

reits wieder im Ansteigen. Das gilt bekanntlich insbesondere für Blei. Wir wählten deshalb Aluminium, für das das Minimum des Absorptionskoeffizienten wenigstens erst an der oberen Grenze der hier in Betracht kommenden Strahlungsenergie liegt. Abb. 13 zeigt einige Meßreihen. Nach anfänglich sehr steilem Abfall, der wahrscheinlich Elektronen zuzuschreiben ist (die die Antikathode

nicht getroffen und die Röhre direkt verlassen haben), läuft die Kurve in einen Ast aus, dessen Neigung sich für Absorptionskoeffizienten auswerten lässt. Als Mittelwert aus allen Messungen erhielten wir einen Absorptionskoeffizienten von  $0,046 \text{ cm}^{-1}$ , ein Wert, der sich der von Heitler angegebenen Kurve in ihrem zwischen 10 und 25 MeV gelegenen Minimum befriedigend einfügt.

## Über den Elementarprozeß der Lichtanregung in Leuchtstoffen durch $\alpha$ -Teilchen, schnelle Elektronen und $\gamma$ -Quanten II

Von IMMANUEL BROSER und HARTMUT KALLMANN

(Z. Naturforschg. 2a, 642–650 [1947]: eingegangen am 27. Juni 1947)

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

In Fortsetzung einer früheren Veröffentlichung werden eine Reihe von weiteren Versuchen an Leuchtstoffen mittels Sekundärelektronen-Vervielfacher-Photozelle als Meßgerät beschrieben. Mit einem Gleichstromverfahren werden  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , Naphthalin und einige andere Stoffe hinsichtlich ihrer relativen Lichtausbeute und Lichtdurchlässigkeit bei Anregung mit  $\alpha$ -Teilchen, schnellen Elektronen und  $\gamma$ -Strahlen untersucht. Die technische Lichtausbeute für  $\alpha$ -Teilchen ist beim  $\text{ZnS}$ , für Elektronen und  $\gamma$ -Strahlen beim Naphthalin weitaus am besten. Es gelingt, neben einzelnen  $\alpha$ -Szintillationen im  $\text{ZnS}$  auch die Lichtwirkung einzelner Elektronen und  $\gamma$ -Quanten bei Benutzung von Naphthalin als Leuchtstoff und unter Kühlung des Vervielfachers quantitativ nachzuweisen. Aus diesen am Elektronenstrahl-Oszillographen angestellten Beobachtungen werden Dauer und Intensität der Lichtimpulse bestimmt.

Im folgenden soll über die Fortsetzung unserer früher beschriebenen Versuche berichtet werden.

### I. Versuchsanordnung

1. Es wurde mit der gleichen Versuchsanordnung wie in I<sup>1</sup> gearbeitet. Das emittierte Licht wurde mit einem sogenannten Elektronenvervielfacher gemessen, und zwar in Abhängigkeit von der Anregungsart und der Belegungsdichte (Masse pro  $\text{cm}^2$ ). Der benutzte Sekundär-Elektronenvervielfacher nach Weiß war ein Vervielfacher mit 18 Netzen, der bei der verwendeten Spannung von ca. 2000 V einen Vervielfachungsfaktor zwischen  $10^5$  und  $10^6$  ergab. Entsprechend der hohen Netzzahl war der Ruhestrom verhältnismäßig groß, etwa  $10^{-8} \text{ A}$ . Nach genügend langer Einstelldauer war der Ruhestrom so konstant, daß bei Raumtemperatur Stromänderungen von der Größenordnung von  $10^{-10}$  bis  $10^{-11} \text{ A}$  noch gemessen werden konnten. Das bedeutet, daß aus der primären photoelektrischen Schicht des Elektronenvervielfachers etwa  $10^{-16} \text{ A}$  austreten, also etwa 500 Elektronen pro Sekunde von der Photokathode abgegeben

werden müssen, um noch nachweisbar zu sein, oder, in Lichtquanten ausgedrückt, daß Größenordnungsmäßig ein auffallender Lichtstrom von  $10^4$  bis  $10^5$  Quanten pro Sekunde gerade noch nachweisbar ist, wenn man etwa an der Photoschicht mit einer Ausbeute 1 Elektron pro 100 Quanten rechnet.

