

# Über die Lumineszenzeigenschaften von ZnS-Cu in Abhängigkeit von der Art seiner Herstellung

Von H. ORTMANN und H. HARTMANN

Aus der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Physikalisch-Technisches Institut,  
Bereich Lumineszenzforschung, Liebenwalde

(Z. Naturforsch. 16 a, 903—909 [1961]; eingegangen am 25. April 1961)

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

Es wird auf die verschiedenen Einflüsse der Präparationsverfahren auf die Lumineszenzeigenschaften der ZnS-Cu-Luminophore hingewiesen. Bereits das Fällverfahren des ZnS spielt in dieser Hinsicht eine wichtige und oft übersehene Rolle. Dabei wird die Möglichkeit der Präparation von ZnS-Luminophoren bei niedrigen Temperaturen diskutiert. Das Auftreten der zwei unterschiedlichen Cu-Emissionsbanden wird im Zusammenhang mit dem kristallchemischen Aufbau des Systems gesehen, wofür die Ergebnisse der Temper-Reihe sprechen. Die Züchtung von ZnS-Einkristallen, ihre Lumineszenz und Diffusionsvorgänge von Cu werden beschrieben.

Die physikalisch weitaus am besten untersuchten Luminophore sind die Zinksulfide. Sie haben nicht nur das größte wissenschaftliche Interesse gefunden, sondern sich auch in der technischen Anwendung einen breiten Platz erobert. Wesentlich geringer ist die Zahl der Arbeiten, die endgültige Aussagen über den kristallchemischen Aufbau des Systems machen. Die verschiedenen Arten der Zinksulfid-Luminophore verdanken ihr Dasein unterschiedlichen Herstellungsmethoden. Dabei ist die wesentlichste Variante die Wahl des einzubauenden Aktivators, der von vornherein die zu erwartende Emissionslage bestimmt. Beim Cu als Aktivator bedarf es aber bereits einer Einschränkung, weil gefunden wurde<sup>1-5</sup>, daß es außer dem grünleuchtenden auch noch einen blau-leuchtenden ZnS Cu-Leuchtstoff gibt und je nach Herstellungsart des Luminophors eine von den beiden möglichen Emissionsbanden bevorzugt auftritt. Es unterliegt keinem Zweifel, daß es sich dabei um die Sichtbarmachung von verschiedenen Einbauarten eines Fremdmetalls in das Kristallgitter bzw. -zwischen-gitter des Leuchtstoffs handelt. Das Studium weiterer Einflüsse bei der Herstellung von ZnS Cu auf die Ausbildung grüner bzw. blauer Leuchtzentren kann uns also wichtige Hinweise zur Deutung kristallchemischer Fragen geben. Dabei soll nicht nur die Präparation von Leuchtpulvern, sondern auch die Züchtung von ZnS-Einkristallen besprochen werden.

## Fällung

Eine der ersten Voraussetzungen für die Herstellung von ZnS-Luminophoren ist die Reinheit des Grundmaterials. Die Chemiker haben viele Verfahren erdacht, um aus Zinksalzlösungen vor allem die störenden Schwermetallbeimengungen zu entfernen, die selbst in das ZnS-Gitter eingebaut werden können — sei es, daß sie dort eine eigene und die gewünschte Lumineszenz störende Emission hervorrufen, sei es, daß sie lumineszenzmindernd oder gar -löschend wirken.

Weiterhin ist auf die Reinheit des H<sub>2</sub>S größter Wert gelegt worden. Die Erfolge sind nicht ausgeblieben. All dies ist heute zu einer Selbstverständlichkeit geworden und stellt kein unlösbares Problem mehr dar. Aber bei der eigentlichen Fällung des ZnS aus der Lösung eines Zinksalzes mittels H<sub>2</sub>S gibt es viele mögliche Varianten der Fällungsmethoden, die sich bis zu den Lumineszenzeigenschaften des später daraus herzustellenden Leuchtstoffs auswirken. Es ist dies ein Gebiet, auf dem kaum jemals ernsthaft publiziert worden ist, offensichtlich weil eben die gewerblichen Interessen höher als die wissenschaftlichen bewertet werden. Es bleibt aber nicht viel übrig von einer angeblichen Erkenntnis bzw. von einer darauf gegründeten Theorie, wenn etwa eine spezifische Lumineszenzeigenschaft bei Verwendung eines anderen Grundmaterials entweder ganz ausbleibt

<sup>1</sup> F. A. KRÖGER u. J. E. HELLINGMAN, J. Electrochem. Soc. **95**, 68 [1949].

<sup>2</sup> E. GRILLOT u. M. BANCIE GRILLOT, C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. **231**, 906 [1950].

<sup>3</sup> S. ROTHSCHILD, Trans. Faraday Soc. **42**, 635 [1946].

<sup>4</sup> A. A. TSCHEREPNEW u. T. S. DOBROLUBSKAJA, Dokl. Akad. Wiss., USSR **66**, 621 [1949].

<sup>5</sup> N. RIEHL u. H. ORTMANN, Dokl. Akad. Wiss., USSR **66**, (6/3) 841 [1949].



oder anders ausfällt. Über einen konkreten Fall bezüglich des Grün-Blau-Einbaus soll weiter unten berichtet werden. Der Unterschied der Fällmethoden bei gleicher Reinheit der Ausgangslösungen macht sich in der Körnung des Niederschlags bemerkbar. Es ist bekannt, daß alkalisch gefällte Sulfide schleimig und äußerst schlecht filtrierbar sind. Damit wird auch der Waschprozeß langwierig. Da es sich bei Fällungen immer um eine doppelte Umsetzung handelt, müssen jedoch die löslichen Reaktionspartner möglichst vollständig entfernt werden.

