

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 Wellenlängenbereich 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

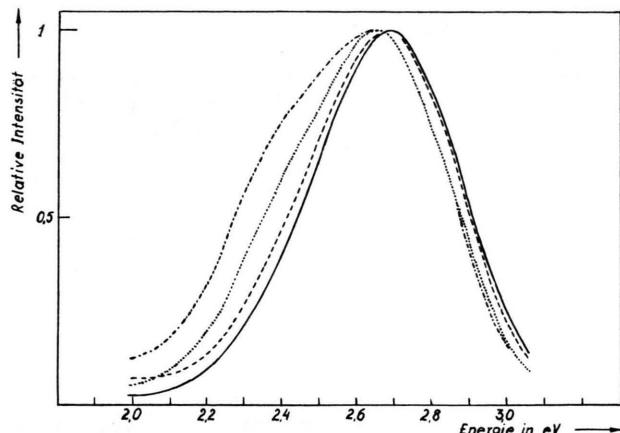


Abb. 1. Emissionsspektren von ZnS-Cl-Luminophoren in Abhängigkeit von der Anregungsintensität:

- 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.

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

⁵ A. V. LAVROV, Bull. Acad. Sci. 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].

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. habil. A. KAWSKI bzw. Dr. A. J. HORODECKI, Instytut Fizyki, Uniwersytet Gdańsk, 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].



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.

Für das verantwortliche Lumineszenzzentrum der SA-Emission wurden verschiedene Modelle vorgeschlagen. Nach PRENNER und WILLIAMS⁹ ist das SA-Zentrum ein Assoziat einer Zünklücke 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 Zünklücken, die kürzerwellige „SAL-Lumineszenz“ Assoziaten von Zünklücken 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 Zünklücken 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. PRENER 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, Elektrotricatielnost elementow i chemiczeskaja 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 pouprawodnikach, 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.

1. 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].