

Ferdinand Anne Kröger

11 september 1915 – 17 maart 2006



Op 17 maart 2006 overleed in Californië op 90-jarige leeftijd Ferdinand Anne Kröger, sinds 1978 correspondent van de Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen.

Ferdinand Kröger werd geboren in Amsterdam, als zoon van Anna en Hendrik Kröger. Hij ontmoette Elisabeth Hofdijk toen beide als vertaler werkzaam waren bij de Britse bevrijders van Nederland. Zij trouwden in 1946 en kregen een zoon Frank en dochter Catharine; er werden drie kleinkinderen geboren. Hij scheidde en trouwde later met Inka Pietersz, die is overleden.

Kröger studeerde scheikunde aan de Universiteit van Amsterdam en legde aldaar in 1937 het doctoraalexamen af. In datzelfde jaar trad hij in dienst van het Natuurkundig Laboratorium van Philips, aanvankelijk onder leiding van dr. J.H. de Boer, maar alras als zelfstandig onderzoeker. Tussen 1958 en 1964 was hij gedetacheerd bij Mullard Research Laboratory, Surrey, Engeland, een tot het Philips concern behorend laboratorium.

In de ruim twintig jaar die hij doorbracht bij Philips bestudeerde hij aanvankelijk luminescerende vaste stoffen. Gedurende de eerste jaren was contact met buitenlandse onderzoekers moeilijk, een ongelukkige start voor een beginneling. Desalniettemin promoveerde hij reeds in 1940 in Amsterdam op een deel van dit onderzoek met een dissertatie getiteld *Luminescence in Solids containing Manganese*. Een eerste publicatie uit die tijd betrof de observatie in II-VI verbindingen zoals ZnS van een serie emissiepieken beneden de absorptiekant op afstanden van de energie van longitudinale fononen. In 1948 publiceerde hij een overzicht van zijn resultaten in een boek, getiteld *Some Aspects of the Luminescence of Solids* en uitgegeven door Elsevier. In die tijd was luminescentie van vaste stoffen een gebied, waar fysisch inzicht nauwelijks voorhanden was. Onduidelijk was ook waarom een vaste stof al dan niet luminesceert. De bereiding van luminescerende stoffen was meer kunst dan wetenschap. De meeste onderzoekers dachten dat men aan een zuivere vaste stof iets moest toevoegen (een zogenaamde activator) om luminescentie te verkrijgen.

Kröger's boek speelt hier een zeer bijzondere rol. Als chemicus probeerde hij zijn te onderzoeken preparaten zo zuiver mogelijk te bereiden en de samenstelling zo goed als in die tijd mogelijk was te controleren. Hierdoor was hij in staat uit zijn metingen fysische conclusies te trekken. Vele jaren later, toen het fysische beeld van luminescentie verder ontwikkeld was, konden vele van zijn experimentele resultaten zondermeer worden geïnterpreteerd.

In feite was Kröger hiermee één van de grondleggers van een aanpak van het vaste stof onderzoek dat in de tweede helft van de twintigste eeuw in Nederland tot grote successen heeft geleid. Dit onderzoeksgebied werd aangeduid met de term vaste stof chemie. Hier volgt nu een enkel voorbeeld uit Krögers werk ter illustratie.

Waarschijnlijk het meest bekend werd Kröger's werk aan de wolframaat-groep. Hij bestudeerde daartoe calciumwolframaat, een verbinding die blauw oplicht onder ultraviolette en röntgenstraling. Meer dan een halve eeuw werd deze verbinding toegepast voor de detectie van röntgenstraling. Lange tijd was onduidelijk wat hier eigenlijk luminesceerde, daar het niet nodig was een verontreiniging toe te voegen. Door een diepgaande studie van de bereidingsmethode was Kröger in staat te concluderen dat de luminescentie van calciumwolframaat is toe te schrijven aan de tetraëdrische wolframaat groepen, die de zuivere vaste stof opbouwen. In die tijd was dit een sensationele conclusie, daar men ervan uitging dat verontreinigingen daartoe noodzakelijk zijn. De aard van de optische overgangen bleef overigens onduidelijk.

