoff, so findet — bei Glühtemperaturen *unterhalb* 1000 °C — kaum ein Wachstum der ZnS-Kristalle statt, und man erhält Produkte mit sehr geringer Lumineszenzfähigkeit. Erst bei Glühtemperaturen *oberhalb* 1000 °C ist Sauerstoff nicht mehr als Promotor der Schmelzmittelwirkung erforderlich.

Auf diesem, zunächst rein chemischen Wege vermag der Sauerstoff sich sehr tiefgreifend auf die Lumineszenzeigenschaften eines ZnS-Phosphors auszuwirken. Die vom Sauerstoff stimulierte chlorierende und desulfurierende Wirkung des Schmelzmittels ist von großem Einfluß auf das Leuchtspektrum eines ZnS-Phosphors, besonders wenn Cu als Aktivator verwendet wird. Wie KRÖGER und Mitarb.<sup>3</sup> sowie RIEHL und ORTMANN<sup>4</sup> gezeigt haben, kann das Cu sowohl eine grüne Emissionsbande (Maximum bei ca. 530 m $\mu$ ) als auch eine blaue Bande (Maximum bei ca. 450 m $\mu$ ) ergeben, je nach dem *Verhältnis* der Cu-Konzentration zu der Konzentration der Schwefel-Fehlstellen bzw. Cl<sup>-</sup>-Ionen im Gitter. Da nun letztere Konzentration maßgeblich von der chlorierenden und desulfurierenden Wirkung des Schmelzmittels abhängt, so ergibt der Sauerstoff als Promotor dieser Wirkung eine starke Verschiebung des Intensitätsverhältnisses der beiden Emissionsbanden (und zwar zugunsten der grünen

<sup>17</sup>, 620 [1956]; Monographie „Über den Aufbau der Zinksulfid-Luminophore“, Verl. Chemie, Weinheim 1957.

<sup>3</sup> F. A. KRÖGER, J. F. HELLINGMAN u. N. W. SMIT, Physica **25**, 990 [1949].

<sup>4</sup> N. RIEHL u. H. ORTMANN, J. Allg. Chem. **25**, 1289, 1693 [1955] (russ.); Monographie „Über d. Aufbau der Zink-sulfid-Luminophore“, Verl. Chemie, Weinheim 1957.



Banden). Viele der bisher beobachteten Effekte von anwesendem freiem Sauerstoff<sup>5</sup> können daher schon allein durch die aktivierende Wirkung des Sauerstoffs auf das chloridische Schmelzmittel erklärt werden<sup>6</sup>.

II. Der Sauerstoff kann in analytisch erfassbaren Mengen in das Wurtzit-Gitter des ZnS *isomorph als ZnO eingebaut* sein, und zwar in Mengen bis zu etwa 1 Molprozent<sup>7</sup>. Die Auswirkungen des auf diese Weise eingebauten Sauerstoffs sind hauptsächlich von KRÖGER und DIKHOFF<sup>8</sup> sowie RIEHL und ORTMANN<sup>2</sup> untersucht worden. Bei ZnSCu-Phosphoren bewirkt der Sauerstoffgehalt eine Verschiebung der grünen Bande zu längeren Wellen. Bei ZnSAG hat SMITH<sup>9</sup> eine analoge Verschiebung festgestellt. Ferner bewirkt der Sauerstoff eine auffallende Verstärkung der langdauernden Phosphoreszenz; in der Glow-Kurve von ZnSCu tritt bei Anwesenheit von Sauerstoff ein Peak bei etwa +10° bis +50°C auf, der für das lange Nachleuchten bei Zimmertemperatur verantwortlich ist. Die Lumineszenzausbeute bei Erregung mit Körpukularstrahlung (z. B.  $\alpha$ -Strahlung) wird dagegen durch den Sauerstoffgehalt erniedrigt. Wahrscheinlich beruht dies auf der Anwesenheit der zahlreichen vom Sauerstoff stammenden tiefen Haftstellen (*traps*), die – im Sinne der Vorstellungen von SCHÖN<sup>10</sup> – für die strahlunglosen, verlustbringenden Elektronenübergänge verantwortlich sind.

III. RIEHL und ORTMANN haben gefunden<sup>2</sup>, daß äußerst geringe Mengen Sauerstoff, bei denen die Zahl der Sauerstoff-Atome vergleichbar ist mit der Zahl der Leuchtzentren, eine entscheidende Rolle spielen können für das Zustandekommen des „himmlischen“ Leuchtens des aktivatorfreien Zinksulfids. Bei extremer Fernhaltung von Sauerstoff erhielten sie nichtleuchtende ZnS-Präparate, und zwar auch dann, wenn chlorierende oder sonstige „aktivierende“ Agenzien zugegen waren. (Hierbei ge-

nügt es durchaus nicht, die Glühung unter sauerstofffreier Atmosphäre durchzuführen, sondern es bedarf sorgfältiger vorheriger Maßnahmen, um die möglicherweise schon vorher ins Glühgut gelangten Spuren von O oder H<sub>2</sub>O zu entfernen.) – SCHLEEDE hat kürzlich Ergebnisse aus seinem Institut veröffentlicht<sup>11</sup>, die ebenfalls die maßgebende Bedeutung von Sauerstoff für das Zustandekommen der himmlischen Lumineszenz von aktivatorfreiem ZnS (sowie auch der roten Lumineszenz von aktivatorfreiem CdS) demonstrieren und somit das Ergebnis von RIEHL und ORTMANN bestätigen<sup>12</sup> (vgl. eine nähere Stellungnahme zu den von SCHLEEDE beschriebenen Versuchen in Abschnitt 5).

Die Deutung der besonderen Rolle des Sauerstoffs für das Zustandekommen der Lumineszenzfähigkeit von aktivatorfreiem ZnS und CdS kann auf verschiedenen Wegen versucht werden. Bei der Diskussion dieser verschiedenen Wege ergab sich die Notwendigkeit und auch die Möglichkeit, durch zusätzliche Kriterien und Experimente die Wahl einzugehen und über die Rolle des Sauerstoffs mehr zu erfahren, als bisher bekannt war. Hierüber wird in der vorliegenden Arbeit berichtet.

Da bekanntlich die Lumineszenzfähigkeit des aktivatorfreien ZnS oder CdS unter gewissen experimentellen Bedingungen, die in Abschnitt 5 angeführt sind, auch ohne Anwesenheit von Sauerstoff erzeugbar sein kann, so ergibt sich zunächst die folgende Frage:

*Kann der Sauerstoff neben seinem substitutionellen Einbau ins ZnS nicht auch noch sonstige Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung im ZnS hervorrufen, so daß diese Abweichungen für die Lumineszenzfähigkeit verantwortlich gemacht werden können?*

In der einschlägigen Literatur wurde wiederholt die Vermutung diskutiert<sup>13</sup>, daß Sauerstoff – neben

<sup>5</sup> Z. B.: E. GRILLOT u. M. BANCIE-GRILLOT, C. R. Acad. Sci., Paris **231**, 906 [1950].

