

man von der portionsweisen Präparation für stationären Betrieb absieht (vgl. ⁸). Einschmelzen eines Volumens in eine Ampulle erlaubt auch nur einmalige Entnahme, denn die benetzten Glaswände lassen sich insbesondere bei Verwendung von $\text{SeOCl}_2/\text{SnCl}_4$ nicht mehr einwandfrei verschmelzen. Wir haben bisher einige Abfüllvorrichtungen ²⁰ erprobt:

a) Das Vorratsgefäß steht unter Schutzgas-Überdruck und ist über einen Flüssigkeitsheber mit Dosierventil (Teflonkonus) mit der Küvette verbunden. Die Küvette kann über einen Kegelschliff abgetrennt werden. Die Hauptschwierigkeiten bereitet die Reinigung und Trocknung des Anschlußteils vor jeder Dosierung.

b) Die Dosierung erfolgt über eine magnetisch bewegte Kapillare, die mittels Kugelschlifftisch gedichtet wird.

c) (Abb. 2). Die fertige Lösung wird über ein teflongedichtetes Dosierventil in eine Ampulle überführt,

²¹ A. BRAUER, Handb. d. präp. anorg. Chem., Bd. I, p. 722.

die dann durch Abziehen von der Präparationseinheit getrennt wird. Die Ampulle läuft nach unten in ein zur Spitze ausgezogenes KPG-Rohr aus, das durch die an der Küvette angebrachte KPG-Hülse so justiert wird, daß der Ampulleninhalt nach Abbrechen der Spitze in die Küvette läuft, ohne die Rohrwandung zu beneten. Anschließend kann die Küvette abgeschmolzen werden.

Die Abschmelzstellen sind in der Abbildung mit Pfeilen gekennzeichnet.

Mit dem zuletzt beschriebenen Abfüllsystem haben wir bereits einige positive Erfahrungen sammeln können, an Detailverbesserungen wird gearbeitet.

Die Arbeit wurde im Rahmen des Vertrages zwischen dem Institut für Plasmaphysik GmbH, Garching, und der Europäischen Atomgemeinschaft über die Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Plasmaphysik durchgeführt.

²² A. BRAUER, Handb. d. präp. anorg. Chem., Bd. I, p. 412.

Herstellung und Eigenschaften eines neuen (ZnCd)S : Mn-Präzipitat-Leuchtstoffes

N. PRESLAWSKI

Chemische Fakultät der Universität Sofia, Bulgarien

(Z. Naturforsch. 25 a, 1247—1250 [1970]; eingegangen am 21. Februar 1970)

Optimal conditions for the preparation of precipitate phosphors were determined by measurements of the spectral emission distribution under UV excitation (365 nm). The emission of the Mn peak goes with increasing Cd concentration through a maximum, independent of the method the Cd was incorporated. The increasing gain, stimulated by the addition of Cd, is discussed using known energy models.

In letzter Zeit wurde die sogenannte kalte Aktivierung von Zinksulfiden, deren Möglichkeit bereits durch TOMASCHEK und KRÖGER ^{1, 2} vor mehreren Jahrzehnten nachgewiesen wurde, von einer Reihe von Autoren ^{3—5} realisiert. Die systematische Untersuchung optimaler Herstellungsbedingungen für ZnS-Präzipitat-Leuchtstoffe ⁶ förderte dabei auch die Entwicklung von (ZnCd)S-Mischphosphoren ⁷. In ihren Lumineszenzeigenschaften sind die Präzipitat-Leuchtstoffe den bei hohen Temperaturen hergestellten sehr ähnlich. Besonders umfangreiche Untersu-

chungen liegen über die mit Mangan bei hohen, sowie auch bei niedrigen Temperaturen aktivierten Präparate vor ^{8—11}.

Experimentelles

Die ersten Untersuchungen zeigten, daß die Herstellungsbedingungen einen starken Einfluß auf die Lumineszenzeigenschaften (Emissionsverteilung und Ausbeute) der (ZnCd)S:Mn-Leuchtstoffe haben. Bekanntlich werden die Präzipitat-Leuchtstoffe aus wässrigen Lösungen der entsprechenden Salze durch Fällung mit

⁷ K. D. KYNEV u. R. DAFINOWA, Z. Phys. Chem. **233**, 145 [1966].

⁸ H. GOBRECHT u. H. E. GUMLICH, Z. Phys. **158**, 226 [1960].

⁹ H. J. TREPTOW, Zur Physik und Chemie der Kristallphosphore, Bd. 2, Akademie-Verlag, Berlin 1962, S. 118, 121.

