

Die spektrale Verschiebung der Emissionsbanden verschieden aktivierter (Zn : Cd) S-Mischkristalluminophore

Von H. ORTMANN und H. TREPTOW

Aus der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Physikalisch-Technisches Institut,
Bereich Lumineszenzforschung, Liebenwalde
(Z. Naturforsch. 16 a, 910—916 [1961]; eingegangen am 4. Mai 1961)

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

Es wurden die Cu-, Ag- und eigenaktivierten Luminophore der vollständigen (Zn : Cd) S-Mischkristallreihe aus denselben Grundmaterialien hergestellt und ihre Emission bei langwelliger UV-Anregung gemessen. Dabei ergab sich, daß die Bandenverschiebungen bei den verschiedenen Aktivierungen zwar gleichsinnig, aber nicht parallel verlaufen. Der Einfluß der Kristallstruktur auf die jeweilige Lage der Bandenmaxima wird aufgezeigt. Die Bandenverschiebung bei Temperaturniedrigung ist für die untersuchten Aktivierungen grundsätzlich verschieden, was auf Unterschiede im Zentrenbau hinweist.

Die technisch sehr wichtigen (Zn : Cd) S-Luminophore, die eine lückenlose Mischkristallreihe von reinem ZnS bis zu reinem CdS bilden, zeigen, wenn sie mit Cu oder Ag aktiviert sind oder als sogenannte eigenaktivierte Luminophore vorliegen, bei Anregung mit langwelligem UV eine oder mehrere Emissionsbanden. Diese Banden verschieben sich mit zunehmendem CdS-Gehalt stetig nach größeren Wellenlängen. Darüber liegen mehrere Veröffentlichungen vor¹⁻⁸, die neben stark unterschiedlichen Angaben gewisse Unzulänglichkeiten aufweisen. Jeder dieser Autoren untersuchte nur einen Aktivator bei einer Temperatur. Weder im Falle der Cu- noch der Ag-Aktivierung wurden die Untersuchungen über die gesamte Mischkristallreihe durchgeführt. Eigenaktivierte Luminophore werden in diesen Arbeiten überhaupt nicht erwähnt.

Für den Fall der Ag-Aktivierung wurde von VAN GOOL⁹ eine ausführliche Darstellung veröffentlicht. Es wurde nicht nur die allgemein bekannte Ag-Bande über die gesamte Mischkristallreihe gemessen, sondern auch eine nur bei tieferen Temperaturen auftretende und ebenfalls dem Ag zuzuord-

nende kürzerwellige Bande. Weiterhin wurde erstmals die Beeinflussung durch die beiden Modifikationen der Kristallstruktur des ZnS erwähnt.

Aus früheren Arbeiten¹⁰⁻¹⁴ ist auch bereits bekannt, daß für den Aktivator Cu über ein weites Temperaturgebiet zwei Emissionsbanden auftreten. Unsere Messungen an diesen dem Cu zuzuordnenden Banden über die gesamte Mischkristallreihe wurden bereits veröffentlicht¹⁵. Gleichzeitig erschien eine Arbeit von ALBERS¹⁶, in der gleichartige Messungen beschrieben wurden. Dabei ist jedoch nur der Verlauf der kurzweligen Bande bis zum reinen CdS hin gemessen worden. Der Autor hat beide Banden an denselben Präparaten untersucht, was eine gegenseitige Beeinflussung der Banden nicht ausschließt. Auf die Überlagerung des Effekts der Kristallstruktur, der sich bei den von ihm verwendeten Luminophoren bemerkbar machen mußte, wurde nicht eingegangen.

Wir kennen nur die eine Arbeit von DROSD¹⁷, in der die Bandenverschiebung der eigenaktivierten (Zn : Cd) S-Luminophore über die gesamte Mischkristallreihe gemessen wurde. Sie ist unseres Wis-

¹ S. ASANO, Science of Light **4**, 32 [1955].

² W. H. BYLER, J. Opt. Soc. Amer. **37**, 920 [1947].

³ B. E. FEHR, A. J. FRIEDMAN, F. J. STUDER u. G. R. FONDA, J. Opt. Soc. Amer. **42**, 917 [1952].

⁴ A. A. GUNTZ, Ann. de Chim. **5**, 157, 963 [1926]; **6**, 5 [1926].

⁵ K. KAMM, Ann. Phys., Lpz. **30**, 333 [1937].

⁶ V. L. LEVSHIN, Zhur. Fiz. Ch. **6**, 1277 [1935].

⁷ S. ROTHSCHILD, Z. Phys. **108**, 24 [1938].

⁸ S. T. HENDERSON, Proc. Roy. Soc., Lond. A **173**, 323 [1939].

⁹ W. VAN GOOL, „Halbleiter und Phosphore“, Sammelband d. Vorträge des Internationalen Kolloquiums 1956, S. 602, Berlin 1958. Philips Res. Rep. **13**, 157 [1958].

