

the virial form of the equation of state is obtained using (13a)

$$\frac{P}{kT} = \int (1 - \sum_{n \geq 1} n \beta_n \varrho^n) d\varrho = \varrho (1 - \sum_{n \geq 1} \frac{n}{n+1} \beta_n \varrho^n). \quad (15)$$

### 3. Conclusion

In the present derivation of relations for the imperfect gas the only restrictions on the intermolec-

ular potential are those required by the existence of the thermodynamic limit<sup>5</sup>. Combinatorial or equivalent considerations as well as the use of the theory of functions have been avoided. Furthermore, we have been able to derive the density expansion of the direct correlation functions.

### Acknowledgement

I wish to thank Professor Dr. A. MÜNSTER for his continued interest and help during the course of this work.

## Abhängigkeit des optischen Bandabstandes von der molaren Zusammensetzung bei Zinksulfid-Kadmiumsulfid-Mischkristallen

Y. KOTERA und T. SEKINE

Staatliche Institute der Chemischen Industrie, Tokio

*Herrn Professor Dr.-Ing. H. GOBRECHT zum 60. Geburtstag gewidmet*

(Z. Naturforsch. 24 a, 1408—1410 [1969]; eingegangen am 7. Juli 1969)

The optical band gap was determined for powder samples of  $(\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x})\text{S}$  by absorption measurements using a microspectrophotometer. Whereas the lattice constants (measured by X-ray lattice analysis) are linear functions of the components, the band gap is smaller than expected from the molar composition. The relation between band gap and composition was found to be linear, with a break at the equimolar composition. Possible reasons of this phenomenon are discussed.

### 1. Einleitung

Der Bandabstand von Zinksulfid-Kadmiumsulfid-Mischkristallen  $(\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x})\text{S}$  wurde zuerst von CURIE<sup>1</sup> durch Messung der diffusen Reflexion an pulverförmigen Proben ermittelt. Er fand einen linearen Zusammenhang zwischen dem Bandabstand und der molaren Zusammensetzung, allerdings bei erheblichen Streuungen der Meßwerte. Wir haben die Abhängigkeit des Bandabstandes von der Zusammensetzung mit einer wesentlich genaueren Methode erneut bestimmt. Dazu wurden die Transmissionskurven für Kristallire unterschiedlicher Zusammensetzung mit einem Mikrospektralphotometer gemessen und die energetische Lage der Absorptionskanten bestimmt, da diese dem Bandabstand entsprechen. Zum Vergleich wurde außerdem die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Zusammensetzung der Mischkristalle röntgenographisch untersucht.

Sonderdruckanforderungen erbetan an Dr. Y. KOTERA, Government Chemical Industrial Research Institute Tokyo, Tokyo-Hatagaya, Japan.  
<sup>1</sup> D. CURIE, Luminescence in Crystals, Methuen, London 1963.

### 2. Experimentelle Methode

Die Mischkristalle wurden durch einständiges Glühen der aus lumineszenzreinem Zink- und Kadmiumpulpa hergestellten Ausgangssubstanz gewonnen. Für zusätzliche Lumineszenzmessungen, über die in der vorliegenden Arbeit jedoch nur orientierende Angaben gemacht werden, wurden alle Proben mit  $10^{-4}$  Ag dotiert. Die genauen Zink-Kadmium-Verhältnisse der verschiedenen Proben wurden durch chemische Analyse der Phosphore bestimmt. Die Kristallstruktur wurde mit einem Röntgen-Diffraktometer (Rigaku Denki GmbH) gemessen.

Die Transmissionskurven der Kristallite wurden mit einem Universal-Mikro-Spektralphotometer (Typ UMSPI, Carl Zeiss) registriert. Dieses Gerät ermöglicht spektralphotometrische Messungen an mikroskopischen Präparaten im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich nach einem Zweistrahlverfahren.

Abbildung 1 zeigt den prinzipiellen Aufbau des Photometers. Zwei synchron rotierende Spiegelräder teilen das monochromatische Licht in einen Meß- und einen Vergleichsweg auf. Beide Strahlengänge enthalten ein vollständiges UV-Mikroskop. Das Licht des Meß- und des Vergleichsweges wird in schnellem Wechsel dem gleichen Lichtempfänger zugeführt. Ein über einen Verstärker angeschlossener Kompensationsschreiber zeichnet das Verhältnis zwischen Meß- und Vergleichsstrahl auf. Das Vergleichssignal wird über eine an den Verstärker angeschlossene automatische Spaltverstellung auch bei variabler Wellenlänge konstant gehalten. Das Meßsignal ändert



