

$-n_R$  und  $-b$  sind Randkonzentration und Beweglichkeit der Elektronen. Die Randfeldstärke  $\mathfrak{E}_R$  ist negativ, da die Raumladung in der Sperrsicht durch positiv geladene Störstellen bedingt ist.  $I$  und  $E$  haben gegenüber (15) die Vorzeichen geändert. Daher sind Flussrichtung und Sperrrichtung bei Überschusshalbleitern gegenüber Defekthalbleitern vertauscht; bei Überschusshalbleitern ist die belichtete Elektrode positiv, der Photostrom fließt vom Halbleiter zur Elektrode. Der Zusammenhang zwischen Flusskennlinie und Photokennlinie und die übrigen Beziehungen des zweiten Abschnitts können ohne weiteres übernommen werden.

Bezeichnet man mit  $\mathfrak{E}_R$ ,  $I$  und  $E$  die *Absolut-Beträge* von Randfeldstärke, Photostrom und Photo-

spannung, mit  $n$  bzw.  $b$  die Dichte bzw. Beweglichkeit der für die Leitung im Halbleiter-Innern wesentlichen Ladungsträger, so gilt für Defekt- und Überschusshalbleiter:

$$\frac{J}{h\nu} e \left[ \left( 1 + \frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{E}_R x_0} \right)^{-1} - \exp \left( -\frac{d}{x_0} \right) \right] - I = n_R e b \mathfrak{E}_R \left[ \exp \left( \frac{E}{\mathfrak{B}} \right) - 1 \right]. \quad (25)$$

Unsere Ausführungen bezogen sich auf die gebräuchlichen Vorderwandzellen, wie aus der Annahme (5) über die Verteilung der Lichtintensität in der Sperrsicht hervorgeht. Bei Hinterwandzellen ändert sich lediglich der Ausbeutfaktor  $A$ , für welchen vor allem die Filterwirkung der vorgelagerten Halbleiterschicht maßgebend wird.

## Über einen photoelektrischen Rausch-Effekt

Von WALTER REICHELT und AUGUST BECKER

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. 2a, 403—409 [1947] eingegangen am 26. Juli 1946 \*)

Es ist bekannt, daß in Gleichstromkreisen, die einen Halbleiter enthalten, Stromschwankungen, sog. Rausch-Effekte, auftreten können, welche der beliebigen Verstärkung eines durch äußere Einwirkungen auf den Halbleiter hervorgerufenen Stromeffekts eine unliebsame Grenze setzen und daher im allgemeinen als Störungsquelle betrachtet werden. Die vorliegende Untersuchung betrifft die demgegenüber neue Erfahrung, daß geeignete lichtelektrisch empfindliche Halbleiter bzw. Isolatoren, die kein nachweisbares Dunkelrauschen zeigen und die wir Photoleiter nennen wollen, bei Belichtung im Gleichstromkreis niederfrequente Schwankungen zeigen, die der normalen Wechselstromverstärkung zugänglich sind und dann, im Lautsprecher als Rauschen abgehört oder anderweitig gemessen, ein hochempfindliches Nachweismittel für schwächste, insbesondere auch ultrarote Lichtwirkungen darstellen.

### 1. Erste Beobachtungen

Bei Versuchen über die lichtelektrische Leitfähigkeit gewisser CdS-Cu-Phosphore im Gleichstromkreis zeigte es sich, daß der bei konstanter Belichtung derselben auftretende Photostrom sich nicht auf konstante Werte einstellte, wie dies etwa bei normal präparierten ZnS- oder CdS-Phosphoren der Fall ist, sondern Schwankungen um einen Mittelwert aufwies, deren Amplitude mit wachsender Bestrahlungsintensität sehr beträchtliche Werte annahm. Diese Schwankungen blieben auch nach sorgfältigster Ausschaltung aller apparativen Störungsmöglichkeiten unver-

ändert erhalten, so daß die Ursache im Phosphor selbst zu suchen war.

Die Meßweise ist die, daß man einen den Photoleiter enthaltenden Kondensator mit einer Batterie (etwa 100 V) und einem großen Widerstand ( $10^6$  bis  $10^7 \Omega$ ) in Reihe schaltet und direkt oder indirekt den bei Belichtung des Photoleiters am Widerstand auftretenden Spannungsabfall, etwa durch den von einem empfindlichen Galvanometer angezeigten Photostrom, kenntlich macht. Es ergibt sich dabei das schematisch in Abb. 1 veranschaulichte Bild. Der Dunkelstrom spielt keine Rolle, da seine Größe bei unseren in Betracht kommenden Präparaten hinter einem Tausendstel des Photostroms zurückbleibt. Letzterer steigt prakti-

\* Bei der Heidelberger Akademie der Wissenschaften deponiert am 16. November 1945.

tisch momentan auf seinen umschwankten Mittelwert  $\bar{J}$  an, dessen Größe ebenso wie die Amplitude der Schwankungen mit der Bestrahlungsstärke wächst.