¹⁰ N. PRESLAWSKI, Jahrbuch der Universität Sofia 1962/63, S. 57.

¹¹ K. D. KYNEV u. N. PRESLAWSKI, Patentanmeldung INRA Nr. 2943/63, Bulgarien.

Sonderdruckanforderungen an N. PRESLAWSKI, Chemische Fakultät der Universität Sofia, Sofia, Bulgarien.

¹ N. RIEHL, Phys.-techn. Anwendung der Lumineszenz, Springer-Verlag, Berlin 1941.

² F. A. KRÖGER, Physica **7**, 99 [1940].

³ K. D. KYNEV, Optika i Spektroskopiya **3**, 652, 655 [1957].

⁴ H. ORTMAN, R. PIWONKA u. G. VOIGT, Acta Physica Polonica **1964**, 755.

⁵ E. A. SCHWAGER u. A. FISCHER, Z. Physik **149**, 347 [1957].

⁶ K. D. KYNEV, Proceedings of the International Conference on Luminescence, Verlag der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest 1966, S. 1229.



Natriumsulfid und nachfolgende Behandlung in der Mutterlauge bei ca. 100 °C gewonnen. Die in dieser Arbeit untersuchten Präparate wurden in Anlehnung an die von anderen Autoren^{6, 7} beschriebenen Verfahren hergestellt. Der Einbau des Cd erfolgte dabei nach drei unterschiedlichen Methoden. Es wurde entweder durch Ionenaustausch in vorher präpariertes ZnS:Mn bzw. in frisch gefälltes Präzipitat der gleichen Zusammensetzung eingebaut oder aber durch gemeinsame Fällung von Zink-, Mangan- und Cadmium-Sulfid. So weit die Leuchtstoffe mit Mangan aktiviert wurden, betrug die Mn-Konzentration stets $2 \cdot 10^{-2}$ g Atom/g Mol ZnS. Optimale Ergebnisse wurden erreicht, wenn das Cd als Chlorid zugesetzt wurde. Es zeigte sich, daß die Ausbeute absinkt, wenn bei der thermischen Nachbehandlung die Temperatur von 100 °C überschritten wird.

Die so hergestellten (ZnCd)S:Mn-Leuchtstoffe wurden mit ZnS:Mn- und (ZnCd)S-Präzipitat-Leuchtstoffen sowie mit hochgeglühtem ZnS:Mn verglichen. Dafür wurden die Emissionsspektren bei Anregung durch UV ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$) mit einem registrierenden Zeiss-Monochromator aufgenommen. Die Präparate befanden sich dabei meist – dispergiert in Wasser oder Mutterlauge – in Küvetten.

Tabelle 1 gibt einen qualitativen Überblick über die wichtigsten Ergebnisse. Je nach Art der Herstellung ergeben sich unterschiedliche Emissionsverteilungen. Besonders ausgeprägt ist ihre Abhängigkeit vom Cd-Gehalt bei den durch gemeinsame Fällung hergestellten Leuchtstoffen. In Abb. 1 erkennt man, daß neben der für den Mangan-Einbau typischen Bande bei ca. 600 nm eine kurzwelligere Bande mehr oder weniger deutlich ausgeprägt ist. Ihre Intensität und die Lage des Maximums werden durch die Cd-Konzentration beeinflußt. Der Einbau von mehr als 10^{-1} g Atom Cd/g Mol ZnS führt bei beiden Banden stets zur Intensitätsabnahme.

Das wichtigste Ergebnis ist die Zunahme der Emission in der Mn-Bande durch den Einbau geringer Cd-Mengen bei allen Präzipitat-Leuchtstoffen. Große Cd-