Diese Anordnung war so empfindlich, daß mit ihr auch die Lichtemission von Stoffen festgestellt werden konnte, die im allgemeinen nicht mehr als Leucht- oder Fluoreszenzstoffe bezeichnet werden. So konnte z. B. die Lichtemission von Glas durch  $\alpha$ -Teilchen und Elektronen bei Verwendung eines radioaktiven Präparates, das nur etwa  $10^5$  Teilchen pro sec emittierte, sowie durch  $\gamma$ -Strahlen noch ohne weiteres nachgewiesen werden. Bei diesen Stoffen wird nur ein sehr kleiner Bruchteil der an den untersuchten Stoff abgegebenen Energie in Licht umgesetzt.

2. Die in Abschn. 1 genannte Versuchsanordnung wurde wegen des großen Ruhestroms noch dahin modifiziert, daß nicht nur mit konstanter Belichtung gemessen wurde, sondern auch mit intermittierender Belichtung. Dann kann man die

<sup>1</sup> I. Broser u. H. Kallmann, Z. Naturforschg. 2a, 439 [1947].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Begrenzung der Empfindlichkeit durch den Ruhestrom noch herunterdrücken. Die folgenden Versuche wurden so ausgeführt, daß überhaupt nur das Licht gemessen wurde, das beim Auftreffen eines einzelnen  $\alpha$ -Teilchens auf den Leuchtstoff von diesem emittiert wurde.

Zu diesem Zweck wurde der Ausgang des Elektronenvervielfachers über eine kleine Kopplungskapazität und einen parallel geschalteten Widerstand an einen Elektronenstrahlzoszillographen gelegt und der Ausschlag des Elektronenstrahls beobachtet. Dieses Verfahren gestattet, die Intensität und den zeitlichen Verlauf des Emissionsprozesses zu verfolgen. Die im Oszillographen verwendete Kippfrequenz konnte so variiert werden, daß Zeitkonstanten von  $10^{-1}$  bis  $10^{-5}$  sec zur Verfügung standen. Mit einer solchen Anordnung war die Wirkung des Ruhestroms ausgeschaltet. An Stelle des Ruhestroms wurden aber seine statistischen Schwankungen über den Kopplungskondensator auf die Meßanordnung übertragen. Es ergab sich, daß pro sec etwa  $10^{+5}$  bis  $10^{+4}$  Elektronen primär entstanden (infolge von Wärmewirkung). Da in dem Elektronenvervielfacher etwa ein primäres Elektron pro 100 einfallenden Quanten erzeugt wird, kann man also nur dann einen Lichtblitz mit dieser Anordnung wahrnehmen, wenn auf einmal, d. h. in genügend kurzem Zeitintervall, einige tausend Lichtquanten in den Elektronenvervielfacher einfallen.

Um die Empfindlichkeit der Anordnung weiter zu erhöhen, wurde versucht, den Einfluß des Ruhestroms bzw. den Einfluß seiner statistischen Schwankungen möglichst herunterzudrücken. Das kann einmal dadurch erreicht werden, daß man zu sehr kleinen Zeitkonstanten der Anordnung übergeht, weil man dann die Wirkung der Lichtblitze am ehesten von den statistischen Schwankungen des Ruhestroms unterscheiden kann. Wir haben daher im allgemeinen mit sehr kleinen Ableitungswiderständen (1000 Ohm) an den Kondensatoren gearbeitet. Der Verstärker des Oszillographen (etwa 1600-fache Verstärkung) genügte noch immer, um genügend große Ausschläge hervorzurufen.

Eine wirksamere Methode zur Herabsetzung der statistischen Schwankungen des Ruhestroms besteht aber darin, die ganze Elektronenvervielfacher-Röhre zu kühlen. Dann wird die Breite des Ruhestrombandes im Elektronenstrahlzoszillographen außerordentlich viel geringer, Schon eine Kühlung auf etwa  $0^\circ\text{C}$  ließ uns die statistischen Schwankungen um nahezu den Faktor 5 herabdrücken. Diese Kühlung kann mit gleichem Erfolg bei den Gleichstrom-Messungen nach Abschn. 1 verwendet werden, denn sie setzt natürlich auch den konstanten Ruhestrom herunter.

