

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 Zusammenhanges 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. Naturforschg. 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 Emissionsspektrums. 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 Glühatmosfera 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.<sup>1</sup> haben für die Behandlung der Lumineszenz der Zinksulfide den Begriff des Koaktivators eingeführt. Mit diesem sollte die Wirkung der Halogenide bei der Präparation der Leuchtstoffe 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 ORTMANN<sup>2</sup> 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 DIKOFF<sup>3</sup> 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. FROELICH<sup>4</sup> fand dagegen eine rote Bande im ZnS-Cu bei hohen Kupferkonzentrationen ohne Koaktivator, wenn die Leuchtstoffe in einer H<sub>2</sub>S-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 POTTER<sup>5</sup>, ferner von VAN GOOL und

<sup>1</sup> 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].

<sup>2</sup> 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.

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

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

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



CLEIREN<sup>6</sup> im wesentlichen bestätigt. ZnS-Leuchtstoffe mit Ga und In als Koaktivatoren, Cu und Ag als Aktivatoren wurden von APPLE und WILLIAMS<sup>7</sup> untersucht. Sie diskutieren das Auftreten der langwelligen Emissionen im Rahmen des von PRENER und WILLIAMS<sup>8</sup> vorgeschlagenen Modells als Folge eines assoziierten Donator-Akzeptor-Zentrums.

Um diese Assoziationsprobleme zu klären, haben VAN GOOL, CLEIREN und HEIJLIGERS<sup>9</sup> eine große Reihe von ZnS-Luminophoren mit den Aktivatoren Ag, Cu, Au und den Koaktivatoren Al, Sc, Ga und In hergestellt und die spektrale Verteilung der Emission für die verschiedenen Dotierungen gemessen. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß die langwellige Emission aus mehreren Arten von Banden bestehen kann. Es scheint sicher, daß ein Teil dieser Banden durch ein Assoziationszentrum Aktivator-Koaktivator hervorgerufen wird, die rote Kupferbande aber, wie sie von FROELICH gefunden wurde, nicht auszuschließen ist.

Für Indium als Koaktivator konnten sie schließlich nachweisen, daß Indium im ZnS gelöst, d. h. aber eingebaut und nicht als besondere Phase  $\text{In}_2\text{O}_3$  oder  $\text{In}_2\text{S}_3$  vorhanden ist.

Fast allen bisher beschriebenen Präparationsversuchen war gemeinsam, daß sie bei relativ hohen Temperaturen und im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom durchgeführt wurden. Bei den sogenannten „selbstkoaktivierten“ ZnS-Cu-Luminophoren war dies notwendige Voraussetzung. Wir haben nun versucht, sowohl Aktivator wie Koaktivator bei relativ niedrigen Temperaturen in den vorbereiteten aktivatorfreien Leuchtstoff eindiffundieren zu lassen. Wir wählten Indium als Koaktivator, weil besonders mit Indium die charakteristische breite orange-rote Emissionsbande auch bei Zimmertemperatur dominiert. Kupfer schien für die vorliegenden Fragen deshalb geeignet, weil es schon bei niedrigen Temperaturen von ca. 300 °C in ZnS einwandert. Schließlich sollten bei allen Versuchen Sauerstoff und auch Chlor-Ionen nicht unbedingt ausgeschlossen werden.

### Experimentelle Durchführung und Ergebnisse

Als Ausgangssubstanzen wurden wie früher aktivatorfreie ZnS-Leuchtstoffe verwendet<sup>10</sup>, die in verschiedenen Glühatmosferaen, wie  $\text{H}_2\text{S}$ , HCl oder  $\text{H}_2\text{S} - \text{HCl}$ ,

bei Temperaturen zwischen 900–1100 °C 1 h geglüht wurden. Die Abkühlzeit bis zu 500 °C betrug ca. 5 Stunden. Von ca. 500 °C wurde die Glühatmosphäre auf  $\text{N}_2$  umgeschaltet. Soweit die Leuchtstoffe in einer HCl enthaltenden Atmosphäre geglüht wurden, wurden sie in heißem Wasser von überschüssigem Chlorid freigewaschen.

