

Zur Natur der Leuchtzentren in Aktivatorfreien ZnS-Luminophoren

A. J. HORODECKI, A. KAWSKI und G. KARCZ

Institut für Physik der Universität Gdańsk

(Z. Naturforsch. 25 a, 1989—1990 [1970]; eingegangen am 27. Juli 1970)

Von ERA, SHIONOYA und WASHIZAWA¹ wurde in letzter Zeit ein wesentlicher Einfluß der Anregungsintensität auf die Lage der Emissionsspektren von ZnS-Luminophoren festgestellt. Die Emissionsbanden werden bei Steigerung der Anregungsintensität in Richtung größerer Energien um einige Hundertstel eV verschoben. Da die Eingangskonzentration vom Koaktivator (Chlor) einen sehr wesentlichen Einfluß auf die Herstellung von ZnS-Luminophoren hat^{2,3}, ist es interessant, den Anregungsintensitätseffekt auf die Lumineszenz der aktivatorfreien ZnS-Luminophoren bei verschiedenen Chlor-Konzentrationen näher zu untersuchen.

Die Ausgangssubstanz war lumineszenzfreies ZnS. Es wurden ZnS-Cl-Luminophore mit zwei verschiedenen Eingangskonzentrationen von Chlor (0,5 und 30 Mol-Proz.) hergestellt. Die Präparation der Leuchtstoffpulver erfolgte mit der früher beschriebenen Methode²⁻⁴. Mit der Strahlung des Wellenlängenbereichs 365 nm (Schott-Filterglas UG 1, 3 mm Dicke) einer Quecksilberlampe HBO-50 wurde bei zwei Intensitätswerten I und $0,08 I$ angeregt und die Emissionsspektren gemessen.

Da nach der Herstellung der ZnS-Cl-Luminophore die gemessene Lumineszenzintensität nicht stabil war, wurden die in Abb. 1 dargestellten Emissionsspektren erst nach 15-monatiger Lagerung gemessen; schon nach 8 Monaten wurden keine Änderungen im Emissionsspektrum mehr festgestellt.

Abbildung 1 zeigt die Spektren der selbstaktivierten Emission (SA-Emission) von ZnS-Cl für zwei Koaktivator-Konzentrationen (0,5 und 30 Mol-Proz. Chlor) und zwei Anregungsintensitäten I und $0,08 I$. Sowohl bei kleinen wie auch bei großen Chlor-Konzentrationen wird der Anregungsintensitätseffekt beobachtet, und zwar stärker beim niedrigeren Chlorgehalt. Die SA-Emission besteht aus zwei Banden mit verschiedenen Lumineszenzintensitäten. Das stimmt mit den Untersuchungen^{5,6} der Änderung der Emission bei Temperaturänderung überein. Die SA-Luminophore besitzen eine gewisse Anzahl von grünleuchtenden Zentren, deren Anteil an der gesamten Emission mit Verringerung der Anregungsintensität wächst. Somit kann die SA-Emission als Sonderfall der grünen und blauen (2,34 eV und

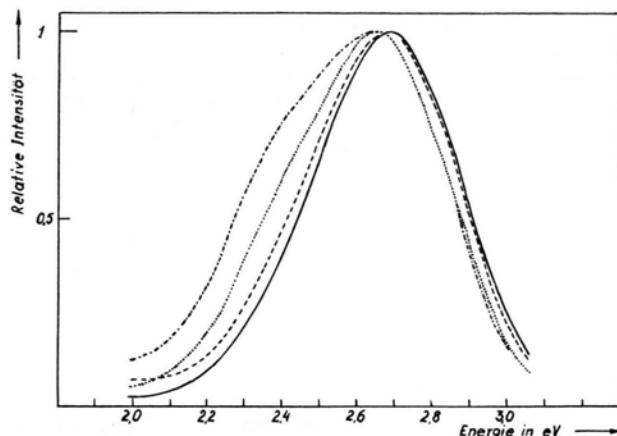


Abb. 1. Emissionsspektren von ZnS-Cl-Luminophoren in Abhängigkeit von der Anregungsintensität:

- 0,5 Mol-Proz. Chlor, I ;
- 0,5 Mol-Proz. Chlor, $0,08 I$;
- 30 Mol-Proz. Chlor, I ;
- 30 Mol-Proz. Chlor, $0,08 I$.