Door naast calcium- ook strontium- en bariumwolframaat (met dezelfde kristalstructuur) te bestuderen, toonde Kröger aan hoe gevoelig de thermische doving van de wolframaat-luminescentie voor de directe omgeving is: bariumwolframaat luminesceert ook bij lage temperaturen niet. Eerst twintig jaar later was de theorie dermate gevorderd, dat de resultaten van Kröger eenvoudig te verklaren waren. Hierbij speelde echter ook een rol, dat Kröger zijn experimenten weloverwogen gekozen had. Het duurde nog eens twintig jaar voor Van der Waals en medewerkers de ware aard van de aangeslagen toestand van dit soort luminescerende groepen konden ophelderen. Een halve eeuw bleef dit type van luminescerende complexe ionen een Nederlandse aangelegenheid.

Een ander voorbeeld is de luminescentie van het driewaardige cerium-ion, dat in het concentratiegebied van een paar procent in vele verbindingen een efficiënte luminescentie geeft. Ook hier kon Kröger door nauwgezette bereiding aantonen dat het werkelijk om driewaardig cerium gaat (en niet vierwaardig cerium) en dat deze emissie in het langgolvlige ultraviolet gesitueerd is. Toen twintig jaar later één van ons Kröger tijdens zijn bliksembezoek aan Philips kort ontmoette en hem vertelde over zijn vinding van groene emissie van driewaardig cerium, herinnerde hij zich zijn eigen resultaten van vroeger onmiddellijk, sprong op en zei 'dat kan niet, het is waarschijnlijk vierwaardig cerium'. Inmiddels was de theorie echter zo ver gevorderd, dat relatief langgolvlige cerium emissie niet meer kon worden uitgesloten.

Een analoge situatie deed zich voor bij de luminescentie van het mangaan-ion dat in twee waardigheden kan luminesceren: het vierwaardige ion emitteert in een relatief nauw spectraalgebied in het rood, het tweewaardige ion in een breder spectraalgebied in het groen of in het rood. Ook hier was nauwgezette synthese van verbindingen met ongeveer één procent mangaan een belangrijke voorwaarde voor het bereiken van betrouwbare conclusies. Nadat Kröger deze studie beëindigd had, duurde het nog enige jaren voordat de kristalveldtheorie voldoende ver ontwikkeld was om vele van Kröger's resultaten in een handomdraai te verklaren.

De tot nu toe genoemde luminescenties werden in het Philips' Natuurkundig Laboratorium (en ook daarbuiten) aangeduid als karakteristieke luminescentie, omdat de uitgezonden straling (min of meer) karakteristiek is voor het ion (of de iongroep) dat voor deze emissie verantwoordelijk is. Zonder twijfel is Kröger in zijn tijd één van de belangrijkste onderzoekers op dit gebied geweest.

Daarnaast werd zijn interesse ook getrokken door een ander type van luminescentie, hier kortweg aangeduid als halfgeleiderluminescentie. In Kröger's tijd was het voorbeeld bij uitnemendheid de luminescentie van zinksulfide. Deze luminescentie werd toegepast in televisieweergeefbuizen en in electroluminescerende panelen. Terwijl in de karakteristieke luminescentie de energieniveaus van het emitterende ion de emissie bepalen, treedt in de halfgeleiderluminescentie recombinatie op van electronen in de geleidingsband en electronengaten in de valentieband, waarbij allerlei afwijkingen van de perfecte opbouw van het kristalrooster een rol spelen. In Kröger's tijd was over de aard van deze imperfecties en het verband met de gemeten luminescentie weinig met zekerheid bekend. Op deze wijze raakte Kröger geïnteresseerd in de wijze waarop de concentratie van dergelijke imperfecties bepaald werden door uitwendige factoren, zoals, bijvoorbeeld in het geval van zinksulfide, de zwaveldruk tijdens de bereiding of de concentratie van chloorverontreiniging in uitgangsmaterialen. Ook andere fysische eigenschappen, naast luminescentie, bleken bepaald te worden door de concentratie van zulke imperfecties in de perfecte vaste stof. Met behulp van thermodynamische overwegingen leidde Kröger relaties af tussen de concentratie van de imperfecties en uitwendige factoren. Dit nieuwe gebied van het vaste stof onderzoek werd bekend onder de naam defectchemie.