Kupfer wurde als  $\text{CuSO}_4$ -Lösung und Indium als Indium-Nitrat-Lösung [ $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ] dem Leuchtstoff zugegeben. Die Proben wurden bei ca. 110 °C getrocknet. Die Nachglühungen erfolgten an Luft. Soweit die Proben bei Temperaturen über 500 °C (im allgemeinen bei 700 °C) geglüht wurden, erfolgte dies in abgedeckten Quarzröhrchen, die zu 1/3 mit Leuchtstoff und darüber mit ungeglühtem Rohsulfid gefüllt waren. Die Glühzeit betrug in jedem Falle 1 Stunde. Die Anregung der Lumineszenz erfolgte mit Ultraviolett (3650 Å) und wurde zunächst visuell bei Zimmertemperatur und der Temperatur der flüssigen Luft beobachtet.

Im einzelnen wurden folgende Versuche durchgeführt:

1. Läßt sich Indium bei niedrigen Temperaturen in ZnS einbauen und gibt es mit Cu zusammen die bekannte orange-rote Lumineszenzbande?

Ausgangssubstanz: Aktivatorfreies ZnS im HCl-Strom bei 1000 °C geglüht.

Es wurden 5 verschiedene Dotierungen vorgenommen.

Bei gleichem Kupfergehalt von  $1,3 \cdot 10^{-3}$  g Cu/g ZnS wurde der Indiumgehalt variiert mit:  $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $2 \cdot 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$  und  $1 \cdot 10^{-3}$  g In/g ZnS. Proben dieser Dotierungsreihe wurden bei 400, 500, 600 und 700 °C 1 Stunde geglüht. Die Proben bei 400 °C zeigten nur die bekannte blaue Kupferbande. Von 500 °C ab trat neben der blauen Kupferbande die rote Bande (Maximum bei ca. 6700 Å) auf. Diese Bande wird verstärkt durch höhere Glühtemperaturen und steigenden Indiumgehalt. Ebenso tritt bei der Temperatur der flüssigen Luft im allgemeinen der Anteil der roten Bande hervor. Die indiumfreie Probe zeigte nur die blaue Kupferbande.

2. Gibt Indium allein Anlaß zur roten Lumineszenzbande und läßt sich durch nachträgliche Einwanderung von Cu bei tiefen Temperaturen der Indium-Einbau nachweisen?

Es wurde die gleiche Ausgangssubstanz wie im Versuch 1 verwendet.

Dotierungen:  $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $2 \cdot 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$ ,  $2 \cdot 10^{-3}$ ,

<sup>6</sup> W. VAN GOOL u. A. P. CLEIREN, J. Electrochem. Soc. **106**, 672 [1959].

<sup>7</sup> E. F. APPLE u. F. E. WILLIAMS, J. Electrochem. Soc. **106**, 224 [1959].

<sup>8</sup> I. S. PRENER u. F. E. WILLIAMS, Phys. Rev. **101**, 1427 [1956]; J. Electrochem. Soc. **103**, 342 [1956].

<sup>9</sup> W. VAN GOOL, A. P. CLEIREN u. H. J. M. HEIJLIGERS, Philips Res. Rep. **15**, 254 [1960].

<sup>10</sup> G. WENDEL, Z. phys. Chem. **215**, 80 [1960].

$5 \cdot 10^{-3}$ ,  $1 \cdot 10^{-2}$  g In/g ZnS. Die Proben wurden bei  $700^\circ\text{C}$  1 Stde. geglüht. Die Körperfarbe der Proben veränderte sich mit steigendem Indiumgehalt von  $5 \cdot 10^{-4}$  g In/g ZnS ab von weißgelb bis gelbgrau. Alle Proben zeigten die blaue Lumineszenzbande des aktivatorfreien ZnS sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei flüssiger Luft. Nur die Probe mit  $1 \cdot 10^{-2}$  g In/g ZnS zeigte eine Veränderung des Lumineszenzspektrums nach weißblau. Bei diesen Proben wurde Cu in einer Konzentration von  $6,5 \cdot 10^{-4}$  g Cu/g ZnS bei  $380^\circ\text{C}$  1 Stde. eindiffundiert. Alle Proben zeigten nach dieser Behandlung zur blauen die rote Lumineszenzbande. Eine Einwanderung des Kupfers bei  $450^\circ\text{C}$  verstärkte die rote Bande erheblich. Die Proben leuchteten stark grün nach.