Wenn man bei der Fällung mit  $H_2S$  von mineral-sauren Zinksalzen ausgeht, dann entstehen mit jedem Mol ZnS 2 Moläquivalente Säure, die entweder ab-zupuffern sind oder beim Erreichen eines bestimmten  $p_H$ -Wertes die Fällung zum Stillstand bringen. Unter besonderen Bedingungen in der Lenkung der Fällung sowie durch Schaffung von großflächigem Kontakt zwischen Gas und Flüssigkeit gelingt es, ein kristallines ZnS herzustellen. Die Einwaage kann so berechnet werden, daß bei vollständiger Fällung Säuregrade zwischen 1–2 n entstehen. Dabei erhält man kristallines Zinksulfid mit Korngrößen zwischen 5–20  $\mu$ , das im mikroskopischen Bild und im DEBYE-SCHERRER-Diagramm einem bei Temperaturen von ca. 1000° unter Verwendung von sogenannten Schmelzmitteln hergestellten ZnS-Leuchtstoff sehr ähnlich ist<sup>6</sup> (Abb. 1\*, 2, 3). Wie aus Tab. 1 zu ersehen ist, kommt ferner das Schüttgewicht eines kristallin gefällten ZnS dem eines geglühten Leuchtstoffs recht nahe.

ZnS	Schüttgewicht
neutral gefällt	0,7
aus einem Produktionsbetrieb	1,1
eigene Fällung kristallin	1,7
Leuchtstoff geglüht bei 1100 °C	1,9

Tab. 1. Schüttgewicht verschieden gefällter Zinksulfide im Vergleich zu dem eines geglühten Leuchtstoffs.

Ein solches ZnS läßt sich besonders gut waschen und enthält als Ausgangsstoff für die Luminophor-Herstellung bedeutend weniger Adsorbate als die üblicherweise gefällten Chargen. Die Möglichkeit zum Einbau von Fremdmetallen während der Fällung ist ebenfalls viel geringer, sofern es sich um sol-

che der Schwefelammongruppe handelt, zu denen die Fe-Metalle zählen. Aber gerade der unbeabsichtigte Einbau dieser Gruppe von Metallen, die als Killer die Lumineszenz stark stören bzw. vernichten, ist äußerst unerwünscht. Nach ersten Versuchen gelingt es auch nicht, während der Fällung Cu als Aktivator einzubauen und so den Kristallisationseffekt der Fällung zur Bildung eines leuchtfähigen Systems auszuwerten. Solche Spekulationen haben eine gewisse Aussicht auf Erfolg. Sie gründet sich auf Beobachtungen, wie z. B. die Leuchtstofferscheinungen an einem Zinkdach und eine neuere Arbeit von KYNEW<sup>7–10</sup>. Daß die Herstellung von brauchbaren ZnS-Lumino-phoren bei niedrigen Temperaturen gelingen kann, dafür spricht auch die Leuchtfähigkeit der TSUMEB-Blende und die Möglichkeit hydrothormaler Präpa-ration von ZnS bzw. ZnS–CdS. Dabei wird die Frage nach der Stabilität des Zentrums an erster Stelle stehen, weil sich viele zeitbedingte Umbildun-gen von Lumineszenzerscheinungen an Hochtempera-tur-Leuchtstoffen aus der Instabilität kristallchemi-scher Anomalien bei Zimmertemperatur ableiten las-sen.

## Glühung

Bei der Glühung des gefällten ZnS zum Zwecke der Herstellung eines leuchtfähigen Systems gibt es außerordentlich viele Möglichkeiten, die Lumines-zenzeigenschaften durch präparative Maßnahmen zu beeinflussen. Wir wollen hier die grundsätzlichen Varianten zusammenstellen und ihre Auswirkungen abschätzen.

1. Art des Aktivators
2. Menge des Aktivators
3. Art des Schmelzmittels
4. Menge des Schmelzmittels
5. Höhe der Glühtemperatur
6. Dauer der Glühtemperatur
7. Abkühlgeschwindigkeit
8. Temperung
9. Atmosphäre

*Zu 1:* Wie oben bereits erwähnt, legt der Aktiva-tor die spektrale Lage der Emission fest. Bei Cu-aktivierten Zinksulfid-Luminophoren können 2 Ban-

<sup>6</sup> H. ORTMANN u. R. PIWONKA, Monatsber. Dt. Akad. Wiss. **2**, 549 [1960].

\* Abb. 1 bis 3 und 6 bis 9 auf Tafel S. 904 a, b.

<sup>7</sup> N. RIEHL, Physikalische und Technische Anwendungen der Lumineszenz, Springer-Verlag, Berlin 1941.

<sup>8</sup> R. TOMASCHKE, Ann. Phys., Lpz. **65**, 191 [1921].

<sup>9</sup> F. A. KRÖGER, Physica **7**, 99 [1940]; Phys. Ber. **21**, 1365 [1940].

<sup>10</sup> K. D. KYNEW, Optika i Spektroskopija (russ.) **3**, 652 [1957].

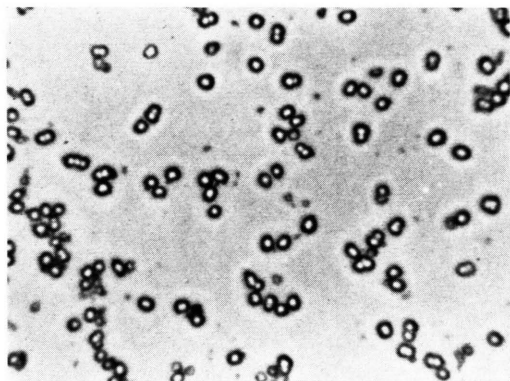


Abb. 1. Schwefelsauer gefälltes ZnS (Vergr. 225 ×).



Abb. 2. ZnS-Luminophor. Mineralisiert bei 1200 °C, getempert bei 800 °C (Vergr. 225 ×).