## II. Versuchsergebnisse

1. Mit der Versuchsanordnung für Gleichstrom wurde zunächst die Lichtemission in Abhängigkeit von der Belegungsdichte gemessen bei Er-

regung mit bestimmten  $\alpha$ -, Elektronen- und  $\gamma$ -Strahlpräparaten. Eine solche Messung ist notwendig, um die wahre Lichtenergieausbeute zu bestimmen, und um zu bestimmen, welche Leuchtstoffe für Messungen am geeignetsten sind. In den Kreis der Untersuchungen wurden nicht nur die üblichen Leuchtstoffe, sondern auch organische Stoffe und Substanzen, die — wie schon oben erwähnt — im allgemeinen überhaupt nicht als Leuchtstoffe anzusprechen sind, einbezogen. Die benutzten  $\alpha$ -Teilchen hatten eine mittlere Energie von etwa 3 Millionen eV, die Elektronen eine solche von etwa 1 Million eV, die Röntgen- und  $\gamma$ -Strahlen verschiedene Wellenlängen. Die Abhängigkeit der Emissionsstärke von der Massen-

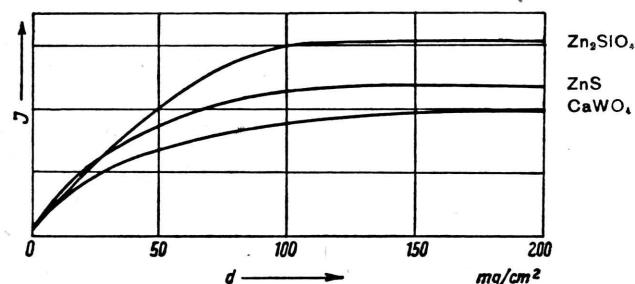


Abb. 1. Abhängigkeit der Lichtemissionsstärke  $J$  von der Massenbelegung  $d$  bei  $\gamma$ -Strahlung des RaC.

belegung (mg pro  $\text{cm}^2$ ) für die drei Strahlenarten sind in den Abb. 1 bis 3 wiedergegeben. Abb. 1<sup>2</sup> zeigt eine Messung mit einer  $\gamma$ -Strahlung des RaC. Eine Schwärzung durch diese  $\gamma$ -Strahlung war, wie besondere Versuche zeigten, in den verwendeten Leuchtstoffdicken noch nicht merkbar. Diese Kurven zeigen für alle drei bisher genau untersuchten Leuchtstoffe (Zinksulfid, Calciumwolframat und Zinksilikat) eine Sättigung der Lichtemission. Das beweist, daß eine wahre Absorption des Lichtes im Leuchtstoff bei dieser Belegungsdicke vorhanden ist. Wäre nur Lichtstreuung vorhanden, so müßten die Lichtintensitäten mit der Schichtdicke linear ansteigen. Das Absinken der Lichtintensität bei größeren Schichtdicken bei Elektronenerregung röhrt daher, daß die Elektronen selbst in den Leuchtstoffschichten schon ab-

<sup>2</sup> Nach Messungen von U. Martius, über die in dieser Z. (I. Broser, L. Herforth, H. Kallmann u. U. Martius, III, im Druck) gesondert berichtet wird. Die in den Kurven 1–3 nicht eingezeichneten Meßpunkte zeigten eine Streuung von etwa 5%, die im wesentlichen auf Ungleichmäßigkeiten der Kristallgröße innerhalb der Leuchtstoffschichten zurückzuführen ist.

sorbiert werden. Dabei wurde die Bestrahlung immer so vorgenommen, daß die erregende Strahlung von der einen Seite einfiel und die an der anderen Seite austretende Lichtstrahlung auf den Elektronenvervielfacher traf. Daß natürlich auch eine starke Streuung des Lichtes im Leuchtstoff vorhanden ist, zeigten die Versuche mit  $\alpha$ -Teilchen-Erregung. Die Reichweite der  $\alpha$ -Teilchen be-

