

Zur Bildung und Umwandlung der „blauen“ und „grünen“ Zentren im goldaktivierten Zinksulfid

K. Kynev und V. Kuk

Chemische Fakultät an der Universität Sofia, Bulgarien

Z. Naturforsch. **34a**, 262–264 (1979);
eingegangen am 6. November 1978

On the Formation and Conversion of “Blue” and “Green” Centres in Gold-Activated Zinc Sulphide

The phosphor ZnS-Au activated in the presence of zinc exhibits a blue emission band ($E_{\max} = 2,58 \text{ eV}$) which can be ascribed to associated $\text{Au}'_{\text{Zn}}-\text{V}'_{\text{S}}$ -centres. A reversible interconversion of “blue” and “green” centres is achieved by refiring the phosphor samples in a suitable gas atmosphere.

Aus neuerlich ausgeführten Untersuchungen hat sich ergeben, daß die relative Intensität der wohlbekannten blauen Bande, die neben der grünen im Emissionsspektrum des ZnS-Au auftritt [1, 2], wesentlich von der Gasatmosphäre während der Aktivierung abhängt [3]. In der vorliegenden Mitteilung sind Ergebnisse eines weiteren Studiums der Bildung und Umwandlung der Goldzentren angeführt, welches insbesondere zur Klärung der Natur der „blauen“ Zentren beitragen sollte.

Auf Grund der experimentellen Befunde wurden in [3] zwei mögliche Modelle für die „blauen“ Zentren aufgestellt und diskutiert: ein sauerstoffhaltiges $\text{Au}'_{\text{Zn}}-\text{O}_\text{S}$ -Zentrum (I) und ein unter Beteiligung von Schwefellücken gebildetes $\text{Au}'_{\text{Zn}}-\text{V}'_{\text{S}}$ - (oder $\text{Au}'_{\text{Zn}}-\text{V}'_{\text{S}}$ -)Zentrum (II). Um darüber Auskunft zu bekommen, welches von diesen Modellen vorzuziehen ist, wurde die Aktivierung des ZnS mit Au in einer Zinkdampfatmosphäre vorgenommen. Nach Zugabe von Gold(III)chlorid (10^{-2} Mol-%), KCl (1 Mol-%) und ZnCl_2 (0,5 Mol-%) wurde das Ausgangssulfid einer desoxydierenden thermischen Behandlung bei 400°C unterworfen und darauf folgend in einer evakuierten Quarzampulle in Anwesenheit von Zn 30 min lang bei 900°C erhitzt. Sollte der Bau der „blauen“ Zentren dem Modell (II) entsprechen, so wäre die Entstehung derselben begünstigt, sofern sich unter diesen Präparationsbedingungen eine hohe Konzentration der Schwefellücken einstellen müßte. Es zeigte sich, daß derart aktivierte ZnS-Au unter UV-Anregung (Hg-Linie 365 nm) blaue Lumineszenz aufweist, deren spek-

trale Verteilung in Abb. 1 dargestellt ist (Kurve 1: selbstaktivierte ZnS, in N_2 -Atmosphäre bei 900°C hergestellt, $\lambda_{\max} = 465 \text{ nm}$, $E_{\max} = 2,63 \text{ eV}$; Kurve 2: unter Zugabe von Zn aktivierte ZnS-Au, $\lambda_{\max} = 476 \text{ nm}$, $E_{\max} = 2,58 \text{ eV}$). Da keine Gründe bestehen, einen Zuwachs der Konzentration der „blauen“ Zentren in Anwesenheit von Zn anzunehmen, wenn man Modell (I) voraussetzt, ist der Schluß berechtigt, daß Modell (II) – das $\text{Au}'_{\text{Zn}}-\text{V}'_{\text{S}}$ -Zentrum – im Einklang mit dem Experiment steht. Die vollständige Unterdrückung der grünen Bande, welche Au'_{Zn} -Zentren zuzuordnen ist, müßte dann mit einer weitgehenden Verschiebung des Gleichgewichts



zugunsten der $\text{Au}'_{\text{Zn}}-\text{V}'_{\text{S}}$ -Assoziate gedeutet werden.