¹⁰ F. A. KRÖGER u. J. E. HELLINGMAN, J. Electrochem. Soc. **95**, 68 [1949].

¹¹ E. GRILLOT u. M. BANCIE GRILLOT, C. R. Acad. Sci., Paris **231**, 906 [1950].

¹² S. ROTHSCHILD, Trans. Faraday Soc. **42**, 635 [1946].

¹³ A. A. TSCHEREPNEW u. T. S. DOBROLUBSKAJA, Dokl. Akad. Wiss., USSR **66**, 621 [1949].

¹⁴ N. RIEHL u. H. ORTMANN, Dokl. Akad. Wiss., USSR **66**, 6/3, 841 [1949].

¹⁵ H. ORTMANN u. H. TREPTOW, „Zur Physik und Chemie der Kristallphosphore“. Bericht der Tagung in Greifswald 1959, S. 223, Berlin 1960.

¹⁶ K. ALBERS¹⁵, ebenda S. 228.

¹⁷ L. DROSD, Izv. Akad. Nauk USSR, Serie Fiz. **23**, 1300 [1959].



sens auch die einzige Arbeit, die zwischen der Bandenverschiebung, dargestellt als Frequenz (als Wellenzahl oder Energie) der Maxima über dem mola-ren ZnS : CdS-Verhältnis, einen linearen Zusammenhang angibt.

Der Versuch, die Bandenverschiebung für ver-schiedene Aktivatoren gegenüberzustellen, wurde nur von LEVERENZ¹⁸ unternommen. Dabei fehlt je-doch die kurzwellige Cu-Bande. Die langwellige Cu-Bande, die langwellige Ag-Bande und die Bande der Eigenaktivierung konnten nicht für höhere CdS-Gehalte gemessen werden. Weil sich also die Anga-ben bis auf ca. 50 Mol-% beschränken, konnte der vollständige Verlauf der Kurven nicht ausreichend genau erkannt werden.

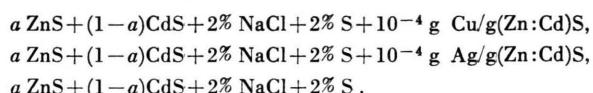
Unsere umfangreichen Untersuchungen hatten das spezielle Ziel, eventuell auftretende Unterschiede für die drei dicht benachbarten Banden, die kurzwellige Cu-Bande, die langwellige Ag-Bande und die Bande der Eigenaktivierung, festzustellen. Dies wurde be-sonders durch die nur von DROSD beschriebene li-neare Abhängigkeit aktuell. Danach müßte, wenn man alle Veröffentlichungen miteinander vergleicht, zwischen der Fremdaktivierung (Cu, Ag) und der Eigenaktivierung sich schon äußerlich der Verlauf der Bandenverschiebung durch wesentlich voneinan-der unterscheidbare Funktionen darstellen lassen. Daraus könnten sich Rückschlüsse auf den Zentrenbau ableiten lassen. Diese Diskrepanz sollte über-prüft werden. Um schon kleinste Unterschiede fest-stellen zu können, müssen die Lage der Bandenmaxima und die dazu gehörenden ZnS : CdS-Mi-schungsverhältnisse sehr genau bestimmt werden. Alle uns bekannten Arbeiten mit Ausnahme der von uns bereits veröffentlichten Ergebnisse¹⁵ enthalten die Abhängigkeiten von dem im Ansatz gewählten Mischungsverhältnis, das die Präparate also vor der Glühung besaßen. Da nach unseren Untersuchungen durch die Glühung beträchtliche Abweichungen zwis-schen resultierendem und vorher gemischem ZnS : CdS-Verhältnis auftreten können, haben wir für sämtliche Proben nach der Glühung das Mischungs-verhältnis analysiert und ausschließlich diese Werte für die Darstellung unserer Ergebnisse benutzt. Zur genaueren Bestimmung der Lage der Bandenmaxima wurden die Banden nicht nur bei Zimmertemperatur, sondern auch bei tieferer Temperatur aufgenommen.

¹⁸ H.W. LEVERENZ, An Introduction to Luminescence of Solids, New York 1950.

Bei der Temperatur der flüssigen Luft kann man die Emissionsmaxima wegen der geringeren Banden-breite deutlicher feststellen.

