

Messungen an Styropor-Granulaten

An vorgeschäumten Styropor-Granulaten – ein treibmittelhaltiges Polystyrol, Hersteller BASF, Ludwigshafen (Rhein) – wurde untersucht, ob sich die erwartungsgemäß extrem niederen dielektrischen Werte eines derartigen Materials noch erfassen lassen.

Die Messungen wurden auch in diesem Fall nach der Impedanzmethode<sup>3</sup> durchgeführt, wobei ein Hohlleiterstück mit Styropor-Granulaten gefüllt war. Die Füll-dichten für die verschiedenen Messungen lagen im Durchschnitt bei  $\bar{\rho} = 2,45 \text{ mg/cm}^3 \pm 0,03 \text{ mg/cm}^3$ . Um eine eventuell vorliegende Abhängigkeit der Absorption von der Größe der Styroporkugeln zu erkennen, waren durch Aussieben die Granulate in drei Gruppen mit 1,5 bis 2,5 mm, 2,5 bis 3,5 mm und 3,5 bis 4,5 mm Durchmesser aufgeteilt worden. In der folgenden Tab. 4 sind die bei 25 und 30 GHz gemessenen  $\epsilon'$ - und  $\tan \delta$ -Werte für die Styropor-Granulate verschiedenen Durchmessers aufgeführt.

| Frequenz<br>GHz | Durchmesser:<br>mm       | 1,5–2,5 | 2,5–3,5 | 3,5–4,5 |
|-----------------|--------------------------|---------|---------|---------|
| 25              | $\epsilon'$              | 1,00    | 1,00    | 1,00    |
|                 | $\tan \delta \cdot 10^4$ | 0,4     | 0,2     | 0,2     |
| 30              | $\epsilon'$              | 1,16    | 1,14    | 1,16    |
|                 | $\tan \delta \cdot 10^4$ | 1,6     | 1,7     | 0,5     |

Tab. 4.  $\epsilon'$  und  $\tan \delta$  von Styropor-Granulaten verschiedenen Durchmessers bei 25 und 30 GHz.

Zusätzlich wurde zur Sicherstellung der Absorption an sehr langen mit Styroporperlen gefüllten K- und X-Band-Hohlleiterstücken das Stehwellenverhältnis bestimmt und mit dem des leeren Hohlleiters verglichen. Auch hier zeigte sich deutlich eine durch das Styropor hervorgerufene Dämpfung, die vielleicht dadurch erklärt werden könnte, daß das zum Vorschäumen dem Polystyrol zugesetzte Treibmittel polare Gruppen in das Styropor bringt.

Zusammenfassung

Mit dieser Arbeit ist sichergestellt, daß eine Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten nach der Impedanzmethode – unter Benutzung der  $H_{10}$ -Welle – bis 140 GHz noch mit einer Genauigkeit von etwa 2% möglich ist, falls sich das Material exakt in den Hohlleiter einpassen läßt. Für viele, leicht verformbare Kunststoffe dürfte diese Grenze bereits bei 90 GHz liegen. Für dielektrische Untersuchungen oberhalb 100 GHz sind daher andere Meßmethoden vorzuziehen. Der  $\tan \delta$  läßt sich bei 30 GHz bis etwa  $5 \cdot 10^{-5}$  noch mit Sicherheit erfassen, wobei allerdings der Fehler 50% und mehr betragen dürfte.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Landesgewerbeamt Baden-Württemberg für Unterstützung dieser Arbeit.

Der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik A.G., Ludwigshafen, sowie der Firma Röhm & Haas G.m.b.H., Darmstadt, danken wir für kostenlose Überlassung der Hochpolymeren.

Zur Natur der Leuchtzentren von Zinksulfid-Phosphoren

A. KAWSKI und A. J. HORODECKI

Institut für Experimentelle Physik der Pädagogischen Hochschule, Gdańsk, Polen \*

(Z. Naturforsch. 23 a, 1234–1235 [1968] ; eingegangen am 11. Januar 1968)

In letzter Zeit wurde von LEHMANN<sup>1–3</sup> der Einfluß von verschiedenen Koaktivatoren auf den Charakter der Lumineszenz-Spektren von ZnS–Cu-Phosphoren untersucht. Dabei hat er immer die zwei charakteristischen Banden (grüne und blaue) gleichzeitig überlagert beobachtet. Bei Herstellung der ZnS–Cu-Phosphore wurde zur Koaktivierung Chlor, Brom und Jod angewandt. Die Eingangskonzentrationen der Koaktivatoren waren sehr klein und betrugen 0,01 bzw. 0,1%. Nach Ansicht verschiedener Autoren hängen die Emissionsverteilung, das Auftreten von Elektrolumineszenz und die Kristallstruktur von ZnS-Phosphoren von Art und Konzentration der Aktivatoren ab<sup>4, 5</sup>.