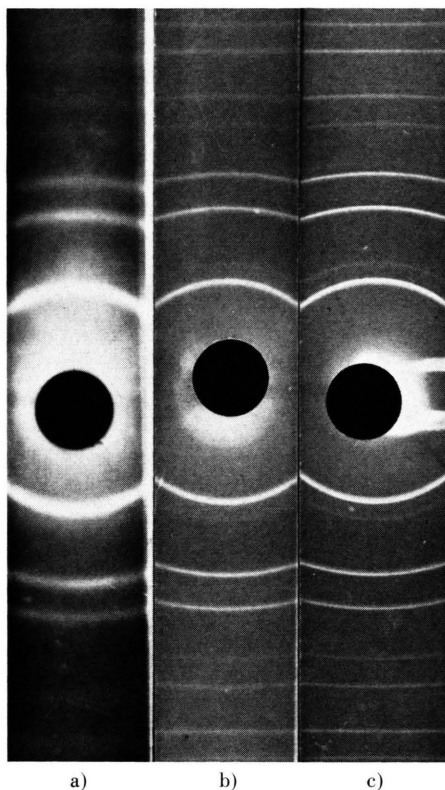


Abb. 3. DEBYE-SCHERRER-Diagramme von ZnS-Blendetyp. a) Alkalisch gefälltes ZnS, b) kristallin gefälltes ZnS, c) ZnS-Luminophor nach Glühung bei 900 °C mit 5% NaCl als Schmelzmittel.

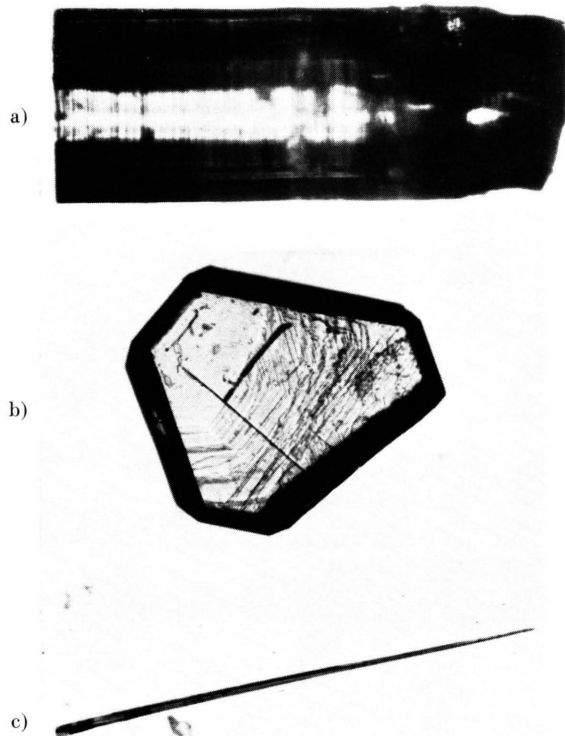


Abb. 6. ZnS-Einkristalle. a) ZnS-Prisma, b) nach (0001) tafeliger Kristall, c) ZnS-Nadel (Vergr. 10×).

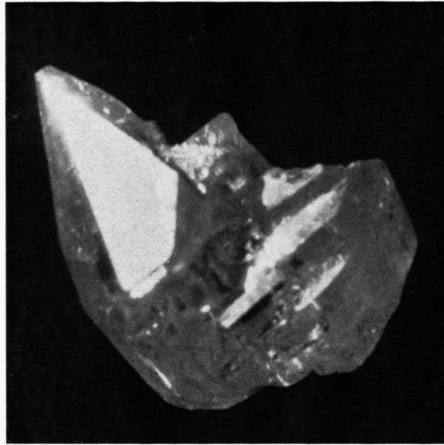


Abb. 7. ZnS-Kristall (gewachsen während einer Züchtung mit der Gaszusammensetzung 60%  $\text{H}_2\text{S}$ —40%  $\text{HCl}$ ) (Vergr. 4  $\times$ ).

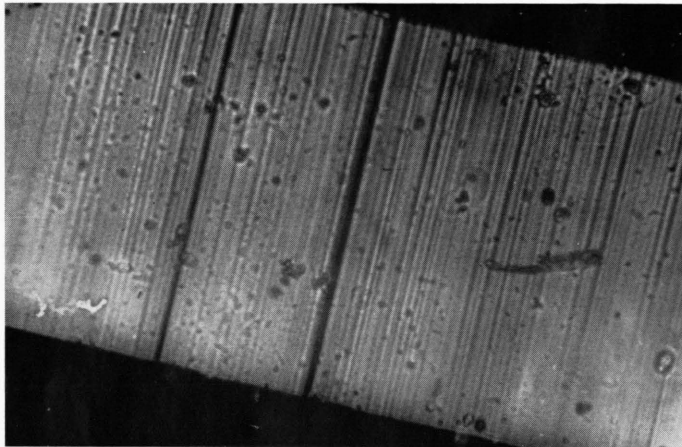
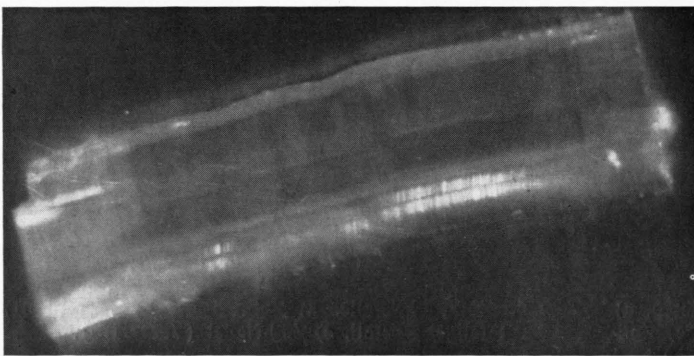
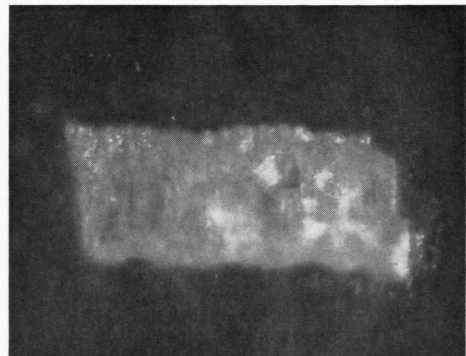