3. Welchen Einfluß hat Indium auf einen bereits kupferaktivierten Leuchtstoff mit einer grünen Emission?

Es wurde wieder die gleiche Ausgangssubstanz wie in Versuch 1 gewählt, jedoch war der Lumino-phor bereits mit einer Kupferkonzentration von ca.  $4 \cdot 10^{-4}$  g Cu/g ZnS (etwa Grenzkonzentration<sup>10</sup>) bei ca.  $480^\circ\text{C}$  aktiviert worden und zeigte nur die grüne Kupferbande. In 3 Proben dieses Leuchtstoffes wurde Indium mit den Konzentrationen  $8 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,6 \cdot 10^{-3}$  und  $3,2 \cdot 10^{-3}$  g In/g ZnS bei  $700^\circ\text{C}$  eindiffundiert. Keine dieser Proben zeigte danach eine wesentliche Änderung des Lumineszenzspektrums. Erst ein weiteres Einwandern von Cu ließ die rote Bande zusammen mit der blauen Kupferbande auftreten, wobei sich mit steigender Kupferkonzentration die langwellige Bande verstärkte.

4. Welchen Einfluß hat die Glühatmosfera und die damit vorgegebene Fehlstellenkonzentration (insbesondere Zinkleerstellen) der Ausgangssubstanz?

Um diese Frage zu klären, wurden in äquivalentem Verhältnis Kupfer und Indium bei  $700^\circ\text{C}$  in Leuchtstoffe eingebaut, die vorher in verschiedenen Atmosphären 1 Stunde bei  $1100^\circ\text{C}$  geglüht waren; eine Methode, wie sie von uns schon an anderer Stelle<sup>10</sup> durchgeführt wurde. Die aktivatorfreien Leuchtstoffe waren die gleichen wie die dort verwendeten.

Tab. 1 gibt eine Darstellung der Lumineszenz der Proben, visuell beurteilt bei Zimmertemperatur und der Temperatur der flüssigen Luft, in Abhängigkeit von der Glühatmosfera bei verschiedener Dotierung. Die rote Lumineszenzbande zeigt sich also bei einem Leuchtstoff, der in einer  $\text{H}_2\text{S}$ -Atmosphäre geglüht wurde, schon bei niedriger Dotierung von  $1 \cdot 10^{-5}$  g Cu/g ZnS. Mit steigendem HCl-Gehalt der Glühatmosfera verschiebt sich diese Grenze nach höheren Konzentrationen. In jedem Falle läßt sich aber, trotz Anwesenheit von  $\text{Cl}^-$ , die rot-orange Bande durch Einbau von Indium mit Kupfer erreichen.

5. Wenn man annimmt, daß Indium auf Kationenplätzen eingebaut wird, also Zinkleerstellen besetzen kann, so müßte es möglich sein, schon mit kleinen Kupferkonzentrationen die orange-rote Bande zu erzielen, besonders in einem aktivatorfreien ZnS, welches ohne Schmelzmittel in  $\text{N}_2$  oder  $\text{H}_2\text{S}$  geglüht wurde. Voraussetzung hierfür ist ein möglichst chloridfreies ZnS. Der Chloridgehalt des gefällten ZnS war in diesem Falle kleiner als  $2 \cdot 10^{-6}$  g Cl/g ZnS.

Dotierung:	$1 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$ $1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$ $2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$ $4 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$ $1,3 \cdot 10^{-3}$	g Cu/g ZnS g In/g ZnS
Glühatmosfera: 100% $\text{H}_2\text{S}$	gelbgrün rotorange	orange rotorange	orange rotorange	orange rotorange	orange rotorange	Zimmertemperatur Temp. d. flüss. Luft
5% HCl	grünblau blau	rötlich blau rot	rotblau rot	blaurot orange	rotblau orange	
20% HCl	hellgrün grünblau	gelbgrün grün	weißblau rosa	hellblaurot rotblau	rot orangerot	
50% HCl	blaugrün hellgrün	gelbgrün grün	hellgrün hellgrün	hellblau rotblau	blaurot hellrot	
100% HCl	blaugrün hellgrün	grün gelbgrün	gelbgrün hellgrün	blau hellblau	blaurot blaurot-rot	
100% HCl $900^\circ\text{C}$	blau weißblau	grün gelbgrün	gelbgrün blaugrün	gelbgrün blaugrün	gelbgrün rotblau	

Tab. 1.