2,72 eV) Lumineszenz von ZnS-Cl-Luminophoren angesehen werden. Beim Übergang von 30 Mol-Proz. bis 0,5 Mol-Proz. Chlor steigt das Intensitätsverhältnis der grünen zur blauen Bande von 0,30 auf 0,52 bzw. von 0,36 auf 0,71 bei den Anregungsintensitäten I bzw. $0,08 I$ an. Außerdem liegen bei großen Chlor-Konzentrationen die Emissionsmaxima bei größeren Energien, weil der Anteil der grünen Bande bei 30 Mol-Proz. Cl kleiner als derjenige bei 0,5 Mol-Proz. Cl ist. Es tritt also abhängig von der Art der Herstellung des ZnS-Cl-Luminophors und der Anregungsintensität eine von den beiden möglichen Emissionsbanden (grün- und blau-leuchtenden Zentren) bevorzugt auf.

Die optischen Untersuchungen an selbstaktivierten ZnS-Einkristallen von RÄUBER, SCHNEIDER und MATOSSI⁷ zeigten ähnliche Resultate. RÄUBER und andere⁷ haben die ZnS-Kristalle nach der von NISHIMURA⁸ beschriebenen Methode durch Sublimation in einer Atmosphäre von sauerstofffreiem Stickstoff hergestellt, wobei die Ausgangssubstanz ZnS größere Mengen von Chlorid enthielt. Die von ihnen erhaltenen Kristalle zeigten drei typische Lumineszenzspektren. Eine Gruppe von Kristallen zeigte fast ausschließlich SA-Lumineszenz (Max. bei 2,64 eV), eine andere Gruppe eine grüne Lumineszenz bei ca. 2,34 eV. Dazwischen ergaben sich alle Arten von Übergangstypen, die beide Banden mehr oder weniger intensiv zeigen. Der Ursprung der grünen Lumineszenz ist nach RÄUBER, SCHNEIDER und MATOSSI⁷ nicht bekannt.

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. habil. A. KAWSKI bzw. Dr. A. J. HORODECKI, Instytut Fizyki, Uniwersytet Gdański, ul. Sobieskiego 18, Gdańsk, Polen.

¹ K. ERA, S. SHIONOYA u. Y. WASHIZAWA, J. Phys. Chem. Solids 29, 1827 [1968].

² A. KAWSKI u. A. J. HORODECKI, Z. Naturforsch. 23 a, 1234 [1968].

³ A. KAWSKI u. A. J. HORODECKI, Phys. Stat. Sol. 26, 543 [1968].

⁴ A. J. HORODECKI, Dissertation, Universität Katowice 1969.

⁵ A. V. LAVROV, Bull. Acad. Scii USSR, Physical Series 23, 1337 [1959] (English Translation).

⁶ W. F. TUNICKAJA, Journ. Prikladnoj Spektroskopii 10, 1004 [1969].

⁷ A. RÄUBER, J. SCHNEIDER u. F. MATOSSI, Z. Naturforsch. 17 a, 654 [1962].

⁸ J. NISHIMURA, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. Ser. A 12, 384 [1960].

Für das verantwortliche Lumineszenzzentrum der SA-Emission wurden verschiedene Modelle vorgeschlagen. Nach PRENNER und WILLIAMS⁹ ist das SA-Zentrum ein Assoziat einer Zinklücke mit Cl auf Schwefel-Platz. RIEHL und ORTMANN¹⁰ vermuten, daß Sauerstoff am Auftreten der SA-Emission maßgeblich beteiligt ist. Nach SAMELSON und LEMPICKI¹¹ ist die SA-Lumineszenz Zinklücken, die kürzerwellige „SAL-Lumineszenz“ Assoziaten von Zinklücken mit Halogenionen zuzuschreiben.

Die beobachtete SA-Emission im ZnS wird im allgemeinen durch Störungen im idealen Kristallgitter verursacht. Unsere Untersuchungen^{3, 4, 12} haben ergeben, daß die blaue Lumineszenz in Übereinstimmung mit BOWERS und MELAMED¹³ Zinklücken V_{Zn} zugeschrieben werden kann, die grüne Lumineszenz dagegen durch Schwefelatome S_i auf Zwischengitterplätzen hervorgerufen wird.