Unsere Versuche haben nun ergeben, daß auch die Eigangskonzentration von Koaktivatoren einen sehr wesentlichen Einfluß auf die Herstellung von ZnS–Cu-Phosphoren hat.

Unsere Leuchtstoffpulver wurden in folgender Weise hergestellt: Als Ausgangsmaterial für die Luminophore wurde spektralreines ZnS verwendet. Das Zinksulfid (2 g) wurde in einer Lösung von Koaktivator ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  bzw.  $\text{NH}_4\text{J}$ ) und  $\text{CuSO}_4$  aufgelöst, dann energisch abgedampft, getrocknet und bei einer Temperatur von ca. 1100 °C in Anwesenheit von Schwefel einige Minuten, nämlich bis ein lockeres Pulver entstand, geglüht und dann rasch abgekühlt. Bei allen Versuchen wurde in einem offenen Probierquarzglas mit sehr beschränktem Sauerstoffzutritt geglüht. Der Glühungsprozeß endete immer in Anwesenheit von genügend Schwefeldampf. Die rasche Kühlung wurde zonenweise in der Art ausgeführt, daß zum Schluß auf der Oberfläche des Phosphors eine leicht zu beseitigende Schwefelschicht entstand, die den Phosphor vor Sauerstoff schützte<sup>6</sup>. Zur Koaktivierung wurden Chlor und Jod mit Eingangskon-

\* Katedra Fizyki Doświadczalnej, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Gdańsk, Polska.  
<sup>1</sup> W. LEHMANN, J. Electrochem. Soc. 113, 449 [1966].  
<sup>2</sup> W. LEHMANN, J. Electrochem. Soc. 113, 788 [1966].  
<sup>3</sup> W. LEHMANN, J. Electrochem. Soc. 114, 83 [1967].

<sup>4</sup> H. ORTMANN u. H. HARTMANN, Z. Naturforsch. 16 a, 903 [1961].  
<sup>5</sup> H. GOBRECHT, H. NELKOWSKI, J. W. BAARS u. P. VOSS, Internat. Luminszenz-Symp., München 1965, Verlag Karl Thiemig KG, München 1966, S. 415.



zentrationen von ungefähr 35 Mol-% angewandt. Als Dielektrikum zur Suspension des Phosphorpulvers wurde Rizinusöl benutzt. Zur Erregung der Elektrolumineszenz-Zelle wurde sinusförmige Wechsel-Spannung verwendet. Die Lumineszenzspektren wurden mit Hilfe einer schon früher beschriebenen Anordnung gemessen<sup>7</sup>.

Zuerst haben wir, nach der oben dargestellten Präparationsmethode, ZnS—Cu-Phosphore mit kleinen Eingangskonzentrationen von Chlor (0,1 Mol-%) hergestellt. In diesem Falle werden wirklich, in Übereinstimmung mit LEHMANN<sup>3</sup>, gleichzeitig zwei Banden (blaue und grüne) beobachtet. In Abb. 1 sind die Emissionsspektren von ZnS—Cu-Phosphoren, koaktiviert mit Chlor (Eingangskonzentration 0,1 Mol-%), in Abhängigkeit von der Erregungsfrequenz dargestellt. Man sieht, daß mit Veränderung der Erregungsfrequenz eine Blau  $\rightleftharpoons$  Grün-Umwandlung erfolgt. Bei kleinen Frequenzen wird die grüne, dagegen bei großen die blaue Lumineszenz beobachtet. Es unterliegt keinem Zweifel, daß es sich hier um zwei verschiedene Arten von Leuchtzentren handelt.

Weiterhin haben wir ZnS—Cu-Phosphore mit sehr großen Eingangskonzentrationen von Koaktivatoren (Chlor bzw. Brom) hergestellt, wobei die Eingangs-

konzentration von Cu in allen Fällen dieselbe war. Wenn Chlor Koaktivator ist, dann liegt das Emissionsspektrum bei 530—545 nm (grüne Lumineszenz), dagegen liegt das Maximum im Falle von Jod bei 455 nm (blaue Lumineszenz). Jetzt beobachtet man (Abb. 2), daß die Emissionsspektren von ZnS—Cu koaktiviert mit Chlor (36 Mol-%) bzw. Jod (35 Mol-%), unabhängig von der Erregungsfrequenz sind. Also kann man schließen, daß die grüne bzw. blaue Bande getrennt nur dann auftritt, wenn die Konzentrationen von Koaktivatoren sehr groß sind. Weiter möchten wir hervorheben, daß die Rolle des Koaktivators auf die Ausbildung grüner bzw. blauer Leuchtzentren sehr wesentlich ist.