Präparation der (Zn:Cd)S-Luminophore

Als Ausgangsmaterial wurde für alle Präparate das von uns selbst gefällte ZnS und CdS verwendet. Alle benutzten Ansätze wurden in der Kugelmühle hergestellt, um möglichst homogene Mischungen zu erhalten. Es wurden die folgenden drei verschiede-nen Ansätze hergestellt:



Der Zusatz von elementarem Schwefel verhinderte bei der Glühung an Luft die Bildung größerer Men-gen von Oxyden. Außerdem wirkt er der S-Fehlstel-lenbildung entgegen, was dem Auftreten der kurzweligen Cu-Bande bei der späteren Einwanderung von zusätzlichen Cu förderlich ist. Die Sulfide der Cu-Reihe, die sich durch Variation der Größe a er-gab, wurden 1 Stunde lang bei 1200 °C ge-glüht. Dadurch erhielten wir mit rein hexagonaler Struk-tur kristallisierte Präparate, von denen jedes nur die langwellige Cu-Emissionsbande aufwies. Wegen des hohen Dampfdruckes von AgCl bei so hohen Temperaturen und dem dabei zu beobachtenden Ab-sinken der Fluoreszenzintensitäten auch bei aktivator-freien ZnS- und (Zn : Cd)S-Luminophoren wurden die entsprechende Ag-Reihe und die aktivator-freie Reihe bei nur 900 °C ebenfalls 1 Stunde lang ge-glüht. Die Ansätze befanden sich in gut abgedeck-ten Quarzriegeln. Bei den niedrig ge-glühten Reihen ließen sich durch röntgenographische Untersuchun-gen bis maximal 15 Mol-% CdS kubische Reflexe nachweisen. Das CdS selbst besitzt bei Glühtempera-turen über 700 °C ausschließlich hexagonale Struk-tur. Obwohl ZnS bei Temperaturen unter 1020 °C mit kubischer Struktur (Blende-Typ) kristallisiert, zwingt also das bei der Mischreihe zugefügte CdS ab 15% auch den bei niedrigen Temperaturen ent-stehenden Mischkristallen die hexagonale Struktur auf. Um aber über durchgehend hexagonale Misch-kristallreihen zu verfügen, wurden zusätzlich für die Ag- und eigenaktivierte Reihe auch noch Präpara-rate bei 1200 °C ge-glüht. Als letztes benötigten wir eine Cu-aktivierte Reihe, deren Luminophore nur die kurzwellige Cu-Bande aufwiesen. Hierbei ver-

führen wir folgendermaßen. In einen Teil der Präparate der Cu-aktivierten Reihe wurde zusätzlich 10^{-4} g Cu/g (Zn : Cd)S durch halbstündige Temperung bei 450°C eingewandert. Alle so behandelten Präparate zeigten danach keine langwellige, sondern nur noch die kurzwellige Cu-Emissionsbande. Es wurden bewußt beide Cu-Reihen in dieser Weise präpariert, weil dadurch jede gegenseitige Beeinflussung der Banden vermieden wird. Ein weiterer Vorteil dieser Methode liegt darin, daß das Mischungsverhältnis Zn : Cd für die lang- und kurzwellige Cu-Reihe identisch ist.

Es standen uns nunmehr vier rein hexagonale Mischkristallreihen zur Verfügung, die jeweils nur eine Emissionsbande zeigten (langwellige Cu-Bande, kurzwellige Cu-Bande, Ag-Bande und eigenaktivierte Bande) und zusätzlich einige Präparate mit geringen CdS-Gehalten, die weitgehend kubisch waren.

Analytische Bestimmung der ZnS:CdS-Mischungsverhältnisse

Von allen fertig gebrühten Präparaten wurde das ZnS : CdS-Mischungsverhältnis potentiometrisch bestimmt*. Diese nachträgliche Bestimmung war notwendig, da die unterschiedlichen Dampfdrucke von ZnS und CdS das angesetzte Mischungsverhältnis verändern. Zweitens werden auch die Fehler, die bei Verwendung von nicht vollständig konstant getrockneten Ausgangsmaterialen auftreten, vermieden. Die Abweichungen zwischen dem angesetzten und resultierenden Mischungsverhältnis nach der Glühung betrugen im Durchschnitt 1 – 2 Mol-% und konnten in Ausnahmefällen bis zu 5 Mol-% anwachsen.

Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten

Um den Zusammenhang zwischen molarem Mischungsverhältnis und den Gitterkonstanten festzustellen, wurden an den rein hexagonalen Präparaten der eigenaktivierten Mischkristallreihe Präzisionsgitterkonstantenbestimmungen nach der Methode von STRAUMANIS durchgeführt. Die Auswertung von je 15 Reflexen unter Berücksichtigung aller auftretenden systematischen Fehler ergab mittels der Aus-