Durch Einschalten einer größeren Kapazität in die Abnahmleitung kann der Schwankungseffekt für sich allein einem Verstärker zugeführt werden. Im Lautsprecher ist dann, solange der Photoleiter unbelichtet bleibt, nicht das geringste zu hören. Bestrahlt man nun das Präparat, z. B. mit einer aus einer Batterie gespeisten Glühlampe oder einem sonstwie erhitzen Körper geeigneter Temperatur, so setzt im gleichen Augenblick ein starkes Rauschen ein, das nach Abschluß der Bestrahlung ebenso momentan wieder verschwindet. Dieser Rausch-Effekt tritt in gleicher Weise auch

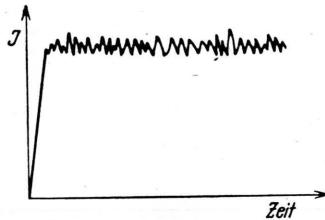


Abb. 1. Photostrom mit Rausch-Effekt.

dann auf, wenn man durch Zwischenschalten einer Kapazität im Photoleiterkreis dafür sorgt, daß ein Gleichstrom gar nicht fließen kann. Der subjektive Eindruck des Geräusches ist derselbe, den das Dunkelrauschen von gewöhnlichen Halbleitern — wie etwa PbS, CuO oder NiO<sub>2</sub> — hervorruft.

Zur quantitativen Untersuchung der Erscheinung haben wir im allgemeinen eine geeignete Röhrenverstärkung vorgenommen und als Nachweis- bzw. Meßinstrument den Lautsprecher, ein empfindliches Galvanometer oder einen Oszilloskop benutzt.

## 2. Geräuschanalyse

Zwecks Analysierung des Geräusches in bezug auf Kurvenform, Amplitude und Frequenz der Rausch-Spannung wurde diese einem Kathodenstrahl-Oszilloskop zugeführt. Man beobachtet, wie die durch Abb. 2 dargestellten, zwei verschiedenen Bestrahlungsintensitäten zugehörigen Leuchtschirmbilder zeigen, die für Geräusche charakteristische Kurvenform. Es fällt auf, daß deren Frequenz sich von der Intensität und Wel-

lenlänge der Bestrahlung ebenso wie von der elektrischen Feldstärke am Kondensator und von den elektrischen Konstanten des gesamten Stromkreises praktisch unabhängig erweist und also wesent-

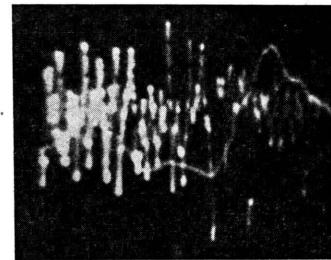
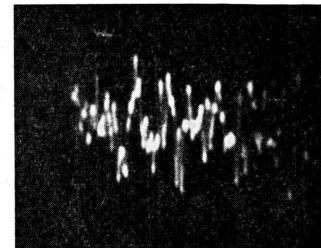


Abb. 2. Rausch-Effekt bei kleiner (oben) und großer (unten) Lichtintensität.

lich durch den elektrischen Vorgang im Photoleiter bestimmt ist. Die Schwankungszahl beträgt bei unseren Versuchen durchschnittlich 500/Sekunde.

Belichtet man den Photoleiter mit einer aus dem Wechselstrom-Netz geheizten Lampe, so findet

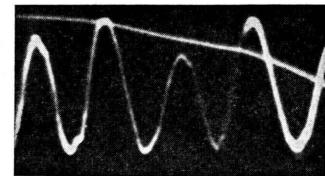


Abb. 3. Starke Belichtung mit Wechsellicht.

man bei geringen Intensitäten die Sinuskurve des normalen Photostroms von den Schwankungen überlagert. Bei großer Intensität des Wechsellichts treten die Schwankungen dagegen völlig zurück und es tritt praktisch die reine Sinuskurve in Erscheinung (Abb. 3). Die Rausch-Spannung beherrscht den Photoeffekt also bevorzugt bei kleinen Lichteinwirkungen.

