tung dieser Linie verhindern sollte. Eine Verschlechterung gegenüber der ersten Aufnahme ist nicht zu verkennen. Die Ausmessung der mit der obigen Anordnung erhaltenen Naphthalinaufnahme ergab fast das ganze Naphthalin-Ramanspektrum.

Die Spektrallinien 1, 2, 3, 8, 25, 26, 27, 28, 29, 30 der Abb. 3 sind die Hg-Linien: 5790,66; 5469,60; 5460,73; 4916,00; 4358,32; 4247,46; 4339,16; 4108,07; 4077,83; 4046,77 Å. Die gemessenen Raman-Linien sind aus der Tab. 1 ersichtlich. Die Frequenzen stimmen im Rahmen der Meßfehler mit den Angaben von Kohlrausch⁷ überein.

Man sieht, daß die Verwendung der Interferenzfilter in einer Komplementäranordnung eine recht brauchbare Methode für Raman-Untersuchungen liefert.

Wir möchten Herrn Prof. W. Bothe für sein Interesse an dieser Arbeit danken. Auch sind wir Herrn Dr. Chr. Schmelzer für die anregenden Diskussionen zu Dank verpflichtet.

⁷ K. W. F. Kohlrausch, Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik Bd. 9, 390 [1943].

Über den Zusammenhang zwischen Lichtausbeute und Korngröße bei polykristallinen Kristallphosphoren

Von I. Broser und W. Reichardt

Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. 6a, 466–467 [1951]; eingeg. am 6. Juli 1951)

Die Frage des Rückganges der Lichtausbeute von Kristallphosphoren durch sog. Druck- bzw. Spaltzerstörung wurde bereits im Jahre 1903 von Lenard und Mitarbeitern¹ diskutiert. In der Folgezeit befaßten sich eine Reihe von Arbeiten² mit diesem Problem, ohne daß eine befriedigende Deutung³ der Vorgänge, die zur Herabsetzung der Lichtausbeute führten, gegeben werden konnte. So war beispielsweise bisher nicht geklärt, ob allein die Vergrößerung des Verhältnisses Oberfläche zu Volumen der einzelnen Leuchtstoffkörner zu einer Lumineszenzminderung führt oder ob die Druckzerstörung auf anderen durch das Zerkleinern hervorgerufenen Veränderungen in den Kriställchen beruht.

Wir haben in der letzten Zeit diese Probleme, die besonders im Rahmen der Aufklärung des Mechanismus der strahlungslosen Übergänge^{4,5} wichtig erscheinen, erneut aufgenommen und die erhaltenen quantitativen experimentellen Gesetzmäßigkeiten auf der Grundlage des Riehl-Schönschen Bändermorells⁶ theoretisch gedeutet.

Zur Durchführung der Messungen wurde durch Zermahlen in einer Kugelmühle von grobkörnigem ZnS-Cu und CdS-Ag eine Reihe Fraktionen verschiedener Korn-

größe hergestellt und in dünnen Schichten auf Glasplättchen aufsedimentiert. Die Abnahme der Lichtausbeute mit abnehmender Korngröße wurde vor allem bei Anregung mit α - und γ -Strahlung ermittelt, da hierbei, im Gegensatz zur Lichtanregung, der von den Leuchtstoffschichten absorbierte Betrag der Anregungsenergie unabhängig von der Korngröße ist. Die Intensitätsabhängigkeit der Lumineszenz wurde bei gegebener Korngröße mit Hilfe von monochromatischem UV-Licht bestimmt. Der Nachweis der Lumineszenz erfolgte stets mit einem Sekundärelektronenvervielfacher.

Die Messung der physikalischen Lichtausbeute wird durch Streu- und Absorptionsvorgänge in den polykristallinen Leuchtstoffschichten erschwert. Es gelang jedoch, mit Hilfe einer an anderer Stelle angegebenen Methode⁷ die insgesamt im Leuchtstoff erzeugte Lichtintensität und damit die physikalische Lichtausbeute zu ermitteln. Eine zweite Schwierigkeit ist die Bestimmung des mittleren Verhältnisses Oberfläche zu Volumen, da eventuelle innere Risse und Abweichungen von der Kugelgestalt nur größenordnungsmäßig durch die statistische Bestimmung eines mittleren Korndurchmessers erfaßt werden. Durch Einführung einer leicht meßbaren optischen Konstanten p , die — was wir bereits früher angedeutet haben — dem gesuchten Verhältnis proportional ist, war es jedoch möglich, die Abnahme der Lumineszenzausbeute mit abnehmender Korngröße quantitativ auszumessen.

