

Zum Problem des Einflusses von Gasen auf die Eigenschaften von PbS-Schichten

Von PAUL GÖRLICH

Aus den Laboratorien der Carl-Zeiß-Werke (Jena) und von Zeiß-Ikon (Dresden)

(Z. Naturforschg. 2 a, 47—48 [1947]; eingegangen am 19. Sept. 1946)

Auf Grund der Ansicht, daß die lichtelektrische Wirkung des Bleisulfids durch eine chemische Reaktion zwischen den beteiligten Komponenten, Blei, Schwefel und Sauerstoff, zustande kommt, werden ultrarotempfindliche Zellen durch Sauerstoffbehandlung überbleiter, überschwefelter und stöchiometrischer PbS-Schichten sowie durch Schwefelbehandlung von PbO-Schichten hergestellt.

Eine kürzlich erschienene Arbeit von Hintenberger¹ gibt die Veranlassung zu vorliegender Notiz.

Will man ultrarotempfindliche Widerstandszellen herstellen, so benutzt man nach Angaben von Gudden² zweckmäßig im Hochvakuum auf eine Glasunterlage aufgedampfte PbS-Schichten, die durch Einlagerung von Sauerstoff lichtelektrisch wirksam werden. Ein anderer Weg bietet sich nach Kutzscher³, indem die mit Sauerstoff zu behandelnden Schichten chemisch erzeugt werden³.

Die Sauerstoffbehandlung ist eine notwendige Bedingung, um eine Widerstandsänderung unter Belichtung mit langwelliger Strahlung (langwellige Grenze $\sim 3,5 \mu$) zu erzielen⁴. Das gleiche Verhalten zeigt das Thalliumsulfid, welches ebenfalls nur durch Einlagerung von Sauerstoff lichtelektrisch wirksam ist. Man hat angenommen, daß eine Grundgitterabsorption vorhanden ist, die durch die Störstellen lichtelektrisch wirksam wird.

Die Messungen Hintenbergers über Leitfähigkeit und Thermokräfte erstrecken sich zwar auf einen Temperaturbereich (bis zu etwa 350°C), der im allgemeinen nicht zur Erzielung lichtelektrischer Wirkung an PbS benützt wird, jedoch sind die Vermutungen, die sich aus den Versuchen ergeben, recht bemerkenswert und stimmen mit unserer Auffassung überein. Insbesondere trifft dies zu auf die Ansicht, daß der Sauerstoff bei Temperaturen um 200 bis 250°C in die Schwefellücken einrücke und daß dieser Zustand

als Anfangszustand einer chemischen Reaktion zwischen Sauerstoff und Bleisulfid zu werten sei.

Um lichtelektrisch wirksame PbS-Schichten zu erhalten, muß die Einlagerung des Sauerstoffs bei Temperaturen zwischen 520 und 570°C erfolgen, wobei naturgemäß die Zeitdauer der Temperung eine Rolle spielt. Die bequem mit dem Auge wahrnehmbare Farbänderung der Schicht sowie die spektrale Änderung der Absorption lassen eine chemische Reaktion der beteiligten Komponenten vermuten. Hieraus würde folgen, daß eine Schwefelbehandlung von PbO bei geeigneten Temperaturen zu gleichen Ergebnissen führen müsse. In der Tat zeigt der experimentelle Befund, daß sich, ausgehend von PbO, durch Schwefelbehandlung Schichten mit Leitfähigkeiten über mehrere Größenordnungen unter Wahrung der lichtelektrischen Empfindlichkeit beliebig erzielen lassen.

Nimmt man also eine chemische Reaktion zwischen Sauerstoff und Bleisulfid an, so müssen konsequenterweise auch überschwefelte und überbleite PbS-Schichten, einer entsprechenden Sauerstoffbehandlung unterworfen, ebensolche lichtempfindliche Schichten ergeben wie stöchiometrische PbS-Schichten. Eine Reihe von Versuchen in dieser Richtung zeitigten ein nicht im Widerspruch zu diesen Überlegungen stehendes Resultat.

Leitfähigkeitsmessungen an PbS-Schichten während des Temperungsvorganges über 500° lassen

¹ H. Hintenberger, Z. Naturforschg. 1, 13 [1946].

² Nicht öffentlicher Vortrag von B. Gudden in „Forschungsarbeiten über infrarote Strahlungsempfänger“, Berlin 1944.

³ Vergl. G. Brückmann, Kolloid-Z. 35, 1 [1936].

⁴ Einzelheiten über die Eigenschaften von PbS-Widerstandszellen vergl. P. H. Keck, Optik 1, 42 [1946].



den Schluß zu, daß bei diesen Temperaturen eine elektrolytische Komponente der Leitfähigkeit vorhanden sein muß. Es setzt eine Wanderung des Schwefels ein, die sich bis zur Absetzung des Schwefels an der Anode steigern läßt. Die Leitfähigkeitsmessungen bis zu $\sim 300^\circ\text{C}$ stimmen mit den Ergebnissen von Hintenberger im wesentlichen überein.

