

Kristallchemischer Aufbau der Leuchtzentren im Zinksulfid

Von Dr. habil. N. RIEHL und Dr. H. ORTMANN*)

Laboratorium für technische Physik der T. H. München und Institut für Medizin und Biologie
der Deutschen Akademie der Wissenschaften in Berlin-Buch

Die Darstellung der ZnS-Luminophore wird durch Sauerstoff entscheidend beeinflusst. Es entstehen, gefördert durch chlorierende Agentien, Schwefel-Fehlstellen, die den Kristall befähigen, Leuchtzentren zu bilden. Die chemischen Verhältnisse — hier nur kurz umrissen — werden demnächst in einer Monographie „Zum Aufbau der ZnS-Luminophore“ ausführlich beschrieben**).

Alle bisherigen Vorstellungen über den Aufbau der „Leuchtzentren“ im ZnS beruhen auf einer Vereinfachung vor allem der chemischen Verhältnisse. Die Ausgangsbasis unserer Untersuchungen bildeten eigene Erfahrungen bei der technischen Herstellung von ZnS-Luminophoren. Zunächst galt es, den Chemismus der Herstellungsprozesse, also der Glühung von extrem gereinigtem gefälltem Zinksulfid — mit oder ohne Cu bzw. Ag als „Aktivator“ — in Anwesenheit eines „Schmelzmittels“ aufzuklären. Später wandten wir uns zum Teil ganz neuen Präparations- und Behandlungsmethoden zu, um über die chemische und kristallchemische Natur der Leuchtzentren weitere Auskunft zu erhalten. Versuche zahlreicher anderer Forscher mußten wiederholt werden, um die Gründe gelegentlich auftretender experimenteller Widersprüche zu klären¹⁾.

Die Rolle des Sauerstoffs

Sauerstoff spielt eine wesentliche, bisher stark unterschätzte Rolle bei der Entstehung von ZnS-Luminophoren:

1.) Beim Glühen von gefälltem ZnS mit chloridischen Schmelzmitteln (NaCl und dgl.) unterhalb etwa 1000 °C bewirkt der Sauerstoff die Freisetzung von Chlor (in Form von Cl₂ oder HCl) aus dem Schmelzmittel, wodurch dessen chlorierende und mineralisierende Wirkung auf das ZnS außerordentlich verstärkt wird. Ist nur Sauerstoff zugegen, so beginnt der Prozeß mit einer partiellen „Anröstung“ des Zinksulfides; hierbei entstandenes SO₂ setzt dann aus dem chloridischen Schmelzmittel das Chlor frei. Ist etwas H₂O zugegen, so wird HCl freigesetzt. Oberhalb 1000 °C vermag das Schmelzmittel ohne Sauerstoff zu wirken.

2.) Der Sauerstoff kann in analytisch erfaßbaren Mengen in den ZnS-Luminophor isomorph in Form von ZnO eingebaut sein. Er gelangt durch Hydrolyse des gefällten ZnS beim Trocknen, durch Anwesenheit Sauerstoffhaltiger Salze (z. B. ZnSO₄), Hydratwasser oder partielle Anröstung des ZnS beim Glühen in den ZnS-Luminophor. ZnO-haltige und ZnO-freie ZnSCu- bzw. ZnSAg-Luminophore unterscheiden sich deutlich in ihrem Lumineszenzspektrum. ZnO-haltiges ZnSCu zeichnet sich durch be-

sonders langdauernde Phosphoreszenz aus, ZnO-freies ZnSCu aber durch besonders gute Lichtausbeute bei Erregung durch α -Strahlen. Die „glow-Kurven“ und andere Eigenschaften sind ebenfalls verschieden.