### 3. Abhängigkeit von Intensität und Wellenlänge der Bestrahlung

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Rausch-Spannung von der Intensität und der Wellenlänge der Bestrahlung haben wir als Lichtquelle eine Osramlampe 8021 für normal 12 Volt und 1,89 Amp. benutzt. Wurde dieselbe mit nur 0,7 Watt (sehr dunkle Rotglut) gebrannt und wurde durch sie ein Phosphor in Abständen von 40 bis 75 cm mit entsprechend zwischen 1 und 0,3 varierter Intensität ohne Lichtfilterung bestrahlt, so lieferte ein Galvanometer nach Gleichrichtung der Rausch-Spannung die in Abb. 4a eingetragenen Werte. Es zeigt sich also für diese kleinen Intensitäten eine lineare Abhängigkeit der Rausch-Spannung von der In-

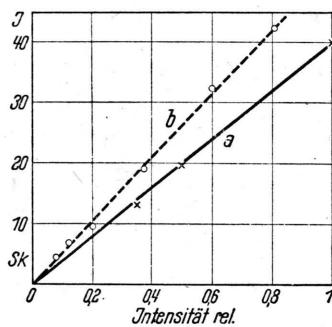


Abb. 4. Rausch-Spannung (a) und Photo-Gleichspannung (b) als Funktion der Lichtintensität.

tensität. Mißt man unter denselben Versuchsbedingungen bei Lampenabständen von 6 bis 23 cm die Intensitätsabhängigkeit des normalen Photo-Gleichstroms mit dem Gleichspannungsverstärker, so findet sich ebenfalls, wie Abb. 4b zeigt, eine lineare Abhängigkeit. Die Absolutwerte der Ordinaten sind in den beiden Fällen, da unter verschiedenen Meßbedingungen erhalten, natürlich nicht vergleichbar.

Die spektrale Empfindlichkeitsverteilung des Effekts hängt naturgemäß grundlegend von der gewählten Substanz des Photoleiters ab. Die maximale Empfindlichkeit kann durch geeignete Präparation beliebig vom sichtbaren Gebiet ins Ultrarot verlagert werden. Um sie zu bestimmen, haben wir vorläufig die Methode der Filter-Analyse benutzt, indem wir zur Erregung der Präparate die bereits erwähnte Osramlampe mit normaler Belastung, für welche die spektrale Emission bekannt ist, brannten und in den Strahlengang verschiedene Jenaer Filtergläser mit bekannter spektraler

Durchlässigkeit einschalteten. Zur passenden Abschwächung der in diesem Fall zu hohen Werten ansteigenden Rausch-Spannung mußte die Feldstärke an der Photozelle auf einen kleinen Betrag herabgesetzt werden.

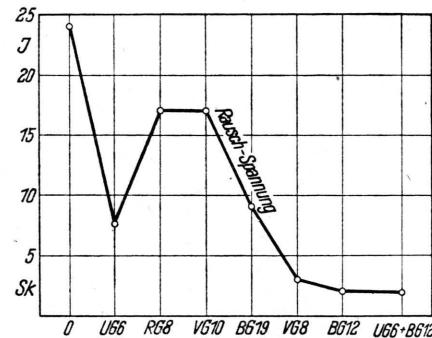


Abb. 5. Filter-Einflüsse.

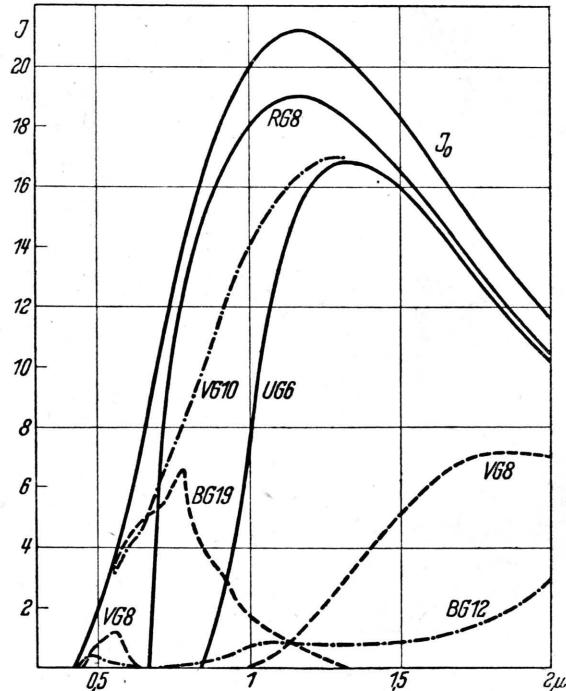


Abb. 6. Spektrale Intensitätsverteilung des gefilterten Lichtes.

