

auf verschiedene Diffusionsmechanismen zurückgeführt.

Abb. 6 zeigt eine Auswertung neuerer Diffusionsmessungen nach der ZENERschen Theorie. Es ist $\ln(D_0/a^2\nu)$ über $\beta Q/kT_m$ aufgetragen. Die beiden Geraden $\lambda=1$ und $\lambda=0,55$ sind gestrichelt eingezeichnet. Ein eindeutiger Unterschied zwischen dem λ -Wert des kubisch-raumzentrierten Molybdäns und den λ -Werten der kubisch-flächenzentrierten Metalle ist nicht festzustellen.

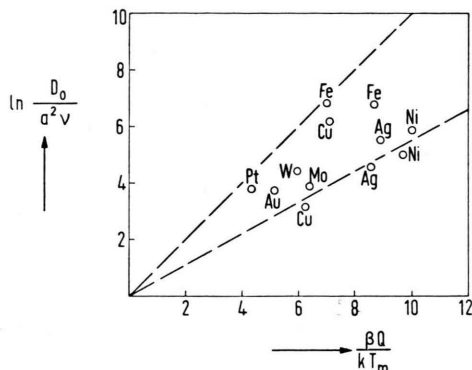


Abb. 6. Zur Deutung der Selbstdiffusion in Metallen mit kubisch flächenzentriertem und kubisch raumzentriertem Gitter; Q = Aktivierungsenergie, T_m = Schmelztemperatur, β = Temperaturkoeffizient des Schubmoduls, a = Gitterkonstante, ν = DEBYE-Frequenz.

BUFFINGTON und COHEN⁴ setzen D_0 und die Aktivierungsenergie Q auf Grund eines Leerstellenwanderungsmechanismus in Beziehung. Die Aktivierungsenergie ist proportional dem Elastizitätsmodul E_0 für 0 °K und der dritten Potenz der Gitterkonstanten a :

$$Q = K E_0 a^3.$$

Für die kubisch-raumzentrierten Metalle wird der Wert $K = 0,0695$ angegeben. Mit diesem Wert ergibt sich für die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion in Molybdän

$$Q = 106,0 \text{ kcal/mol},$$

was von dem gemessenen Wert 100,8 kcal/mol nur wenig abweicht. Eine zufriedenstellende Übereinstimmung ergibt sich auch zwischen dem theoretisch und experimentell ermittelten Wert für den Faktor D_0 .

Man darf also annehmen, daß auch in Molybdän wie in Wolfram die Diffusion überwiegend über Leerstellen erfolgt. Einen weiteren Beweis für diese Annahme liefert der in Titan-Molybdän-Legierungen beobachtete KIRKENDALL-Effekt⁵.

Frau M. GLOWATSCH danken wir für die Hilfe und Sorgfalt bei der Durchführung der Messungen.

⁴ F. S. BUFFINGTON u. M. COHEN, Acta Metallurgica 2, 660 [1954].

⁵ P. G. SHEWMAN u. J. H. BECHTOLD, Acta Met. 3, 452 [1955].

Zur Kristallstruktur der Zinksulfide

Von H. GOBRECHT, H. NELKOWSKI und P. ALBRECHT

Aus dem II. Physikalischen Institut der Technischen Universität Berlin
(Z. Naturforsch. 16 a, 857–860 [1961]; eingegangen am 3. Mai 1961)

Herrn Prof. Dr. N. RIEHL zum 60. Geburtstag gewidmet

Es wurde die Kristallstruktur von Zinksulfiden in Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen mit einer RÖNTGEN-Feinstrukturanlage untersucht. Variiert wurden: Aktivatorkonzentration, Glühtemperatur, Glühdauer und Abkühlungsgeschwindigkeit. Es zeigte sich, daß Aktivatorkonzentration und Abkühlungsgeschwindigkeit einen wesentlichen Einfluß auf die Kristallstruktur der präparierten Phosphore haben. Während des Glühprozesses hingegen ist die Kristallstruktur unabhängig vom Aktivatorgehalt.

Über den Zusammenhang zwischen der Kristallstruktur und der Lumineszenz von Zinksulfid-Phosphoren liegt bereits eine Reihe von Veröffentlichungen vor. SCHLEDE¹ hat schon vor über 25 Jahren gefunden, daß die Lumineszenz des eigenaktivierten Zinksulfids am besten ist, wenn die Kristallstruktur

etwa gleich große Anteile kubischer und hexagonaler Modifikationen aufweist. Eine Wurtzit-Blende-Zwillingsbildung kann nach AMINOFF und BROOMÉ² dadurch entstehen, daß beim Aufbau einer neuen Gitterschicht die Zinkatome in „falsche“ Tetraeder eingebaut werden. Diese Fehlplacierung von Zinkato-

¹ A. SCHLEDE, Z. angew. Chem. 48, 227 [1935].