Es wäre zwar denkbar, daß die Au^{1+} -Ionen durch das Zink zu elementarem Gold reduziert werden, letzteres nicht in das Zinksulfid eingebaut wird und die blaue Emission von SA-Zentren herstammt. Doch ist die ZnS-Au(Zn)-Bande nach längeren Wellen verschoben im Vergleich zur SA-Bande (Abbildung 1). Durch Überlagerung der grünen Au'_{Zn} -Bande kann man das Emissionspektrum des ZnS-Au(Zn) aus demjenigen des

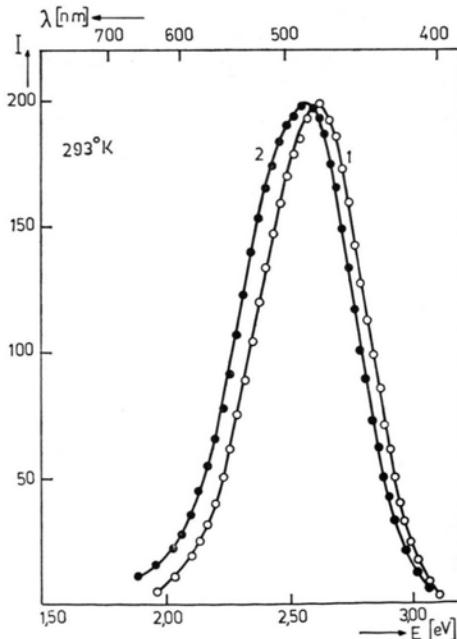


Abb. 1. Spektrale Verteilung der Emission: 1) ZnS-SA, 2) ZnS-Au(Zn).

Reprint requests to Dr. K. Kynev, Faculty of Chemistry,
1 Anton Ivanov Avenue, Sofia 26, Bulgaria.

0340-4811 / 79 / 0200-0262 \$ 01.00/0

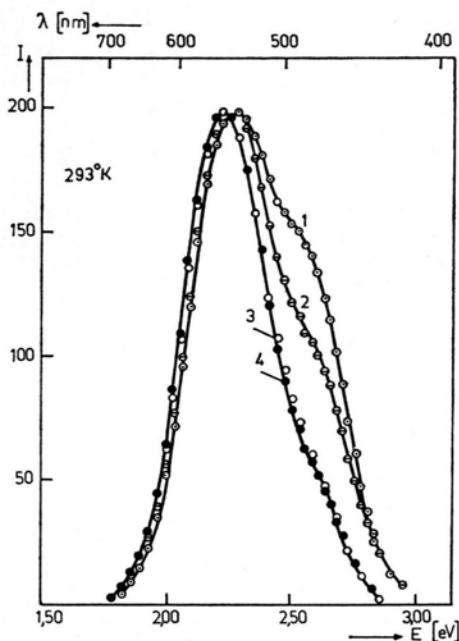


Abb. 2. Umwandlung der Goldzentren bei thermischer Nachbehandlung: 1) N_2 (Aktivierung in N_2); 2) $H_2S \rightarrow N_2$ (Aktivierung in H_2S , thermische Nachbehandlung in N_2); 3) $N_2 \rightarrow H_2S$; 4) H_2S .

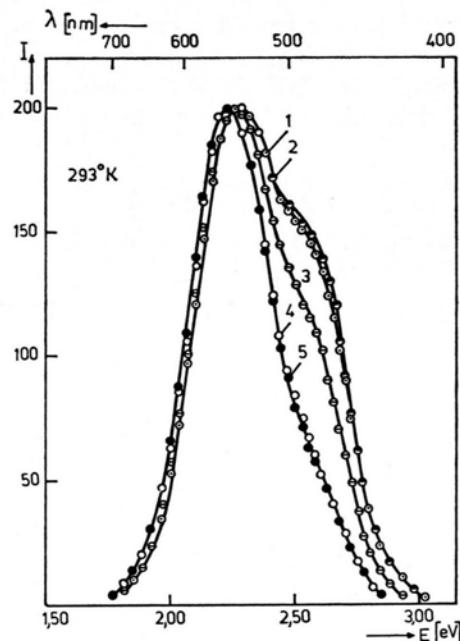


Abb. 3. Umwandlung der Goldzentren bei thermischer Nachbehandlung: 1) N_2 ; 2) $HCl \rightarrow N_2$; 3) HCl ; 4) $HCl \rightarrow H_2S$; 5) H_2S .