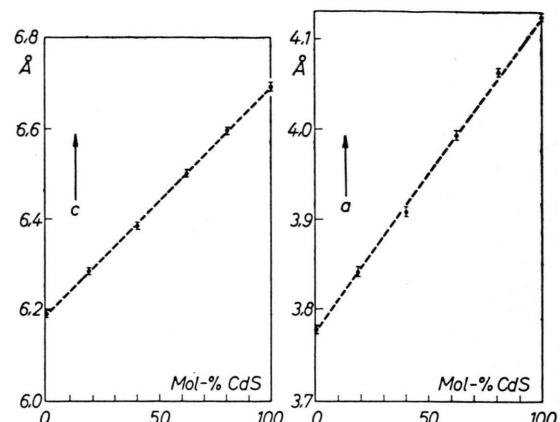


Abb. 1. Darstellung der gemessenen Gitterkonstanten a und c für hexagonale Mischkristalle in Abhängigkeit vom analytisch bestimmten molaren CdS-Gehalt.

gleichsrechnung die in Abb. 1 dargestellten Gitterkonstanten. Auf der Abszisse sind die analytisch bestimmten Mischungsverhältnisse aufgetragen. Der maximale Fehler jeder Gitterkonstantenbestimmung beträgt 2 bis 3%. Innerhalb der Meßgenauigkeit ergibt sich sowohl für a_0 als auch c_0 ein linearer Zusammenhang. Unsere Messungen stimmen mit denen von LASOF¹⁹ an synthetischen Luminophoren und Messungen von HURLBUT²⁰ an natürlichen Mischkristallen überein. Die unseres Wissens einzigen der WEGARDSchen Regel widersprechenden Messungen wurden an synthetischen (Zn : Cd)S-Einkristallen durchgeführt²¹. Die von diesen Autoren festgestellten maximalen Abweichungen von 1,4% können darauf zurückzuführen sein, daß sie zur Bestimmung der ZnS : CdS-Zusammensetzung nicht dieselben Exemplare benutzt haben, wie die zur Messung der Gitterkonstanten.

Untersuchungsmethode der Emissionsbanden

Die Ausmessung der Emissionsbanden erfolgte bei Zimmertemperatur und bei tiefer Temperatur. Die Kristallpulver wurden im letzteren Falle in eine Vertiefung eines Kupferblockes eingedrückt, der sich auf der Temperatur der flüssigen Luft befand. Welche Temperatur das Kristallpulver selbst hatte, läßt sich nicht genauer angeben. Alle Emissionsbanden

* Einzelheiten der Bestimmungsmethode werden gesondert veröffentlicht.

¹⁹ S. LASOF, R. E. SHRADER u. H. W. LEVERENZ, Preparation and Characteristics of Solid Luminescent Materials, Symposium Cornell University 1946, London 1948, S. 214.

²⁰ C. S. HURLBUT JR., Amer. Mineralogist **42**, 184 [1957].

²¹ N. S. VITRIKHOVSKY u. J. B. MIZETSKOJA, Solid State Phys. **2**, 2579 [1960] (russ.).

wurden ausschließlich bei Anregung mit langwelligem UV untersucht (HBO 200 und Interferenzfilter 365 nm). Zur spektralen Zerlegung der Emission diente ein Zeiß-Monochromator mit Flintglasprisma. Im Spektralgebiet von 400 bis 630 nm wurde mit einem blauempfindlichen SEV und im Gebiet von 600 bis 1100 nm mit einem gekühlten, rotempfindlichen SEV, beide von Zeiß, gemessen. Als Vergleichslichtquelle diente eine Wolframbandlampe (BGW). Mit der Energieverteilung des schwarzen Strahlers, dem Emissionsvermögen für Wolfram²² und der spektralen Bandbreite des Monochromators wurden die gemessenen Werte auf ein energiegleiches Spektrum umgerechnet und erst dann ausgewertet.

Obwohl der Fehler im blauen Spektralgebiet relativ groß ist, ließ sich durch Verwendung der gleichen Spaltbreite für den Luminophor und die Wolframbandlampe die Lage der Banden für 450 nm auf 5% absolut festlegen. Die relative Lage der Banden gegeneinander ist wesentlich genauer feststellbar. Darüber gibt die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse gegeneinander Auskunft. Die Schwankung bei mehrmaligem Messen nimmt von 0,02 eV bei 400 nm bis zu 0,05 eV bei 630 nm für den blauempfindlichen SEV zu. Beim gekühlten rotempfindlichen SEV ändert sich die Reproduzierbarkeit von 0,05 eV bei 600 nm über 0,02 eV bei 850 nm bis zu 0,05 eV bei 1000 nm. Alle Angaben beziehen sich auf gut meßbare Intensitäten. Nur bei den beiden Präparaten (100 Mol-% CdS, eigenaktiviert, und 100 Mol-% CdS : Cu, langwellige Bande), deren Intensitäten sehr gering sind, können die Fehler etwas größer sein. Die durchschnittliche Genauigkeit der relativen Lage der Banden beträgt 0,03 eV.