Die Ausgangssubstanz war in  $N_2$  bei ca.  $1100^\circ C$  1 Stunde geglüht worden. Der so erhaltene aktivatorfreie Luminophor zeigte nur eine schwache blaue Lumineszenz. Durch Kupfereinwanderung ließ sich die grüne Kupferlumineszenz in einem Konzentrationsbereich von  $2 \cdot 10^{-6}$  bis ca.  $1 \cdot 10^{-5}$  g Cu/g ZnS erzielen. Von  $1 \cdot 10^{-5}$  ab trat die blaue Kupferbande auf. Mit wachsender Kupferkonzentration vergraute der Leuchtstoff, da das Kupfer nicht mehr eingebaut wurde.

Ein Teil des aktivatorfreien Leuchtstoffs wurde mit einer In-Konzentration von  $2 \cdot 10^{-4}$  g In/g ZnS 1 Stunde bei  $700^\circ C$  geglüht. Anschließend wurden davon Proben mit den Kupferkonzentrationen  $2 \cdot 10^{-6}$ ,  $5 \cdot 10^{-6}$ ,  $1 \cdot 10^{-5}$ ,  $4 \cdot 10^{-5}$ ,  $6 \cdot 10^{-5}$ ,  $1 \cdot 10^{-4}$  und  $2 \cdot 10^{-4}$  g Cu/g ZnS bei  $400^\circ C$  1 Stunde getempert. Das Ergebnis war, daß alle Proben schon bei Zimmertemperatur die orange-rote Bande und von  $1 \cdot 10^{-5}$  ab nur diese Bande zeigten. Die Lumineszenzintensität derselben wächst mit steigender Kupferkonzentration bis ca.  $1 \cdot 10^{-4}$ . Im Gegensatz zu den nur mit Cu nachaktivierten indiumfreien Proben zeigen die indiumhaltigen eine hellere weißgelbliche Körperfarbe bei den entsprechenden Kupferkonzentrationen. Daraus läßt sich schließen, daß es möglich ist, mit Indium eine größere Kupferkonzentration in den Luminophor einzubauen.

Die Proben mit  $2 \cdot 10^{-6}$  bis  $2 \cdot 10^{-5}$  g Cu/g ZnS zeigten stark grünes Nachleuchten.

Bei einer Ausgangssubstanz, die im  $H_2S$ -Strom bei  $1100^\circ C$  1 Stunde geglüht wurde und in gleicher Weise erst mit Indium, dann mit den gleichen Kupferkonzentrationen behandelt wurde, konnte bis zur Konzentration von  $2 \cdot 10^{-5}$  g Cu/g ZnS bei Zimmertemperatur neben der roten Bande die grüne Kupferbande festgestellt werden. Bei der Temperatur der flüssigen Luft war die langwellige Bande dominierend. Bei Kupferkonzentrationen über  $2 \cdot 10^{-5}$  wurde mit steigendem Kupfergehalt die orange-rote Bande in ihrer Intensität verstärkt. — Bei einer Ausgangssubstanz, die in einem HCl-Strom bei  $1100^\circ C$  geglüht und mit einer Indiumkonzentration von  $1,3 \cdot 10^{-3}$  g In/g ZnS und Kupferkonzentration von  $2 \cdot 10^{-5}$  bis  $1 \cdot 10^{-3}$  g Cu/g ZnS in gleicher Weise, wie oben beschrieben, behandelt wurde, zeigte die Lumineszenz bei Zimmertemperatur von Kupferkonzentrationen von  $4 \cdot 10^{-5}$  ab zur grünen Bande die orange-rote. Mit steigender Kupferkonzentration wurde diese verstärkt. Bei der Temperatur der flüssigen Luft war die langwellige Bande dominierend.