² G. AMINOFF u. B. BROOMÉ, Z. Kristallogr. 80, 355 [1931].



men wurde von RIEHL³ als Ursache für die Lumineszenzfähigkeit des aktivatorfreien Zinksulfids angesehen. — In den letzten Jahren wurden mehrere Arbeiten über den Einfluß der Kristallstruktur auf die Elektrolumineszenz bei ZnS-Phosphoren veröffentlicht. Die Phosphore von ZALM, DIEMER und KLASSENS⁴ besitzen eine hexagonale Struktur, hingegen zeigen die von HOMER, RULON und BUTLER⁵ und die von uns mit Cu und Sb, Cu und Pb, Cu und Al sowie Cu und Cl aktivierten Zinksulfide eine kubische oder Cu und Cl aktivierten Zinksulfide eine kubische oder jedenfalls überwiegend kubische Gitterstruktur. McKEAG und STEWARD⁶ und BALLENTYNE⁷ fanden, daß die Anregbarkeit durch elektrische Felder durch das gleichzeitige Vorhandensein von beiden Strukturarten, der kubischen und der hexagonalen, begünstigt oder erst ermöglicht wird. Diese recht unterschiedlichen Ergebnisse lassen sich jedoch schlecht miteinander vergleichen, da die Präparationsbedingungen sehr verschieden waren. Deshalb haben wir die Abhängigkeit der Kristallstruktur von der Aktivierung, der Präparationstemperatur und der Abkühlungsgeschwindigkeit untersucht.

Die Präparationen wurden durchweg in trockener H₂S-Atmosphäre ausgeführt. Wir dürfen annehmen, daß die Atmosphäre sauerstofffrei war, da nach RIEHL und ORTMANN⁸ die Anwesenheit von Sauerstoff auch in geringen Mengen zur blauen Lumineszenz des eigenaktivierten Zinksulfids führt, während unser aktivatorfrei geglühtes ZnS keinerlei Lumineszenz zeigt. Die Temperaturmessung erfolgte unmittelbar in der Probe mit einem Thermoelement, das sich in einem dünnwandigen Quarzrohr befand. Die Kristallstruktur wurde mit einer RÖNTGEN-Feinstruktur-Anlage der Firma C. H. F. Müller untersucht. Sowohl DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen als auch Registrierungen mit einem RÖNTGEN-Diffraktometer mit einem GEIGER-MÜLLER-Zählrohr am Goniometer wurden durchgeführt. Zur Bestimmung der kubischen bzw. der hexagonalen Anteile wurden Eichmessungen mit Mischungen aus Proben rein kubischer und rein hexagonaler Struktur aufgenommen und die Reflexe (010), (002), (011) für die hexagonale Struktur und (111) und (200) für die kubische Struktur zur Auswertung benutzt. Da alle starken

Reflexe der kubischen Struktur in ihrer Lage mit Linien des hexagonalen ZnS nahezu übereinstimmen, während die hexagonale Struktur zusätzliche Linien gegenüber der kubischen aufweist, ist der Nachweis eines hexagonalen Anteils bei überwiegend kubischer Substanz gut möglich. Die Nachweisgrenze lag bei etwa 1%. Ein geringer kubischer Anteil bei überwiegend hexagonaler Struktur macht sich fast nur durch eine Änderung der Intensitätsverhältnisse der Linien zueinander bemerkbar. Daher war nur ein kubischer Anteil von mehr als 5% mit Sicherheit nachweisbar.

Einige typische Goniometer-Diagramme zeigt die Abb. 1. Die oberste Kurve a wurde mit dem Ausgangsmaterial, einem gefällten ZnS aufgenommen. Es besitzt eine kubische Struktur. Die Reflexe sind wegen der feinkristallinen Form des ZnS-Pulvers relativ breit. Nach 1-stündigem Glühen bei einer Temperatur von 1100 °C und einer Abkühlungszeit von 1 Stunde, weist das ZnS eine rein hexagonale Struktur auf (Abb. 1 b). Aktiviert man die Ausgangssubstanz mit 10⁻³ Gew.-% Cu und 10⁻³ Gew.-% Sb* und unterwirft sie den gleichen Präparationsbedingungen, so erhält man einen Phosphor mit praktisch rein kubischer Struktur (Abb. 1 c). Die Reflexe stimmen in ihrer Lage mit denen der Ausgangssubstanz überein, sind jedoch wesentlich schärfer, da die Kristallite besser ausgebildet sind. Ganz anders ist die Kristallstruktur hingegen, wenn man nach gleicher Aktivierung, Glüh-temperatur und Glühdauer die Substanz rasch abkühlt. Die Kristallstruktur ist dann hexagonal, so wie bei dem ohne Aktivator geglühten ZnS (Abb. 1 d).