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

sich mit der Transmission des Objektes. Die Ausblendung des Meßfleckes erfolgt im vergrößerten, mikroskopischen Bild unmittelbar vor dem Empfänger durch eine kreisförmige Lochblende. Die Beleuchtungswege sind, wie bei jedem Zeiss-Mikroskop, nach dem Köhlerschen Beleuch-

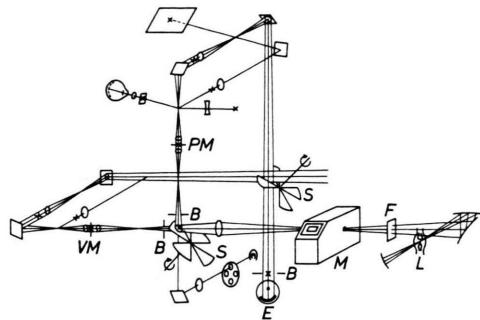


Abb. 1. Prinzipieller Aufbau des Mikrospektralphotometers UMSPI I.

tungsprinzip aufgebaut. Der Brennfleck der Xenonlampe wird in den Eintritts- und Austrittsspalt des Prismenmonochromators abgebildet. Der Austrittsspalt ist stellvertretende, monochromatische Lichtquelle. Er ist den Aperturblendenebenen der beiden UV-Mikroskope zugeordnet. Das Monochromatorprisma wird in die Leuchtfeldblenden und mit diesen zusammen in die Präparateebenen abgebildet.

Die Größe der Kristallite betrug 2 bis 10  $\mu\text{m}$ , und da das kleinste Meßfeld des Apparates 0,3  $\mu\text{m}$  Durchmesser besitzt, konnte die Transmission ohne Schwierigkeiten gemessen werden. Die Abb. 2 zeigt typische Transmissionskurven. Die zeichnerische Bestimmung des Bandabstandes ist dabei in Kurve a angegeben. Als Bandabstand wird die Wellenlänge benutzt, die sich als Schnittpunkt des extrapolierten Kurvenverlaufs im langwirigen Spektralgebiet mit der Tangente an den Wendepunkt ergibt.

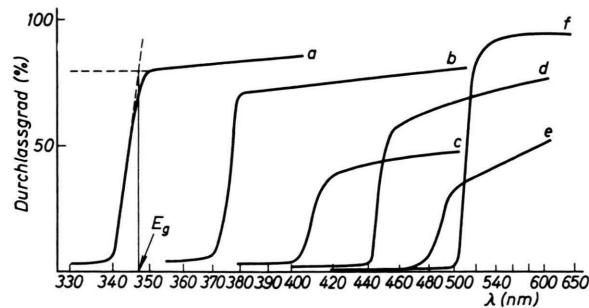


Abb. 2. Typische Transmissionskurven (Meßfeld  $\varnothing 1 \mu\text{m}$ )  
a)  $\text{ZnS:Ag}$ ; b)  $(\text{Zn}_{0.8}\text{Cd}_{0.2})\text{S:Ag}$ ; c)  $(\text{Zn}_{0.6}\text{Cd}_{0.4})\text{S:Ag}$ ;  
d)  $(\text{Zn}_{0.8}\text{Cd}_{0.6})\text{S:Ag}$ ; e)  $(\text{Zn}_{0.8}\text{Cd}_{0.8})\text{S:Ag}$ ; f)  $\text{CdS:Ag}$ .

### 3. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 3 ist die Lage dreier Röntgen-Reflexe in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Phosphore dargestellt. Man erkennt, daß die Kristall-

struktur sich gemäß dem Vegardschen Gesetz ändert, was auch KRÖGER<sup>2</sup> in einer früheren Messung fand. Man entnimmt der Abbildung, daß die Streuung der Meßwerte sehr gering ist. Abgesehen vom reinen Zinksulfid, welches sehr schwach auch kubische Reflexe zeigte, besaßen alle Phosphore eine rein hexagonale Kristallstruktur.

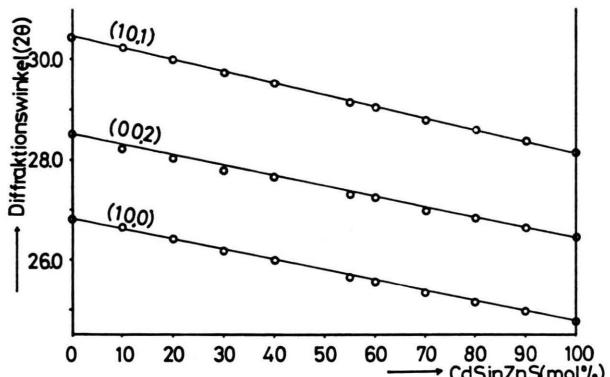


Abb. 3. Abhängigkeit der Diffraktionswinkel der (10.1), (00.2) und (10.0) Reflexe von der Zusammensetzung der  $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}$ -Mischkristalle.