3.) Die wesentlichste Rolle spielt der Sauerstoff beim „aktivatorfreien“ himmelblau leuchtenden Zinksulfid. Bei extremer Fernhaltung von Sauerstoff entstehen völlig nichtleuchtende Präparate, auch dann, wenn chlorierende, oder sonstige „aktivierende“ Agentien zugegen sind. Es kommt auf ganz geringe Sauerstoff-Mengen an, bei denen die Zahl der anwesenden Sauerstoff-Atome vergleichbar ist mit der Zahl der entstehenden Leuchtzentren. Beim himmelblau leuchtenden aktivatorfreien ZnS ist also der Sauerstoff als direkter Bestandteil des Leuchtzentrons aufzufassen. Läßt man in nichtleuchtende Sauerstoff-freie ZnS-Kristalle nachträglich durch Diffusion (bei 400 °—500 °C) Kupfer einwandern, so ergeben sich normale, grünleuchtende ZnSCu-Luminophore.

Chemischer Aufbau der Leuchtzentren

Cu kann als Aktivator im ZnS in zwei verschiedenen Zuständen existieren²⁾. Außer dem wohlbekannten grünen Leuchten gibt es ein nachleuchtfreies blaues Leuchten mit einem Emissionsmaximum bei 450 m μ . Der „grüne Zustand“ überwiegt bei geringen Gehalten an Cu, während der „blaue Zustand“ vorzugsweise bei hohen Cu-Gehalten entsteht.

Bei unseren Untersuchungen ließen wir den Aktivator (Cu) in schon fertiggeglühte, „präformierte“ ZnS-Kriställchen durch Diffusion (bei 300 °—500 °C) einwandern. Diffusion von 10⁻⁴ g Cu in 1 g ZnS bei 450 °C lieferte je nach der Beschaffenheit des ZnS völlig verschiedene Ergebnisse. Gewöhnliches aktivatorfreies, bei 850 °C hergestelltes ZnS (mit hellem himmelblauem Leuchten) ergab Präparate mit dem üblichen grünen ZnSCu-Leuchten. Aktivatorfreies ZnS, das bei 1250 °C geglüht war und daher nur noch ein ganz schwaches himmelblaues Leuchten zeigte, lieferte Präparate mit rein blauem Cu-Leuchten. Man mußte in diesem Fall die einwandernde Cu-Menge zehnfach herabsetzen, um grünes Leuchten zu erhalten.

In dem aktivatorfreien, geglühten (himmelblau leuchtenden) ZnS sind, vom normalen Gitter abweichende Stellen („Acceptoren“), vorgebildet, die mit dem Kupfer Leuchtzentren bilden können, gleichgültig, ob das Kupfer schon bei der Herstellung oder erst nachträglich durch Diffusion herangebracht wird. Die vorgebildeten, fehlerhaften Stellen sind eine Vorbedingung für das Entstehen sowohl der grünleuchtenden, wie auch der blauleuchtenden Cu-Zentren.

Bei den Glühtemperaturen der ZnS-Luminophore findet eine merkliche thermische Dissoziation des ZnS statt, und

*) Die ausführliche Arbeit wird demnächst als Monographie Nr. 72 zur „Angewandte Chemie“ und „Chemie-Ingenieur-Technik“ im Verlag Chemie erscheinen. Sie wird voraussichtlich 50 Seiten umfassen und etwa 14.— DM kosten.

**) Diese Untersuchungen waren bereits 1950 abgeschlossen. Aus äußeren Gründen können sie erst jetzt veröffentlicht werden. In der ausführlichen Monographie werden auch Literaturangaben und Besprechung der Ergebnisse anderer Autoren bis 1951 berücksichtigt sowie eine Reihe eigener Arbeiten in russischen Zeitschriften (N. Riehl u. H. Ortmann, Doklady Akad. UdSSR 66, 613, 841 [1949]; N. Riehl u. H. Ortmann, Journal obščestve Chimii (J. allg. Chem.) 25, 1057, 1289, 1693 [1955]) mitgeteilt.

¹⁾ Einige Ergebnisse holländischer Forscher konnten noch nicht gründlich mit unseren Resultaten verglichen werden, da hierzu zusätzliche Versuchsreihen erforderlich wären. (Vgl. E. J. Verwey u. F. A. Kröger, Philips, techn. Rdsch. 13, 90 [1951] und spätere Veröffentlichungen). Einige vorläufige, noch unveröffentlichte Ergebnisse deuten darauf hin, daß eine Revision der bisherigen Vorstellungen vom Mechanismus der „koaktivierenden“ Wirkung dreiwertiger Kationen notwendig ist.