Ein Meß-Beispiel gibt Abb. 5. Sie zeigt die Abhängigkeit der Rausch-Spannung von der jeweiligen, hier wenig systematischen Wahl des zwischen geschalteten Filters. Um das Ergebnis beurteilen zu können, verzeichnen wir in Abb. 6 die in diesen Einzelfällen auf die Photozelle tatsächlich ein-

wirkende spektrale Energieverteilung. Die Kurve  $J_0$  gibt die Energieverteilung im ungefilterten Lampenlicht. Aus ihr ist der Verlauf der anderen Kurven aus der bekannten Durchlässigkeit der Filtergläser mit Berücksichtigung der Reflexionsverluste berechnet. Aus dem Einfluß des UG-6-Filters wird ersichtlich, daß die Empfindlichkeit des speziellen Präparats sowohl im sichtbaren Gebiet als auch im Ultrarot liegt und daß über  $0,9 \mu$  noch ein erheblicher Bruchteil der photoelektrischen Wirkung vorhanden ist. Aus der Filterung durch RG 8 und VG 10 ist zu schließen, daß das Wellengebiet um  $1 \mu$  offenbar ähnliche Wirkung hat wie das Grenzgebiet des sichtbaren Rot. Andererseits folgt aus dem Filtereinfluß durch VG 8 und die Kombination von UG 6 + BG 12, daß der Rausch-Effekt auch noch wesentlich über  $1 \mu$  hinaus verfolgbar bleibt. Diese Tatsache tritt besonders deutlich hervor, wenn man die Rausch-Spannung bei abnehmender Belastung der Glühlampe verfolgt und dabei deren Nachweisbarkeit noch feststellt für Fälle, in denen ein Leuchten der Lampe selbst mit dunkel adaptiertem Auge nicht mehr kenntlich ist (vergl. auch Abschn. 9).

#### 4. Spannungsabhängigkeit

Die Abhängigkeit der Rausch-Spannung  $E$  und des lichtelektrischen Gleichstroms  $J$  von der am Photoleiter angelegten Gleichspannung  $U$  ist in

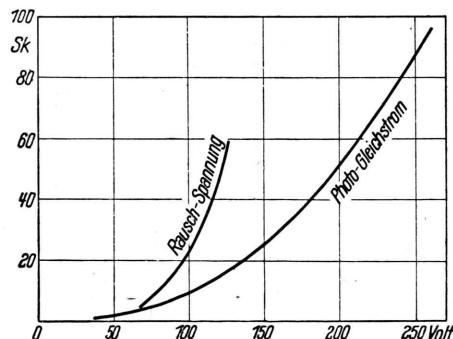


Abb. 7. Spannungsabhängigkeit von Rausch-Spannung und Photo-Gleichstrom.

Abb. 7 wiedergegeben. Beide Größen wachsen schnell mit steigendem  $U$  an und können mit guter Genauigkeit durch eine Beziehung der Form  $J = a U^2 + b U$  dargestellt werden. Dieses Verhalten haben wir bei allen unseren untersuchten Präparaten und Kondensatorformen (vergl. Abschn. 6 u. 7) beobachtet. Man sollte danach erwarten,

durch erhebliche Steigerung der benutzten Feldstärke zu beliebig hoher Empfindlichkeit des photoelektrischen Effekts zu gelangen. Demgegenüber zeigt sich, daß von einer vom Präparat abhängigen Feldstärke an schon im Dunkeln scharfe Entladungsstöße auftreten, deren Frequenz bei festge-

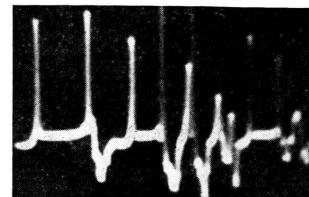


Abb. 8. Durch kontinuierliche Bestrahlung ausgelöste zählbare Spannungsstöße.

haltener Feldstärke praktisch konstant ist und mit steigender Feldstärke zunimmt. Wenig über der kritischen Feldstärke kann man die Stöße im Lautsprecher einzeln ab hören. Die Erscheinung ist also die, daß nicht etwa mit wachsender Feldstärke ein allmählich auftretendes und zunehmendes Dunkelrauschen als Störungsquelle auftritt, wie dies bei manchen von den unsrigen verschiedenen Halbleitern mit deutlichem Dunkelrauschen der Fall ist, sondern es erfolgt ein unvermittelter Übergang vom praktisch fehlenden Dunkelrauschen zu diskreten Entladungsstößen.