<sup>6</sup> Vgl. näheres hierüber (sowie die hierher gehörende Literatur) bei N. RIEHL u. H. ORTMANN „Über d. Aufbau der Zinksulfid-Luminophore“, S. 53–54, Verl. Chemie, Weinheim 1957.

<sup>7</sup> Es lassen sich bei manchen ZnS-Phosphor-Proben noch wesentlich größere ZnO-Mengen nachweisen<sup>2</sup>, wobei es sich hierbei allerdings nicht um Substitutionsmischkristalle handelt. Es bestehen viele Möglichkeiten für eine unbeabsichtigte Verunreinigung des ZnS mit Sauerstoff: Hydrolyse des gefällten ZnS beim Trocknen, Anwesenheit sauerstoffhaltiger Salze (z. B. ZnSO<sub>4</sub>), Hydratwasser, H<sub>2</sub>O-Gehalt im Schmelzmittel, partielle Anröstung des Sulfids beim Glühprozeß und dgl. mehr.

<sup>8</sup> F. A. KRÖGER u. J. A. M. DIKHOFF, J. Electrochem. Soc. **99**, 144 [1952].

<sup>9</sup> A. L. SMITH, J. Electrochem. Soc. **93**, 324 [1948].

<sup>10</sup> M. SCHÖN, Z. Naturforsch. **6a**, 251 [1951]; Tech.-wiss. Abh. Osram-Ges. **6**, 49 [1953].

<sup>11</sup> A. SCHLEEDE, Chem. Ber. **90**, 1162 (insbesondere S. 1167 bis 1168) [1957]; U. DEGENHARDT, Dissertation Techn. Hochschule, Berlin 1943.

<sup>12</sup> Auch bei den Versuchen von SCHLEEDE-DEGENHARDT war ein chloridisches Schmelzmittel zugegen.

<sup>13</sup> A. A. GUNTZ, Ann. Chim. V, **10**, 195 [1926]; F. A. KRÖGER u. J. A. M. DIKHOFF, J. Electrochem. Soc. **99**, 144 [1952]; Physica **16**, 297 [1950]; F. A. KRÖGER u. N. W. SMITH, Physica **16**, 317 [1950]; W. HOOGENSTRAATEN, Dissertation Amsterdam 1958.

dem Ersetzen von Schwefel durch Sauerstoff — eine reduzierende Wirkung auf das ZnS ausübt, und zwar über die Reaktion:



oder für das System CdS, CdO:



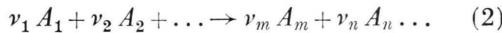
Ein solcher Reaktionsablauf wird bei genügend hoher Temperatur wegen der starken Entropiezunahme durch die Bildung des gasförmigen Schwefeldioxyds sicher stattfinden und könnte zur Entstehung eines Zinküberschusses im fertigen ZnS-Phosphor führen.

Zwar haben RIEHL und ORTMANN<sup>2</sup> durch direkte Versuche gezeigt, daß eine Mischung von ZnS und ZnO bei 1200 °C, wenn überhaupt, dann nur zu einem sehr kleinen Prozentsatz eine Reaktion nach Gl. (1 a) ergibt. Diese Versuche schlossen jedoch nicht die Möglichkeit aus, daß die Reaktion zwar in sehr geringem, aber doch noch ausreichendem Maße verläuft, um die geringe Anzahl von Störstellen (überschüssige Zn-Atome) zu erzeugen, die man zur Erklärung der veränderten Lumineszenzeigenschaften heranziehen könnte.

Die Frage, ob diese Möglichkeit besteht, wird im folgenden geklärt. Es wird hierzu zunächst die Gleichgewichtslage der Reaktionen (1 a) und (1 b) aus thermodynamischen Daten berechnet.

### 1. Berechnung der Gleichgewichte aus thermodynamischen Daten

Die Temperaturfunktion der freien Reaktionsenthalpie der Reaktion



ist:

$$G_T = \sum \nu_i H_i^0 - T \sum \nu_i S_i^0 - \int_{T_0}^T dT \int_{T_0}^T \sum \nu_i c_{pi} dT / T. \quad (3)$$

$H_i^0$  und  $S_i^0$  sind Bildungsenthalpie bzw. absolute Entropie des Reaktionspartners  $i$  bei der Temperatur  $T_0 = 298,16 \text{ } ^\circ\text{K}$  ( $= 25 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) und 1 Atm. Diese Werte sind als Standardwerte tabelliert<sup>14</sup>.  $\nu_i$  bedeutet die Molzahl, mit der der Partner  $i$  in die Reaktionsgleichung eingeht;  $\nu_i$  ist positiv für Moleküle

auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung (2), negativ für Partner auf der linken Seite. Nach dieser Festlegung ist auch:

$$G_T = -RT \ln \frac{P_{A_m}^{\nu_m} \cdot P_{A_n}^{\nu_n} \dots}{P_{A_1}^{\nu_1} \cdot P_{A_2}^{\nu_2} \dots} = -RT \ln K_P. \quad (4)$$

Die Molwärmensumme  $\sum \nu_i C_{pi}$  ist im allgemeinen temperaturabhängig. Jedoch vereinfacht sich die Rechnung sehr, wenn für jeden Temperaturbereich  $T_0 \rightarrow T$  ein geeigneter, jetzt temperaturunabhängiger Mittelwert  $a_T$  für  $\sum \nu_i C_{pi}$  eingesetzt wird (siehe ULLICH<sup>15</sup>).

Damit wird aus (3):

$$G_T = \sum \nu_i H_i^0 - T \cdot \sum \nu_i S_i^0 - a_T T f(T) \quad (5)$$

mit  $f(T) = \ln T / 298,16 + 298,16 / T - 1 \approx 7 \cdot 10^{-4} T - 0,20$  für  $T = 298,16$  bis  $1600 \text{ } ^\circ\text{K}$ .

In (3) bzw. (5) sind noch bei heterogenen Reaktionen Phasenumwandlungen (z. B. allotrope Umwandlungen, Schmelzen) zu berücksichtigen. Ist  $T_{uj}$  die Umwandlungstemperatur der Phase des Reaktionspartners  $j$  mit der Umwandlungsenthalpie  $\Delta H_j$  und der Umwandlungsentropie  $\Delta S_j = \Delta H_j / T_{uj}$ , so ist von dieser Temperatur  $T_{uj}$  ab zu  $\sum \nu_i H_i^0$  die Größe  $\nu_j \Delta H_j$  und zu  $\sum \nu_i S_i^0$  die Größe  $\nu_j \Delta S_j$  dazuzählen.

Bei den hier betrachteten Reaktionen wird noch vorausgesetzt, daß die Reaktionspartner nicht merklich ineinander löslich sind, d. h. es wird mit reinen Phasen gerechnet.