Diese auffallenden Unterschiede zwischen den Kristallstrukturen der unterschiedlich präparierten Proben veranlaßten uns, die Abhängigkeit der Kristallstruktur von der Glüh-temperatur und der Glühdauer, der Abkühlungsgeschwindigkeit und von der Aktivatorkonzentration systematisch zu untersuchen.

Beim *nichtaktivierten* ZnS bleibt die Struktur bis zu Glüh-temperaturen von ca. 500 °C unverändert. Oberhalb dieser Temperatur ist ein hexagonaler Anteil nachweisbar, bei 700 °C beträgt er ca. 10%, wächst dann aber rasch an und oberhalb von 950 °C

³ N. RIEHL, Ann. Phys., Lpz. (5) **29**, 636 [1937].

⁴ P. ZALM, G. DIEMER u. H. A. KLASSENS, Phil. Res. Rep. **9**, 81 [1954].

⁵ H. H. HOMER, R. M. RULON u. K. H. BUTLER, J. Electrochem. Soc. **100**, 566 [1953].

⁶ A. H. McKEAG u. E. G. STEWARD, J. Electrochem. Soc. **104**, 41 [1957].

⁷ D. W. G. BALLENTYNE, J. Electrochem. Soc. **107**, 807 [1960].

⁸ N. RIEHL u. H. ORTMANN, Monographie: Über den Aufbau der Zinksulfid-Luminophore, Verl. Chemie, Weinheim 1957.

* Angegeben wird jeweils die dem ZnS vor dem Glühprozeß zugegebene Aktivatorkonzentration.

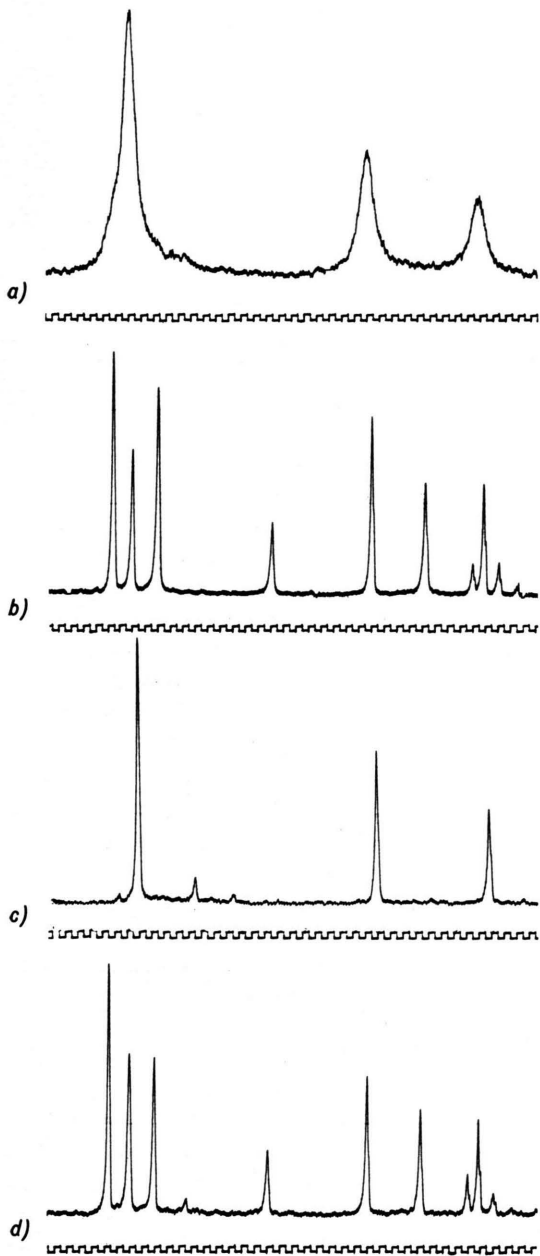


Abb. 1. Kristallstrukturen von Zinksulfiden (Goniometerdiagramme); a) gefälltes ZnS, nicht gegläht (cub). b) ZnS bei 1100 °C gegläht (hex). c) ZnS (10^{-3} Cu, 10^{-3} Sb) bei 1100 °C gegläht und langsam abgekühlt (cub). d) ZnS (10^{-3} Cu, 10^{-3} Sb) bei 1100 °C gegläht und schnell abgekühlt (hex).