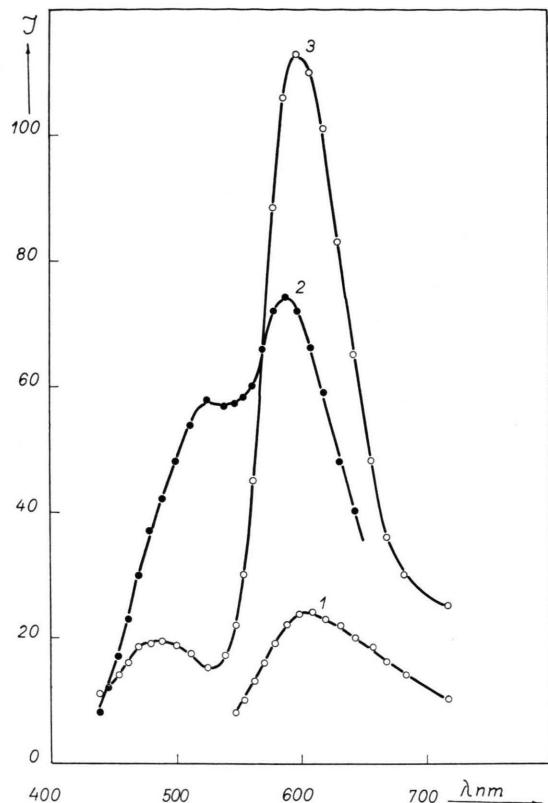


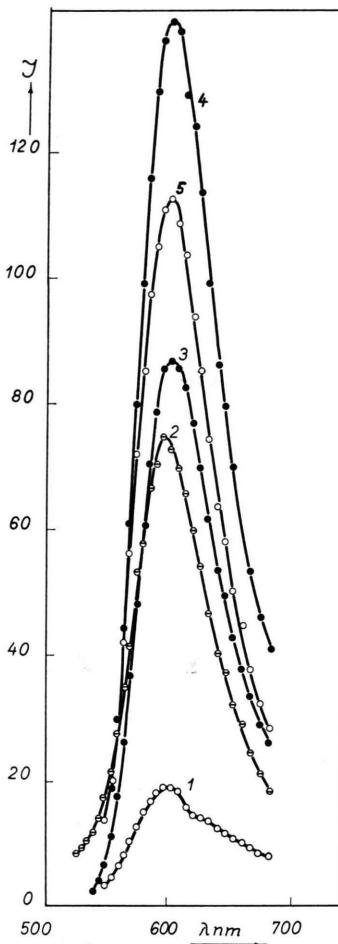
Abb. 1. Emissionsspektren von (ZnCd)S:Mn-Präzipitat-Leuchtstoffen (Cd gemeinsam mit Zn und Mn gefällt).

- 1) $5 \cdot 10^{-1}$ g Atom Cd/g Mol ZnS;
- 2) $1,5 \cdot 10^{-1}$ g Atom Cd/g Mol ZnS;
- 3) 10^{-1} g Atom Cd/g Mol ZnS.

Konzentrationen führen hingegen zu einer starken Intensitätsabnahme. Die Intensität durchläuft daher mit steigendem Cd-Gehalt ein Maximum. Abbildung 2 und

Präparationsbedingungen	Cd Gehalt g Atom Cd/g Mol ZnS	Lumineszenzfarbe	Helligkeit	Bemerkungen
Cd durch Ionenaustausch in ZnS:Mn Präzipitat-Leuchtstoffe eingebaut	10^{-3}	orange-rot	normal	vgl. Abb. 2
	$0,5 \cdot 10^{-1}$	orange	stark	
	10^{-1}	orange	mäßig	
	$2 \cdot 10^{-1}$	orange-rot	schwach	
Cd durch Ionenaustausch in frisch gefälltes ZnS:Mn Präzipitat eingebaut	$0,5 \cdot 10^{-3}$	orange-rot	normal	vgl. Abb. 1
	10^{-1}	weiß-orange	stark	
	$5 \cdot 10^{-1}$	orange-rot	schwach	
Cd durch gemeinsame Fällung mit Mn und Zn eingebaut	$0,5 \cdot 10^{-1}$	orange-weiß	mäßig	
	10^{-1}	weiß	stark	
	$5 \cdot 10^{-1}$	orange-rot	schwach	
Vergleichspräparat ZnS:Mn Pr. Leuchtstoff (ZnCd)S Pr. Leuchtstoff	$0,5 \cdot 10^{-1}$	orange-rot blau	normal mäßig	vgl. Abb. 2

Tab. 1. (ZnCd)S:Mn-Präzipitat-Leuchtstoffe (thermische Behandlung: 30 min bei 100 °C).



← Abb. 2. Emissionsspektren von (ZnCd)S:Mn-Präzipitat-Leuchtstoffen (Cd nachträglich durch Ionenaustausch eingebaut).
 1) $2 \cdot 10^{-1}$ g-Atom Cd/g Mol ZnS; 2) $1,5 \cdot 10^{-1}$ g-Atom Cd/g Mol ZnS;
 3) 10^{-1} g-Atom Cd/g Mol ZnS; 4) $0,5 \cdot 10^{-1}$ g-Atom Cd/g Mol ZnS;
 5) 0 g-Atom Cd/g Mol ZnS.

Abb. 3 zeigen das am Beispiel von Präparaten, bei denen das Cd nachträglich eingebaut wurde.