Einfluß der Kristallstruktur auf die Lage der Emissionsbanden

Wie oben bereits erwähnt, bilden sich je nach der Glühtemperatur bei reinen ZnS-Leuchtstoffen kubische oder hexagonale Kristalle aus, während CdS bei allen von uns verwendeten Glühtemperaturen von rein hexagonaler Struktur war. Nach Untersuchungen von HARTMANN²³ erhält man nur für Glühtemperaturen oberhalb 1050 °C rein hexagonale Struktur für die gesamte Mischkristallreihe. Für niedrige Temperaturen bilden sich bei geringem

CdS-Gehalt Mischstrukturen aus, deren RÖNTGEN-Diagramme sowohl die typischen Wurtzit- als auch Blendereflexe, aber mit unterschiedlicher Intensität zeigen. In Abb. 2 sind die Maxima der Emissionsbanden für die Ag-, für die Cu-Aktivierung (langwellige und kurzwellige Bande) und für die Eigenaktivierung in Abhängigkeit von dem Molgehalt an CdS dargestellt. Die ausgezogenen Linien gelten für rein hexagonale Mischkristalle. Die gestrichelten

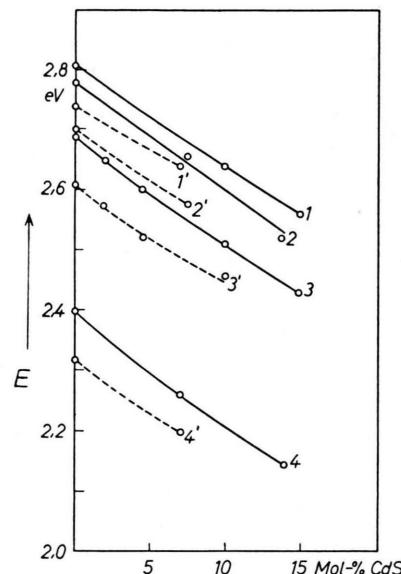


Abb. 2. Strukturbedingte Verschiebung der Emissionsbandenmaxima (eV) in Abhängigkeit vom molaren CdS-Gehalt. 1, 1' Ag-Bande; 2, 2' kurzwellige Cu-Bande; 3, 3' eigenaktivierte Bande; 4, 4' langwellige Cu-Bande; 1, 2, 3, 4 hexagonale Struktur; 1', 2', 3', 4' vorwiegend kubische Struktur.

Linien gehen vom rein kubischen ZnS aus. Mit zunehmendem CdS-Gehalt nimmt dann der hexagonale Bestandteil zu. Bei der von uns verwendeten Glühtemperatur von 900 °C läßt sich durch die RÖNTGEN-Diagramme ein kubischer Einfluß nur bis maximal 15 Mol-% CdS nachweisen. Eine Gegenüberstellung der Bandenmaxima für die verschiedene Aktivierung in Abhängigkeit von der Kristallstruktur ergibt die interessante Feststellung, daß die Differenz der Bandenmaxima für die hexagonale und kubische Kristallstruktur innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig von der Art der Aktivierung ist, sie ist nur durch die verschiedene Kristallstruktur bestimmt (Tab. 1).

²² J. C. DE VOS, Physica **20**, 690 [1954].

²³ H. HARTMANN, Fortschr. Mineralogie **38**, 185 [1960].

Emissionsbande	Bandenmaximum in eV hexagonal kubisch		Differenz in eV
Ag aktiviert	2,81	2,74	0,07
Cu aktiviert, kurzwellige B.	2,78	2,70	0,08
eigenaktiviert	2,69	2,61	0,08
Cu aktiviert, langwellige B.	2,40	2,32	0,08

Tab. 1.

Verlagerung der Banden bei Temperaturänderung

So wie die verschiedene Kristallstruktur eine doppelte Mannigfaltigkeit für die Lage der Banden ergab, bringt auch die Temperaturänderung von Zimmertemperatur zu tieferen Temperaturen teilweise eine Verschiebung der Banden mit sich. Wir untersuchten alle Präparate bei Zimmertemperatur und in einer Apparatur, die mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Welche Temperaturen die Leuchtstoffe dabei annahmen, läßt sich nicht genau angeben, da das thermodynamische Gleichgewicht auch insbesondere von dem unterschiedlichen Absorptionsvermögen der Leuchtstoffe abhängig ist. Daß im Bereich von 0 bis 18 Mol-% CdS im Ausläufer, für 18 bis 100 Mol-% CdS im Grundgitter angeregt wird, muß beachtet werden, da alle Untersuchungen bei Anregung mit 365 nm oder 3,40 eV durchgeführt wurden. Für die 100-proz. ZnS-Leuchtstoffe der vier verschieden aktivierte Mischkristallreihen konnte im Rahmen unserer Meßgenauigkeit für die Ag-Bande und die langwellige Cu-Bande sowohl für die hexagonale als auch kubische Struktur bei Temperaturerniedrigung keine Bandenverschiebung festgestellt werden. Im Gegensatz dazu zeigen die kurzwellige Cu-Bande und die Bande der Eigenaktivierung eine gut meßbare Ver-

schiebung, die zur Unterscheidung dieser beiden Banden benutzt werden kann²⁵.