Wegen der Größe der Schwefel-Ionen und des zur Verfügung stehenden Raums im Gitter ist nach man-

chen Autoren¹⁴ S_i weniger wahrscheinlich als V_{Zn} . Da das Kristallgitter von ZnS kein reines Ionengitter ist, sind die Interknotenräume nicht zu klein. Nach BACANOW¹⁵ wird an ZnS 46% Ionisation angenommen; der Schwefelradius beträgt dann $r_S = 1,251 \text{ \AA}$. Somit wird der Radius des zur Verfügung stehenden Interknotenraums im Untergitter von Zn gleich $r_{V_{Zn}} = 1,349 \text{ \AA}$. Infolgedessen können sich die Ionen S_i^- in diesem Zwischengitterplatz und auch die Schwefelatome im Zwischengitterplatz des Untergitters von S befinden. Die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion von S in ZnS beträgt nach^{16, 17} 2,2 eV und ist annähernd gleich der Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion von Zn in ZnS. Das bestätigt die Möglichkeit des Bestehens von S_i auf Zwischengitterplätzen. Die Anwesenheit der Schwefelionen S_i^- und der Schwefelatome S bedeutet, daß dieser Defekt elektronenaktiv ist und die Energieniveaus besitzen kann.

Nach unserer Meinung ist also das Vorhandensein von zwei Fehlstellen für das Auftreten der sogen. SA-Emission verantwortlich.

⁹ J. S. PRENNER u. F. E. WILLIAMS, J. Chem. Phys. **25**, 361 [1956].

¹⁰ N. RIEHL u. H. ORTMANN, Über den Aufbau der Zinksulfid-Luminophore, Verlag Chemie, Weinheim 1957.

¹¹ H. SAMELSON u. A. LEMPICKI, Phys. Rev. **125**, 901 [1962].

¹² A. J. HORODECKI u. A. KAWSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math., Astr. Phys. **16**, 925 [1968].

¹³ R. BOWERS u. N. T. MELAMED, Phys. Rev. **99**, 1781 [1955].

¹⁴ W. VAN GOOL u. A. P. CLEIREN, Z. Naturforsch. **16a**, 948 [1961].

¹⁵ S. S. BACANOW, Elektrotriciatnost elementow i chemiczskaja swjaz, Izd. Sib. Otd. A. N. SSSR, Nowosibirsk 1962.

¹⁶ H. GOBRECHT, H. NELKOWSKI, J. W. BAARS u. M. WEIGT, Sol. State Comm. **5**, 777 [1967].

¹⁷ B. J. BOUTAKS, Diffuzja w pouprwodnikach, Gousd. Izd. Fiz.-Mat. Lit., Moskwa 1961.

Zum Mechanismus der Wärmeleitfähigkeit in Ni- und Ni-Cu-Legierungen

W. TURSKY* und K. M. KOCH

Technische Hochschule Wien

(Z. Naturforsch. **25a**, 1990–1992 [1970]; eingeg. am 12. September 1970)

Die Messungen der Änderung der Wärmeleitfähigkeit von Ni- und Ni-Cu-Legierungen im Magnetfeld bei Temperaturen unterhalb Raumtemperatur ergeben bis zur magnetischen Sättigung ein völlig paralleles Verhalten von λ und σ . Bei Stickstofftemperaturen zeigen sowohl die $\Delta\lambda/\lambda$ - als auch die $\Delta\sigma/\sigma$ -Kurven oberhalb der Sättigung eine Abnahme mit wachsendem Magnetfeld, auf die bei weiterem Anstieg von H der normale dM/dH -Effekt folgt.

I. NENTWICH¹ und DITTRICH² haben die Änderung der Wärmeleitfähigkeit von Nickel- und Nickel-Kupfer-Legierungen im Magnetfeld von Raumtemperatur bis in die Nähe des Curie-Punktes gemessen. Ihre Untersuchungen haben gezeigt, daß die Änderung der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke bis zur Sättigung der Probe den gleichen Verlauf aufweist, wie die Änderung der elektri-

schen Leitfähigkeit. $\Delta\lambda$ ist ebenso wie $\Delta\sigma$ positiv, wenn das Magnetfeld senkrecht zur Richtung des Wärmestromes einwirkt und negativ bei H parallel zum Strom. Man kann daher annehmen, daß dieser Teil des Effektes mit der Ausrichtung der Weißschen Bezirke durch das äußere Feld, also mit der Anisotropie der Leitfähigkeit im einzelnen Weißschen Bezirk zusammenhängt, wie dies DÖRING³ für Nickel nachweisen konnte.