Der Zusammenhang zwischen dem Bandabstand und der Kristallstruktur, den die Abb. 4 zeigt, weicht von einem linearen Verlauf merklich ab. Zwar ist die Streuung der Meßwerte — die eingeziehenen Pfeile geben den mittleren Fehler von jeweils 10 Meßwerten an — größer als bei den röntgenographischen Messungen, aber sie kann keineswegs den gefundenen Kurvenverlauf bewirken. Auch Fehler in der Zusammensetzung der Mischkristalle können als Ursache ausgeschlossen

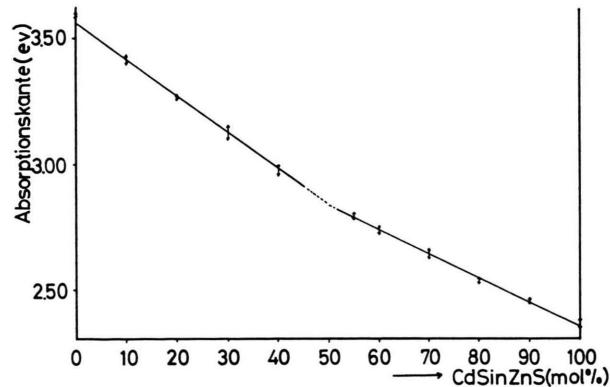


Abb. 4. Abhängigkeit der Bandkante von der Zusammensetzung der  $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}$ -Mischkristalle.

<sup>2</sup> F. A. KRÖGER, Physica 7, 1 [1940].

werden. Zwar weicht die Zusammensetzung der Kristallite von der der Ausgangssubstanz ab, jedoch wurden für die Auswertung die Werte benutzt, welche durch chemische Analyse nach der Präparation bestimmt wurden. Die Veränderungen während der Präparation waren dann am größten, wenn ca. 50% CdS und 50% ZnS eingewogen wurden. Daher war es nicht möglich, Phosphore zu erhalten, deren Zusammensetzung genau 1:1 betrug (vgl. Abb. 3 und Abb. 4). Der gefundene Kurvenverlauf — eine lineare Abnahme des Bandabstandes, welche größer ist als dem arithmetischen Mittelwert der Komponenten entspricht bis zu einem CdS-Anteil von 50 mol% und ein linearer Verlauf mit geringerer Steigung bei mehr als 50 mol% CdS — kann also nicht durch Meßfehler entstanden sein.

Es wird zwar angenommen, daß bei den vorliegenden Mischkristallen, d.h. bei festen Lösungen von ZnS und CdS, die Kationen statistisch verteilt sind. Abweichungen von dieser rein statistischen Verteilung sind in realen Kristallen jedoch durchaus möglich. In einkristallinen festen Lösungen (Mischkristallen) wurden derartige Abweichungen sowohl durch optische als auch durch röntgeno-

graphische Methoden beobachtet<sup>3</sup>. Abweichungen von der statistischen Verteilung können auch den hier beobachteten Effekt bewirken. Zur Erklärung sei angenommen, daß im Inneren der Kristallite die Konzentration der Cadmiumionen größer ist als dem Mittelwert entspricht. Bei den Transmissionsmessungen wird diese cadmiumreichere Phase das Licht schon bei Wellenlängen absorbieren, bei denen der übrige Kristall durchlässig ist, und so eine Verschiebung der Absorptionskante zu größeren Wellenlängen bewirken. Das entspricht aber qualitativ durchaus den experimentellen Ergebnissen.

Orientierende Messungen wurden auch über die Abhängigkeit der Lage des Emissionsmaximums der durch den Silbereinbau bewirkten Bande von der molaren Zusammensetzung durchgeführt. Auch diese Messungen ergeben eine Abweichung vom linearen Verlauf mit einem Knick bei einer Zusammensetzung von 1:1. Eine genauere Auswertung und ein quantitativer Vergleich mit den Absorptionsmessungen erfordert jedoch zusätzliche Messungen.

<sup>3</sup> J. W. MOORE u. L. H. van VLACK, J. Amer. Ceram. Soc. **51**, 428 [1968].