Die Verschiebung verläuft einander entgegengesetzt und ist unabhängig von der Kristallstruktur. Die Ag-Bande und die langwellige Cu-Bande zeigen keine meßbare temperaturabhängige Verschiebung. Das stützt die Annahme, daß es sich dabei um gleichartig gebaute Zentren handelt. Der große Abstand beider Banden (0,4 eV) wäre dann durch den energetischen Unterschied zwischen Ag- und Cu-Ionen zu erklären.

Überzeugender als der wenig stark ausgeprägte Unterschied bei Zimmertemperatur zwischen der Ag-Bande, der kurzweligen Cu-Bande und der eigenaktivierten Bande deutet das unterschiedliche Verhalten bei Temperaturerniedrigung darauf hin, daß es sich hier um drei prinzipiell verschiedene Zentren handelt. Ihre energetische Lage wird durch die Verringerung der Schwingungsamplitude der Gitterbausteine in Zusammenhang mit der geringfügigen Änderung der Gitterkonstanten grundsätzlich verschiedenen beeinflußt. Es kann sich kaum um verschiedene Ionen oder Fehlstellen an gleichen Gitter- oder Zwischengitterplätzen handeln, sondern die Zentren müssen an verschiedenen Gitterplätzen lokalisiert sein, z. B. Gitterplatz, Zwischengitterplatz und Fehlstelle.

Mit steigendem CdS-Gehalt nehmen die Verschiebungen, die dann auch nur für die kurzwellige Cu-Bande und eigenaktivierte Bande feststellbar sind, rasch ab und können bereits zwischen 15 und 20 Mol-% CdS nicht mehr festgestellt werden. Die Änderung der Temperatur der untersuchten Pulver, die bei 18 Mol-% CdS durch den Übergang der Anregung vom Ausläufer in das Grundgitter vor sich geht, kann dieses Verschwinden allein nicht erklären, da sich bei 2 bis 5 Mol-% CdS die Verschiebung bereits merklich verringert hat. Es scheint sich vielmehr der Anteil von CdS auf diese Effekte negativ auszuwirken, vielleicht in der Weise, daß die Zentren in der direkten Nachbarschaft von Cd-Ionen lokalisiert sind. Um diesen Einfluß näher zu untersuchen, wäre eine weitere Steigerung der Meßgenauigkeit notwendig, was kaum möglich sein wird, da dann alle eingehenden Fehlerquellen nicht mehr mit genügender Exaktheit berücksichtigt werden können.

Die Bandenverschiebung mit steigendem CdS-Gehalt

In Tab. 3 sind aus den uns bekannten Arbeiten die Daten über die Lage der Emissionsbanden des

Emissionsbande	Struktur	Bandenmaximum in eV		Differenz in eV
		Zimmer- temp.	tiefe- re Temp.	
Cu, kurzwellige Bande	hexagonal kubisch	2,78 2,70	2,83 2,75	+ 0,05 + 0,05
eigen- aktivierte Bande	hexagonal kubisch	2,69 2,61	2,63 2,55	- 0,06 - 0,06

Tab. 2.

²⁴ J. H. GISOLF, *Physica* **6**, 84 [1939].

²⁵ G. WENDEL u. G. RICHTER, *Z. Phys. Chem.* **214**, 253 [1960].

ZnS und des CdS für verschiedene Aktivierungen zusammengestellt. Dabei wurden nur die bei Zimmertemperatur gemessenen Werte der in hexagonaler Struktur kristallisierten Präparate berücksichtigt. Es zeigt sich völlig unerwartet, daß die von uns beim ZnS gewählte tabellarische Ordnung mit abnehmender Energie der Emission für das CdS nicht die gleiche Reihenfolge aufweist. Die kurzwellige Cu-Bande ist mit der eigenaktivierten Bande vertauscht (Tab. 3).

Aktivierung	angenäherte Lage der Bandenmaxima (Literatur)			
	ZnS		CdS	
	nm	eV	nm	eV
Ag-Bande	437	2,84	730	1,70
Cu, kurzw. B.	455	2,73	820	1,51
eigen- aktiv. B.	470	2,64	760	1,63 *
Cu, langw. B.	520	2,39	1020	1,22

* Dieser Wert ist nur aus der Veröffentlichung von DROSD¹⁷ bekannt; alle anderen Angaben sind dagegen mehreren Arbeiten entnommen.

Tab. 3.