²⁾ S. Rothschild, Trans. Faraday Soc. 42, 635 [1946]; N. Riehl u. H. Ortmann, Doklady Akad. UdSSR. 66, 613, 841 [1949]; F. A. Kröger, J. E. Hellingmann u. N. W. Smit, Physica 25, 990 [1949].

zwar tritt nach unseren Versuchen bei rein thermischer Dissoziation im restlichen ZnS ein Zn-Überschuß auf, der bei genügend hohen Temperaturen wieder kleiner wird. Man darf also annehmen, daß im ZnS Schwefel-Fehlstellen entstehen können (s. Bild 1).

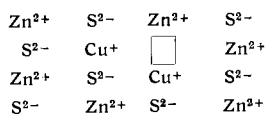
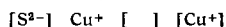


Bild 1

Auch beim Glühen von ZnS in einem Strom von wasserfreiem HCl entsteht ein Zn-Überschuß im ZnS. Diese Beobachtung wie auch die Tatsache, daß gründlich sulfuriertes ZnS unfähig ist, Leuchtzentren zu ergeben³⁾, legen den Gedanken nahe, daß

- 1.) die Schwefel-Fehlstellen den Kristall fähig machen, Leuchtzentren zu bilden, und
- 2.) die Bildung von Schwefel-Fehlstellen durch chlorierende Agentien (wie HCl) gefördert wird.

Die anomale Stelle des Gitters (Schwefel-Fehlstelle) sei im folgenden als [Zn] []-Stelle⁴⁾ bezeichnet. Die [Zn] []-Stelle kann selbst nicht das himmelblaue Leuchten des aktivatorfreien ZnS ergeben. Aber ein nicht leuchtfähiges ZnS kann Cu in Form von Leuchtzentren aufnehmen. Die Menge Cu, die in Form grünleuchtender Zentren eingebaut werden kann, ist begrenzt durch die im ZnS vorhandene Anzahl vorgebildeter, anomaler Stellen. Es liegt nahe, die Acceptorstellen mit den [Zn] []-Stellen zu identifizieren und anzunehmen, daß das Cu die Zn-Atome daraus verdrängt, so daß das System [Cu] [] das grüne Leuchten verursachen sollte. Unter Berücksichtigung der neuen magnetischen Meßergebnisse an ZnSCu⁵⁾ muß angenommen werden, daß zwei Zn²⁺-Ionen an der Schwefel-Fehlstelle (oder in der Nähe dieser Fehlstelle) durch zwei Cu⁺-Ionen ersetzt werden, so daß das System



für das grüne Leuchten des Cu in ZnS verantwortlich sein muß. — Eine analoge Zusammensetzung können wir für Ag-Zentren annehmen.

Blauleuchtende Cu-Zentren entstehen⁷⁾ nur bei hohem Cu-Gehalt und für ihre Entstehung sind dieselben anomalen Stellen („Acceptoren“) verantwortlich, wie für die „grünen“ Zentren. Offensichtlich entstehen die blau leuchtenden Cu-Zentren durch Einbau weiterer Cu-Atome bzw. -Ionen in der Umgebung grün leuchtender Zentren⁶⁾.

Diese Vorstellungen werden durch die folgenden Versuche gestützt.

Wenn es bei der Erzeugung von Leuchtzentren⁷⁾ wirklich auf Schwefel-Fehlstellen ankommt und wenn die besondere Wirksamkeit chloridischer Agentien nicht auf der Wirkung des Chlors, sondern nur auf der Entschwefelung beruht, so muß es möglich sein, den Schwefel-Mangel (d. h. die [Zn] []-Stellen) ohne Hilfe von Chlor zu erzeugen, indem man irgendein anderes entschwefelndes Agens benutzt. Es müßte dabei (bei Abwesenheit von Sauerstoff) ein Produkt entstehen, das selbst kein

Leuchten gibt, aber fähig ist, Cu in leuchtender Form aufzunehmen.

Ein Agens, das diesen Bedingungen entspricht, ist Wasserstoff.