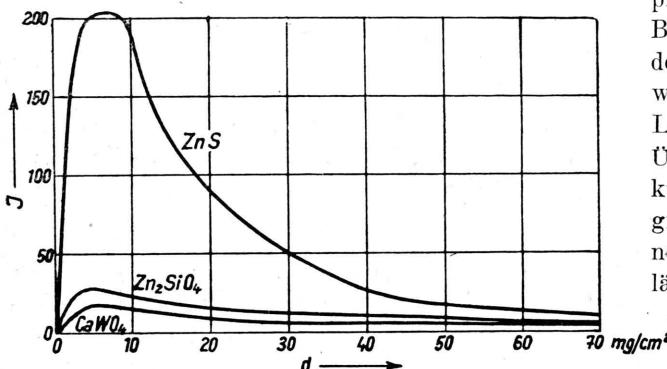


Abb. 2. Abhängigkeit der Lichtemissionsstärke  $J$  von der Massenbelegung  $d$  bei  $\alpha$ -Teilchen.

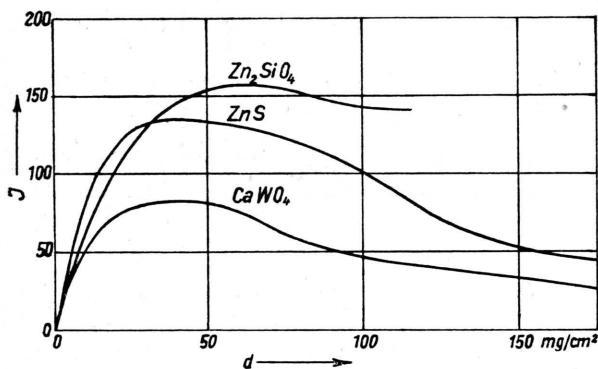


Abb. 3. Abhängigkeit der Lichtemissionsstärke  $J$  von der Massenbelegung  $d$  bei schnellen Elektronen.

trägt nur etwa 6 mg pro  $\text{cm}^2$  Belegung. Das Hinzufügen zusätzlicher Leuchtstoffdicken bewirkt dann ein starkes Absinken der  $\alpha$ -Lichtintensität (Abb. 2). Aber dieses ist nicht allein durch wahre Absorption hervorgerufen, wie aus dem bis nahezu 50 mg pro  $\text{cm}^2$  Schichtdicke geradlinigen Anstieg der Erregungskurve mit  $\gamma$ -Strahlen zu entnehmen ist. Man erkennt das auch daran, daß das Hinzufügen einer für  $\alpha$ -Strahlen durchlässigen spiegelnden Schicht auf der Seite, von der die  $\alpha$ -Strahlung erfolgt, einen wesentlichen Anstieg der Intensität bewirkt, manchmal über den Faktor 2 hinaus.

Die Elektronenkurven (Abb. 3) zeigen ein Maximum und ein darauffolgendes Absinken erst bei viel größeren Belegungsdicken, eben weil die Mehrzahl der Elektronen, mit denen die Bestrahlung durchgeführt worden war, eine relativ große Reichweite hat. Aus den Kurven kann man ganz deutlich ersehen, daß zwei Faktoren für die Lichtemission von Bedeutung sind: einmal die physikalische Lichtausbeute (das ist derjenige Bruchteil der Energie der erregenden Strahlung, der in dem Leuchtstoff in Licht umgewandelt wird), und außerdem die Durchlässigkeit des Leuchtstoffes. Man erkennt dies deutlich an dem Überschreiten der Zinksilikat- und Zinksulfidkurven in den Abb. 1 und 3. Zinksulfid hat eine größere physikalische Lichtausbeute für Elektronen als Zinksilikat. Wegen der größeren Durchlässigkeit des Zinksilikates liegt aber bei großen Schichtdicken die Silikatkurve über der Zinksulfidkurve. Zinksulfid scheint der am schlechtesten durchlässige Leuchtstoff zu sein. Der verwendete Vervielfacher besaß für verschiedene Spektralbereiche eine etwas verschiedene Empfindlichkeit. Die gemessenen Kurven wären also noch in dieser Beziehung zu korrigieren. Nun liegen aber die Emissionsgebiete des mit Ag aktivierte ZnS, des  $\text{CaWO}_4$  und des Naphthalins im wesentlichen im blauen Teil des Spektrums, so daß hier kaum ein erheblicher Fehler auftreten kann; und nur das  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mn}$  besitzt eine im Grünen liegende Erregungsbande. Hier wäre also eine Korrektur angebracht, jedoch sind diese Eichmessungen noch nicht abgeschlossen und werden erst später mitgeteilt werden.