$ZnS-SA$ nicht erhalten. Die Aktivierung in Zn -Dampf könnte die relative Intensität der Einzelbanden verändern, welche nach [4] als Komponenten der SA-Emission auftreten, es wäre aber dabei mit einer kurzweligen, auf Bildung von Zni - und Cl'_S -Zentren beruhenden Verlagerung des resultierenden Spektrums zu rechnen. Auf Grund dieser Erwägungen müßte die Lumineszenz des $ZnS-Au(Zn)$ „blauen“ Goldzentren zugeschrieben werden.

Die Coulombsche Wechselwirkung zwischen Au'_{Zn} und V'_S sollte ein Sinken des Grundterms des Aktivators und folglich eine Vergrößerung der Distanz Aktivatorterm-Leitungsband hervorrufen. Damit könnte die größere Energie der von den $Au'_{Zn}-V'_S$ -Zentren ausgestrahlten Photonen, im Vergleich zur Energie der Au'_{Zn} -Zentren, verständlich werden.

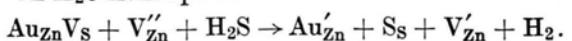
Die Aktivierung von ZnS mit Au unter Zugabe von Schwefel ergibt einen Phosphor, bei dem nur die grüne Bande gut ausgeprägt ist; die blaue hat — ähnlich wie bei Aktivierung in H_2S — sehr niedrige relative Intensität. Diese Wirkung des Schwefels ist auf eine Verminderung der Konzen-

tration der Schwefellücken und dem zufolge auch der Assoziate $Au_{Zn}V_S$ zurückzuführen.

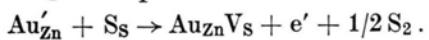
Eine andere Versuchsreihe war der Frage zugewandt, ob bei wiederholter thermischer Behandlung in entsprechender Gasatmosphäre ($900^\circ C$, 30 min) eine Umwandlung der „grünen“ Zentren in „blaue“, und umgekehrt, stattfinden kann. Die normierten Luminesenzspektren der untersuchten Präparate sind in Abb. 2 und 3 wiedergegeben. Durch thermische Nachbehandlung des in H_2S präparierten $ZnS-Au$ in einer N_2 -Atmosphäre kann man die Ausbildung der blauen Bande mit erheblicher Intensität hervorrufen (Abb. 2, Kurve 2). Wird dagegen das ZnS zuerst in N_2 aktiviert und darauf in H_2S erhitzt, so tritt ein Abbau der „blauen“ Zentren zugunsten der „grünen“ ein (Abb. 2, Kurve 3). Ähnliche Änderungen in der spektralen Verteilung der Lumineszenz sind auch festzustellen, wenn man von einem in HCl aktivierten $ZnS-Au$ -Phosphor ausgeht (Abb. 3). Aus diesen Ergebnissen ist zu schließen, daß die Blau-Grün-Umwandlung der Goldzentren reversibel ist und die von der Gasatmosphäre bestimmten Gleichgewichtskonzentrationen der beiden Zentrenarten

schon bei 900 °C relativ schnell erreicht werden. Unter Berücksichtigung der von uns angenommenen Modelle können die Vorgänge der Zentrenumwandlung durch folgende Gleichungen beschrieben werden:

In H₂S-Atmosphäre



In N₂-Atmosphäre



[1] S. T. Henderson, P. W. Ranby u. M. B. Halstead, J. Electrochem. Soc. **106**, 27 (1959).

[2] M. Avinor, J. Electrochem. Soc. **107**, 608 (1960).

[3] K. Kynev u. V. Kuk, Veröffentlichung bevorstehend.

[4] Z. P. Iljukhina, E. I. Panasjuk, V. F. Tunitskaja u. T. F. Filina, Trudi Fiz. Inst. Akad. Nauk USSR **59**, 38 (1972).