Hier ergibt sich nun eine besondere, zum Nachweis und zur Messung geeignete Methode: Man wählt die Spannung an der Photozelle ein wenig unter der kritischen Spannung, so daß gerade noch keine Stöße im Dunkeln auftreten. Bestrahlt man dann die Zelle, so erscheinen die Spannungsstöße in einer Häufigkeit, die der Strahlungsintensität proportional ist und also als Intensitätsmaß dienen kann. Ein Oszillogramm des Phänomens zeigt Abb. 8. Wir haben hier einen *Zähleffekt*, wie er mit Stoßanordnungen anderer Art und meist zu anderen Zwecken bedeutungsvolle Anwendung findet. Es ist dabei sehr beachtenswert, daß bei schwächerer Strahlintensität die Entladungsstöße nicht momentan mit der Belichtung einsetzen, sondern daß immer eine von der Intensität abhängige Akkumulationszeit für die Wirkung auftritt, wie es verständlich wird, wenn es etwa einer Häufung der Energie bedarf, bis sie einen den Effekt auslösenden Schwellenwert übersteigt. Die beabsichtigte nähere Verfolgung dieser Erscheinung steht gegenwärtig noch aus.

### 5. Temperaturverhalten

Die Durchführung der Versuche im guten Vakuum unter Ausschluß jeden Feuchtigkeitseinflusses ist für die Beobachtung des Temperaturverhaltens unseres Effekts unerlässlich. Man findet mit sinkender Temperatur eine kontinuierliche Zunahme von Photostrom und Rausch-Spannung, deren Werte bei der Temperatur der flüssigen Luft auf etwa den doppelten Ausgangsbetrag ansteigen, der nach Wiedererwärmung jederzeit reproduzierbar ist. Die dabei auftretenden geringen Veränderungen der Kondensatordimensionen können diesen Gang jedenfalls nur unerheblich beeinflussen. Es ist noch bemerkenswert, daß auch kleinste Intensitäten bei tiefer Temperatur wesentlich momentaner angezeigt werden, als oben für normale Temperatur angegeben.

Ein anderes Verhalten zeigt sich bei höheren Temperaturen. Die Rausch-Spannung sinkt und ist bei  $120^{\circ}\text{C}$  praktisch nicht mehr nachweisbar. Der Photo-Gleichstrom dagegen, der sich sonst ähnlich verhält wie die Rausch-Spannung, nimmt bis  $90^{\circ}\text{C}$  zunächst ebenfalls ab, erreicht aber hier ein Minimum, steigt dann an und erlangt bei  $120^{\circ}\text{C}$  wieder etwa den bei Zimmertemperatur gemessenen Betrag. Höhere Temperaturen über  $120^{\circ}\text{C}$  kommen für den Photoeffekt praktisch kaum mehr in Betracht, da dann die Dunkelleitfähigkeit nicht mehr vernachlässigbar ist.

### 6. Präparatives

Die Rausch-Spannung bei Belichtung wurde von uns zuerst beobachtet an radioaktiv behandelten CdS-Cu-Phosphoren, die bei Untersuchungen im Hochfrequenzfeld starke Rot- und Ultrarot-Empfindlichkeit gezeigt hatten. Wir sind dann zu inaktiven Phosphoren übergegangen und haben insbesondere die CdS-Cu-Phosphore hohen Cu-Gehalts bei systematisch varierter Präparation eingehend untersucht. Das Glühen erfolgte in einer Schwefeldampf-Atmosphäre bei Temperaturen zwischen  $800^{\circ}$  und  $1000^{\circ}\text{C}$  während  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde. Zum Vergleich der erzielten Empfindlichkeit haben wir die Präparate im allgemeinen bei 0,7 Watt Belastung unserer Osramlampe belichtet und den Rausch-Effekt mit einem Lautsprecher von  $7000\Omega$  abgehört, dem wir einen Rheostat parallel schalteten und diesen so lange nach kleineren  $\Omega$ -Werten veränderten, bis gerade die Hörgrenze des Rau-