Unsere Messungen ergaben mit maximal 0,03 eV Abweichung Übereinstimmung mit den Angaben für ZnS und mit maximal 0,05 eV Abweichung Übereinstimmung mit den Angaben für CdS. Nur für die eigenaktivierte Bande von CdS finden wir im Gegensatz zu den Ergebnissen von DROSD ein Emissionsmaximum von 1,56 eV. Aus den Werten folgt zwangsläufig, daß sich die Kurven der Bandenverschiebung über die Mischkristallreihe kreuzen müssen. Unsere Meßwerte sind in Abb. 3 dargestellt. Die Lage der Maxima in eV wurde über dem analytisch bestimmten molaren Gehalt an CdS oder, da nach Abb. 1 ein linearer Zusammenhang zwischen Mol-% und Gitterkonstanten besteht, über der Gitterkonstanten aufgetragen. Alle Kurven zeigen einen gekrümmten hyperbelähnlichen Verlauf, d. h. die Abhängigkeit der Emissionsenergie ist nicht direkt der Gitterkonstanten proportional. Das ist auch zu erwarten, wenn man bedenkt, daß die röntgenographisch bestimmten Mittelwerte für die Gitterkonstanten nicht mit den Abständen des Zentrums zu den nächsten Gitterbausteinen übereinstimmen. Das Zentrum wird immer eine Verzerrung der idealen Gitterordnung mit sich bringen.

Die Meßwerte für die Ag-Bande stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit den Angaben von VAN

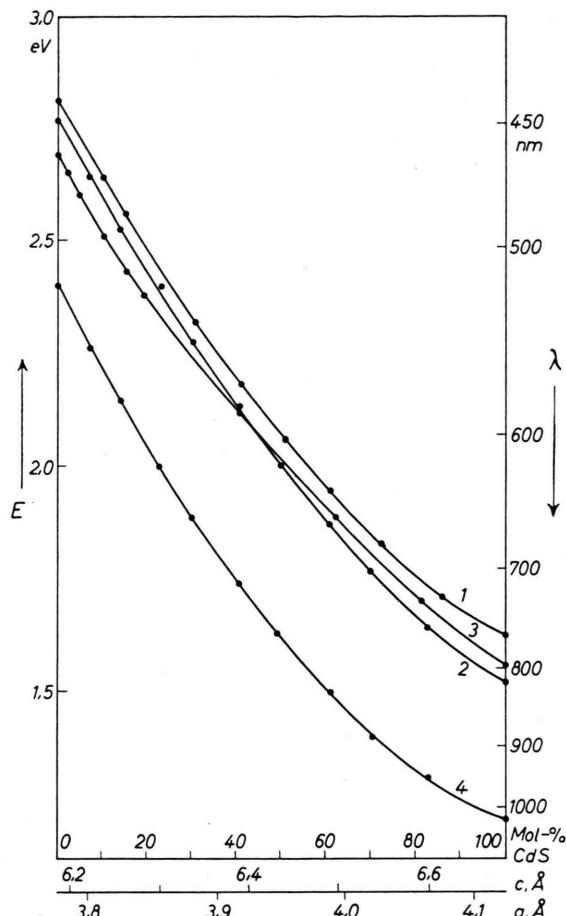


Abb. 3. Darstellung der Bandenverschiebung für hexagonale Mischkristalle in Abhängigkeit vom molaren CdS-Verhältnis oder den Gitterkonstanten a und c .

GOLL überein⁹. Dagegen zeigen unsere Messungen eindeutig, daß die von ALBERS¹⁶ angegebene Parallelität zwischen der Ag- und den Cu-Banden bzw. den Cu-Banden untereinander nicht bestehen kann. Weiterhin zeigen unsere Messungen, daß auch im Falle der Eigenaktivierung kein grundsätzlicher Unterschied zu den anderen Aktivierungen auftritt. Bei geringen CdS-Gehalten stimmen wir mit den Angaben von DROSD¹⁷ überein, mit wachsendem CdS-Gehalt wird die Abweichung dann aber größer.

Es soll sich bei dieser Arbeit vor allem um die Angabe von Daten der Emissionsmaxima mit sehr geringen Fehlern für die meist verwendeten Aktivierungen jedes beliebig zusammengesetzten (Zn:Cd)S-Luminophors handeln. Eine fruchtbare Diskussion über Einzelheiten kann nur im Zusammenhang mit dem noch immer nicht geklärten kristallchemischen

Aufbau der Leuchtzentren geführt werden. Dabei scheint sicher, daß die Art der Kristallbaufehler den Einbau des Aktivators bestimmt. Daraus ergibt sich die Annahme einer größeren Mannigfaltigkeit des Zentrenbaus, die mit den experimentellen Erfahrungen durchaus übereinstimmt. Weitere Aussagen wer-

den möglich sein, wenn eine Berechnung des Zusammenhangs zwischen Emissionsenergie und Ausdehnung des Zentrums im gestörten Kristallfeld vorliegt. Die hier aufgezeichneten Meßwerte könnten dann zur Bestätigung solcher Berechnungen herangezogen werden.