Glühten wir ein der Formel ZnS möglichst genau entsprechendes (mit H₂S bei 500 °C vorbehandeltes) Sulfid (ohne Schmelzmittel) in einem Strom von gereinigtem Wasserstoff bei 1000 °C, so erhielten wir — soweit kein Cu zugegen war — völlig nichtleuchtende Präparate. Sofern aber Cu zugegen war, erhielten wir leuchtende Präparate mit der typischen Lumineszenz von ZnSCu. Dasselbe ergab sich, wenn wir in das nichtleuchtende, aktivatorfreie Produkt, das im H₂-Strom hergestellt war, nachträglich Cu bei tieferen Temperaturen (z. B. 450 °C) hineindiffundieren ließen.

Hiermit ist direkt gezeigt, daß es für die Entstehung der Leuchtzentren auf die Entschwefelung des Sulfids ankommt. Gleichzeitig sieht man, daß durch die Entschwefelung des ZnS noch keine an sich leuchtfähigen Gebilde entstehen, sondern daß die Schwefel-Fehlstellen ([Zn] []-Stellen) nur die Rolle von Acceptorstellen spielen, aus denen erst dann Leuchtzentren entstehen, wenn man das Zn in den [Zn] []-Stellen durch Cu ersetzt.

Während also eine Desulfurierung im H₂-Strom (ohne jede Anwesenheit von Cl oder sonstigen „Koaktivatoren“) mit Cu als Aktivator einen ZnSCu-Phosphor ergibt, erhält man hier ohne Aktivator gar keine Leuchtfähigkeit. Setzt man aber dem H₂-Strom etwas Sauerstoff (H₂O) zu, so tritt — ganz in Übereinstimmung mit dem schon oben Gesagten — himmelblaues Leuchten auf. Hierdurch wird noch einmal bestätigt, daß der Sauerstoff als solcher (und nicht in Verbindung mit einer Cl-Wirkung) die Fähigkeit zum himmelblauen Leuchten erzeugt.

Sauerstoff-haltige Leuchtzentren

Das himmelblau leuchtende Zentrum des aktivatorfreien ZnS kann zunächst als [Zn] [O] [Zn] []-Zentrum definiert werden. Für ZnSCu und ZnSAg kann man ein Sauerstoff-freies und ein Sauerstoff-haltiges Zentrum annehmen. Hier muß der Sauerstoff nicht einen Platz unmittelbar neben dem Zentrum einnehmen. Viel eher sollte man von Sauerstoff-Atomen sprechen, die irgendwo in der Nähe des Zentrums verstreut ins Gitter (an Stelle von Schwefel) eingebaut sind. Bei dem aktivatorfreien ZnS-Luminophor dagegen dürfte das Sauerstoff-Atom direkt im Zentrum selbst (oder unmittelbar neben dem Zentrum) plaziert sein. Sonst wäre die tiefgreifende Wirkung des Sauerstoffs schwer verständlich.

Entschwefelung durch chlorierende Agentien

Die entschwefelnde Wirkung des Chlors wurde eingehend geprüft. Stöchiometrisch möglichst einwandfreies ZnS wurde in möglichst H₂O-freiem HCl-Gas geglüht.

Bei Abwesenheit eines Aktivators zeigten die Präparate nicht das normale, himmelblaue Leuchten, sondern es trat eine ungewöhnlich starke Superlinearität der Abhängigkeit der Leuchtstärke von der Erregungsstärke auf. Hier scheint das Verhältnis

Leuchtzentren-Konzentration:

Löschzentren-Konzentration

besonders klein zu sein. Entweder war infolge Sauerstoff-Mangels die Konzentration der himmelblau leuchtenden Leuchtzentren besonders gering oder die starke Entschwefelung rief eine besonders hohe Konzentration von „Löschzentren“ hervor. Als solche wirken vielleicht Assoziate von überschüssigen Zn-Atomen oder von [Zn] []-Stellen (evtl. auch die [Zn] []-Stellen selbst).

³⁾ Vgl. z. B. A. A. Bundel u. A. J. Russanowa, *Iswestija d. Akd. d. UdSSR*, 13, 173 [1949].