#### A. System ZnS, ZnO

Berechnet werden die Zn-Dampfdrucke für die Fälle:

Verdampfung:  $\text{Zn}_{(\text{kondensiert})} \rightarrow \text{Zn}_{(\text{gasförmig})}$ , (6)

chem. Reaktion:  $\text{ZnS} + 2 \text{ZnO} \rightarrow 3 \text{Zn} + \text{SO}_2$ , (7)

therm. Zersetzung:  $2 \text{ZnS} \rightarrow 2 \text{Zn} + \text{S}_2$ . (8)

Bei den Reaktionen (7) und (8) wird nur dann Zn als kondensierte Phase auftreten können, wenn der Zn-Partialdruck  $P_{\text{Zn}}$  bei diesen Reaktionen größer ist als der Dampfdruck von reinem Zink aus dem Verdampfungsgleichgewicht (6) bei derselben Temperatur. Bei den hier untersuchten Reaktionen ist das nicht der Fall, d. h. die Reaktionsgleichungen

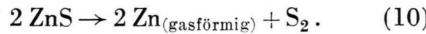
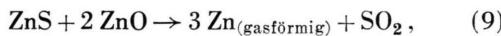
<sup>14</sup> LANDOLT-BÖRNSTEINS Tabellen, 2. u. 3. Erg.-Bd.; H. ZEISE, Thermodynamik, S. Hirzel Verlag, Leipzig 1954. Bd. 3, Tabellen.

<sup>15</sup> H. ULLICH, Chemische Thermodynamik, Dresden und Leipzig 1930; Z. Elektrochem. **45**, 521 [1939].

		Zn(kond.)	Zn(gasf.)	ZnS	ZnO	S <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>
<i>H</i> <sup>o</sup>	kcal/Mol	0	31,19	- 48,5	- 83,17	30,84	- 70,9
<i>S</i> <sup>o</sup>	cal/Grad/Mol	9,95	38,45	13,8	10,5	54,51	59,23
<i>C<sub>p</sub></i>	cal/Grad/Mol						
300	°K	6,07	5	10,9	9,8	7,77	9,54
450	°K	6,36	5	12,3	11,2	-	10,75
600	°K	6,88	5	12,8	11,8	8,54	11,68
900	°K	7,24 (fl.)	5	13,5	12,5	8,79	12,69
1200	°K	7,24	5	13,8	13,5	8,90	13,17
Umwandl.		Schmelzen		Blende Wurtzit			
<i>T<sub>u</sub></i>	°K	693		1293			
<i>ΔH</i>	kcal/Mol	1,60		3,2			
<i>ΔS</i>	cal/Grad/Mol	2,30		2,48			

Tab. 1. Zusammenstellung der verwendeten thermodynamischen Daten.

(7) und (8) lauten vollständiger:



Deshalb steht im Gasraum der Zinkpartialdruck auch stets im stöchiometrischen Verhältnis zum SO<sub>2</sub>- bzw. S<sub>2</sub>-Partialdruck:

$$P_{\text{Zn}} = 2 P_{\text{S}_2}, \quad P_{\text{Zn}} = 3 P_{\text{SO}_2},$$

und in (4) wird:

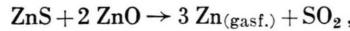
für die Reaktionsgleichung (9):

$$K_P = P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{Zn}}^3 = \frac{1}{3} P_{\text{Zn}}^4, \quad (11)$$

für die Reaktionsgleichung (10):

$$K_P = P_{\text{S}_2} \cdot P_{\text{Zn}}^2 = \frac{1}{2} P_{\text{Zn}}^3. \quad (12)$$

Beispiel der Berechnung:



$$\begin{aligned} \sum \nu_i H_i^0 &= 3 H_{\text{Zn(gasf.)}}^0 + H_{\text{SO}_2}^0 - 2 H_{\text{ZnO}}^0 - H_{\text{ZnS}}^0 \\ &= 3 \cdot 31,19 - 70,9 + 2 \cdot 83,17 + 48,5 \\ &= 237,5 \text{ kcal/Reaktionsumsatz}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum \nu_i S_i^0 &= 3 S_{\text{Zn(gasf.)}}^0 + S_{\text{SO}_2}^0 - 2 S_{\text{ZnO}}^0 - S_{\text{ZnS}}^0 \\ &= 3 \cdot 38,48 + 59,23 - 2 \cdot 10,5 - 13,8 \\ &= 139,8 \text{ cal/Grad/Reaktionsumsatz}. \end{aligned}$$

Molwärmen  $\sum \nu_i C_{pi}$ :

$$\begin{aligned} 300 \text{ °K} \quad \sum \nu_i C_{pi} &= - 6,0 \text{ kcal/Grad/Reaktionsumsatz} \\ 450 & \quad - 9,0 \\ 600 & \quad - 9,7 \\ 900 & \quad - 10,8 \\ 1200 & \quad - 11,6. \end{aligned}$$

Der (temperaturabhängige) Mittelwert  $\alpha_T$  der Molwärmensumme  $\sum \nu_i C_{pi}$  in Gl. (5) ist für den Tempe-raturbereich  $T_0 = 298,16$  bis

$$300 - 450 \text{ °K} \quad \alpha_T = - 6,0 \text{ cal/Grad/Reaktionsumsatz}$$

$$450 - 550 \text{ °K} \quad \alpha_T = - 7,2$$

$$550 - 1100 \text{ °K} \quad \alpha_T = - 8,4$$

$$1100 - 1500 \text{ °K} \quad \alpha_T = - 9,0$$

$$1500 - 2600 \text{ °K} \quad \alpha_T = - 9,6.$$

Bei 1293 °K ist die allotrope Umwandlung des Zinkblende- in das Wurtzit-Gitter zu berücksichtigen. Es ergeben sich somit folgende Berechnungsabschnitte:

$$300 \text{ °K} \leq T \leq 1293 \text{ °K}:$$

$$\sum \nu_i H_i^0 = 237,5 \text{ kcal/Reaktionsumsatz},$$

$$\sum \nu_i S_i^0 = 139,8 \text{ cal/Grad/Reaktionsumsatz}$$

$$\text{und } T \geq 1293 \text{ °K}:$$

$$\sum \nu_i H_i^0 = 234,3 \text{ kcal/Reaktionsumsatz},$$

$$\sum \nu_i S_i^0 = 137,3 \text{ cal/Grad/Reaktionsumsatz}.$$

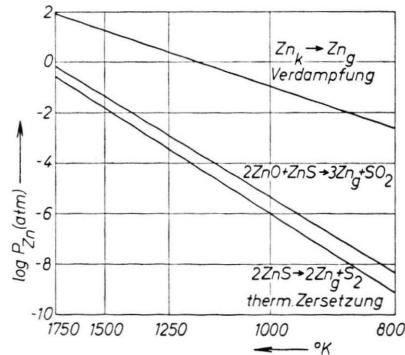


Abb. 1. Zn-Dampfdruck: 1. über metallischem Zink, 2. über ZnS + ZnO, 3. über ZnS allein.