ist kein kubischer Anteil mehr nachweisbar (Abb. 2). Dieses Verhältnis von hexagonaler zu kubischer Struktur ist offenbar sehr stabil, denn Änderungen der Glühdauer zwischen 1 Stunde und 4 Stunden sowie Änderung der Abkühlungszeit von einigen

Sekunden auf 8 Stunden ändern den dargestellten Kurvenverlauf nur unwesentlich. Es ist auch unerheblich, ob mit chlorfreiem Ausgangsmaterial oder NaCl-Zusätzen bis zu 10% gearbeitet wurde. Es sieht also so aus, als ob beim Glühen die Umwandlung in die hexagonale Struktur bis zu einem von der Temperatur abhängigen Verhältnis erfolgt und daß dann beim Abkühlen innerhalb der untersuchten Zeiträume keine Rückwandlung in die kubische Struktur stattfindet.

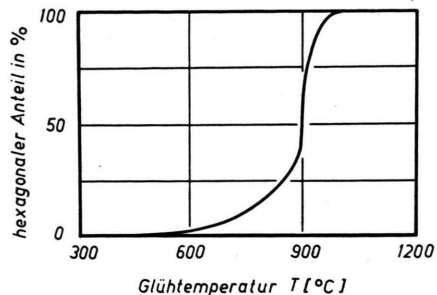


Abb. 2. Anteil an hexagonaler Struktur in Abhängigkeit von der Glüh-temperatur bei nichtaktiviertem ZnS.

Ganz anders sind die Ergebnisse beim *aktivierten* ZnS. Die Kristallstruktur, die man nach Präparations- und Abkühlungszeiten von je etwa 1 Stunde erhält, hängt entscheidend von der Aktivator-konzentration ab. Bei etwa $3 \cdot 10^{-3}$ Gew.-% (Cu; Sb) zeigen die Phosphore unterhalb einer Glüh-temperatur von 900 °C eine rein kubische Struktur; erst bei noch höheren Glüh-temperaturen ist ein hexagonaler Anteil nachweisbar. Mit abnehmender Aktivator-konzentration und bei sonst gleichen Bedingungen nimmt dieser hexagonale Anteil zu, und unterhalb von 10^{-5} Gew.-% nähert sich die Kurve derjenigen an, die wir für nichtaktiviertes ZnS gefunden hatten. Diese in Abb. 3 durch die ausgezogenen Kurven dar-

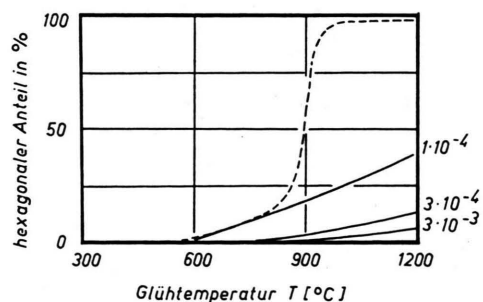


Abb. 3. Anteil an hexagonaler Struktur in Abhängigkeit von der Glüh-temperatur bei ZnS (Cu; Sb). Parameter: Aktivator-konzentration. — langsam abgekühlte Proben, --- schnell abgekühlte Proben.

gestellten Ergebnisse wurden an Präparaten aufgenommen, die, wie bereits erwähnt, innerhalb 1 Std. abgekühlt wurden. Verkürzt man die Abkühlungszeit auf einige Sekunden, dann erhält man unabhängig von der Aktivatorkonzentration die gestrichelt eingezeichnete Kurve, die praktisch identisch ist mit der beim nichtaktivierten ZnS stets gefundenen.

Unabhängig vom Aktivatorgehalt stellt sich im Präparat also offensichtlich eine Strukturverteilung ein, die nur von der Glühtemperatur abhängt. Der Aktivator ändert lediglich die Geschwindigkeit, mit der beim Abkühlen die Rückwandlung in die kubische Struktur abläuft. Mit diesen Vorstellungen stimmen auch die Ergebnisse überein, die man bei Abkühlungszeiten von einigen Minuten erhält. Je geringer die Aktivatorkonzentration ist, desto größer ist der hexagonale Anteil, den man dann erhält.