Indium als Koaktivator in ZnS-Cu-Luminophoren

Von G. WENDEL

Aus der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Physikalisch-Technisches Institut;
Bereich: Strahlungsquellen

(Z. Naturforsch. 16 a, 916—920 [1961]; eingegangen am 3. Mai 1961)

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

Indium diffundiert von ca. 500 °C ab in einen ZnS-Luminophor ein, gibt aber allein keine wesentliche Änderung des Emissionspektrums. Durch nachträgliches Eindiffundieren von Kupfer entsteht eine breite orange-rote Emission mit einem Maximum bei ca. 6700 Å. Diese Bande kann schon bei kleinen Kupferkonzentrationen von $2 \cdot 10^{-6}$ g Cu/g ZnS auftreten. Die notwendige Kupfer- und Indiumkonzentration ist abhängig von der Glühatmosphäre des Ausgangsleuchtstoffes. Die langwellige Emission wird im Gegensatz zur roten Kupferemission, wie sie von FROELICH gefunden wurde, nicht beeinträchtigt durch Anwesenheit von Sauerstoff oder eingebauten Halogen-Ionen.

Auf Grund der Versuche liegt es nahe, diese Emission einem assoziierten Kupfer-Indium-Leuchtzentrum zuzuschreiben.

Indium als Koaktivator ist in doppelter Weise interessant für die Diskussion der Lumineszenz der Zinksulfide: Einmal besteht die grundsätzliche Frage der Wirkung der Koaktivatoren, besonders der 3-wertigen Kationen; außerdem besteht die Diskussion um die langwellige orange-rote Lumineszenzbande und die damit verbundene Frage des assoziierten Koaktivator-Aktivator-Zentrums.

KRÖGER und Mitarb.¹ haben für die Behandlung der Lumineszenz der Zinksulfide den Begriff des Koaktivators eingeführt. Mit diesem sollte die Wirkung der Halogenide bei der Präparation der Leuchttstoffe erklärt werden. Der Koaktivator soll zur Ladungskompensation dienen und damit auch die Wirkung der 3-wertigen Kationen verständlich machen.

Gegen diese Vorstellung haben sich RIEHL und ORTMANN² gewandt, die darauf hinwiesen, daß die Wirkung der Halogenide im wesentlichen in einer Desulfurierung besteht, und daß das Leuchtzentrum nicht aus dem Aktivator und einem Halogen-Ion, sondern einer Schwefellücke mit Aktivatoren besteht. Die Wirkung der 3-wertigen Kationen als Koakti-

vatoren wird in Frage gestellt. Es wird darauf hingewiesen, daß die Glühtemperaturen der Luminophore mit diesen Koaktivatoren zwischen 1100 und 1200 °C liegen, und es wird vermutet, daß die 3-wertigen Kationen zusätzlich desulfurierend wirken könnten. KRÖGER und DIKOFF³ haben aber gezeigt, daß mit 3-wertigen Kationen, wie Ga, In und Sc, mit den Aktivatoren neue langwellige rotorange Banden im ZnS entstehen, die sowohl abhängig vom Aktivator wie vom Koaktivator zu sein scheinen. FROELICH⁴ fand dagegen eine rote Bande im ZnS-Cu bei hohen Kupferkonzentrationen ohne Koaktivator, wenn die Leuchttstoffe in einer H₂S-Atmosphäre zwischen 1100—1200 °C geglüht werden. Diese rote Kupferbande ist stark von den Präparationsbedingungen abhängig, bei Glühtemperaturen unter 1000 °C treten nur die bekannte grüne und blaue Bande auf. Sind kleine Anteile von Sauerstoff vorhanden, kann sich die rote Kupferbande nicht entwickeln.

Diese Ergebnisse wurden durch Untersuchungen von AVEN und POTTER⁵, ferner von VAN GOOL und

¹ F. A. KRÖGER, J. E. HELINGMAN u. N. W. SMIT, *Physica* **15**, 990 [1949]. — B. J. VERWEY u. F. A. KRÖGER, *Philips techn. Rdsch.* **13**, 90 [1951].

² N. RIEHL u. H. ORTMANN, *Über den Aufbau der Zinksulfid-Luminophore*, Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim 1957. — N. RIEHL, *Halbleiter und Phosphore*, Vortr. d. Intern. Kol-

loquiums 1956 in Garmisch-Partenkirchen, Braunschweig-Berlin 1958.

³ F. A. KRÖGER u. J. DIKHOFF, *Physica* **16**, 297 [1950].

⁴ H. C. FROELICH, *J. Electrochem. Soc.* **100**, 280, 496 [1953].

⁵ M. H. AVEN u. R. M. POTTER, *J. Electrochem. Soc.* **105**, 134 [1958].