Aus Gl. (5) erhält man hiermit für die freien Reaktionsenthalpien:

$$\begin{aligned} G_{300 \text{ °K}} &= 237,5 - 139,8 \cdot 10^{-3} \cdot 300 + 6,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0 \\ &= 195,6 \text{ kcal/Reaktionsumsatz}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G_{1000 \text{ °K}} &= 237,5 - 139,8 \cdot 10^{-3} \cdot 1000 + 8,4 \cdot 10^{-3} \cdot 508 \\ &= 102,0 \text{ kcal/Reaktionsumsatz}, \end{aligned}$$

$$G_{1300\text{ K}} = 234,3 - 137,3 \cdot 10^{-3} \cdot 1300 + 9,0 \cdot 10^{-3} \cdot 912 \\ = 64,0 \text{ kcal/Reaktionsumsatz,}$$

$$G_{1500\text{ K}} = 234,3 - 137,3 \cdot 10^{-3} \cdot 1500 + 9,3 \cdot 10^{-3} \cdot 1222 \\ = 39,7 \text{ kcal/Reaktionsumsatz.}$$

Aus diesen freien Reaktionsenthalpien folgt für den Zn-Partialdruck gemäß Gln. (4) und (11):

$$\begin{array}{ll} \text{bei } 300\text{ K} & \log P_{\text{Zn}}(\text{Atm}) = -35,5, \\ 1000\text{ K} & = -5,5, \\ 1300\text{ K} & = -2,6, \\ 1500\text{ K} & = -1,33. \end{array}$$

In der graphischen Darstellung (Abb. 1) ist die so berechnete Abhängigkeit des Zinkdampfdruckes von  $1/T$  für die Systeme (6), (7) und (8) eingetragen.

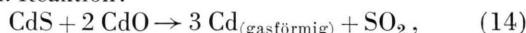
### B. System $\text{CdS}, \text{CdO}$

Es werden die Kadmium-Dampfdrucke berechnet für die Fälle:

Verdampfung:



chem. Reaktion:



therm. Zersetzung:

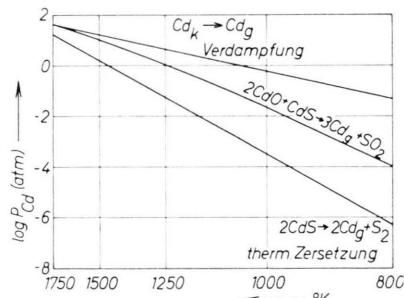


Abb. 2. Cd-Dampfdruck: 1. über metallischem Kadmium, 2. über  $\text{CdS} + \text{CdO}$ , 3. über  $\text{CdS}$  allein.

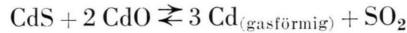
In der graphischen Darstellung (Abb. 2) sind die so berechneten Abhängigkeiten des Kadmiumdampfdruckes von  $1/T$  für die Systeme (13), (14) und (15) eingetragen.

## 2. Experimentelle Nachprüfung der Berechnungen

Die errechnete Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgleichgewichte



und



läßt sich experimentell überprüfen durch den Nachweis des freiwerdenden Schwefeldioxyds.

Ein hoherhitzbares Alsint-Rohr wird mit etwa 1 g eines Gemisches aus gleichen Gewichtsteilen von bei  $150^\circ\text{C}$  getrocknetem  $\text{ZnS}$  ( $\text{CdS}$ ) und  $\text{ZnO}$  ( $\text{CdO}$ ) gefüllt. Durch dieses Rohr wird mit einer Geschwindigkeit von rd. 8 l/Stde. ein sauerstofffreier Stickstoffstrom geleitet. Ein Wattefilter im Gasableitungsrohr hält feinverteiltes, sublimiertes  $\text{ZnS}$  ( $\text{CdS}$ ) zurück, bevor das Gas durch 50 ml einer eingestellten 0,1-n. Jodlösung perlt. Auf diese Weise soll das  $\text{SO}_2$  aus der heißen Reaktionszone weggeführt und seine Menge durch die Reaktion mit dem Jod quantitativ bestimmbar werden. Die Temperatur des Alsint-Rohres wurde alle 15 Min. um  $50^\circ$  erhöht und dabei zugleich die Vorlage mit der Jodlösung gewechselt.

Bis  $350^\circ\text{C}$  entweicht aus dem Sulfid noch Schwefelwasserstoff, so daß erst ab  $400^\circ\text{C}$  mit der  $\text{SO}_2$ -Messung begonnen werden konnte.

## Versuchsergebnisse

1.  $\text{ZnS} + \text{ZnO}$ . Das Reaktionsgemisch wurde schließlich bis auf  $1300^\circ\text{C}$  erhitzt.  $\text{SO}_2$  ließ sich auch bei dieser Temperatur nicht mit Sicherheit nachweisen. Ab  $1300^\circ\text{C}$  sublimiert  $\text{ZnS}$  so lebhaft, daß in der heißesten Reaktionszone kaum noch Substanz zurückbleibt.

2.  $\text{ZnS} + \text{ZnO}$  mit 5 Gewichts-%  $\text{NaCl}$  als Schmelzmittel. Dieses Gemisch wurde ebenfalls schließlich bis auf  $1300^\circ\text{C}$  erhitzt, ohne daß sich mit Sicherheit Schwefeldioxyd nachweisen ließ.

3.  $\text{CdS} + \text{CdO}$ . Eine merkliche Schwefeldioxydbildung setzt bereits oberhalb von  $900^\circ\text{C}$  ein. An den kälteren Stellen des Gasableitungsrohres erscheint ein Kadmium-Metallspiegel. Bei  $1000^\circ\text{C}$  läuft die Reaktion rasch ab. Zugleich führt der Stickstoffstrom größere Mengen  $\text{CdS}$ -Staub mit sich.

Aus der vorangegangenen quantitativen Berechnung der Temperaturabhängigkeit der  $\text{SO}_2$ -Bildung berechnet sich für den  $\text{SO}_2$ -Druck

- im System  $\text{ZnS} + \text{ZnO}$   
bei  $1300^\circ\text{C}$   $P_{\text{SO}_2} = 32$  Torr,  
Gesamtdruck  $P_{\text{Zn}} + P_{\text{SO}_2} = 128$  Torr;
- im System  $\text{CdS} + \text{CdO}$   
bei  $900^\circ\text{C}$   $P_{\text{SO}_2} = 144$  Torr,  
Gesamtdruck  $P_{\text{Cd}} + P_{\text{SO}_2} = 576$  Torr,  
bei  $1000^\circ\text{C}$   $P_{\text{SO}_2} = 320$  Torr,  
Gesamtdruck  $P_{\text{Cd}} + P_{\text{SO}_2} = 576$  Torr;

Der Gasdruck des Stickstoffs beträgt 750 Torr. Das Schwefeldioxyd geht somit bei dieser Versuchsanordnung erst dann deutlich mit dem Stickstoff-

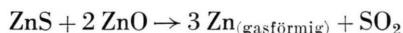
		Cd(kond.)	Cd(gasf.)	CdS	CdO
$H^\circ$	kcal/Mol	0	26,97	— 34,5	— 60,86
$S^\circ$	cal/Grad/Mol	12,3	40,07	17	13,1
$C_p$	cal/Grad/Mol				
300	°K	6,2	5	13	10,4
450	°K	6,5	5	14	11,7
600	°K	6,8 (fest)	5	14,5	12,3
900	°K	8,6 (fl.)	5	15	13,1
1200	°K	8,8	5	15,5	13,8
Umwandlung		Schmelzen			
$T_u$	°K	594			
$\Delta H$	kcal/Mol	1,535			
$\Delta S$	cal/Grad/Mol	2,59			

Tab. 2. Zusammenstellung der verwendeten thermodynamischen Daten.