Abb. 8. Streifung auf  $(10\bar{1}0)$  eines ZnS-Prismas (Vergr. 200  $\times$ ).



a)



b)

Abb. 9. Lumineszierendes ZnS-Prisma vor und nach dem Anlösen (Vergr. 20  $\times$ ).



den auftreten. Die zumeist beobachtete Emission hat ihr Maximum bei 5300 Å, während unter besonderen Präparationsbedingungen eine Bande mit einem Maximum bei 4550 Å auftritt.

**Zu 2:** Die kurzwellige Bande zeigt sich vor allem dann, wenn die zugegebene Aktivatormenge nicht mehr restlos im Gitter des ZnS untergebracht werden kann. Man bezeichnet deshalb auch die blaue Bande als Über-Cu-Bande. Das bedeutet aber nicht, daß immer große Mengen von Cu vorhanden sein müssen, um blau leuchtende Präparate zu erhalten, sondern die Glühung kann so gelenkt werden, daß sich nur sehr geringe Cu-Mengen mit grüner Emission einbauen. Dann bewirkt jede über diese Menge hinausgehende Cu-Dotierung bereits die Ausbildung der blauen Bande. Durch die Beobachtung des Blau-Grün-Umschlags verfügen wir über einen empfindlichen Indikator hinsichtlich der Einbaumöglichkeit von Cu in das ZnS-Gitter<sup>11-13</sup>. Wir kommen weiter unten auf diesen Umstand noch einmal zurück.

**Zu 3 und 4:** Dem Einfluß des Schmelzmittels auf die Ausbildung des Luminophors ist immer große Bedeutung beigemessen worden. Er hat aber auch manche Fehlspekulationen bewirkt. Den sehr zahlreichen Vorschlägen und auch „Geheimrezepten“ für ein besonders leistungsfähiges Schmelzmittel ist immer die Verwendung von Chloriden gemeinsam. Das hat zu der plausiblen Erklärung geführt, daß die Ladung des auf Gitterplatz eingebauten und einwertigen Cu-Ions durch den Einbau eines einwertigen Anions kompensiert werde. Als ein solches Anion eignet sich eben besonders das Chlor, das als Bestandteil des zugefügten Schmelzmittels dem kristallchemischen Aufbau des Luminophors zur Verfügung steht. Die dieser Hypothese anhängenden Autoren kennzeichnen daher das Cu-aktivierte Zinksulfid mit dem Symbol ZnS CuCl. Es wird aber auch noch eine andere Art des Ladungsausgleiches zugelassen, indem auf Kationenplatz ebenso viele einwertige Aktivatorionen wie 3-wertige Metall-Ionen (Al, Ga u. a.) eingebaut werden sollen<sup>14</sup>. Wir müssen betonen, daß viele Experimente gegen diese Hypothese sprechen und andere Vorstellungen über den Aktivatoreinbau ebenfalls ihre Berechtigung haben<sup>15-17</sup>. Wahrschein-

lich gibt es tatsächlich mehrere Einbauarten nebeneinander, die auch das Auftreten von spezifischen Erregungsmaxima besser erklären ließen.

Die große Bedeutung der Chloride ist darin begründet, daß sie zwei wichtige Aufgaben zu erfüllen vermögen. Einmal soll das Schmelzmittel als Mineralisator wirken, indem es gut ausgebildete Kristallite bildet, zum anderen aber spielt es eine entscheidende Rolle beim Einbau des gitterfremden Aktivators in das ZnS. RIEHL hat hierbei immer wieder auf die Rolle der Fehlordnung bei lumineszenzfähigem ZnS hingewiesen und nach Aufklärung der Schmelzmittelreaktionen den Einbau des Aktivators im Zusammenhang mit der Entschwefelung des Grundmaterials gesehen<sup>18</sup>. Wie umfangreiche Untersuchungen ergeben haben, erfüllt HCl besonders gut beide an ein Schmelzmittel gestellte Aufgaben, doch lassen sich mit anderen, chlorfreien Mineralisatoren, wenn sie entschwefelnd wirken, ebenfalls gut leuchtende ZnS Cu-Luminophore herstellen.

**Zu 5 und 6:** Die Höhe der Glühtemperatur, ebenso wie die Dauer der Glühung, lassen sich eigentlich nur gemeinsam mit dem eben beschriebenen Mechanismus in ihrem Einfluß auf die Lumineszenzeigenschaften des Zinksulfid-Luminophors übersehen. Das ZnS kristallisiert vornehmlich in zwei Modifikationen, dem sich bei höheren Temperaturen ausbildenden Wurtzit und der kubischen Blende. Das Übergangsgebiet liegt etwa bei 1020 °C. Die Herstellung gut ausgebildeter Kristallite erfordert längere Glühzeiten, wogegen die Größe der Körnchen hauptsächlich durch die Höhe der Temperatur beeinflusst wird.

**Zu 7:** Wesentlich für die Lumineszenzeigenschaften der ZnS Cu-Phosphore ist die Abkühlgeschwindigkeit. — In den letzten Jahren sind bei uns Untersuchungen darüber angestellt worden, ob bestimmte Temperaturen einen Einfluß auf die Einbaufähigkeit des Aktivators haben<sup>13, 19</sup>. Bei Kupfer als Aktivator war dieser Einfluß evident. Dabei kam uns wieder die Verschiedenheit der Cu-Emission zugute, die die Besonderheiten des Einbaus indizierte. Um die Temperaturlage spezifischer Einbaumechanismen unabhängig von Strukturänderungen des kristallinen Aufbaus des ZnS-Luminophors erkennen zu können,

<sup>11</sup> N. RIEHL u. H. ORTMANN, Ann. Phys., Lpz. **4**, 3 [1959].