## Zusammenfassung und Diskussion

Die beschriebenen Versuche, deren Ergebnisse hier zunächst nur qualitativ wiedergegeben werden, lassen die Wirkung von Indium als Koaktivator deutlich erkennen. Zusammenfassend können folgende Schlüsse gezogen werden: Indium vermag von ca.  $500^\circ C$  ab in ZnS einzudiffundieren. Durch nachträgliches Einwandern von Cu in einem Temperaturbereich zwischen  $300 - 500^\circ C$  läßt sich der Einbau des Indiums leicht nachweisen. Das Lumineszenzspektrum des so behandelten ZnS-Luminophors zeigt eine breite orange-rote Emissionsbande mit einem Maximum bei  $6700 \text{ \AA}$ . Bei tiefen Temperaturen wird die Emission dieser langwelligen Bande bevorzugt. Das Auftreten der langwelligen Emission ist bereits bei kleinen Kupferkonzentrationen von  $2 \cdot 10^{-6}$  g Cu/g ZnS zu beobachten. Bei hinreichender Konzentration erscheint diese auch dann, wenn der Leuchtstoff blaue und grüne Leuchtzentren enthält.

Indium allein gibt in Konzentrationen unter  $10^{-2}$  g In/g ZnS keinen Anlaß für eine besondere Emissionsbande im ZnS. Auch ein Eindiffundieren von Indium in einen grün emittierenden ZnS-Cu-Luminophor bringt keine erkennbare Änderung des Emissionsspektrums. Erst eine weitere Zugabe von Cu läßt in diesem Falle neben der blauen Kupferbande die orange-rote Bande auftreten.

Bei den Versuchsreihen, in denen Cu und In gleichzeitig bei ca.  $700^\circ C$  eindiffundiert wurden, wird bei niedrigen Konzentrationen und entsprechendem Ausgangsleuchtstoff erst die grüne Bande, dann mit steigenden Cu/In-Konzentrationen mit dem Auftreten der blauen Kupferbande die langwellige orange-rote Bande beobachtet. Es muß hierbei angenommen werden, daß infolge der größeren Diffusionsfähigkeit des Kupfers dieses vorher die vorhandenen freien Kationenplätze besetzt und nur der Überschuß über diese Konzentration mit Indium das neue Leuchtzentrum aufzubauen vermag. Für diese Annahme spricht weiter, daß zunächst noch die blaue Kupferbande auftritt. Dies würde bedeuten, daß man das für die rote Bande verantwortliche Zentrum als ein  $Cu^+$  auf Zwischengitterplatz mit einem  $In^{+++}$  auf Substitutionsplatz ansehen könnte. Läßt man Indium in hinreichender Konzentration vorher allein eindiffundieren und dotiert mit steigender Kupferkonzentration, so kann zwar bei Vorhandensein einer größeren Konzentration der durch

Halogenide geschaffenen Zentren (z. B. S-Fehlstellen, Zinkleerstellen oder  $\text{Cl}^-$ -Ionen) die grüne Lumineszenz bei kleineren Konzentrationen nicht ausgeschlossen werden, es tritt aber gleichzeitig die langwellige Bande mit steigender Aktivatorkonzentration immer mehr hervor. Das heißt aber, daß nur ein Teil der vielleicht vorgegebenen Zinkleerstellen durch Indium besetzt wird. — Da die orange-rote Emission mit Indium und Kupfer schon bei kleinen Kupferkonzentrationen auftritt, außerdem sich durch einen Diffusionsvorgang bei relativ niedrigen Temperaturen erzielen läßt und unempfindlich gegen Sauerstoff und Halogen-Ionen ist, ergibt sich eine

klare Unterscheidung von der roten Kupferemission, wie sie von FROELICH<sup>4</sup> gefunden wurde.

Man muß also hier wirklich Indium als Koaktivator ansehen, der nicht nur die Aufgabe einer Ladungskompensation hat, sondern mit Kupfer ein neues Leuchtzentrum bildet. Es liegt nahe, diese langwellige orange-rote Emission einem Assoziationszentrum Indium-Kupfer im Sinne von PRENER und WILLIAMS<sup>8</sup> zuzuordnen. Doch bedarf es weiterer Untersuchungen, um diese Annahme zu stützen.