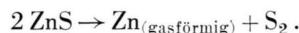
strom über, wenn der Gesamtdruck der Reaktionsprodukte vergleichbar mit dem Gasdruck im ganzen System wird. Ist der Druck der Reaktionsprodukte dagegen geringer, scheint sich in den kälteren Zonen des Reaktionsraumes  $\text{SO}_2$  mit dem Zn- bzw. Cd-Dampf wieder quantitativ zu Oxyd und Sulfid zurückzubilden (scheinbare Sublimation).

### 3. Schlußfolgerungen aus den Berechnungen

Der Zinkdampfdruck über festem oder geschmolzenem Zink ist immer wesentlich höher als die Zinkpartialdrücke in den Systemen



und



Eine reine kondensierte Zinkphase kann sich somit nicht ausbilden. Das gleiche gilt für die entsprechenden Reaktionen des Kadmiumsulfids.

Der Zinkdampfdruck über  $\text{ZnS} + \text{ZnO}$  ist nahezu im ganzen interessierenden Temperaturbereich höchstens das 7-fache des Zinkpartialdrückes über reinem ZnS. Das bedeutet: der Zn-Druck von ZnS wird durch Zumischung von ZnO nur unerheblich heraufgesetzt. Die chemische Ursache hierfür ist die sehr hohe Bildungsenthalpie des ZnO. Durch die Zumischung von ZnO zu ZnS erfährt das chemische Potential des Zn somit keine sehr große Änderung.

Bei CdS liegen die Verhältnisse insofern etwas anders, als hier die CdO-Zumischung bei tieferen Temperaturen (um  $600^\circ\text{C}$ ) eine rund 100-fache Erhöhung des Cd-Dampfdruckes bewirkt, während bei höheren Temperaturen (um  $1200^\circ\text{C}$ ), wie bei

$\text{ZnS} + \text{ZnO}$ , auch nur eine rund 7-fache Erhöhung des Cd-Partialdruckes zustande kommt.

Wir können also den folgenden für uns wesentlichen Schluß ziehen:

Wenn beim Glühen von  $\text{ZnS} + \text{ZnO}$  überschüssiges Zink in das ZnS-Gitter eingebaut wird, und man diesen Zink-Überschuß für die neuen Lumineszenzeigenschaften des Zinksulfids verantwortlich machen will, so wäre derselbe Lumineszenzeffekt auch ohne ZnO-Zumischung im reinen Zinksulfid zu erwarten, da sich der Zn-Partialdruck in den beiden Fällen – wie oben berechnet – nicht einmal um eine Zehnerpotenz unterscheidet!

### 4. Auswirkungen des eingebauten Sauerstoffs auf die Glow-Kurven

Die Auswirkungen des Sauerstoffs auf die Glow-Kurven sind schon recht ausführlich von KRÖGER und DIKHOFF<sup>8</sup> sowie HOOGENSTRAATEN<sup>13</sup> beschrieben. Es seien hier lediglich einige unveröffentlichte Meßergebnisse von RIEHL und PETSCH angeführt, die die Resultate der oben erwähnten Autoren teils bestätigen, teils ergänzen.

In Übereinstimmung mit den holländischen Autoren ergab sich für unter einem HCl-Strom (bei weitgehender Abwesenheit von Sauerstoff) hergestellte ZnSCu-Phosphore ein einziges Glow-Maximum (Kurve 1 in Abb. 3), während alle mehr oder weniger sauerstoffhaltigen ZnSCu-Phosphore drei Maxima in der Glow-Kurve zeigten (Kurve 2, 3 und 4 in Abb. 3).

Das rechte Maximum, das (bei einer Aufheizgeschwindigkeit von  $4^\circ\text{C}/\text{min}$ ) bei  $+10^\circ\text{C}$  liegt,

tritt nur bei Anwesenheit von Sauerstoff auf. Als Gegenstück kann erstens der weitgehend sauerstofffreie unter HCl hergestellte Phosphor angeführt werden (Kurve 1 in Abb. 3), sowie der von RIEHL und

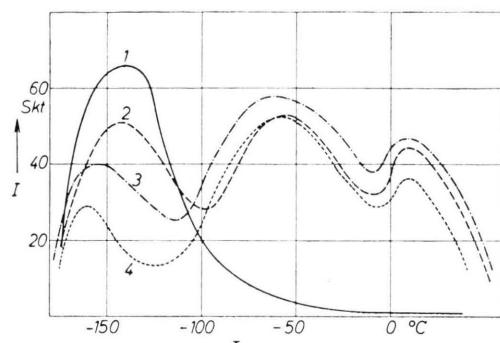


Abb. 3. Glow-Kurven verschiedener ZnSCu-Phosphore. (Aufheizgeschwindigkeit 4 °C/min.) Kurve 1 — Sauerstoffreicher, unter HCl hergestellter Phosphor; Kurven 2, 3 und 4 — Sauerstoffhaltige Phosphore verschiedenen ZnO-Gehalts (vgl. Tab. 3). (Nach Messungen von K. PETSCH, Diplomarbeit der Techn. Hochschule München 1958.)

ORTMANN unter H<sub>2</sub> hergestellte sauerstofffreie (und auch chlorfreie) ZnSCu-Phosphor, dessen Glow-Kurve in Abb. 4 wiedergegeben ist. Alle vorliegenden Beobachtungen sprechen übereinstimmend dafür, daß das rechte, über 0 °C liegende Maximum auf den ins ZnS-Gitter substitutionell eingebauten Sauerstoff zurückzuführen ist. (Wegen der näheren Deutung vgl. Abschnitt 6.)

Das mittlere (in Abb. 3 bei etwa -50 °C liegende) Maximum kann dagegen kaum dem Sauerstoffeinbau zugeordnet werden. Eine Diskussion der Deutungsmöglichkeiten soll an anderer Stelle erfolgen.

Das linke (in der Abb. 3 bei -140° bis -160 °C liegende) Maximum tritt stets auf, wenn die Präparation unter entschwefelnden Bedingungen (unter H<sub>2</sub> oder unter HCl) durchgeführt wird. Es tritt auch bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff auf. Seine Provenienz soll daher an dieser Stelle nicht diskutiert werden. Dagegen ist die Temperaturlage dieses Maximums nicht indifferent gegenüber der Anwesenheit von Sauerstoff im ZnS-Gitter. Nach unseren Ergebnissen verschiebt sich das Maximum zu tieferen Temperaturen mit steigendem Sauerstoffgehalt (s. Tab. 3). Die Deutung dieser Verschiebung begegnet keinen Schwierigkeiten, wenn man bedenkt, daß es sich hierbei um Einbau von makroskopischen Sauerstoffmengen (bis zu etwa 1 Molprozent ZnO) handelt. Bei Einbau so ansehnlicher Mengen ist mit

einer gewissen Veränderung der Gitterabstände zu rechnen und mit einer beträchtlichen Veränderung der energetischen Abstände zwischen Haftstellen (*traps*) und Leitfähigkeitsband. Es ist aber auch denkbar, daß es sich um eine Assoziation der O<sup>2-</sup>-Ionen mit den Stör- bzw. Fehlstellen handelt, die für das Maximum als solches verantwortlich sind. Im letzteren Fall müßte man nicht von einer Verschiebung des Maximums sprechen, sondern von der Entstehung eines neuen, bei tieferer Temperatur liegenden Maximums.