2. Außer diesen Messungen an anorganischen Leuchtstoffen wurden auch noch Messungen mit organischen Leuchtstoffen durchgeführt<sup>3</sup>. Eine ganze Reihe von Leuchtstoffen zeigte nicht nur bei Bestrahlung mit der Fluoreszenzlampe eine gute Fluoreszenz, sondern auch bei Bestrahlung mit Elektronen. Hierzu gehören vor allen Dingen Naphthalin, Diphenyl, Phenanthren und Anthracen. Während bisher in der Literatur meistens angegeben wird, daß organische Leuchtstoffe auf Elektronen nur schlecht ansprechen, ist das bei diesen Leuchtstoffen sicher nicht der Fall. Im Gegenteil, Naphthalin ist, technisch gesehen, ohne Zweifel der beste Leuchtstoff für Elektronen, den wir bisher untersucht haben, erheblich besser als

<sup>3</sup> Nach Messungen von L. Herforth, über die gesondert berichtet wird (s. Anm. 2).

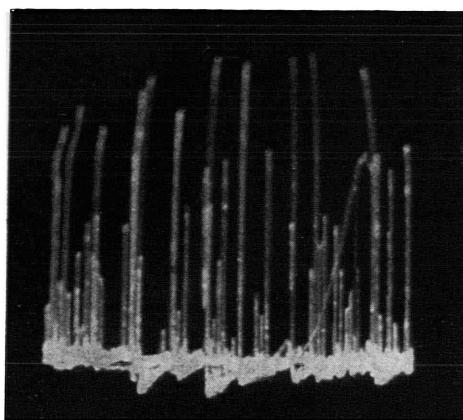


Abb. 4. Anregung von ZnS mit  $\alpha$ -Teilchen ohne Zwischenschicht.

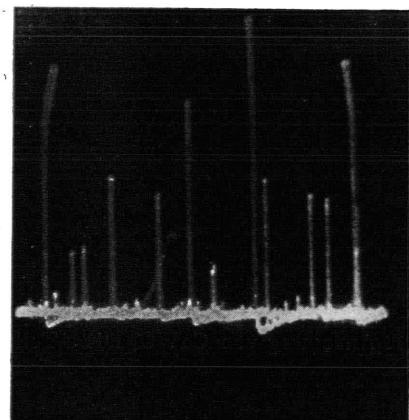


Abb. 5. Anregung von ZnS mit  $\alpha$ -Teilchen mit  $2 \text{ mg/cm}^2$  Papierzwischenschicht.

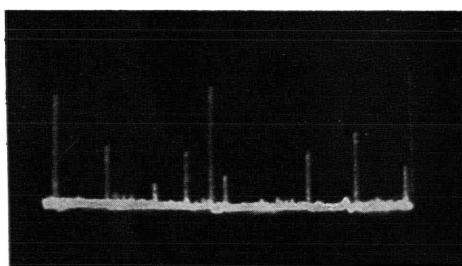


Abb. 6. Anregung von ZnS mit  $\alpha$ -Teilchen mit  $4 \text{ mg/cm}^2$  Papierzwischenschicht.

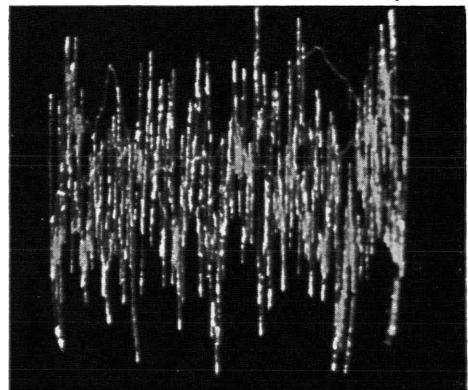


Abb. 7. Nulleffekt (Wärmerauschen) des Elektronenvervielfachers bei  $25^\circ \text{ C}$ .