<sup>12</sup> N. RIEHL u. R. SIZMANN, Z. Naturforsch. **14 a**, 394 [1959].

<sup>13</sup> H. ORTMANN, Z. physik. Chem. [1961], im Druck.

<sup>14</sup> F. A. KRÖGER u. Mitarb. (mehrere Arbeiten), z. B. Physica u. J. Electrochem. Soc. [1948–1958].

<sup>15</sup> A. A. BUNDEL, J. physik. Chem. (russ.) **30**, 2260 [1956].

<sup>16</sup> A. A. TSCHEREPNEW, J. Exp. Theor. Phys. (russ.) **21**, 322 [1951].

<sup>17</sup> N. RIEHL u. H. ORTMANN, Angew. Chem. **68**, 513 [1956].

<sup>18</sup> N. RIEHL u. H. ORTMANN, Monogr. Nr. 72 zu „Angew. Chemie“ [1957].

<sup>19</sup> H. ORTMANN, Monatsber. Dt. Akad. Wiss. **2**, 181 [1960].

hatten wir die Höhe der Glühtemperatur auf 1150 °C festgelegt und damit auch einwandfrei Wurtzitstruktur erhalten. Während aber üblicherweise nach einer bestimmten Glühdauer (bei uns 60 min) der Ofen abgeschaltet wird und das Glühgut solange darin verbleibt, bis man es ohne Mühe bei genügend niedrigen Temperaturen herausnehmen kann, wurde es im Laufe dieser Versuchsreihe innerhalb von wenigen Minuten abgekühlt — d. h. der bei hohen Temperaturen erhaltene Zustand wurde eingefroren. Jetzt zeigte sich, daß die Lumineszenzeigenschaften dieses Phosphors sich wesentlich von denen des langsam abgekühlten unterschieden. Es trat völlig unerwartet blaues Leuchten ohne Nachleuchten auf, während das langsam abgekühlte ZnS Cu — wohlgernekt bei dem gleichen Cu-Gehalt — rein grün leuchtete und starkes Nachleuchten aufwies. Der Grüneinbau mußte sich also während der Abkühlung vollzogen haben, und es war anzunehmen, daß sogar ganz bestimmte Temperaturgebiete den Aktivatoreinbau förderten. In beiden Fällen wurde unter reinstem Stickstoff gearbeitet, dem 20% reines HCl-Gas beigemischt waren. Diese Zusammensetzung hatte sich als ausgezeichnetes „Schmelzmittel“ bewährt. Da die Glühung unter strömendem Gas durchgeführt wurde, war immer eine ausreichende Menge Chlor zugegen.

**Zu 8:** Der nächste Schritt in unseren Untersuchungen war die an die Glühung sich direkt anschließende Temperung über eine Reihe von Temperaturen, wie es Abb. 4 zeigt. Dabei wurden zwei Öfen benutzt, von denen der eine eine konstante Glühtemperatur  $T_1$  aufwies. Das Glühgut lag in einem offenen Quarzschiffchen. Dieses befand sich in einem sehr langen Quarzrohr, das von dem „Schmelzmittel-Gas“ durchströmt wurde und sich so in seiner horizontalen Lage verändern ließ, daß das Schiffchen zur Abkühlung in der Zone zwischen den Öfen sein konnte, um

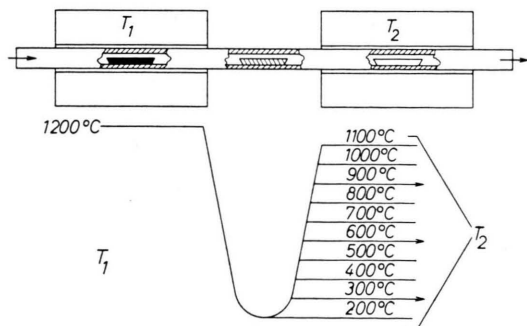


Abb. 4. Schema der Ofenanordnung und der Temperaturlage beim Tempern.

kurz darauf in den anderen Ofen mit der variablen Temper-Temperatur  $T_2$  zu gelangen. Nach entsprechender Temperung wurde das Glühgut wieder in die Abkühlzone geschoben.

Die Resultate waren recht überraschend, denn es zeigte sich, daß drei schmale Temperaturgebiete den Grüneinbau des Cu förderten, während der Normalzustand eigentlich durch das blaue Cu-Leuchten gekennzeichnet ist (Abb. 5).

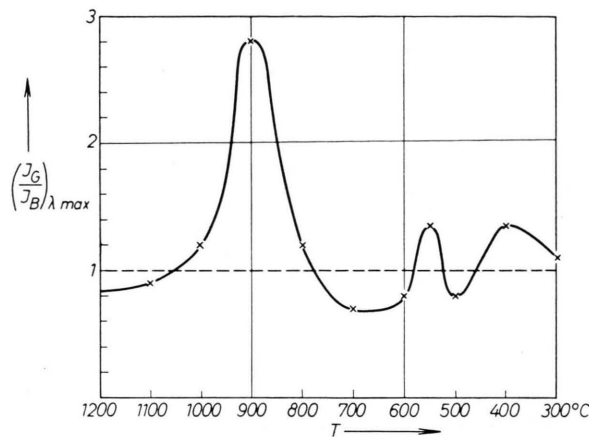


Abb. 5. Lage der Grün-Maxima beim Cu-Einbau in ZnS.

$I_G$  Intensität der grünen Bande im Maximum.  
 $I_B$  Intensität der blauen Bande im Maximum.