senschs erreicht war. Dieser Widerstandswert konnte dann als relatives (reziprokes) Maß für die Empfindlichkeit des Phosphors dienen. Wir erzielten die vorteilhaftesten Präparate mit NaCl als Schmelzmittel, dem zur Ausbildung größerer Kristallchen  $\text{MgCO}_3$  zugegeben war, bei Schmelztemperaturen von durchschnittlich  $1000^{\circ}\text{C}$  während 1 Stunde. Mit steigender Cu-Konzentration nimmt die Empfindlichkeit bis zu einem Maximalwert zu, der bei etwa 5 mg Cu pro g Substanz erreicht ist und bei größeren Konzentrationen zunächst nahe bestehen bleibt. Diese Präparate sind im Tageslicht und im Licht der Quarz-Quecksilberlampe schwarz ohne jede sichtbare Phosphoreszenz und im elektrischen Feld im trockenen Vakuum beste Isolatoren für unsere Zwecke.

Sehr wesentlich ist es, daß die Stoffe möglichst grob kristallin sind. Pulverisierte Substanzen sind wenig wirksam; werden sie aber bei sonst zutreffender Zusammensetzung mit Schwefel nachgeglüht, so erhält man große Empfindlichkeiten. Pb oder Mn als metallische Aktivatoren liefern nach unseren Erfahrungen dunkelrauschende Phosphore mit nur geringer Lichtempfindlichkeit. Den photoelektrischen Rausch-Effekt haben wir, allerdings nur in sehr geringem Maße, noch bei einigen nicht als Phosphore präparierten Stoffen, wie dem gelben  $\text{PbJ}_2$ , dem roten  $\text{HgJ}_2$  und  $\text{HgS}$  feststellen können, während das schwarze (amorphe)  $\text{HgS}$  Dunkelrauschen liefert und keinen Lichteinfluß erkennen läßt.

### 7. Die Photozelle

Eine unserer viel benutzten Kondensator-Formen besteht aus zwei auf einem Bernsteinfuß aufgeschraubten Halbkreisflächen aus Messing, deren abgeschrägte, angeschärzte Durchmesser in 0,1 bis 1 mm Abstand einander gegenüberstehen. Das Material beider Elektroden ist also das gleiche, und der sie trennende feine Schlitz enthält den Photoleiter. Kondensatoren des gleichen Typs haben wir dadurch erhalten, daß wir eine Platin-Zerstäubungsschicht auf Bernstein durch eine feine Ritzlinie in zwei voneinander isolierte, als Elektroden benutzte Teile trennten und den Schlitz mit dem Photoleiter beschickten. Die so erhaltenen, sehr engen Spalte lassen mit geringen Spannungen hohe Feldstärken erzielen, auch ist die notwendige Substanzmenge des Photoleiters in diesem Fall sehr geringfügig und zudem leicht

auswechselbar. Durch geeignete Häufung der Anzahl der Spalte kann der Kondensator die Form einer Kammzelle erhalten, die als eine Parallelschaltung der wirksamen Stellen des Photoleiters für Flächenbestrahlung dient. In ähnlicher Weise kann man die Spalte als Doppelspirale in die Metallbelegung des isolierenden Trägers (Bernstein) einschneiden. In all diesen Fällen erfolgt die Bestrahlung quer zu den Kraftlinien des elektrischen Feldes, und teilweise lichtabsorbierende Zwischenschichten sind völlig vermeidbar. Prinzipiell brauchbar sind auch Plattenkondensatoren, deren Elektroden aus einer metallischen Grundplatte und einer in geringem Abstand gegenüberstehenden, noch lichtdurchlässigen Leiterschicht (etwa platinbestäubte Quarzplatte) bestehen, bei denen die Belichtung also parallel zu den elektrischen Kraftlinien des Feldes erfolgt. Ein gewisser Nachteil solcher Konstruktionen ist der teilweise Lichtverlust in der Deckelektrode und der Bedarf größerer Substanzmenge des Photoleiters.

Die Beschickung des Kondensators mit dem Photoleiter erfolgt normalerweise durch Aufsieben mittels eines feinen Stoff- oder Drahtsiebs geeigneter Maschenweite. Um namentlich Feuchtigkeitseinflüsse zu vermeiden und unter einwandfreien und reproduzierbaren Verhältnissen arbeiten zu können, wird die Zelle mit Vorteil im trockenen Vakuum benutzt. Feuchtigkeitsschichten können zu einem störenden abklingenden Nachrauschen nach Ende der Belichtung führen und auch während der Belichtung kratzende Geräusche im Lautsprecher verursachen. Ein direkter Einfluß des Luftdrucks, der bei manchen Ag-Phosphoren zu beobachten war, ist bei unseren empfindlichen Präparaten nicht bemerkbar geworden.