Oberhalb der Sättigung nimmt die elektrische Leitfähigkeit sowohl im transversalen als auch im longitudinalen Feld zu, wobei überdies der Anstieg dieses Kurventeiles mit Annäherung an den Curie-Punkt zunimmt. Auch diesen Teil des Effektes konnten Becker und Döring auf einen Elementarprozeß des Magnetisierungsvorganges, nämlich auf die durch das äußere Feld bewirkte Zunahme der „wahren“ Magnetisierung zurückführen (dM/dH -Effekt). Nach den Messungen von Dittrich verläuft die Änderung der thermischen Leitfähigkeit oberhalb der Sättigung gerade umgekehrt wie die der elektrischen Leitfähigkeit, $\Delta\lambda/\lambda$ nimmt mit wachsendem Magnetfeld ab, wobei $d\lambda/dH$ mit Annäherung an den Curie-Punkt abnimmt. Mit Rücksicht auf den offensichtlich komplexen Charakter der Wärmeleit-

* Die vorliegenden Meßergebnisse sind der Dissertation von W. TURSKY entnommen.

¹ G. NENTWICH, Z. Naturforsch. **19a**, 1137 [1964].

² a) H. DITTRICH, Dissertation, Universität Wien 1968; b) R. BURGER, H. DITTRICH u. K. M. KOCH, Z. Naturforsch. **23a**, 861 [1968].

³ W. DÖRING, Ann. Physik **32**, 259 [1938].

fähigkeit ferromagnetischer Stoffe schien dieses Ergebnis fürs erste nicht so überraschend zu sein.

2. Wir haben mit einer etwas modifizierten Versuchsanordnung die Änderung von σ und λ an Ni und Ni—Cu von Raumtemperatur bis zur Temperatur des flüssigen Stickstoffs gemessen. Die größere Übersichtlichkeit im Aufbau unserer Apparatur mußte allerdings mit dem Verzicht auf Messungen im longitudinalen Magnetfeld bezahlt werden. Man sieht aus Abb. 1, daß der erste Teil des Effektes, der Ausrichtungseffekt, in Übereinstimmung mit den oberhalb der Raumtemperatur gewonnenen Resultaten bei abnehmender Temperatur zunimmt und bei -140°C rund das dreifache des bei Raumtemperatur gemessenen Wertes aufweist.

Nach der Erreichung der magnetischen Sättigung zeigen die $\Delta\lambda/\lambda$ -Kurven bei tiefen Temperaturen zuerst eine Abnahme mit wachsendem Magnetfeld, darauf folgt allerdings im Gegensatz zu den Meßergebnissen von Dittrich ein Anstieg, der dem von $\Delta\sigma$ ziemlich parallel ist. Bei Raumtemperatur ist die Einbuchtung der Kurve völlig verschwunden, dagegen der nachfolgende Anstieg steiler geworden.

In Abb. 1 haben wir strichliert den Verlauf der $(\Delta\sigma/\sigma)$ -Kurven für drei Temperaturen eingezeichnet. Man sieht, daß auch hier bei tiefen Temperaturen oberhalb der Sättigung $\Delta\sigma$ mit wachsendem Magnetfeld zuerst abnimmt und erst bei weiterer Steigerung des Feldes zunimmt. Diese Abnahme von $\Delta\sigma$ hat schon POTTER⁴ bei -183°C beobachtet. Leider konnte er seine Messungen nur bis zu 4 kOe durchführen, so daß ein vollständiger Vergleich mit unseren Ergebnissen nicht möglich ist.

3. Wenn der Effekt bei der Sättigung, wie wir mit Döring annehmen dürfen, tatsächlich dem Unterschied der Leitfähigkeiten parallel (p) und senkrecht (s) zur spontanen Magnetisierung gleichzusetzen ist, dann ist

$$\Delta\lambda = \lambda_s - \lambda_p; \quad \Delta\sigma = \sigma_s - \sigma_p.$$

Nehmen wir an, daß für beide Richtungen wenigstens annähernd das Wiedemann-Franz-Lorenzsche Gesetz

gilt, dann ist

$$\Delta\lambda = \Delta\sigma \cdot L T \quad (L = \text{W.F.L.-Konstante})$$

und daher

$$\frac{\Delta\lambda/\lambda}{\Delta\sigma/\sigma} = \frac{\Delta\lambda}{\Delta\sigma} \cdot \frac{\sigma}{\lambda} = 1. \quad (1)$$

Da wir nur Messungen im transversalen Feld ausgeführt haben, ist an Stelle von λ_p und σ_p ein Mittelwert einzusetzen, was aber keinen wesentlichen Einfluß auf Gl. (1) haben wird.