Die experimentellen Befunde der holländischen Forscher<sup>8</sup> über den Einfluß des Sauerstoffgehalts auf die Temperaturlagen des „linken“ Maximums

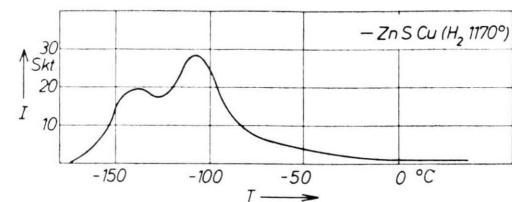
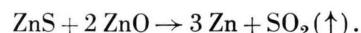


Abb. 4. Glow-Kurve von einem ZnSCu-Phosphor, der bei 1170 °C ohne Schmelzmittel in reinster Wasserstoffatmosphäre hergestellt worden ist. (Aufheizgeschwindigkeit 4 °C/min.) (Nach Messungen von K. PETSCH.)

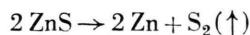
sind im Einklang mit unseren. HOOGENSTRAATEN hat jedoch die Vermutung ausgesprochen, das Maximum verlagere sich deswegen zur tieferen Temperatur, weil dort ein von Schwefelfehlstellen herrührendes Maximum entstehe. Der Sauerstoff bewirke die Bildung der Schwefel-Fehlstellen nach der Reaktion:



Art des Phosphor-Präparats		Temperatur des Glow-Maximums
Unter H <sub>2</sub> ohne Schmelzmittel 1170 °C hergestellt, völlig frei von O	S t	-140 °C
Unter HCl bei 1000 °C hergestellt, praktisch frei von O	s e i	-140 °C
Bei 1250 °C unter Verhinderung des Luftzutritts hergestellt	g e n	-146 °C
Bei 1250 °C unter ZnO-Zusatz hergestellt	d e r	-156 °C
Bei 1250 °C unter ZnO-Zusatz hergestellt	O-Gehalt	-161 °C

Tab. 3. Verschiebung der Temperaturlage des „linken“ Glow-Maximums von ZnSCu-Phosphoren mit steigendem Sauerstoff-Gehalt des Phosphors. (Gültig für eine Aufheizgeschwindigkeit von 4 °C/min.)

Nun haben wir aber in den Abschnitten 2 und 4 das sichere Ergebnis erhalten, daß sich eine solche Reaktion von der gewöhnlichen thermischen Zersetzung des reinen Zinksulfids:



bei den in Frage kommenden Temperaturen hinsichtlich der Zn-Bildung nicht wesentlich unterscheidet. Die Möglichkeit, daß erst die Anwesenheit von Sauerstoff eine Bildung von Schwefel-Fehlstellen bewirkt, ist somit auszuschließen.

### 5. Zur Bedeutung des Sauerstoffs für die Lumineszenzfähigkeit aktivatorfreier ZnS- und CdS-Phosphore

Aus den in Abschn. 1 und 3 erhaltenen Resultaten ergibt sich, daß bei den üblichen Glühbedingungen selbst die kleinsten Sauerstoff-Mengen, die bei der Präparation von ZnS-Phosphoren anwesend sind, nicht etwa infolge der Reaktion (1 a) entfernt werden, sondern sich in den Phosphor einbauen können. Die nach RIEHL und ORTMANN durch Sauerstoff hervorgerufene Lumineszenzfähigkeit bei aktivatorfreien ZnS-Phosphoren muß also nicht auf irgend eine indirekte Wirkung des Sauerstoffs zurückgeführt werden, sondern auf den *im Phosphor befindlichen Sauerstoff*<sup>16</sup>.

Andererseits kann bekanntlich unter gewissen experimentellen Bedingungen die gleiche Lumineszenzfähigkeit des aktivatorfreien Zinksulfids (oder Kadmiumsulfids) auch ohne Sauerstoff erreicht werden. Es ergibt sich also die Aufgabe, die durch Sauerstoffeinbau bewirkte und die ohne Sauerstoff erreichte Lumineszenzfähigkeit auf irgendeine *gemeinsame Ursache* zurückzuführen.

Es bestehen Gründe zu der Annahme, daß das himmelblaue Leuchten des aktivatorfreien ZnS von Zink-Fehlstellen herrührt. Den zur Zeit stärksten Hinweis hierauf bilden die Befunde von KRÖGER und Mitarb.<sup>18</sup>, wonach es möglich ist, die Lumineszenzfähigkeit von „aktivatorfreiem“ ZnS allein durch Einbau dreiwertiger Kationen (Al<sup>+++</sup> oder Ga<sup>+++</sup>) ins

ZnS-Gitter zu erzeugen (wobei offenbar kein Sauerstoff zugegen zu sein braucht). Zwei dreifach geladene Al-Ionen sollen hierbei drei zweifach geladene Zn-Ionen ersetzen, was die Entstehung einer Zn<sup>++</sup>-Fehlstelle erwarten läßt.

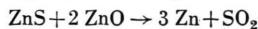
Vielleicht beruht auf Zink-Fehlstellen auch der Befund von BUBE<sup>17</sup>, wonach die Lumineszenzfähigkeit des aktivatorfreien Zinksulfids auch dann auftritt, wenn man das Sulfid ohne Zusatz von Chlorid bei möglichst hoher Temperatur (über 1300 °C) glüht. (Allerdings achtete BUBE nicht auf Fernhaltung von Sauerstoff, so daß vielleicht hier an dem Zustandekommen der Lumineszenzfähigkeit der Sauerstoff beteiligt war.)

Wenn die Lumineszenzfähigkeit des aktivatorfreien ZnS wirklich auf Zn<sup>++</sup>-Fehlstellen beruht, so erhebt sich die Frage, wieso auch Sauerstoff solche Zn<sup>++</sup>-Fehlstellen zu erzeugen vermag.

Wenn man versucht, diese Frage zu beantworten, so darf man sich die Aufgabe nicht zu leicht machen. Es genügt nicht, eine Erklärung für die Entstehung von Zn<sup>++</sup>-Fehlstellen durch Sauerstoff-Einbau zu finden; vielmehr muß man versuchen, auch die andere auffallende Wirkung des eingebauten Sauerstoffs verständlich zu machen, nämlich die Entstehung des „rechten“, oberhalb 0 °C liegenden Glow-Maximums (s. Abb. 3)<sup>18</sup>. Wir möchten im folgenden ein Bild zur Diskussion stellen, welches *beide* Effekte des Sauerstoff-Einbaus erklären könnte.