Zur Prüfung der technischen Anwendbarkeit der Präzipitat-Leuchtstoffe wurde außerdem ihre photochemische Stabilität in der üblichen Weise untersucht. Eine intensive UV-Bestrahlung in feuchter Atmosphäre führte in allen Fällen zu einer Vergrauung, wie sie auch bei dem hochgeglühten Präparat beobachtet wird. Höchstwahrscheinlich wird sie durch Photolyse bewirkt. Präparate, welche eine kurzwellige Emissionsbande besitzen, erwiesen sich als wesentlich empfindlicher gegen Waschen mit Wasser und nachträgliches Trocknen.

Diskussion

Der Mechanismus der Lumineszenzlösung der Mn-Bande bei hoher Cd-Konzentration ist zwar be-

¹² H. W. LEVERENZ, An Introduction to Luminescence of Solids, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1950.

¹³ J. K. INMAN, M. A. MRAZ u. W. A. WEYL, Glass Science Bulletin **1946**, S. 4.

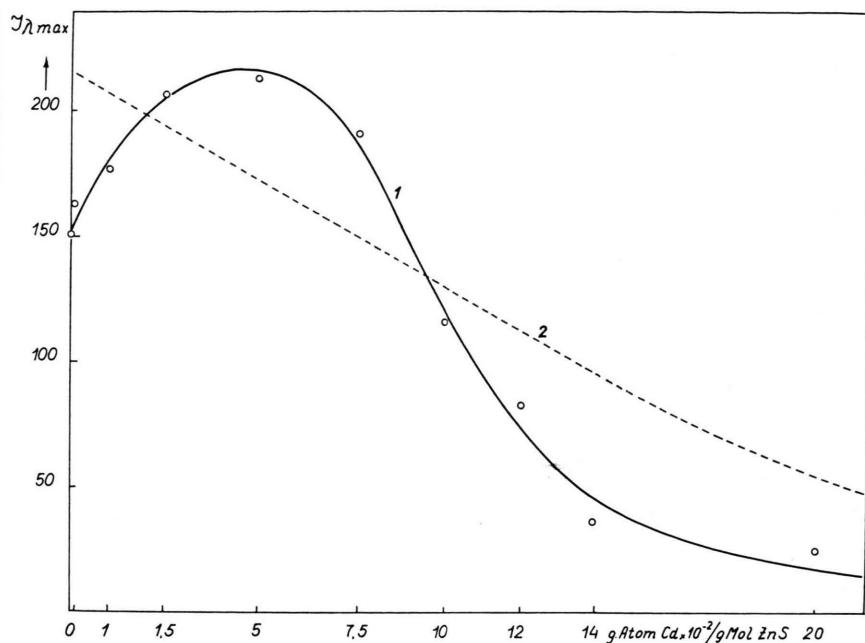


Abb. 3. Abhängigkeit der Emissions-Strahlungsstärke der Mn-Bande von der Cd-Konzentration. 1) (ZnCd)S:Mn-Präzipitat-Leuchtstoff (Cd nachträglich eingebaut);
 2) Hochgeglühter ZnS:Mn-Leuchtstoff (nach LEVERENZ).

kannt^{9, 12}, die anfängliche Zunahme bedarf jedoch einer Deutung. Es wird vermutet, daß die Zunahme der Emission in der Mn-Bande eine Folge der Bildung neuer Lumineszenz-Zentren mit steigendem Cd-Gehalt ist. Dieses Ergebnis stimmt mit Messungen an anderen Systemen überein, welche ebenfalls hochdispergiertes CdS enthalten^{1, 13, 14}. Es wird angenommen, daß diese Cd-Zentren ihre Energie durch Resonanzprozesse¹⁵ oder Reabsorption an die Mn-Zentren übertragen. In Abb. 4 ist die bekannte Absorptionskurve von Mn^{2+} (l. c.^{8, 16}) eingetragen sowie die spektrale Emissionsverteilung, welche den Cd-Zentren zugeschrieben wird. Wie man erkennt, stimmt diese mit den langwelligen Absorptionsbändern des Mn^{2+} überein.

¹⁴ K. KYNEV u. N. PRESLAWSKI, unveröffentlichte Untersuchungen.

¹⁵ L. E. ORGEL, J. Chem. Phys. **23**, 1004 [1955].

¹⁶ F. A. KRÖGER, Physica **7**, 369 [1939].

Bei höheren Cd-Gehalten fällt die Emission in der Mn-Bande rasch ab, während die kurzwellige Bande noch stabil bleibt oder sogar ansteigt (vgl. Abb. 1, Kurve 2, 3).