Weiter wurde gefunden, daß die bei drei bestimmten Temperaturen auftretenden Maxima für Grüneinbau unerwartet große Mengen von Cu einzubauen gestatten und mithin auch Einbaumaxima darstellten. So gelang es,  $5 \cdot 10^{-4}$  bis  $1 \cdot 10^{-3}$  g Cu/1 g ZnS einzubauen.

### Züchtung von Einkristallen

Für die Untersuchung vieler Lumineszenzerscheinungen unter Berücksichtigung der kristallographischen Eigenschaften sind ZnS-Einkristalle besonders geeignet.

Die Züchtung der Kristalle wurde im Gegensatz zu den aufgezeigten Präparationsverfahren für Leuchtstoffpulver aus der Dampfphase durch Sublimation des nach oben beschriebener Methode gefällten Ausgangsmaterials durchgeführt, das durch Vorbehandlung in Wurtzit umgewandelt war<sup>20</sup>.

Der verwendete Ofen bestand aus drei gleichlangen Heizonen, der Sublimationszone und den beiden Kondensationszonen. Es war möglich, bei Ver-

<sup>20</sup> H. HARTMANN U. H. TREPTOW, Z. physik. Chem., im Druck.

wendung eines langen Quarzrohres als Reaktionsraum, Versuche sowohl mit strömender als auch mit ruhender Gasatmosphäre durchzuführen. Im ersten Falle wurde mit dem geringen Überdruck von 10 cm Wassersäule gearbeitet. Züchtungen unter bestimmten  $\text{H}_2\text{S}$ -HCl-Gemischen verliefen bei ruhender Atmosphäre mit ausreichender Genauigkeit. Hierzu wurde das mit dem Ausgangsmaterial beschickte Quarzrohr evakuiert, mit dem entsprechenden Gasgemisch auf ungefähr 140 Torr gefüllt und abgeschmolzen. Auf diese Weise konnten zu gleicher Zeit unter identischen Bedingungen in mehreren Ampullen mit unterschiedlichen Gaszusammensetzungen Züchtungsversuche vorgenommen werden. Als Trägergase wurden Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff und  $\text{H}_2\text{S}$ -HCl-Gasgemische verwendet. In der Mitte der Sublimationszone herrschte eine Temperatur von  $1240^\circ\text{C}$ . Der Temperaturgradient betrug  $10^\circ\text{C}/\text{cm}$  und die Temperaturkonstanz  $\pm 0,2^\circ\text{C}$ . Für das Wachstum von Kristallen mit  $30-40\text{ mm}^3$  Volumen wurden etwa 400 Betriebsstunden benötigt. In Abb. 6 sind die Versuchsergebnisse dargestellt. An der Pulvermasse im Temperaturgebiet um  $1200^\circ\text{C}$  entstanden hexagonale nach  $[c]$  gestreckte Prismen (Abb. 6 a). Die häufigste Flächenform war  $\{10\bar{1}0\}$ . In den Kondensationszonen, etwa im Gebiet um  $1100^\circ\text{C}$ , wuchsen nach (0001) tafelige, sechseckig begrenzte Kristalle, die wasserklar und durchsichtig waren (Abb. 6 b). Seltener wurden im Temperaturgebiet um  $1160^\circ\text{C}$  ZnS-Nadeln (Abb. 6 c) und Dendriten gefunden. Zwillinge bildeten sich ebenfalls nur vereinzelt.

Die bemerkenswerteste Besonderheit unserer Versuchsanordnung bestand darin, daß die Kristallisation bei Verwendung von  $\text{H}_2\text{S}$  als Trägergas unter einem bestimmten Partialdruck von HCl durchgeführt wurde. Der Zusatz von HCl-Gas bewirkte, daß die prismatischen Kristalle bedeutend größer und dicksäuliger wurden (Abb. 7) als die nur in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre gewachsenen ZnS-Prismen. Die größten Exemplare wurden aus Züchtungen mit Chlorwasserstoffanteilen zwischen 20 und 50% an der Gaszusammensetzung erhalten, während bei höheren HCl-Anteilen wieder nur kleinere Kristalle entstanden. Beispiele mit tafeligem Habitus wuchsen bevorzugt bei Züchtungen unter  $\text{H}_2\text{S}$ -HCl-Gasgemischen. Sie erfuhren keine Habitusbeeinflussung. ZnS-Nadeln oder Dendriten wurden bei höhe-

ren HCl-Gehalten nicht mehr beobachtet. Die ZnS-Prismen waren senkrecht zur c-Achse mehr oder weniger fein gestreift (Abb. 8). Diese Gebiete erwiesen sich als stark fehlgeordnet. Die Streifen stellten wahrscheinlich zum größten Teil Grenzen zwischen Gebieten mit verschiedenen Tetraederschichtenfolgen dar. Diese eindimensionale Lagenfehlordnung trat nur bei den prismatischen ZnS-Kristallen auf. Bei Züchtungen unter konstanten Versuchsbedingungen gelang es, Kristalle zu erhalten, die nur in geringem Maße gestreift waren.

Eine entsprechende Nachbehandlung machte es möglich, Beispiele mit überwiegend Blende- oder Wurtzitstruktur zu erhalten. Eine Temperung über etwa 48 Stunden bei  $1000^\circ-1050^\circ\text{C}$  in einer  $\text{H}_2\text{S}$ -Atmosphäre und einer folgenden Abkühlung auf Zimmertemperatur innerhalb 30 Minuten ergab in einzelnen Fällen Kristalle, die ausschließlich Wurtzitstruktur besaßen, meistens jedoch solche mit überwiegend Wurtzitstruktur. Es war dann deutlich eine Abnahme der Streifung zu erkennen. Andererseits gelang es bis jetzt noch nicht, Kristalle mit reiner Blendestruktur zu erhalten. Exemplare mit überwiegend Blendestruktur bildeten sich nach einer Temperung über mindestens 72 Stunden bei  $800-900^\circ\text{C}$  und sehr langsamer Abkühlung. Die Temper-Effekte, die an ZnSCu-Pulvern gefunden wurden, könnten demnach durch Strukturumbildungen beeinflusst sein. Berücksichtigen wir aber zunächst noch andere Überlegungen.