Die Abnahme sowohl der durch α -Teilchen als auch der durch γ -Strahlen erzeugten Lumineszenz läßt sich sehr gut durch die Gleichung

$$\frac{L}{L_0} = 1 - \ln \left(1 + \frac{a}{\zeta} \right)^{\zeta/a}$$

a = konstanter Faktor

ζ = Verhältnis Oberfläche zu Volumen

wiedergeben, wobei L die bei dem Oberflächenverhältnis ζ und L_0 die bei $\zeta = 0$ vorhandene Lumineszenz ist. Die Veränderung der Intensitätsabhängigkeit mit der Korngröße der durch UV-Licht angeregten Lumineszenz erfolgte derart, daß die bei untermörserter Substanz von der Anregungsintensität unabhängige Lichtausbeute bei starker Zermörserung proportional der Anregungsintensität wird. Da diese Ergebnisse den bei der Zerstörung von CdS-Einkristallen durch α -Teilchen gefundenen Resultaten (Broser u. Warminsky⁵) entsprechen, liegt der Schluß nahe, auch die Druckzerstörung durch die Erzeugung von monomolekularen strahlungslosen Elektronenübergängen in den untersuchten Kristallphosphoren zu erklären. Wir sind der Ansicht, daß durch die Vergrößerung des Verhältnisses Oberfläche zu Volumen in den einzelnen Kristallkörnern bestimmte Abweichungen vom idealen kristallinen Zustand geschaffen werden. Es bilden sich

³ F. Bandow, Lumineszenz. Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1950, S. 167.

⁴ M. Schön, Ann. Physik 3, 333 [1948]; I. Broser u. R. Warminsky, Ann. Physik 7, 289 [1950].

⁵ I. Broser u. R. Warminsky, Z. Naturforschg. 6a, 85 [1951].

⁶ N. Riehl u. M. Schön, Z. Physik 114, 682 [1939].

⁷ I. Broser, Ann. Physik 5, 401 [1950].

¹ Lenard u. Klatt, Ann. Physik 12, 439 [1903]; auch Handb. d. Experimentalphysik Bd. 23, Teil 1.

² A. Smekal, Über den Aufbau der Realkristalle, Como 1927 (Nicola Zanichelli, Bologna); H. Kuppenheim, Ann. Physik 70, 116 [1923]; N. Riehl u. H. Ortman, Ann. Physik 29, 556 [1937]; F. Wecker, Ann. Physik 43, 607 [1943]; F. Frey, Ann. Physik 2, 147 [1948].

unserer Meinung nach im Kristall diskrete, mit Elektronen unbesetzte Energieterme (Haftstellen), über die, entsprechend den früher angegebenen Vorstellungen⁴, strahlungslose Übergänge entstehen können. Die Zahl dieser Haftstellen ist dabei proportional dem Verhältnis Oberfläche zu Volumen.

Eine ausführliche Darstellung der Messungen und der theoretischen Deutung wird in Kürze an dieser Stelle erscheinen.

Einfluß eines magnetischen Feldes auf die Kristallisation und auf die Zusammensetzung von Mischkristallen

Von Giovanna Mayr

(Z. Naturforschg. 6a, 467 [1951]; eingeg. am 4. Juli 1951)

Die Frage, ob Magnetfelder die Kristallisation beeinflussen können, war bisher noch nicht endgültig entschieden. Zu den älteren Versuchen von Plücker, wonach eine im Magnetfeld langsam erstarrte Wismutkugel sich in einem Magnetfeld orientiert, wurde von Wiedemann bemerkt, daß möglicherweise ein Einfluß von Eisenverunreinigungen vorliegen könnte. Neuere Untersuchungen sind zum Teil positiv verlaufen (Bozorth und Mitarbeiter über ferromagnetische Legierungen), zum Teil negativ (Welo über verschiedene Metalle und Salze). Beobachtungen von Goetz, der Wismut bei Anwesenheit eines Kristallkeimes erstarren ließ, ergaben zwar keine Richtungsbeeinflussung, wohl aber Änderungen der Dichte, der elektrischen Leitfähigkeit und der Thermokraft.

Um eindeutige Ergebnisse darüber zu erhalten, ob eine Wirkung des Magnetfeldes auf die Kristallisation besteht, wurden Untersuchungen durchgeführt, welche zu folgenden Resultaten führten:

Der spezifische elektrische Widerstand von Wismutstäbchen, die in einem transversalen Magnetfeld langsam erstarrt waren, zeigte einen um 3,5–4% kleineren, solche, die in einem longitudinalen Magnetfeld erstarrt waren, einen um 4–5% höheren Wert des elektrischen Widerstands als polykristallines Material¹.