⁴⁾ Die Bedeutung des Zink-Überschusses (oder Schwefel-Unterschusses) ist schon frühzeitig von A. Schleede, *diese Ztschr.* 50, 908 [1937] und später von anderen diskutiert worden.

⁵⁾ R. Bowers u. N. T. Melamed, *Sci. Pap. Westinghouse Res. Lab.* 1955.

⁶⁾ Wir unternehmen in dieser Arbeit keinen Versuch, die Frage nach der wirklichen Verteilung der Elektronen zwischen Cu-Atom, Loch und umgebendem Gitter zu entscheiden. Wir glauben, daß diese Frage sicher mit Hilfe vorwiegend physikalischer Methoden entschieden werden kann.

⁷⁾ Wir betrachten hier nicht diejenigen ZnS-Luminophore, bei denen — wie z. B. bei ZnSMn — das Sulfid des Aktivators einfach „Substitutionsmischkristalle“ mit ZnS bildet.

Durch alle chlorierenden Agentien (HCl, chloridische Schmelzmittel) wird, neben gewöhnlicher Chlorierung zu ZnCl_2 , Schwefel partiell aus dem ZnS-Gitter entfernt. Beim Glühen unter wasserfreiem HCl läßt sich die Bildung von freiem Zink direkt demonstrieren. — Wesentlich für die Herstellung der Luminophore ist, daß zugleich das Kristallwachstum gefördert wird, wobei überschüssige Zn-Atome zurückbleiben.

Infolge besonders starker Entschwefelung (abnorm hoher $[\text{Zn}]$ -Stellen-Konzentration) kann eine abnorm hohe Cu-Menge in Form von grünleuchtenden Cu-Zentren eingebaut werden.

Ein- und Auswanderung des Aktivators durch Diffusion

Die Konzentration der Schwefel-Fehlstellen nimmt ab, wenn das Zinksulfid (in Abwesenheit entschwefelnd wir-

kender Agentien) bei $400^\circ\text{--}500^\circ\text{C}$ getempert wird. Da diese Fehlstellen (Zentren) als Acceptoren für den Aktivator (Cu) fungieren, so wandert beim Tempern ein Teil des Kupfers aus den Zentren aus, verläßt den ZnS-Kristall und sammelt sich auf der Kristalloberfläche. — Man kann aber bei $400^\circ\text{--}500^\circ\text{C}$ auch den entgegengesetzten Effekt, nämlich eine Zunahme der Konzentration der S-Fehlstellen (und Cu-Zentren) erwirken, wenn man chlorierende und entschwefelnde Agentien auf den ZnS-Einkristall einwirken läßt. Es ist also ein Nachrücken der Schwefel-Fehlstellen von der Oberfläche ins Kristallinnere bei 400° bis 500°C realisierbar. Die hierbei entstehenden zusätzlichen Fehlstellen sind jedoch bei dieser Temperaturen nur dann stabil, wenn die freigewordenen Zn-Atome durch Aktivator-Atome, z. B. durch Cu ersetzt werden.

Eingegangen am 5. Oktober 1955 [A 747]

Analytisch-technische Untersuchungen

Die Ermittlung der Luftdichte und ihr Einfluß auf analytische Wägungen

Von Dr. A. von LÜPKE

Sartorius-Werke A.G. — Göttingen

Der Luftauftrieb kann bei analytischen Wägungen nur mit Kenntnis der Luftdichte berücksichtigt werden. Da man meist nur Relativwägungen zu machen braucht und es hierfür auf die Kenntnis der Luftdichteänderung ankommt, wird eine einfache Formel angegeben, die für alle praktischen Fälle die Luftdichte mit genügender Genauigkeit anzugeben gestattet. Die mitgeteilten Diagramme ermöglichen es, die Luftdichte-Änderung auf neuartige Weise ohne wesentliche Rechnung zu ermitteln sowie deren Einfluß auf das Wäageergebnis abzulesen und — nicht zuletzt — die Fälle zu erkennen, in denen die Korrektur unterbleiben kann. Außerdem sind Hilfsmittel gegeben für die Korrektur auf den luftleeren Raum, die jedoch nur in Sonderfällen nötig ist.