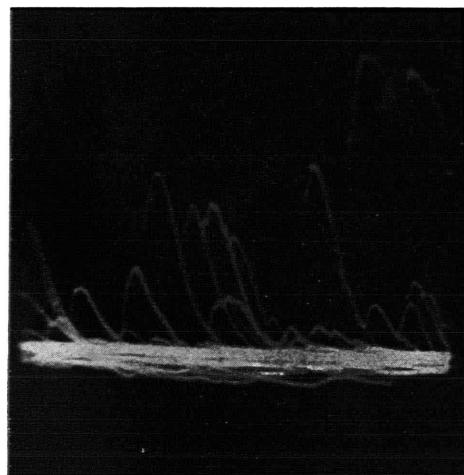


Abb. 8. Zeitliche Auflösung einzelner Szintillationen mit einer Kippfrequenz von etwa  $20 \text{ kHz}$ .

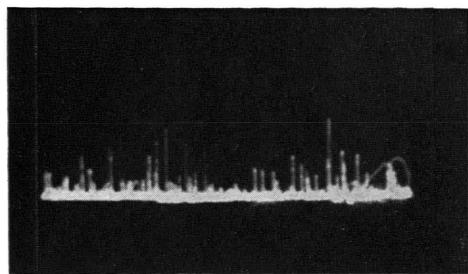


Abb. 9. Anregung von  $\text{CaWO}_4$  mit  $\alpha$ -Teilchen.

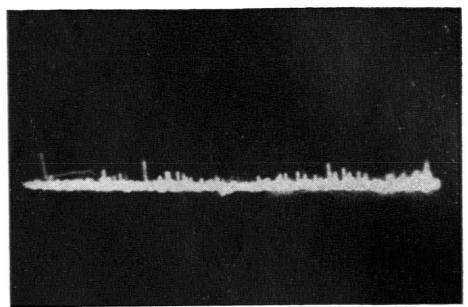


Abb. 10. Nulleffekt des Naphthalins bei  $-20^\circ \text{ C}$ .

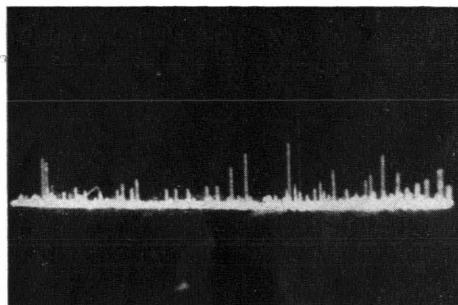


Abb. 11. Anregung von Naphthalin mit Elektronen.

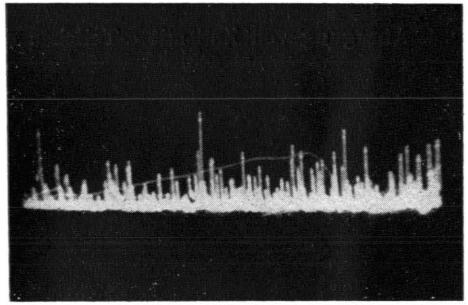


Abb. 12. Anregung von Naphthalin mit  $\gamma$ -Strahlen.

Wolframat oder Zinksulfid (s. nächster Abschn.). Diese besonders gute Wirksamkeit des Naphthalins beruht z. Tl. auf seiner guten Lichtdurchlässigkeit. Außerdem zeigt aber Naphthalin auch eine sehr hohe physikalische Lichtausbeute. Die Verhältnisse liegen insofern etwas komplizierter, als man aus der Fluoreszenzanregung dieser Stoffe mit Licht keine Schlüsse auf ihr Verhalten gegenüber Elektronen (auch nur annähernd) ziehen kann. Wir haben nämlich gefunden, daß nur gut gereinigtes Naphthalin eine gute Fluoreszenz zeigt. Dagegen können Verunreinigungen bei Lichtanregung unter Umständen sogar für die Fluoreszenzanregung förderlich sein. Für  $\alpha$ -Teilchen-Erregung ist Naphthalin ähnlich wie Zinksilikat und Calciumwolframat unempfindlicher als für Elektronenanregung.