Ganz ähnlich wie bei diesen mit Cu und Sb aktivierten Zinksulfiden sind auch die Verhältnisse, wenn mit Cu und Pb bzw. Cu und Al aktiviert wurde. Nur sieht es nach den bisher vorliegenden Messungen so aus, als ob die Struktur-Rückwandlung von der hexagonalen in die kubische Form bei den zuletzt genannten Aktivatoren nicht ganz so begünstigt wird wie bei Cu und Sb*.

Bei einer dritten Serie von Präparationen wurde eine Ausgangssubstanz mit hexagonaler Struktur verwendet, die durch Glühen des nicht aktivierten ZnS bei über 1000 °C erhalten wurde. Dieses hexagonale ZnS wurde mit Cu und Sb bzw. Cu und Al aktiviert und bei verschiedenen Temperaturen geglüht. Diese Ergebnisse sind in Abb. 4 dargestellt. Die ausgezogene Kurve zeigt die Kristallstruktur nach langsamem Abkühlen. Bis zu Glühtemperaturen von etwa 400 °C ist keine Strukturänderung zu erkennen. Mit steigender Glühtemperatur sinkt dann der hexagonale Anteil stetig ab. Bei ca. 1000 °C und darüber findet man wieder die gleiche Struktur wie bei kubischem Ausgangsmaterial. Die gestrichelt eingezeichnete Kurve gilt für ein sehr rasches Abkühlen. Ihr Verlauf ist oberhalb von 700 °C wiederum ähnlich wie bei den oben beschriebenen aktivierten und rasch

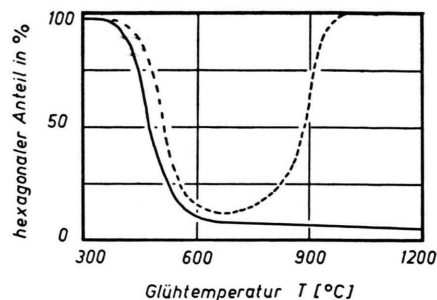


Abb. 4. Anteil an hexagonaler Struktur in Abhängigkeit von der Glühtemperatur bei ZnS (Cu; Sb). Ausgangssubstanz: ZnS (hex); ——— langsam abgekühlte Proben, - - - schnell abgekühlte Proben.

abgekühlten Substanzen bzw. wie beim nicht aktivierten ZnS. Bei tieferen Temperaturen mündet die Kurve in die ein, die bei langsamer Abkühlung erhalten wurde. Der Kurvenzweig oberhalb 700 °C bringt nichts Neues. Für das Gebiet von 400 bis 700 °C jedoch kann man aus den Messungen schließen, daß zumindest bei den bisher untersuchten Glühdauern in diesem Temperaturbereich die Umwandlung von der hexagonalen in die kubische Struktur nur sehr unvollständig erfolgt.

Parallel zu den Kristallstruktur-Untersuchungen wurden auch orientierende Messungen über die Lumineszenz der Präparate durchgeführt. Eine rasche Abkühlung bewirkt, insbesondere bei höheren Cu-Konzentrationen, die Bildung einer starken roten Emissionsbande. Die Elektrolumineszenz ist bei diesen Phosphoren schwächer als bei den langsam abgekühlten. Jedoch scheint die Elektrolumineszenz nicht an eine bestimmte Kristallstruktur gebunden zu sein, denn unter unseren elektrolumineszierenden Leuchtstoffen sind sowohl solche mit nahezu rein kubischer Struktur als auch solche vorhanden, bei denen durch rasches Abkühlen die hexagonale Struktur fast völlig erhalten blieb. Jedoch ist es auffällig, daß eine gute Elektrolumineszenz nur bei den Proben erhalten wurde, deren Glühtemperatur über 900 °C lag, bei denen also während der Präparation eine weitgehende Strukturumwandlung erfolgt war.

* Auf den Einfluß der Abkühlungszeit und der Aktivatorkonzentration auf die Umwandlung von der hexagonalen in die kubische Struktur weisen schon SCHLEEDE und GANTZCOW (Z. Phys. Chem. **106**, 37 [1923]) hin. Vor kurzem haben AVEN und PARODI (J. Phys. Chem. Solids **13**, 561 [1960]) mit der paramagnetischen Resonanz-Methode Untersuchungen über den Einfluß der Aktivierung auf die Kristallstruktur-

Umwandlung von ZnS durchgeführt. Sie finden, daß die Rückwandlung in die kubische Modifikation nur durch Cu in Form einer zusätzlichen CuS-Phase, nicht aber durch das im ZnS eingebaute Cu begünstigt wird. Bei den hohen Cu-Konzentrationen, die nach unseren Messungen für einen ausgeprägten Effekt notwendig sind, ist mit der Existenz einer solchen Phase durchaus zu rechnen.