#### 8. Zum Mechanismus des Rausch-Effekts

Wird der Einschlitz-Kondensator mit dem Phosphor schwach bestäubt, und führt man einen scharf begrenzten feinen Lichtstrahl an dem 0,1 mm breiten Spalt entlang, so finden sich Stellen starken Rauschens und solche ohne merklichen Effekt. Die Beobachtung unter dem Mikroskop zeigt, daß an den letzteren Stellen die Überbrückung der Elektrodendistanz durch den Phosphor fehlt, während sich an den wirksamen Stellen die kleinen Kristallchen zu einer den Spalt überbrückenden Kette zusammengelagert haben. Wenn ausreichend viele

Teilchen vorhanden sind, findet diese Zusammenlagerung, wie im Mikroskop zu erkennen ist, immer beim Anlegen des elektrischen Feldes statt. Der Rausch-Effekt tritt aber auch kräftig dort auf, wo ein einzelnes Kristallchen so groß ist, daß es allein beide Elektroden berühren kann. Belastet man dasselbe etwa mit einem Deckgläschen, das man zusätzlich so beschwert, daß der Kristall besten Kontakt mit den Elektroden erhält, ohne zu zerbrechen, so zeigt sich ebenfalls der Effekt. Diese Tatsache und die von uns geprüfte Einflußlosigkeit des Elektrodenmaterials läßt erkennen, daß die Rausch-Spannung nicht an Berührungsstellen diskreter Teile und etwa als Folge unvollkommener Kontakte, sondern offenbar im Innern der Kristalle selbst auftreten muß. Solche Teilchen, die im reflektierten weißen Licht schwarz erscheinen, lassen ihre Kristallstruktur im allgemeinen nur wenig deutlich erkennen. Unter vorsichtigem Druck fallen sie leicht auseinander in Teilstücke, die wesentlich besser ihre rubinrot reflektierenden Kristallflächen zeigen. Man möchte daher annehmen, daß die eigentlich lichtelektrisch empfindlichen Bestandteile unserer Phosphore aus kleinen Konglomeraten von Einzelkristallchen bestehen, welche durch eine feine Schmelzsicht voneinander getrennt sind, die für das Auftreten des Rausch-Effekts wesentlich sein wird. Zerdrückt man nämlich ein im Spalt liegendes Kristallchen so, daß seine Teile noch eine zusammenhängende Brücke bilden, und bringt man daneben ein unzerdrücktes Teilchen gleicher Masse an, so ist die Rausch-Spannung im zweiten Fall erheblich größer. Auch zeigt die ungeglühte Ausgangsstanz keinen Rausch-Effekt. Wird jedoch CdS bei 1000° mit S geglüht, so bilden sich schöne braune Kristalle, die in größerer Menge bereits Dunkelrauschen liefern. Nimmt man aber nur ein einziges Kristallchen, dann fehlt das Dunkelrauschen, während die Belichtung sofort den Rausch-Effekt auslöst. Dieser verschwindet anderseits auch, wenn man die gut wirksame kristalline Substanz im Mörser zu Pulver zerreibt und also die Kristalle zerstört.

Betrachtet man die vorausgesetzte Schmelzsicht als Isolator, so könnte man etwa annehmen, daß es jeweils einer gewissen Häufung der in den Kristallchen ausgelösten Elektronen bedarf, damit sie den Isolator durchbrechen und damit einen Stromstoß verursachen, so daß der Effekt letzten Endes ebenso wie das Dunkelrauschen

— nur unter anderen Ursachen — als Folge ungenügender und zeitweilig verbesserter Kontakte aufzufassen wäre. Der erwähnte Temperatureinfluß würde dann auf eine Veränderung der Schmelzschicht zurückzuführen sein.