Voor de uitvinding van de transistor in 1948 heeft de belangstelling voor de studie van de defectchemie sterk gestimuleerd. Immers, juist bij halfgeleiders worden de elektrische eigenschappen vrijwel geheel bepaald door vaak uiterst kleine concentraties van vreemde atomen. Voor de technische toepas-

singen was het daarom van groot belang de concentraties te beheersen en zodoende kristallen met de gewenste samenstelling en eigenschappen te fabriceren. In halfgeleidende verbindingen zoals ZnS, CdTe en GaAs zijn de eigenschappen en ook de oplosbaarheid van vreemde atomen afhankelijk van minuscule afwijkingen van de stoichiometrische samenstelling, en dus van de concentratie in het kristal van onbezette roosterplaatsen (vacatures) of interstitiële atomen. De concentratie van deze roosterdefecten kan worden beïnvloed door het kristal in evenwicht te brengen met een gasfase van geschikte samenstelling.

Kröger heeft een belangrijke bijdrage geleverd aan de ontwikkeling van de thermodynamica van de defectchemie. Hij ontwikkelde op het Natuurkundig Laboratorium van Philips samen met zijn collega dr H.J. Vink een handzame nomenclatuur voor de puntfouten, zoals vacatures en vreemde atomen.

Daaraan was dringend behoefte, daar er voordien een chaotische situatie bestond waarbij auteurs allerlei verschillende, vaak niet goed gedefiniëerde notaties gebruikten. Een bron van verwarring was vooral de wijze waarop de elektrische lading van de puntfout werd aangegeven. De thermodynamica en de nomenclatuur van puntfouten in kristallen werd door Kröger en Vink behandeld in een baanbrekend artikel gepubliceerd in Solid State Science in 1956. Dit artikel heeft grote invloed gehad op de ontwikkeling van de defectchemie, en de notatie hierin voorgesteld werd spoedig algemeen aanvaard.

De notatie van Kröger en Vink is gebaseerd op zogenaamde structurelementen, waarbij wordt aangegeven hoe een roosterplaats in het kristal is bezet. Zo wordt een onbezette roosterplaats A (een vacature) in een AB verbinding aangegeven met V_A , een B atoom dat een A roosterplaats bezet met B_A . De lading van de puntfout werd aangegeven met de effectieve lading, dat is de lading ten opzichte van het oorspronkelijke ideale kristal. Zo is de effectieve lading van een Ca^{++} ion op een Na plaats in NaCl één positieve lading. Met deze notatie verdwijnt het probleem van de toekenning van een lading aan puntfouten in verbindingen als GaAs met een gedeeltelijk ionogene/covalente chemische binding.

Een probleem is dat strikt genomen aan de structurelementen geen thermodynamische potentiaal kan worden toegekend. Dit is een gevolg van het feit dat er in een kristal relaties bestaan tussen de aantallen roosterplaatsen; zo is in een AB kristal het aantal A plaatsen steeds gelijk zijn aan het aantal B plaatsen. Daarom is toevoeging van een structurelement op een A plaats, bijvoorbeeld toevoeging van A_A , niet mogelijk zonder dat ook een element op een B positie wordt toegevoegd. Dit probleem kan worden ondervangen door niet uit te gaan van structurelementen, maar van zogenaamde building units, die

bestaan uit een combinatie van twee structuurelementen, bijvoorbeeld ($A_A + V_B$). Een dergelijk systeem werd eerst voorgesteld door Schottky en later verder uitgewerkt in een publicatie van Kröger, Stieltjes en Vink. De beschrijving in termen van deze building units is echter nogal omslachtig, en wordt daarom weinig toegepast. Het systeem met de door Kröger en Vink voorgestelde structuurelementen en daaraan toegekende virtuele thermodynamische potentialen levert in de praktijk geen problemen op.