Unsere Messungen geben für $(\Delta\lambda/\lambda)_{\text{Sätt.}}$ bei -140°C rund 6,5‰, für $(\Delta\sigma/\sigma)_{\text{Sätt.}}$ bei -150°C rund 8,5‰, somit für den Quotienten 0,77 an Stelle von 1,0. Angesichts der stark vereinfachten Annahmen, die zu Gl. (1) geführt haben, vor allem aber in Anbetracht der unsicheren Bestimmung der Sättigungswerte von $\Delta\lambda$ und $\Delta\sigma$ scheint dies eine ausreichende Bestätigung für die Annahme, daß die magnetische Beeinflussung der Wärmeleitfähigkeit in diesem Bereich auf die gleiche Anisotropie der Leitfähigkeit im Weißschen Bezirk zurückzuführen ist, die bei der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit festgestellt wird.

4. Ni—Cu-Legierungen mit rund 10, 20, 30 und 40 At.-Proz. Cu (genauer: 9,5; 20,1; 30,1 und 39,4%) wurden im gleichen Temperaturbereich untersucht und zeigten grundsätzlich den gleichen Kurvenverlauf wie das reine Nickel (99,97%). Nur wird der bei tiefen Temperaturen unmittelbar nach der Sättigung beobachtete „Buckel“ immer niedriger. Abbildung 2 zeigt die Sättigungswerte von $\Delta\lambda/\lambda$ und $\Delta\sigma/\sigma$ in Abhängigkeit von der Cu-Konzentration bei -140°C und bei Raumtemperatur. Während der Cu-Zusatz bei Raumtemperatur eine monotone Abnahme des „Ausrichtungseffektes“ der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit bewirkt, zeigt sich bei Tieftemperatur eine auffallende Zunahme der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit bis zu einer Konzentration von 10% Cu. Die magnetische Änderung der Wärmeleitfähigkeit ist in dem gleichen Bereich nur sehr wenig durch den Cu-Zusatz beeinflusst.

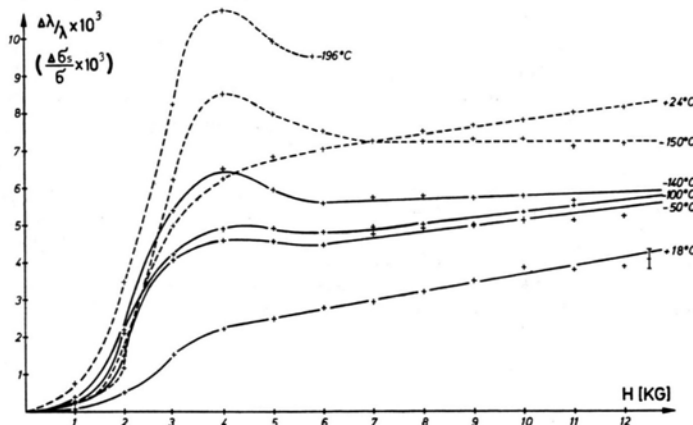


Abb. 1. Die Änderung der Wärmeleitfähigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit (gestrichelte Kurven) von Nickel (99,97%) im Magnetfeld.

⁴ H. H. POTTER, Proc. Roy. Soc. London A **132**, 560 [1931].

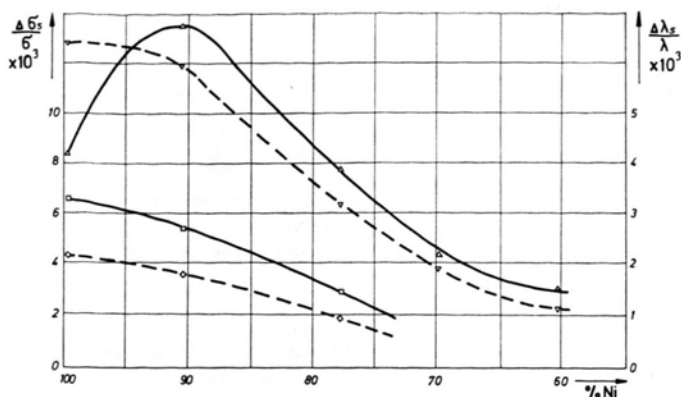


Abb. 2. Leitfähigkeitsänderung bei magnetischer Sättigung der Proben (volle Kurven: $\Delta\sigma/\sigma$, gestrichelte Kurven: $\Delta\lambda/\lambda$) in Abhängigkeit von der Cu-Konzentration.