Herrn Dr. H. ORTMANN möchte ich an dieser Stelle für die Überlassung von gefällttem chlorfreiem  $\text{ZnS}$  und für Diskussionen danken.

## Anhydrous Zinc Borate as a Host Crystal in Luminescence\*

By S. TEROL and MARIA J. OTERO

Instituto de Optica „Daza de Valdés“, Madrid

(Z. Naturforschg. 16 a, 920—927 [1961]; eingegangen am 3. Mai 1961)

The best results for preparing Zinc Borate luminophors are obtained by thermal treatment from melts of  $\text{ZnO} : \text{B}_2\text{O}_3$  in proper molar proportions. Compositions between 50% and 61%  $\text{ZnO}$  give transparent glasses, which yield separable cubic crystals by devitrification. A compound of molar relation  $4 \text{ZnO} : 3 \text{B}_2\text{O}_3$  not reported in the literature is deduced from a re-examination of the chemical and structural constitution of these crystals. This compound—more properly expressed  $\text{OZn}_4(\text{BO}_2)_6$ —possesses a crystalline structure of the Sodalite (ultramarine) type. Each unit cell contains two molecules of metaborate. This crystal shows a *violet* emission band under 2537 Å and cathode ray excitation.

When the molar ratio is 2 : 1 (70%  $\text{ZnO}$ ), or higher, the devitrification gives no single crystal, but a product of *yellow* luminescence under 2537 Å excitation consisting of a glassy phase and crystals which are not cubic. Preparations of intermediate composition show the presence of both phases (cubic and non-cubic) each one associated with its luminescent band. Upon heating a non-cubic Zinc Borate in hydrogen part of the Zinc is lost by reduction and subsequent volatilization, thus incurring a change to the cubic structure as a consequence of the composition change.

The Manganese has a valence of  $2+$ , when incorporated to the cubic crystals, and gives rise to a strong *green* emission whereas the resulting luminescence in the non-cubic phase is *orange* and the valence is greater than  $2+$ . No direct influence of the firing atmosphere on the valency of the activator has been found in the preparation of such products. When the orange-emitting phosphor is heated in a reducing atmosphere, however, the structural change from non-cubic to cubic is always associated with the change of the Mn emission band (orange  $\rightarrow$  green) and a simultaneous valency conversion  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ .

As, Sb, and Bi activated cubic Zinc Borates also create well defined emission bands. Arsenic incorporates as  $\text{As}^{5+}$ , antimony as  $\text{Sb}^{3+}$  and  $\text{Sb}^{5+}$ , whereas bismuth as  $\text{Bi}^{3+}$ . A speculation is made for the explanation of these effects.

The literature on anhydrous Zinc Borates is confusing. These high temperature products have been investigated by means of heating curves<sup>1-3</sup>, diffe-

rential thermal analysis<sup>4,5</sup>, quench techniques and phase diagrams<sup>5,6</sup>, X ray diffraction patterns<sup>4,5,7</sup>, chemical analysis<sup>3,5</sup>, and so on. Most authors give

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

<sup>1</sup> N. A. TOROPOV and P. F. KONOVALOV, Dokl. Akad. Nauk, SSSR **66**, 1105 [1945].

<sup>2</sup> F. DE CARLI, Atti Accad. Lincei (6) **5**, 41 [1927].

<sup>3</sup> R. TOURNAY, C. R. Acad. Sci., Paris **203**, 558 [1936].

<sup>4</sup> YU. S. LEONOV, Dokl. Akad. Nauk, SSSR **114**, 976 [1957].

<sup>5</sup> D. E. HARRISON and F. A. HUMMEL, J. Electrochem. Soc. **130** (9), 491 [1956].

<sup>6</sup> E. INGERSON, G. W. MOREY and O. F. TUTTLE, Amer. J. Sci. **246**, 31 [1948].

<sup>7</sup> H. E. SWANSON and E. TATGE, J. Res. Nat. Bur. Stand., Wash. **46**, 321 [1951].