### Blau $\rightleftharpoons$ Grün-Umwandlung

Wie in Abb. 5 gezeigt, ist der blauleuchtende Zustand der ZnS Cu-Phosphore recht häufig zu erwarten. Wenn sie dennoch üblicherweise grün leuchten, so nur deshalb, weil die Leuchtstoffe fast immer nach beendetem Glühen langsam abkühlen. Während dieser Zeit überstreicht der Luminophor die Temperatur des maximalen Grüneinbaus. Vor allem trifft dies zu für das untere Maximum bei  $350^\circ\text{C}$ , das beim Verbleiben des Tiegels im Ofen besonders langsam durchfahren wird. Gerade dieses Temperaturgebiet ist recht aufnahmefähig und uns schon seit längerer Zeit bekannt. Bereits TIEDE und WEISS<sup>21</sup> sowie RIEHL und ORTMANN<sup>22</sup> haben ihre Diffusionsversuche von Cu in ZnS bei dieser Temperatur mit besonderem Erfolg durchgeführt. Weiterhin sind Untersuchungen über die Blau  $\rightleftharpoons$  Grün-Umwandlung mit und ohne

<sup>21</sup> E. TIEDE u. E. WEISS, Chem. Ber. **65**, 364 [1932].

<sup>22</sup> N. RIEHL u. H. ORTMANN, Z. physik. Chem. (A) **188**, 109 [1941].

Hilfe von Chlor bei niedrigen Temperaturen von ORTMANN<sup>23</sup> und RIEHL und ORTMANN<sup>11</sup> vor wenigen Jahren veröffentlicht worden. Auch WENDEL<sup>24</sup> findet bei dieser Temperatur einen übernormal hohen Aktivatoreinbau, der sich durch eine Lücke in der Elektrolumineszenzfähigkeit nachweisen läßt. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß selbst bei Anwesenheit von genügend Chlor in der aktivsten Form als HCl bei den Temperaturen der Einbaulücken blauleuchtende ZnS Cu-Luminophore entstehen. Dies gilt für normale Aktivatorkonzentrationen von  $10^{-4}$  oder darüber. Dabei machen die grobkristallinen Pulver, die bei Temperaturen über  $1100^\circ\text{C}$  unter der Einwirkung von HCl-Gas entstehen, keine Ausnahme, wenn man nur dafür sorgt, daß der bei der eingestellten Glüh Temperatur gebildete Zustand des Systems durch schnellstes Abkühlen eingefroren wird.

### Lumineszenz der Einkristalle

Leider ist das Züchten von leuchtfähigen ZnS-Einkristallen an so bestimmte thermische Bedingungen gebunden, daß wir auf eine den Pulvern entsprechende Präparationsmethode bislang verzichten mußten. Wir erhielten dem Temperaturgradienten entsprechend an verschiedenen Stellen unseres Rohres oder der Ampulle während einer Züchtung verschiedenen leuchtende Kristalle. (Gewöhnlich wurde mit langwelligem UV angeregt.) Bei Verwendung von  $\text{H}_2\text{S}$  als Trägergas traten fast nie Lumineszenzerscheinungen auf. Bei Zusatz von HCl hingegen wurde das Leuchten der Kristalle sehr intensiv und mit dem der Pulver durchaus vergleichbar. Überwiegend lumineszierten sie blau oder grün, sehr wenige auch gelblich und rot. Auf Grund der äußerst schwachen Dotierung war aber kein Über-Cu-Leuchten zu beobachten, sondern es erwies sich bald, daß wir es bei den himmelblau lumineszierenden Kristallen mit der aktivatorfreien Form zu tun hatten. Wesentliches Interesse haben die so gezogenen Kristalle dadurch, daß ihre Lumineszenz über das ganze Volumen gleichmäßig verteilt ist. Einige hellere Stellen, wie sie bei Streifungen auftreten, konnten als optisch bedingt erkannt werden. Ein durch eine spitze Nadel erzeugter Riß zeigte ebenfalls helleres Leuchten. Die Lumineszenz blieb während der Auflösung der Kristalle in Säure voll erhalten. In Abb. 9 ist ein ZnS-Prisma im Lumineszenzlicht aufgenommen und dem

Reststück nach Anlösen mit konzentrierter Salpetersäure gegenübergestellt. Auch die Emissionsbreite ist über den gesamten Kristall einheitlich. Die Emissionsspektren weisen nur kleine Unterschiede zu denen der Pulverleuchtstoffe auf.

Besonders erfolgreich aber waren die Einwanderungsversuche von Cu in die hier gezüchteten Einkristalle. Dabei gelang es — genau wie bei ZnS-Leuchtstoffpulvern — aus den blauleuchtenden, aktivatorfreien Kristallen grün- und lang nachleuchtende zu erhalten und grünleuchtende durch weitere Cu-Dotierung in blauleuchtende Über-Cu-Kristalle umzuwandeln. In Abb. 10 sind die Emissionsspektren solcher Kristalle dargestellt. Kurve 2 gehört zu einem himmelblau leuchtenden Prisma. Das Maximum der Emission liegt bei  $475\text{ nm}$ , nach der Umwandlung zu grün bei  $530\text{ nm}$ . Der Kristall mit nachträglich erzeugter Über-Cu-Bande zeigt ein Emissionsmaximum bei  $460\text{ nm}$ , womit er sich deutlich vom aktivatorfreien, himmelblauleuchtenden Einkristall unterscheidet.