Es muß deshalb angenommen werden, daß die Anregungsenergie für die Mn-Emission zu einem

großen Teil direkt über die kurzweligen Absorptionsmaxima des Mn^{2+} aufgenommen wird. Mit steigendem Cd-Gehalt verschiebt sich die Absorptionskante des $(ZnCd)S$ zu größeren Wellenlängen. Sobald die Absorptionskante bei größeren Wellenlängen liegt als die UV-Anregung ($\lambda_{max} = 365 nm$), ist eine direkte Anregung der Mn-Zentren im Volumen nicht mehr möglich (vgl. Abb. 4). Das erklärt die beobachtete steile Abnahme der Emissionsstrahlungsstärke.

Der Unterschied in den Lumineszenz-Spektren von Präparaten, die entweder durch Zusammenfaltung oder zusätzlichen Einbau von Cd hergestellt sind, scheint im Zusammenhang mit der Oberflächenablagerung des Cd im zweiten Falle zu stehen.

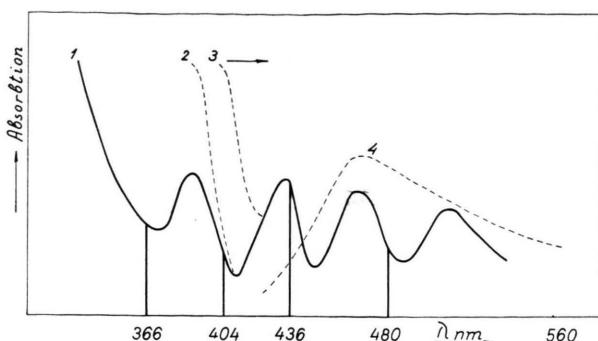


Abb. 4. Absorptionskurven von $(ZnCd)S:Mn^{2+}$ und Cd-Emission in $(ZnCd)S:Mn$ -Präzipitat-Leuchstoffen. 1) Absorption von ZnS mit 2% Mn (nach KRÖGER); 2), 3) Änderung der Absorptionskurve mit wachsendem Cd-Gehalt (nach TREPTOW); 4) Die durch kleine Menge von Cd ($5 \cdot 10^{-2} g$ Atom/g Mol ZnS) im ZnS-Präzipitat und im ZnS:Mn-Präzipitat-Leuchstoff hervorgerufene Emission.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde am Physikalisch-Technischen Institut, Bereich Lumineszenzforschung, Liebenwalde, der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Forschungsgemeinschaft, durchgeführt. Wir sind dafür Herrn Dr. H. ORTMANN, sowie für die Fachbesprechungen und Konsultationen Herrn Dr. K. D. KYNEV und Herrn Dr. H. J. TREPTOW sehr zu Dank verpflichtet.

Decay Schemes of Mo^{91} and Mo^{91m}

S. DE BARROS, P. R. MAURENZIG *, G. BAPTISTA, L. F. CANTO

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro

and A. G. DE PINHO and J. M. F. JERONYMO

Department of Physics, P.U.C., Rio de Janeiro, Brasil

(Z. Naturforsch. 25 a, 1250—1254 [1970]; received 13 March 1970)

Seven previously unreported gamma rays in the decay of Mo^{91} g.s. were observed and had their energy and intensity measured.

For Mo^{91m} two new gamma rays were observed and the levels fed by its decay were identified with $l=1$ levels found by (He^3, d) reaction.

I. Introduction

The nucleus Nb^{91} with 41 protons and a magic number of neutrons, is expected to present a relatively simple low energy level spectrum. In fact, results of rather extensive studies of the nuclei in the

region of the Zirconium isotopes indicate that the low-lying states can be relatively well described by assuming the participation of relatively few shell-model levels^{1—4}.

Information about the levels of Nb^{91} has been obtained by (He^3, d) reaction⁵ and by the decays of

Reprint requests to Department of Radioactivity, CBPF GB-ZC 82, Rio de Janeiro, Brasil.

* Permanent address: Department of Physics, University of Florence, Italy.

¹ B. F. BAYMAN, A. S. REINER, and R. K. SHELINE, Phys. Rev. 115, 1627 [1959].

² I. TALMI and I. UNNA, Nucl. Phys. 19, 225 [1960].

³ N. AUERBACH and I. TALMI, Nucl. Phys. 64, 458 [1965].

⁴ J. VERVIER, Nucl. Phys. 75, 17 [1965].

⁵ J. PICARD and G. BASSANI, Nucl. Phys. A 131, 631 [1969].