Bekanntlich kann man sich das ZnS-Gitter aus lauter Tetraedern aufgebaut denken, deren Ecken von S<sup>2-</sup>-Ionen aufgebaut sind, wobei nur jedes zweite Tetraeder ein Zn<sup>++</sup>-Ion enthält. Man trifft also im Gitter abwechselnd Tetraeder mit Zn<sup>++</sup> und solche ohne Zn<sup>++</sup>. Die Einführung eines O<sup>2-</sup>-Ions statt eines S<sup>2-</sup>-Ions muß eine sehr starke Verzerrung des Gitteraufbaus verursachen, denn das Gitter vermag ja nur 1 Molprozent ZnO aufzunehmen. Da das O<sup>2-</sup>-Ion ein wesentlich kleineres Volumen hat als ein S<sup>2-</sup>-Ion und da die Bindung von Zink an Sauerstoff stärker ist als die an Schwefel, so erscheint es möglich, daß – aus sterischen und energetischen Gründen – Fehlplacierungen von Zn<sup>++</sup>-Ionen stattfinden, indem ein Zn<sup>++</sup>-Ion sich aus einem Schwefel-Tetra-

<sup>16</sup> Wie im einleitenden Abschnitt gesagt, haben SCHLEEDE und DEGENHARDT<sup>11</sup> ebenfalls die Leuchtfähigkeit von aktivatorfreiem ZnS bzw. CdS stets bei Sauerstoffzutritt erhalten, nicht aber bei Sauerstoffausschluß. Jedoch beschreiben sie einen Versuch, bei dem das ZnS eine Zumißung enthielt, aber die Glühung im Hochvakuum erfolgte. Hierbei entstand *keine* Leuchtfähigkeit. Dies könnte daran liegen, daß bei intensivem Abpumpen des SO<sub>2</sub> die Reaktion



wohl abzulaufen vermag und der Sauerstoff als SO<sub>2</sub> wegfliest, ohne sich ins ZnS einzubauen.

<sup>17</sup> R. H. BUBE, J. Chem. Phys. **20**, 708 [1951].

<sup>18</sup> Außerdem ist darauf zu achten, daß bei den vorzuschlagenden Zentren-Modellen keine paramagnetischen Gebilde auftreten. (Vgl. R. BOWERS u. N. J. MELAMED, Phys. Rev. **99**, 1781 [1955].)

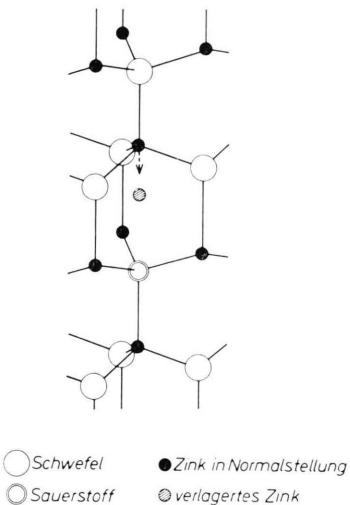


Abb. 5. Schematische Darstellung der Verlagerung von  $Zn^{++}$  im ZnS-Gitter beim Ersetzen eines  $S^{2-}$  durch  $O^{2-}$ .

eder in ein benachbartes Tetraeder verlagert, dessen eine Ecke von einem  $O^{2-}$ -Ion besetzt ist (s. Abb. 5)<sup>19</sup>.

Durch eine solche Annahme (für die weiter unten noch gewisse experimentelle Argumente angeführt werden) läßt sich sowohl die Entstehung eines besetzten Terms über dem Valenzband erklären, d. h. die Lumineszenzfähigkeit des „aktivatorfreien“ ZnS, als auch die Entstehung der tiefen *traps*, die für das oberhalb  $0^{\circ}\text{C}$  liegende Glow-Maximum sauerstoffhaltiger ZnS-Phosphore verantwortlich sind.

Wird ein  $Zn^{++}$ -Ion aus einem „Schwefel-Tetraeder“ in ein „Schwefel-Sauerstoff-Tetraeder“ verlagert, so entsteht im erstgenannten Tetraeder eine  $Zn^{++}$ -Fehlstelle. Das ist die  $Zn^{++}$ -Fehlstelle, die man zur Erklärung des himmelblauen Leuchtens des aktivatorfreien Zinksulfids braucht.

Das in das „Schwefel-Sauerstoff-Tetraeder“ verlagerte  $Zn^{++}$ -Ion dagegen stellt dort eine überschüssige positive Ladung dar, d. h. es bildet ein *trap*. Das ist das *trap*, das für das oberhalb  $0^{\circ}\text{C}$  liegende Glow-Maximum sauerstoffhaltiger ZnS-Phosphore verantwortlich ist.

So erhalten wir eine Erklärung dafür, daß der eingebaute Sauerstoff sowohl die himmelblau leuchtenden  $Zn^{++}$ -Fehlstellen erzeugt, als auch die tiefen *traps*, d. h. das Glow-Maximum oberhalb  $0^{\circ}\text{C}$ .

<sup>19</sup> Die hier verwendete Argumentation hat (hinsichtlich der Rolle des Volumens von  $O^{2-}$ ) eine gewisse Ähnlichkeit mit der von KRÖGER u. DICKHOFF<sup>8</sup>) in einem anderen Zusammenhang diskutierten „Volumenkompenstation“.

Interessanterweise läßt sich diese Hypothese durch weitere experimentelle Tatsachen stützen. Schon vor langer Zeit hat SCHLEEDE<sup>20</sup> die Feststellung gemacht, daß die Lumineszenzfähigkeit des aktivatorfreien Zinksulfids dann am größten ist, wenn der Kristall zur Hälfte aus Wurtzit und zur Hälfte aus Blende besteht. Solche Wurtzit-Blende-„Zwillingsbildung“ kommt nach AMINOFF und BROOMÉ<sup>21</sup> dadurch zustande, daß beim Anbau einer neuen Schicht von hexagonal angeordneten Atomen auf die darunterliegende Schicht eine Fehlplacierung eines Atoms (Ions) stattfindet, indem das Atom (Ion) in ein „falsches“ Tetraeder eingebaut wird. RIEHL<sup>22</sup> hat schon damals darauf hingewiesen, daß die Unterbringung des Zink-Atoms (Zink-Ions) in einem „falschen“ Tetraeder als Ursache für die Lumineszenzfähigkeit des aktivatorfreien Zinksulfids aufzufassen sei. Diese Feststellungen und Vorstellungen sind später nicht mehr weiter verfolgt worden, weil man vorübergehend mehr an eine aktivierende Wirkung von überschüssigem Zink dachte. Jetzt jedoch erscheinen diese früheren Erkenntnisse in einem neuen Licht. Man sieht sofort, daß nun die damaligen Feststellungen und die allerneuesten Erkenntnisse unter einem Gesichtspunkt erklärt werden können.