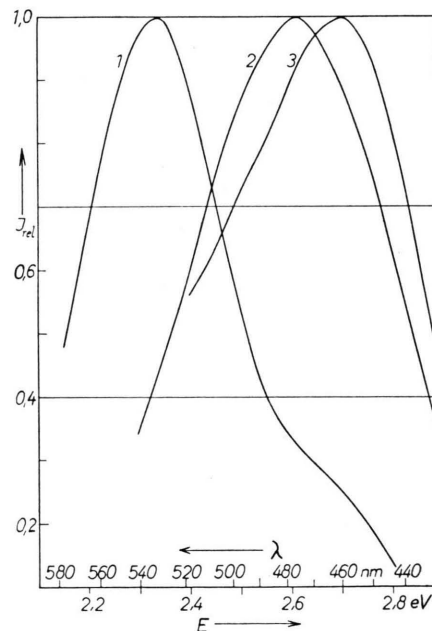


Abb. 10. Spektrale Verteilung der Emission von ZnS-Einkristallen. 1. ZnS Cu, langwellige Bande, 2. ZnS, aktivatorfrei, 3. ZnS Cu, kurzwellige Bande.

Die Erscheinung der Grün → Blau-Umwandlung durch Cu-Einwanderung hat in letzter Zeit besondere Bedeutung im Zusammenhang mit der Elektrolumi-

<sup>23</sup> H. ORTMANN, Tagungsband „Halbleiter und Phosphore“, Garmisch 1956, S. 220, Braunschweig 1958.

<sup>24</sup> G. WENDEL u. G. RICHTER, Z. physik. Chem. **214**, 253 [1960].



neszenz erhalten. Wenn man dafür sorgt, daß die dotierten Cu-Mengen mit grünem Leuchten in das ZnS-Gitter eingebaut werden, wozu man die Temperung bei den aufgezeigten Temperaturen ausnutzen kann, dann bleibt eine Elektrolumineszenz ganz aus<sup>24</sup>. Erst wenn man solche Präparate nachträglich bei Temperaturen der Einbauminima tempert, erfolgt eine Auswanderung von Cu, die man sogar chemisch nachweisen kann. Dabei erscheint die blaue Über-Cu-Bande gemeinsam mit der Elektrolumineszenz. Je nach Temperaturlage und Dauer der Temperung kann man die Emission durch Abstimmung der blauen und grünen Bande in der gewünschten Lage einrichten. Es ist im Gegensatz zu anderen Präparationsmethoden<sup>25, 26</sup> nicht mehr notwendig, einen Oberflächeneffekt zu schaffen. Der Elektrolumineszenz-Effekt tritt nämlich ebenfalls auf, wenn man durch Waschen mit Säuren und KCN dafür sorgt, daß die Oberfläche der Kristallite weitgehend sauber sind. Ferner sind unter mikroskopischer Betrachtung während der Elektrolumineszenz keine einzelnen Leuchtpunkte mehr zu erkennen.

Um diesen Befund besser beobachten und überprüfen zu können, wurden auch die Einkristalle in ihrem Verhalten im elektrischen Feld untersucht. Hierbei ergab sich eine eindeutige Übereinstimmung mit den Beobachtungen an Pulvern. Weder die himmelblau- noch die grünleuchtenden Kristalle zeigten Elektrolumineszenz. Erst nach dem Auftreten der Über-Cu-Bande durch nachträgliche Cu-Dotierung in bereits grünleuchtende Einkristalle konnte der Effekt festgestellt werden. Die Kristalle waren in ihrer Oberfläche poliert und ließen im elektrischen Feld ein sich über den gesamten Kristall gleichmäßig verteiltes Leuchten erkennen.

## Diskussion

Die Grün  $\rightleftharpoons$  Blau-Umwandlung der Lumineszenz von ZnS Cu fordert in zweierlei Hinsicht, bestehende Ansichten über den Zentrenbau einer weiteren Überprüfung zu unterziehen. Einmal muß die kristallographische Besonderheit des Systems ZnS in bezug auf die Einbaufähigkeit des Aktivators mehr als bisher zur Deutung herangezogen werden. Dafür sprechen vor allem die schwankenden Einbauwerte der Temperreihe. Zum anderen kann der Einbau von Chlor an Stelle von Schwefel, wie es heute vielerorts als endgültige Feststellung angesehen wird, nicht die Resultate einiger Experimente der Blau  $\rightleftharpoons$  Grün-Umwandlung erklären. Aber auch andere gemeinsam mit RIEHL veröffentlichte Versuche<sup>18</sup> schließen eine direkte Mitwirkung von Chlor beim Bau des Leuchtzentrums ebenso aus, wie die anderer Autoren<sup>15, 16</sup>. Weiterhin muß der chemische Einfluß einiger bei der ZnS-Fällung entstehender Adsorbate auf die Kristall- und damit die Zentrenbildung stark beachtet werden. Der zu Anfang dieses Berichtes stehende Hinweis bezieht sich auf das Versagen der Grün  $\rightleftharpoons$  Blau-Umwandlungseffekte der Temperreihe bei der Verwendung von andersartigem ZnS-Grundmaterial. Die beschriebenen Resultate waren solange nicht oder nur sehr schlecht reproduzierbar, bis es uns gelang, adsorbatarmes, kristallines ZnS herzustellen.

Besonderes Interesse erweckt die Möglichkeit, bei niedrigen Temperaturen ZnS-Luminophore herzustellen. Dabei werden die kristallinen Fällungen ebenso wie die hydrothermalen Herstellungsmethoden viel neues Material über den inneren Aufbau der lumineszierenden ZnS-Systeme zu bieten haben.

<sup>25</sup> P. ZALM, G. DIEMER u. H. A. KLASSENS, Philips Res. Rep. 9, 81 [1954].

<sup>26</sup> H. A. KLASSENS, Tagungsband „Halbleiter und Phosphore“ in Garmisch 1956, Braunschweig 1958, S. 247.