Ebenso ergab sich beim Erstarren im Magnetfeld eine Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität von Wismut im dem Sinne, daß der Wert in Richtung des Feldes um etwa 4% kleiner, in der Richtung senkrecht dazu um etwa 5% größer war als der von normalem, polykristallinem Material.

Eine Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität ergab sich auch für Cadmium, wenn dieses im Magnetfeld erstarrt war. Keinen Einfluß des Feldes fand man dagegen erwartungsgemäß bei dem kubisch kristallisierenden Blei^{1,2}. Schließlich ergab sich ein nachweisbarer Effekt auch bei Silbernitrat*.

Da es wünschenswert erschien, auch andere Wirkungen

¹ G. Mayr, Ateneo Parmense XV—IV, 243—253 [1943—1944].

² G. Mayr, Rend. Ist. Lombardo Sci. Lettere LXXVIII—I—, 459 e 511 [1944—1945].

* Diese Resultate wurden im Kolloquium der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 22. Juli 1943 in Danzig vorgetragen.

des magnetostatischen Feldes zu studieren — insbesondere bleibende Änderungen von Eigenschaften einer Substanz — wurden noch folgende Untersuchungen ausgeführt:

1. Es wurde, in Gemeinschaft mit Prof. W. Klemm in der Techn. Hochschule Danzig, der Einfluß eines magnetischen Feldes auf das Tempern einer Co-Cu-Legierung geprüft und gefunden, daß das magnetische Feld die Löslichkeit des Co ändert, so daß die Grenzkonzentration der Mischkristalle von Co in Cu, bei der die Legierung vom paramagnetischen Zustande in den ferromagnetischen übergeht, etwa 5% kleiner ist als bei solchen Mischkristallen, die im feldfreien Raum getempert waren^{3,5}.

2. Es wurden paramagnetische Salze, nämlich Ni-Nitrat, Ni-Sulfat und Co-Chlorid, durch Aufdampfen oder auch durch Abkühlung einer gesättigten Lösung und durch Erstarren der Schmelze in An- und Abwesenheit eines magnetostatischen Feldes kristallisiert. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität ergab, daß die polykristalline Masse eine Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität von etwa 2–4% zeigte. Ihr Wert war in Richtung des Feldes größer, in der Richtung senkrecht dazu kleiner als derjenige des normalen polykristallinen Materials. Auch dieser Effekt wie derjenige, der für Bi und Cd gefunden wurde, ist so zu erklären, daß eine statistisch bevorzugte Orientierung der Kristallpaketchen während der Erstarrung erfolgt ist. Die gefundene Anisotropie der Kristallmasse beträgt jedoch nur einige Prozent derjenigen des Einkristalls². Sehr wesentlich ist dabei die Art, wie die Abkühlung durchgeführt wird.

3. Da auch bemerkt wurde, daß während der Abscheidung der studierten Hydratkristalle aus der Schmelze die Substanz durch verschiedene Zustände mit verschiedenen Werten der magnetischen Suszeptibilität hindurchgeht, und daß solche Zustände manchmal noch bei Zimmertemperatur einige Zeit bestehen bleiben, wurde dieser sekundäre Effekt studiert und Gründe dafür angegeben, daß die oben erwähnten Untersuchungen über die Wirkung des magnetischen Feldes dadurch nicht verfälscht gewesen sind³.

4. Um zu prüfen, wie der Einfluß des Feldes sich auf das Wachstum der Kristalle auswirkt, wurden die Untersuchungen über Silbernitrat (dessen Kristalle kein Hydratwasser enthalten) wiederholt: außer der Messung der magnetischen Suszeptibilität wurde mikroskopisch die erstarrte Masse beobachtet. Es zeigte sich, daß die Mikrokristalle eine bevorzugte Orientierung besitzen und sich manchmal so ordnen, daß die erstarrte Substanz eine Faserstruktur zeigt. Manchmal sammeln sie sich in größerer Menge parallel, so daß sich eine Lamellen-Struktur bildet. Diese Ergebnisse sind so zu deuten, daß die Anwesenheit des magnetischen Feldes eine Wirkung auf die Orientierung ausübt, welche bereits durch die Messung der magnetischen Suszeptibilität erkannt worden war⁴.

Ausführliche Notizen über alle diese Effekte sind in der unten angeführten Literatur gegeben.

³ G. Mayr, Rend. Ist. Lombardo Sci. Lettere LXXIX, 245 e 216 [1945—1946].

⁴ G. Mayr, Rend. Ist. Lombardo Sci. Lettere LXXXII, 406 [1949]; LXXXIII, 1 [1950].

⁵ W. Klemm u. G. Mayr, FIAT Review (1947—48) Anorgan. Chemie Bd. IV, S. 141.