Erst bei weiterem Cu-Zusatz beobachtet man eine parallel verlaufende Abnahme des Ausrichtungseffektes sowohl der elektrischen als auch der thermischen Leitfähigkeit. Bemerkenswert ist auch, daß der Einfluß des Cu-Gehaltes bei tiefen Temperaturen um ein Vielfaches größer ist als bei Raumtemperatur.

Es darf vermerkt werden, daß der Anstieg von $\Delta\sigma/\sigma$ bei einem Cu-Zusatz von 10% schon von MASUMOTO und SHIRAKAWA⁵ im Jahre 1936 beobachtet worden ist, ihre Messungen zeigten auch die Zunahme des Effektes mit abnehmender Temperatur.

In Abb. 3 sind die Sättigungswerte von $\Delta\lambda/\lambda$ als Funktion der reduzierten Temperatur T/T_C dargestellt worden. Sie gruppieren sich recht befriedigend um die eingezeichnete Kurve. In der Abbildung ist (strichliert) auch die nach den Messungen von Dittrich oberhalb Raumtemperatur ermittelte Kurve eingezeichnet. Daß

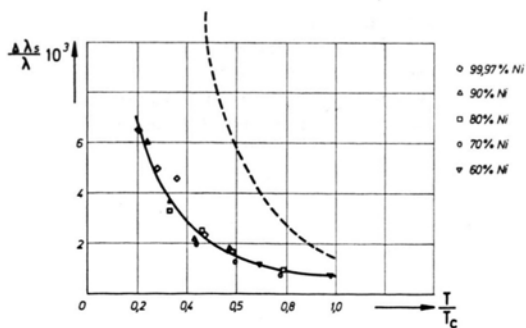


Abb. 3. Änderung der Wärmeleitfähigkeit bei magnetischer Sättigung der Proben als Funktion der reduzierten Temperatur T/T_C . Die Meßergebnisse von Dittrich sind gestrichelt eingezeichnet.

⁵ H. MASUMOTO u. Y. SHIRAKAWA, Sci. Repts. Tohoku Imp. Univ. 25, 104 [1936].

diese Kurve wesentlich höher liegt als die nach unseren Messungen gezeichnete, erklärt sich daraus, daß Dittrich mit seiner Versuchsanordnung den Effekt auch im Längsfeld messen konnte, seine Werte daher die volle Differenz $\lambda_s - \lambda_p$ geben, die im Idealfall (statistische Verteilung der Weißschen Bezirke im unmagnetisierten Zustand) dreimal so groß ist wie die Änderung im Transversalfeld.

5. Es ist anzunehmen, daß das Magnetfeld die einzelnen Komponenten der Wärmeleitfähigkeit in verschiedener Weise, sowohl dem Betrag als auch dem Vorzeichen nach, beeinflusst. So weit die bisher vorliegenden Meßergebnisse zeigen, überdecken der Ausrichtungseffekt und der dM/dH -Effekt in dem von uns untersuchten Bereich alle anderen Effekte. Eine Aufspaltung in die einzelnen Komponenten wird wahrscheinlich nur bei einkristallinen Proben und bei tiefsten Temperaturen zu erwarten sein. Den bei Stickstofftemperaturen auftretenden „Buckel“ im Verlauf der $\Delta\lambda/\lambda$ -Kurven zu deuten fällt deshalb schwer, weil er bei den $\Delta\sigma/\sigma$ -Kurven in gleicher Weise auftritt.

In einer früheren Arbeit² war die Vermutung ausgesprochen worden, daß die von Dittrich beobachtete Abnahme von $\Delta\lambda/\lambda$ oberhalb der Sättigung mit dem Mechanismus in Zusammenhang zu bringen sei, der die Zunahme der Wärmeleitfähigkeit oberhalb des Curie-Punktes bewirkt. Kontrollversuche zeigten, daß die Meßergebnisse von Dittrich in diesem Bereich, wo die Meßgenauigkeit stark abnimmt, durch die ungenügende Berücksichtigung einer Störkomponente zu erklären sein dürften.

Diese Untersuchung wurde im Institut für Festkörperphysik der Ludwig-Boltzmann-Gesellschaft in Wien ausgeführt. Für die Überlassung des Arbeitsplatzes sei der Gesellschaft hier der Dank ausgesprochen. Besonderer Dank gebührt Prof. Dr. FRANZ LIHL, dem Vorstand des Instituts für Angewandte Physik an der Technischen Hochschule, der die Arbeit durch intensive und verständnisvolle Diskussionen förderte.