

Grünleuchtende Zentren im „kalt“ aktivierte ZnS-Pb

K. Kynev und R. Dafinova

Chemische Fakultät an der Universität Sofia, Bulgarien

(Z. Naturforsch. **30a**, 1789–1791 [1975];
eingegangen am 3. November 1975)

Green Luminescent Centres in "Cold" Activated ZnS-Pb

Green luminescent zinc sulphide activated with lead has been prepared by coprecipitation. A surface sensitivity of the emission spectrum is established and a participation of adsorbed ions in the luminescent centres located on the surface is assumed.

Bekanntlich läßt sich leuchtfähiges, mit Blei aktivierte Zinksulfid auch ohne Hochtemperaturbehandlung darstellen^{1–3}. Das „kalt“ aktivierte ZnS-Pb zeigt eine orangegelbe bis weiße Lumineszenz, deren breites, strukturloses Spektrum offenbar aus mehreren sich überlagernden Banden besteht. Eine solche Lumineszenz hängt erheblich von den Bedingungen der Präparation ab³, und es wurde bei unseren weiteren Untersuchungen gefunden, daß eine schwache grüne Bande als dominierend auftritt, wenn das Zinksulfid aus einer Bleiionen enthaltenden Lösung von Zinkchlorid oder Zinkacetat bei überschüssigem Natriumsulfid gefällt und die Suspension nachfolgend 15 Min. bei 100 °C thermisch behandelt wird. Das Lumineszenz-Spektrum eines derart aus 1 M Lösung präparierten „Präzipitat-Luminophors“ (ZnS-Pb, Na₂S) (PL) mit einem Aktivatorgehalt von 10⁻³ g Atom Pb/Mol ZnS ist in Abb. 1 wiedergegeben (Kurve 1: $\lambda_{\text{max}} = 538 \text{ nm}$). Zum Vergleich sind auch die Spektren von bei Überschuß von Zn(CH₃COO)₂ bzw. ZnCl₂ erhaltenem ZnS-Pb, Zn(CH₃COO)₂ (PL) (Kurve 2) und ZnS-Pb, ZnCl₂ (PL) (Kurve 3) dargestellt. Die kleine Halbwertsbreite bei Spektrum 1 ($\Delta H = 132 \text{ nm}$) läßt vermuten, daß eine elementare Bande vorliegt; dieser ΔH -Wert ist mit demjenigen des geglühten ZnS-Pb nach Shionoya et al.⁴ ($\Delta H = 110 \text{ nm}$) vergleichbar, insbesondere wenn man die Verbreiterung der grünen Bande des ZnS-Pb, Na₂S (PL) infolge Überlappung mit den benachbarten, im Bereich 650–700 nm liegenden Banden berücksichtigt. Die Spektren der aus ZnCl₂ und Zn(CH₃COO)₂ dargestellten Luminophore sind bei Überschuß von Na₂S identisch. Die Erhöhung der Aktivatorkonzentration führt zu einer Verlagerung des Emissionspektrums nach längeren Wellen. In allen Fällen wurden die Lumineszenzmessungen bei Anregung des sedimentierten, vom Dispersionsmittel nicht getrennten Luminophors mit der Hg-Linie 365 nm durchgeführt.

Die Lumineszenz des ZnS-Pb, Na₂S (PL) zeichnet sich durch ausgeprägte Empfindlichkeit gegenüber manchen adsorbierten Ionen aus. Die grüne Bande tritt eigentlich nur dann gesondert auf, wenn das aktivierte Sulfid in der Na₂S-Lösung suspendiert ist. Durch Auswaschen lassen sich wesentliche Änderungen des Emissionsspektrums hervorrufen, die mit Desorption von Sulfidionen zu erklären sind: die spektrale Verteilungskurve verlagert sich um 34 nm nach Rot unter starker Verbreiterung, welche neuen langwelligen Banden zuzuschreiben ist. Dem zufolge geht die Lumineszenz von grün in gelb über. Wird das Wasser als Dispersionsmittel erneut durch Na₂S-Lösung ersetzt, so findet eine Rückbildung der grünen Zentren statt (Abb. 1, Kurve 4). Diese rever-