Die Untersuchung anderer Stoffe, z. B. Cellophan, Glas, zeigte, daß auch in diesen Stoffen durch schnelle Elektronen und  $\alpha$ -Teilchen eine Lichtemission hervorgerufen wird. Sie ist größtenteils etwa 100-mal kleiner als die Anregung in einem guten Leuchtstoff, auf gleiche Substanzmenge bezogen. Auch bei diesen Stoffen scheint es so zu sein, daß die Erregung durch  $\alpha$ -Teilchen schlechter ist als durch Elektronen.

3. Aus den Abb. 1-3 kann man einmal die *physikalische* Wirksamkeit der Leuchtstoffe bestimmen, das ist im wesentlichen die schon vorher definierte Lichtausbeute, und man kann ferner deren *technische* Wirksamkeit bestimmen; das ist diejenige Lichtmenge, die bei Erregung mit einer bestimmten Strahlungsquelle maximal von dem Leuchtstoff abgegeben wird, also im wesentlichen das Produkt aus Absorptionsfähigkeit für die erregende Strahlung, Lichtausbeute und Durchlässigkeit. Diese relativen Größen sind in der Tab. 1 eingetragen, und zwar sind auch noch unsere bisher noch nicht so zahlreichen Messungen am Naphthalin mit eingetragen. Betrachten wir zunächst die

technische Wirksamkeit. Die eingetragenen Werte sind Relativwerte für ein und dieselbe Strahlenquelle. Es zeigt sich, daß für Elektronen- und  $\gamma$ -Strahlen Naphthalin von den untersuchten Leuchtstoffen bei weitem die größte Wirksamkeit hat. Das liegt z. Tl. an der sehr viel besseren Durchlässigkeit des Naphthalins gegenüber den anorganischen Leuchtstoffen. Ein Blick auf die physikalische Ausbeute zeigt aber, daß auch diese beim Naphthalin relativ groß ist. In Tab. 1 sind die Werte des Zinksulfids alle mit 100 eingetragen. Zunächst sind also nur die Werte bei gleicher Erregungsart miteinander zu vergleichen. Man kann aber auch die Lichtausbeuten bei  $\alpha$ - und Elektronen-Erregung miteinander vergleichen, wenn man auf gleiche, an den Leuchtstoff übertragene Energie umrechnet. Dies ist bei Zinksulfid auf Grund früherer Messungen geschehen. Der Berechnung dieses Verhältnisses  $\alpha : \beta$  für die anderen Leuchtstoffe liegt immer dieser Wert für ZnS zugrunde. Allerdings ist der Wert 4:1 für das Verhältnis  $\alpha$ -Strahlen- : Elektronen-Erregung noch mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet. Aber unabhängig von dieser Unsicherheit ergeben die in Spalte 5 angegebenen Werte, daß eine ähnlich gute Ausbeute für  $\alpha$ -Teilchen bei den übrigen untersuchten Leuchtstoffen nicht vorhanden ist. Bei diesen ist es sogar umgekehrt. Die Lichtausbeute bei Elektronenerregung ist günstiger als bei  $\alpha$ -Strahlanregung. Ähnlich wie die Sulfide verhalten sich auch noch die Selenide. Setzt man die Lichtausbeute für  $\alpha$ -Teilchen-Erregung in Zinksulfid angenähert gleich 1, gemäß früheren Untersuchungen von Riehl und Wolf, so ergibt sich aus neuen Messungen von Zimmer und Born für Elektronenerregung eine Lichtausbeute von etwa 40%. Auf Grund eigener früherer Messungen ergab sich eine Lichtausbeute von etwa 20%, so daß also die Werte von 25% (4:1) der Tabelle nicht sehr falsch sein dürften. Zinksilikat und Calciumwolframat sind in bezug auf die physikalische Lichtausbeute für Elektronen ein fast genau so guter Leuchtstoff wie Zinksulfid. Aber von der  $\alpha$ -Teilchen-Energie werden vom Calciumwolframat noch keine 10% in Licht umgesetzt. Zinksilikat liegt zwischen Calciumwolframat und Zinksulfid. Auch dieses emittiert bei  $\alpha$ -Strahlanregung relativ viel schlechter als Zinksulfid.