Es drängt sich bei diesen Ergebnissen und den daraus gezogenen Folgerungen die Frage auf, ob auch der Sperrschichteffekt am PbS eine chemische Reaktion zwischen Sauerstoff und Bleisulfid fordert. Hochempfindliche PbS-Sperrschichtzellen herzustellen, ist unseres Wissens noch nicht gelungen. Der von uns bisher erzielte Effekt liegt schätzungsweise noch um zwei Größenordnungen unter dem, der sich erzielen lassen müßte. Wir können daher über obige Frage noch nicht diskutieren. Hingegen liegen einige Erfahrungen an natürlichen PbS-Kristallen vor. Bekanntlich kann man aus natürlichem PbS-Kristall eine Zelle herstellen, die eine selbständige EMK bei Belichtung liefert⁵ (genannt Bleiglanz-Netzzelle). Man poliert einen Kristall und drückt von der Lichteinfallseite aus ein feinmaschiges Drahtnetz auf. Bemerkenswert ist, daß Einkristalle und grobkristal-

line Stücke keinen Effekt geben. Lediglich Kristalle mit feinkristallinem Gefüge bestimmter Fundorte (z. B. Sardinien) sind zur Herstellung von Netzzellen geeignet. Zunächst scheint die mit den PbS-Widerstandszellen übereinstimmende spektrale Verteilung der PbS-Netzzellen darauf hinzuweisen, daß die gleiche Gitteranordnung wie bei den PbS-Widerstandszellen als Ursprungsort der ausgelösten Elektronen zu gelten hat. Es fragt sich dann, wo die Möglichkeit zu einer chemischen Reaktion zwischen Sauerstoff und Bleisulfid im natürlichen PbS bestehen konnte. Vermutlich hat man hierzu die Oberfläche der feinen Kristallite in Betracht zu ziehen. Dagegen dürfte die Entstehung eines grobkristallinen Gefüges bzw. eines Einkristalles unter Bedingungen geschehen sein, die eine chemische Reaktion zwischen Sauerstoff und Bleisulfid an den Grenzen der Kristalle bzw. des Einkristalles nicht zuließen (fehlende hohe Temperatur und fehlender hoher Druck bei der Entstehung der Kristalle, also Wachstum ohne äußere Hemmungen).

Wie weit es uns möglich ist, in Zukunft quantitative Messungen zur vollständigen Aufklärung der Erscheinungen durchzuführen, läßt sich im Augenblick noch nicht übersehen, so daß wir uns vorläufig mit den vorstehenden kurzen Angaben begnügen müssen.

⁵ Nicht öffentlicher Vortrag von P. Görlich u. K. Großkurth in „Forschungsarbeiten über infrarote Strahlungsempfänger“, Berlin 1944.

Die Abscheidung strömender Apiezonölnebel durch Thermodiffusion

Von RICHARD WEBER*

(Z. Naturforschg. 2a, 48—55 [1947]; eingegangen am 5. Okt. 1946)

Es wird eine apparative Anordnung angegeben, mit deren Hilfe hochverdünnte Apiezonölnebel in reproduzierbarer Weise erzeugt werden können. Um die Konzentration dieser Nebel zu verfolgen, werden dieselben unter dem Tyndallometer beobachtet und in konstanten Zeitabständen von 2 min die Streulichtintensität gemessen. Hierbei bleibt die Streulichtintensität während einer Versuchsdauer von 1 Stde. konstant. — Anschließend wird die Abscheidung der Nebel beim Durchgang durch ein Thermodiffusionsrohr studiert. Hierbei gelingt es, die Abscheidung in Abhängigkeit von Temperaturgradient, Strömungsgeschwindigkeit und Massenkonzentration quantitativ zu erfassen. Für kleine Strömungsgeschwindigkeiten stimmt die im thermischen Felde resultierende Geschwindigkeit der Teilchen mit der an Hand einer Gleichung von A. Einstein ermittelten überein.

Im Rahmen einer Reihe von Arbeiten über die Isotopentrennung durch Thermodiffusion wird darauf hingewiesen, daß sich der Thermodiffu-

sionseffekt besonders eindrucksvoll an Aerosolteilchen demonstrieren läßt, wenn man das von Clusius und Dickel angegebene Trennrohr zu der Auer-Gesellschaft, Werk Oranienburg bei Berlin, durchgeföhrt.

* z. Zt. Dickschied über Bad Schwalbach (Taunus). Die Versuche zu dieser Arbeit wurden im Laboratorium