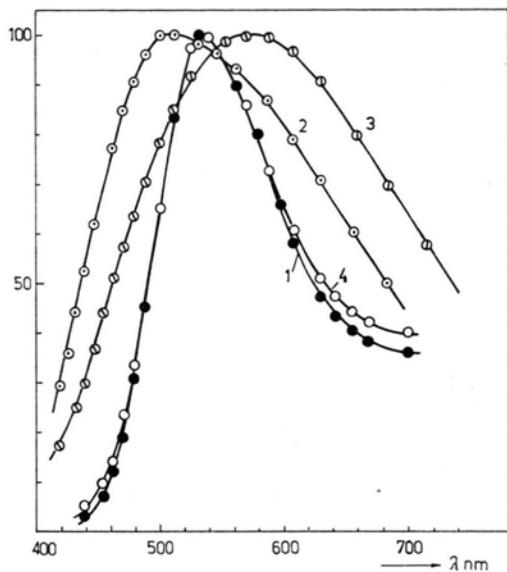


Abb. 1

sible Umwandlung der grünen Zentren in gelbe spricht dafür, daß die aktivierenden Bleiionen in der Oberflächenschicht der ZnS-Teilchen eingebaut sind. Für das grüne Zentrum wäre ein Modell vorzuschlagen, in welchem das Pb²⁺-Ion nur von S²⁻-Ionen bei tetraedrischer oder vielleicht oktaedrischer Koordination umgeben ist, wobei eine Anzahl dieser Ionen – 1, 2 oder 3 – zugleich Bausteine der Oberfläche sind, während sich die übrigen im adsorbierten Zustand befinden. (Im Ionenmodell wäre eine tetraedrische Koordination ohne weiteres möglich und aus sterischen Gründen sogar wahrscheinlicher, besonders wenn die adsorbierten S²⁻-Ionen ihre Hydrathülle beibehalten; andererseits ist im PbS, wie bekannt, jedes Bleiatom von 6 Schwefelatomen bei oktaedrischer Anordnung umgeben.) Das Pb²⁺(S²⁻)₄⁻ (oder Pb²⁺(S²⁻)₆⁻) Zentrum wäre ein

Gebilde von hoher Symmetrie und man könnte die verhältnismäßig schmale grüne Bande darauf zurückführen, daß in diesem Zentrum nur ein leuchtender Übergang mit hoher Wahrscheinlichkeit stattfindet. Die Unabhängigkeit des Spektrums des ZnS-Pb, Na₂S (PL) vom Ausgangssalz des Zinks ist verständlich, da hier die Cl⁻- oder CH₃COO⁻-Ionen erst in der dritten Koordinationsphäre des Pb²⁺-Ions liegen können: die erste wird nach der Regel von Paneth-Fajans von adsorbierten S²⁻-Ionen aufgebaut, die zweite von Na⁺-Ionen.

Es taucht die Frage auf, ob sich die grünen Zentren (Typ I) im ZnS-Pb, Na₂S (PL) von den bei Zinksalzüberschuß entstehenden (Typ II) nur bezüglich der in der Nachbarschaft des Aktivators adsorbierten Ionen unterscheiden. Um Auskunft darüber zu erhalten, wurde die Umwandlung von I in II und umgekehrt untersucht. Es ergab sich, daß die weiße Lumineszenz der bei Zn(CH₃COO)₂-Überschuß entstehenden Zentren II (Abb. 2, Kurve 1) nach Aus-