Kröger werd met het genoemde theoretische werk de grondlegger van de defectchemie. In 1964 publiceerde hij een boek van 1039 pagina's, getiteld, *The Chemistry of Imperfect Crystals*; een tweede druk, in drie delen, met 1600 pagina's, verscheen in 1974. In dit werk gaf Kröger een kwantitatieve analyse met behulp van de door hem ontwikkelde thermodynamische methoden van de eigenschappen van allerlei technisch belangrijke materialen. Het boek gaf een vrijwel compleet overzicht van al het gepubliceerde theoretische en experimentele werk in de defectchemie.

In 1964 aanvaardde Kröger een positie als hoogleraar 'Electrical Engineering, Materials Science en Chemistry' aan de Universiteit van Southern California, en stichtte daar een nieuw 'Department of Materials Science'. Hij leidde er vele onderzoekers op; velen bezetten later sleutelposities in de leidende industriële laboratoria van ATT, IBM etc.

Kröger en medewerkers hebben uitgebreide studies gewijd aan de defectchemie van Al_2O_3 . Dit materiaal is van belang als elektrode in brandstofcellen omdat het zowel elektrische geleiding door electronen en gaten vertoont, als ook transport van zuurstofionen. Bestudeerd werd het Al-O fase-diagram, de elektrische geleiding van zuiver Al_2O_3 en van Al_2O_3 gedoteerd met vreemde atomen, zoals Ca, Y, Mg, Fe. Ook werd de invloed van defecten op het sintergedrag bestudeerd. Van een ander electrodemateriaal ZrO_2 werd eveneens de defectchemie, de substitutie met vreemde atomen en de elektrische geleiding onderzocht.

Kröger bleef steeds geïnteresseerd in de II-VI verbindingen zoals ZnS, ZnTe, CdS, CdTe. Uitgebreide studies werden gewijd aan de defectchemie, de luminescentie, de elektrische geleiding, het fase-diagram en de thermodynamica van de inbouw van vreemde atomen als Cu, I, Cl, etc. Deze verbindingen waren van interesse voor toepassing in zonnecellen en als luminescerende materialen. Tenslotte noemen we nog het onderzoek van de defectchemie en ionengeleiding van alkali-halogeniden, van de zilverhalogeniden AgCl en AgBr, de electrochemie en de electrodepositie van dunne films van AgCl, ZnTe, loodchalcogeniden en silicium.

Deze opsomming illustreert de omvang van het werk van Kröger. Hij was betrokken bij vrijwel alle belangrijke onderwerpen in het materiaalonderzoek en leverde zelf belangrijke bijdragen, die leidden tot een groot aantal publicaties in gerenommeerde wetenschappelijke tijdschriften. Kröger mag worden beschouwd als een leidende figuur in de defectchemie. Hij ontving voor zijn bijdragen een aantal onderscheidingen. In 1960 vervulde hij de prestigieuze positie van George Fisher Baker Lecturer op het Department of Chemistry van Cornell University, Ithaca, NY. Zijn boek over defectchemie is gebaseerd op een serie lezingen die hij daar gaf. In 1979 werd hem door de Société Française de Hautes Temperatures et Réfractaires de Chaudron Gold Medal toegekend. In 1982 ontving hij de Hobart M. Kramer Award van de Lehigh Valley Section van de American Ceramic Society.

Ferdinand 'Eddy' Kröger was een erudiet man, scherpzinnig en kritisch, met gevoel voor humor. Hij hield van kunst en muziek, van de natuur, wandelen, tennis en van de zon. Altijd gezond, overleed hij van ouderdom.

De schrijvers van dit bericht willen hun dank betuigen aan mevrouw Kröger-Hofdijk voor inlichtingen over professor Kröger.