### 9. Optimale Empfindlichkeit

Da wir eingehendere energetische Bestimmungen der mittels des Rausch-Effekts mit unseren Anordnungen erzielbaren Höchstempfindlichkeit des Strahlennachweises noch nicht durchgeführt haben, beschränken wir uns gegenwärtig auf erste vorläufige Angaben. Mit einer  $10^3$ -fachen Verstärkung wird bei 100 Volt Spannung am Einschlitz-Kondensator die Rausch-Spannung noch gut messbar, wenn unsere Osramlampe in 1 m Abstand mit nur 0,35 Watt Belastung durch UG 6 hindurch mit

einer kurzbrennweiten Zylinderlinse auf die nur ein einziges Kristallchen enthaltende Zelle abgebildet wird. Da das Glühfadenbild in diesem Fall  $16 \text{ mm}^2$  hat und die Kristallfläche etwa  $0,04 \text{ mm}^2$  beträgt, so erhält die letztere von der Gesamtstrahlung der Lampe aus rein geometrischen Gründen maximal  $0,8 \cdot 10^{-7}$  Watt. Da hiervon nur ein sehr kleiner Bruchteil im kurzwelligen Ultrarot liegt, für das allein die Zelle empfindlich ist, handelt es sich also für diesen begrenzten Strahlenbereich um noch weit geringere nachweisbare Energiebeträge. Es wäre außerdem auch leicht ein wesentlich größerer Verstärkungsgrad anwendbar. Ersetzt man die Lampe unter den gleichen geometrischen Verhältnissen durch einen zylindrischen geschwärzten Eisenstab, so wird der Rausch-Effekt noch bei einer Temperatur desselben von  $280^\circ$  mit dem Einkorn-Kondensator beobachtbar.

## Der Valenzwinkel des Sauerstoffatoms im Diphenyläther

Von KARL PLIETH

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. 2a, 409—410 [1947]; eingegangen am 6. April 1947)

Einkristalle des *p*·*p'*-Dijod-diphenyläthers werden röntgenographisch untersucht und die Elementarzelle, die Raumgruppe und die Jodlagen bestimmt. Aus den Punktlagen wird der Valenzwinkel zu  $123 \pm 2^\circ$  errechnet. Auf die Unterschiede zu den bereits vorliegenden Werten im dampfförmigen und flüssigen Zustand wird kurz eingegangen.

Der Valenzwinkel im Diphenyläther ist bereits nach verschiedenen Methoden bestimmt worden. Die hierbei erhaltenen Werte sind in der folgenden Zusammenstellung aufgeführt:

Moleküle in Dampfform,

aus Dipolmomenten<sup>1</sup> . . . . .  $124 \pm 5^\circ$   
aus Elektroneninterferenzen<sup>2</sup>  $118 \pm 3^\circ$

Moleküle in Lösung,

aus Dipolmomenten<sup>3,4</sup> . . . . .  $128 \pm 4^\circ$ ; ältere Best.  
 $142^\circ \pm 8^\circ$

aus Ringschlußverfahren<sup>5</sup> . . .  $129 \pm 4^\circ$ .

In der vorliegenden Arbeit soll der Winkel im festen Zustand ermittelt werden. Es ist zu erwar-

ten, daß der Wert dem im gasförmigen Zustand recht nahekommen wird.

Der *p*·*p'*-Dijod-diphenyläther<sup>6</sup> wurde aus Di-oxan umkristallisiert. Aus Drehkristall- und Weissenberg-Röntgengoniometer-Aufnahmen<sup>7</sup> wurde das vollständige reziproke Gitter erhalten. Die Abmessungen der Elementarzelle (als innenzentriertes Gitter) sind folgende:  $a = 5,84 \text{ \AA}$ ;  $b = 28,14 \text{ \AA}$ ;  $c = 9,84 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 52^\circ$ ;  $V = 1274 \text{ \AA}^3$ ; Dichte (nach der Schwebemethode) bei  $15^\circ \text{ C}$   $\rho = 2,16$ .

Inhalt der Zelle  $Z = 4$  Moleküle.

Röntgenographische Dichte:  $\rho' = 2,187$ .

Laue-Symmetrie:  $C_{2h} - 2/m$ .

<sup>1</sup> Coop u. Sutton, J. chem. Soc. [London] 1938, 1869.

<sup>2</sup> Maxwell, Hendricks u. Mosley, J. chem. Physics 3, 699 [1935].

<sup>3</sup> Hampson u. Sutton, Trans. Faraday Soc. 31, 945 [1935].

<sup>4</sup> Hampson, Farmer u. Sutton, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 143, 147 [1934].

<sup>5</sup> Lüttringhaus u. Kohlhaas, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 907 [1939].

<sup>6</sup> Von Hrn. Prof. Lüttringhaus hergestellt und dankenswerterweise zur Verfügung gestellt.

<sup>7</sup> Die ersten Aufnahmen fertigte Hr. Dr. H.-J. Bennecke † an; die Untersuchung wurde auf seinen vor seinem Tode ausgesprochenen Wunsch hin von mir fortgesetzt.