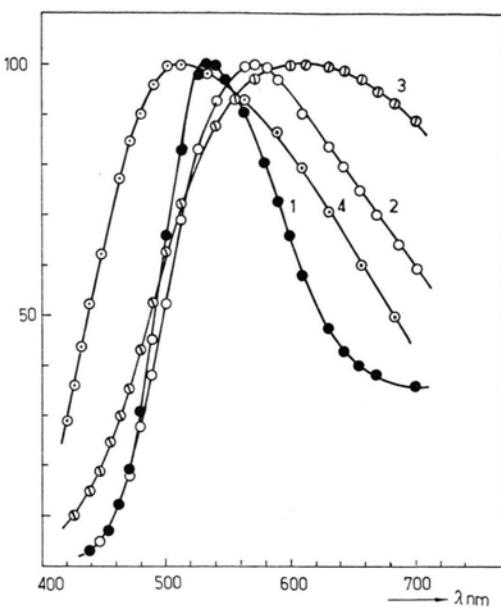


Abb. 3

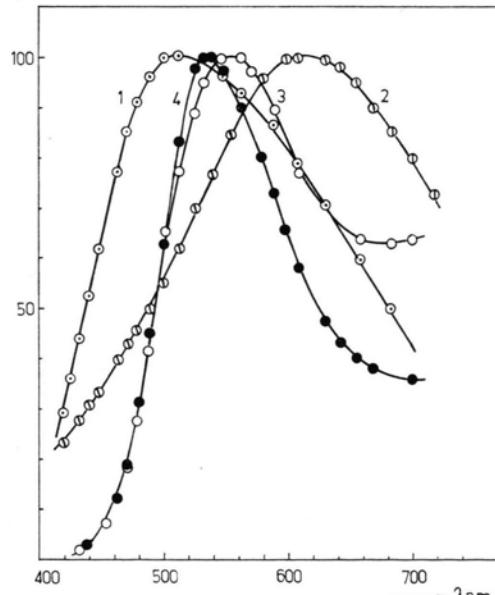


Abb. 2

waschen (Kurve 2) und darauffolgendem Suspensionsieren in Na₂S-Lösung in die grüne übergeht (Kurve 3). Dabei wird das Lumineszenzspektrum demjenigen des ZnS-Pb, Na₂S (PL) (Kurve 4) ähnlich, obwohl die Emissionsmaxima in ihrer spektralen Lage nicht zusammenfallen ($\Delta\lambda_{\text{max}} = 15 \text{ nm}$). In umgekehrter Richtung aber (I → II) ist eine Umwandlung auch nicht teilweise zu verwirklichen. Wird beim ZnS-Pb, Na₂S (PL) (Abb. 3, Kurve 1) die Na₂S-Lösung durch Wasser (Kurve 2) und nachfolgend durch Zn(CH₃COO)₂-Lösung ersetzt, so tritt eine

gelbe Lumineszenz auf, die ein ganz anderes Spektrum zeigt (Kurve 3) als ZnS-Pb, Zn(CH₃COO)₂ (PL) (Kurve 4). Diese Tatsachen weisen darauf hin, daß im bleiaktivierten ZnS (PL) mehrere Arten von Zentren vorliegen, die sich durch die zum Gitter gehörenden Nachbarn der Pb²⁺-Ionen voneinander unterscheiden. Es wären hier Varianten der Zentrenstruktur denkbar, die auf ungleiche Zahl der mit dem Pb²⁺-Ionen verbundenen S²⁻-Ionen, auf Lokalisierung von Fehlstellen in der Nähe der Aktivatorionen oder auf Bildung von Pb-Pb-Assoziaten beruhen. Es ist plausibel, daß die Konzentrationen der verschiedenartigen Zentren davon abhängen, ob die Fällung und Aktivierung bei Überschuß von Zn(CH₃COO)₂ oder Na₂S erfolgt, und daß sich dies im Intensitätsverhältnis der Banden und in den resultierenden Emissionsspektren widerspiegelt, wie bei unserem Experiment festgestellt wurde. Der Befund, daß die Spektren des ZnS-Pb, (PL) und des in Na₂S-Lösung suspendierten ZnS-Pb, Zn(CH₃COO)₂ (PL) (Abb. 2, Kurven 3 und 4) sehr ähnlich sind, wäre mit einer durch die Adsorption von S²⁻-Ionen verursachten starken Verminderung der Ausbeute für alle anderen Zentren außer den grünen zu deuten.

Im geglühten ZnS-Pb bilden sich nach¹ grünleuchtende Zentren, wenn reduzierend wirkende Agenzien anwesend sind, während in⁵ die grüne Lumineszenz sauerstoffhaltigen Zentren zugeschrieben wird. Letztere Vermutung dürfte zumindest für das ZnS-Pb, Na₂S (PL) nicht zutreffend sein, da hier die Aktivierung bei Überschuß von Na₂S verläuft und deshalb der Einbau von O²⁻- oder OH⁻- neben den Pb²⁺-Ionen weitgehend unterdrückt sein müßte.

- ¹ E. A. Schwager u. A. Fischer, Z. Phys. **149**, 347 [1957].
² A. M. Gurvitch, A. P. Nikiforova u. M. K. Tombak, Zhur. anal. Khim. **25**, 1529 [1970].
³ K. Kynev u. R. Dafinova, Ann. l'Univ. Sofia Chim. **66**, 467 [1971/72].
⁴ S. Shionoya, T. Koda, K. Era u. H. Fujiwara, Luminescence of Organic and Inorganic Materials, H. Kallman u. G. Spruch, Eds., Wiley, New York 1962, S. 355.
⁵ E. J. Boev, A. Michailov u. G. D. Gusseva, Optika i Spektr. **22**, 662 [1967].