Obwohl das Endergebnis analytischer, insbes. mikroanalytischer Wägungen meist nur auf 1% genau angegeben werden soll, ist eine wesentlich höhere Genauigkeit dadurch erforderlich, daß meist Taramassen mit gewogen werden müssen, deren Größe die des Wägegutes um ein Vielfaches übersteigt. Je größer nun die Genauigkeit bei der Wägung sein soll, umso sorgfältiger müssen auch alle Fehlerquellen ausgeschaltet werden. Hierzu gehört besonders der Luftauftriebseinfluß. Wann er berücksichtigt werden muß, hängt, abgesehen von der verlangten Genauigkeit, im wesentlichen von der Dichte des Wägegutes im Verhältnis zur Dichte der verwendeten Gewichte ab. *Felgenträger*¹⁾ weist darauf hin, daß die Chemiker die Bedeutung des Luftauftriebes für die Genauigkeit des Wäageergebnisses oft nicht erkennen oder nicht berücksichtigen, da das zu kompliziert erscheint.

Seine Tabellen geben praktische Hilfen für alle derartigen Berechnungen bis zu höchsten Genauigkeiten, wie sie praktisch nur für Institute wie die Physikalisch-Technische Bundesanstalt in Frage kommen. Arbeiten von *H. Ulbricht*²⁾ enthalten nur Hinweise für die Berücksichtigung der Luftdichte, jedoch nicht für deren Ermittlung. Die im *Kohlrausch* und *D'Ans-Lax*³⁾ angegebenen Tabellen gestatten nur eine grobe Reduktion der Masse auf den luftleeren Raum bei normaler Luftdichte, sie sind jedoch nicht dazu geeignet, die Auftriebsänderungen bei Änderung der Luftdichte zu berücksichtigen.

Im folgenden sollen für die praktischen Bedürfnisse des Chemikers einfache und leicht zu handhabende Hilfen sowohl für die Ermittlung als auch für die Berücksichtigung der Luftdichte bei analytischen Wägungen gegeben werden, um damit die Scheu vor derartigen Operationen zu vermindern und so zu einer möglichst hohen Ausnutzung der Genauigkeit der heutigen Analysenwaagen beizutragen.

Wir unterscheiden: 1.) das Ermitteln der absoluten Masse, d. h. die Reduktion der ermittelten Werte auf den luftleeren Raum und 2.) das Ermitteln der Einflüsse von Luftdichteänderungen, die auch bei relativen Wägungen eine Rolle spielen. Meist wird nur der zweite Fall in Frage kommen, und da die Korrekturen hier höchstens den zehnten Teil des ersten betragen, erübrigen sie sich in manchen Fällen. Es ist jedoch unbedingt erforderlich, daß man sich über die Größe der Korrektur und ob sie notwendig ist, vollkommen im Klaren ist.

Einfluß von Luftdichteänderungen auf das Ergebnis relativer Wägungen

Allgemeiner Überblick

Der Zusammenhang zwischen der scheinbaren Massenänderung und der Luftdichte wird durch folgende Formel wiedergegeben:

$$\frac{M_V - M_L}{M_L} = \frac{\rho_L}{\rho_s} - \frac{\rho_L}{\rho_G} \quad (1)$$

wobei M_L die scheinbare Masse in Luft, M_V die auf das Vakuum reduzierte Masse, ρ_L die Luftdichte, ρ_s die Dichte der zu wägenden Substanz und ρ_G die Dichte der Gewichte ist. Durch eine Luftdichteänderung von 5%, wie sie im

¹⁾ *W. Felgenträger*: Feine Waagen, Wägungen und Gewichte, Berlin 1932, S. 249–53 und Tabellen S. 297–302.

²⁾ *H. Ulbricht*, Chemiker-Ztg. 79, 201 [1955]; Feinwerktechnik 59, 243 [1955].

³⁾ *F. Kohlrausch*: Praktische Physik, Leipzig 1944, 19. Auflage, Bd. 2, S. 503. *J. D'Ans u. E. Lax*: Taschenbuch für Chemiker u. Physiker, Springer-Verlag, 2. Aufl., S. 1479.