Die hellsten aktivatorfreien ZnS-Phosphore erhält man (bei der konventionellen Herstellungsweise) bei Glühtemperaturen zwischen  $800$  und  $1100^{\circ}\text{C}$ , d. h. gerade im Temperaturgebiet, in dem das ZnS-Gitter eine Neigung zur Wurtzit-Blende-Zwillingsbildung hat, d. h. zur Fehlplacierung von  $Zn^{++}$ -Ionen. Da nun bei allen konventionellen Herstellungsverfahren stets Sauerstoff zugegen ist und ins Gitter eingebaut wird, so erscheint es überaus plausibel, daß hier *zwei* Ursachen in Richtung auf eine Fehlplacierung des  $Zn^{++}$ -Ions hinwirken, nämlich die Neigung des  $O^{2-}$ -Ions, ein  $Zn^{++}$ -Ion in „sein“ Tetraeder herüberzuziehen, und die an sich schon vorhandene Neigung des Gitters zur Fehlplacierung von  $Zn^{++}$ -Ionen. (Es sei daran erinnert, daß RIEHL und ORTMANN gerade in *diesem* Temperaturbereich die maßgebende Wirkung des Sauerstoffs auf die Ausbildung der Lumineszenz von aktivatorfreiem ZnS festgestellt haben.)

Es erscheint sehr befriedigend, daß nunmehr sich

<sup>20</sup> A. SCHLEEDE, Z. angew. Chem. **48**, 277 [1935].

<sup>21</sup> G. AMINOFF u. B. BROOMÉ, Z. Kristallogr. **80**, 355 [1931].

<sup>22</sup> N. RIEHL, Ann. Phys., Lpz. (5) **29**, 660 [1937].

die Möglichkeit abzeichnet, die auf ganz verschiedenen Wegen (nämlich einmal mit dreiwertigem Koaktivator und einmal ohne Koaktivator, aber mit Sauerstoff) erzeugte Lumineszenzähigkeit der aktivatorfreien ZnS- und CdS-Phosphore auf die gleiche Art von Leuchtzentren ( $Zn^{++}$ -Fehlstellen) zurückzuführen und sogar auch noch den Sauerstoffeinfluß auf die Glow-Kurven zu deuten.

Es ist allerdings denkbar, daß die Leuchtzentren,

die in jedem Falle  $Zn^{++}$ -Fehlstellen sind, doch noch gewisse kleine energetische Unterschiede aufweisen, je nachdem, ob in der Nachbarschaft zwei 3-wertige Kationen oder ein  $O^{--}$ -Ion und ein fehlplaciertes  $Zn^{++}$ -Ion, oder ganz normale ZnS-Gitterbausteine sich befinden. Dies sollte man durch sorgfältige spektrale Untersuchung der Emission verschieden hergestellter aktivatorfreier ZnS- und CdS-Phosphore klären.

## Ein Phosphormodell auf quantenmechanischer Grundlage

### V. Wahrscheinlichkeit thermischer Elektronenprozesse am Löschzentrum

Von HARALD STUMPF

Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforsch. 14 a, 403—414 [1959]; eingegangen am 11. Dezember 1958)

In II wurden die Matrizen für Elektron—Gitter-Prozesse an einem Löschzentrum abgeleitet. Als einfaches Löschzentrum wird eine Anionenlücke angesehen. Für Übergänge vom Leitungsband bzw. Valenzband in den Grundzustand des Zentrums, und umgekehrt, verschwinden die optischen Matrixelemente. Es sind also nur thermische Übergänge zwischen diesen Zuständen möglich. Für sie wird in diesem Teil nach III die Übergangswahrscheinlichkeit berechnet. Dazu wird als Vorbemerkung diskutiert (§§ 37, 38), welchen Einfluß lokalisierte Elektronenanregungen auf den nachfolgenden Einfangprozeß eines Leitungsbandelektrons in ein Löschzentrum haben können. Dann werden die Einfangmatrizen und Ionisationsmatrizen nach II angegeben (§ 39). Da thermische Übergänge unter Energieerhaltung verlaufen, und die Energiedifferenzen zwischen Anfangs- und Endzustand wesentlich die Übergangswahrscheinlichkeit bestimmen, werden diese Differenzen berechnet (§ 40). Für spätere Rechnungen werden einfache Näherungen der bei allen Übergängen auftretenden FRANCK—CONDON-Integrale begründet (§ 41), und schließlich die Einfangwahrscheinlichkeit für Leitungsband—Grundzustand-Übergänge (§ 42), sowie die Ionisationswahrscheinlichkeit vom Grundzustand ins Leitungs- bzw. Valenzband abgeleitet (§ 43). Die Elektronenpolarisation ist hier noch nicht einbezogen. Eine ausführliche numerische Diskussion der Übergänge mit den reaktionskinetischen Gleichungen nach I unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit, der Störstellenkonzentration und der Elektronenpolarisation geben wir im nächsten Teil.

### § 37. Lokalisierte Anregungen

In II (§ 10)<sup>1</sup> wurde gezeigt, daß an jedem Störzentrum elektrische und thermische Elektronen—Gitter-Prozesse stattfinden können. Ferner wurden in II die Matrizen des gekoppelten Systems der Elektronen und Oszillatoren für Übergänge an einem Löschzentrum angegeben. Die Übergänge wurden dabei auf den Einfang eines Elektrons aus dem Valenz- bzw. Leitungsband in den Grundzustand des Zentrums, sowie die Umkehrprozesse beschränkt. Für diese verschwinden die elektrischen (optischen) Übergangsmatrizen, und es sind nur thermische Übergänge möglich. Es handelt sich also um strahlungsgesessenen Einfang bzw. Ionisation von Elektronen

am Löschzentrum. Die zugehörigen Matrizen findet man in II (69), (70), (76), (77). Mit II und III zusammen berechnen wir nun in diesem Teil die Übergangswahrscheinlichkeiten.

Bevor wir jedoch zur direkten Rechnung übergehen, ist noch eine zusätzliche Bemerkung über die in II verwendeten Wellenfunktionen und das Löschzentrum notwendig.

Als Löschzentrum sehen wir nach II eine Anionenlücke an, d. h. eine Stelle im Gitter, an der ein negatives Ion des regulären Gitters entfernt wurde. Dies ist das einfachste Modell eines Löschzentrums<sup>2</sup>, da hier das Zentrum durch die Entfernung eines Gitterbausteins definiert wird, was uns, anders als beim Einbau von Fremdmetallen, der Untersuchung der

<sup>1</sup> I: H. STUMPF, Z. Naturforsch. 12 a, 153 [1957].

II: H. STUMPF, Z. Naturforsch. 12 a, 465 [1957].

III: H. STUMPF, Z. Naturforsch. 13 a, 171 [1958].

IV: H. STUMPF, Z. Naturforsch. 13 a, 621 [1958].

<sup>2</sup> Die Frage, unter welchen Umständen eine solche Anionenlücke ein F-Zentrum wird usw., wird uns in der nächsten Arbeit beschäftigen.