Angaben über die Natur und die Eigenschaften der wichtigsten Leuchtzentren im ZnS findet man bei BROSER, FRANKE, MAIER und SCHULZ<sup>8</sup>, und bei SHIONOYA<sup>9</sup>. Leider besteht noch keine Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Autoren. Auf Grund unserer Versuche vermuten wir, daß die beobachtete Lumineszenz vielmehr durch Störungen im idealen Kristallgitter, als durch eingeführte Fremdatome verursacht ist<sup>6</sup>. Nach unserer Ansicht ist die grüne Lumineszenz durch Schwefelatome auf Zwischengitterplätzen, dagegen die blaue durch die Zinklücken hervorgerufen.

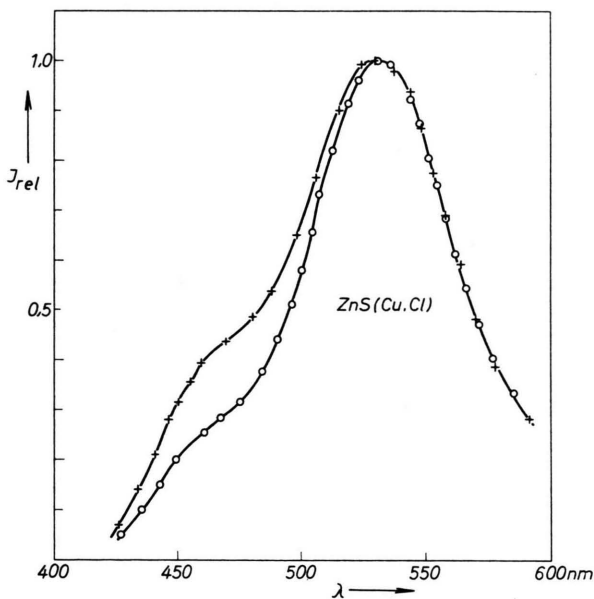


Abb. 1. Emissionsspektren von ZnS—Cu koaktiviert mit Chlor (0,1 Mol-%) in Abhängigkeit von der Erregungsfrequenz: —+— 4000 Hz,  $U=500$  V, —○— 400 Hz,  $U=1100$  V. Die Eingangskonzentration von Cu ist 0,55 Mol-%.

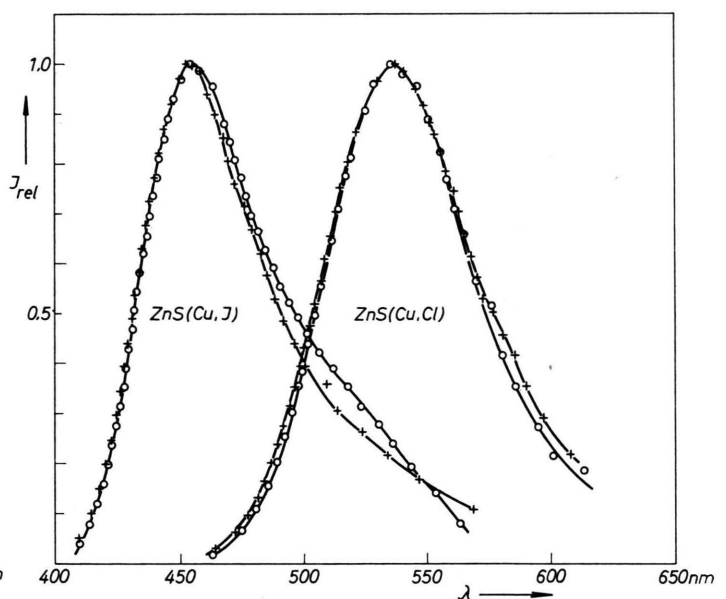


Abb. 2. Emissionsspektren von ZnS—Cu koaktiviert mit Chlor (36 Mol-%) bzw. Jod (35 Mol-%) in Abhängigkeit von der Erregungsfrequenz: —+— 4000 Hz,  $U=1100$  V, —○— 400 Hz,  $U=550$  V. Die Eingangskonzentration von Cu ist 0,55 Mol-%.

<sup>6</sup> A. KAWSKI u. A. J. HORODECKI, in Vorbereitung.

<sup>7</sup> A. KAWSKI, Acta phys. Polon. **24**, 641 [1963].

<sup>8</sup> I. BROSER, K.-H. FRANKE, H. MAIER u. H.-J. SCHULZ, Internat. Lumineszenz-Symp., München 1965, Verlag Karl Thieme KG, München 1966, S. 359.

<sup>9</sup> S. SHIONOYA, Internat. Lumineszenz-Symp., München 1965, Verlag Karl Thieme KG, München 1966, S. 353.