Man kann also aus unseren Messungen ganz allgemein schließen, daß es offenbar drei Arten von Leuchtstoffen gibt: solche, die auf Licht gut

	Physikalische			$\alpha$ : Elektron	Technische		
	$\alpha$	Elektron	$\gamma$		$\alpha$	Elektron	$\gamma$
ZnS	100	100	100	4:1	100	100	100
Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	17	75	80	1:1	14	120	130
CaWO <sub>4</sub>	6	60	70	0,5:1	9	63	85
Naphthalin	—	ca. 60	—	—	8	ca. 360	ca. 400

Tab. 1. Lichtausbeute verschiedener Leuchtstoffe.

ansprechen, auf Korpuskularteilchen und Röntgenstrahlen dagegen schlecht. Das sind manche organische Stoffe und Borate. Ferner gibt es Leuchtstoffe, die auf Anregung mit geladenen Teilchen und  $\gamma$ -Strahlen gut ansprechen. Zu diesen gehören alle in der Tabelle aufgeführten Leuchtstoffe. Diese sind aber noch danach zu unterscheiden, ob sie auf  $\alpha$ -Teilchen gut ansprechen relativ zur Elektronenanregung, oder schlecht. Es scheint nach unseren bisherigen Messungen so zu sein, daß bis auf die Zinksulfide und die Selenide die meisten Stoffe auf  $\alpha$ -Teilchenanregung nicht besser, eher sogar schlechter ansprechen als auf Elektronenanregung. Das gilt auch nach unseren bisherigen Erfahrungen für die Lichtemission anderer Stoffe, die überhaupt nicht mehr als Leuchtstoffe anzusprechen sind. Auf eine theoretische Auswertung unserer Resultate werden wir in einer anderen Arbeit zurückkommen. Hier sei nur zu der besonders guten Erregbarkeit des Naphthalins folgendes bemerkt: Seine Fluoreszenz beruht auf einem (Singlet-Triplett?) Übergang des locker gebundenen  $\pi$ -Elektrons der Kohlenstoffatome, wobei bekanntlich sämtliche  $\pi$ -Elektronen, die an den Doppelbindungen des ganzen Moleküls beteiligt sind, zu einem Energieband zusammengefaßt zu denken sind. Unsere Resultate, daß Naphthalin durch schnelle Elektronen so gut angeregt wird, bedeuten offenbar, daß alle Elektronen des Bandes der Doppelbindungselektronen zu dieser Fluoreszenz dadurch beitragen, daß nach der Anregung die Rückkehr der Elektronen in den Normalzustand immer so vor sich geht, daß zunächst die tiefen Zustände des Doppelbindungsbandes von den höheren Elektronen des  $\pi$ -Bandes ausgefüllt werden und zuletzt immer ein Übergang erfolgt, der der Aussendung der Fluoreszenzbande entspricht.

Da nun beim Naphthalin etwa 30% aller Elektronen  $\pi$ -Elektronen sind und etwa 15% aller Elektronen zu den Elektronen der Doppelbindungen gehören, so erklärt sich aus dieser relativ großen Häufigkeit dieser Elektronen die von uns beobachtete hohe Fluoreszenzausbeute des Naphthalins bei Erregung durch schnelle Elektronen.

Es wäre von besonderem Interesse, genau festzustellen, ob die Anregung eines Stoffes durch  $\alpha$ -Teilchen eine schlechtere Lichtausbeute gibt als durch Elektronen. Nach der obigen Tabelle ist das bei Wolframat und Naphthalin der Fall, wenn

man annimmt, daß bei ZnS das  $\alpha/\beta$ -Ausbeuteverhältnis 4:1 ist. Nun ist dieses noch nicht sehr genau bekannt. Aber nur wenn dieses einen Wert über 10 hätte, würde sich für die anderen Stoffe ein Wert 1 ergeben. Wir hoffen, hierzu bald neues Material beibringen zu können.

4. Die Anregung dieser Leuchtstoffe mit harten Röntgen- und  $\gamma$ -Strahlen stimmt qualitativ völlig mit der Anregung durch Elektronen überein. Bei Anregung mit weichen Röntgenstrahlen liegen die Verhältnisse z. Tl. ganz anders, weil für die durch weiche Röntgenstrahlen erzeugten relativ langsam Sekundärelektronen die Lichtausbeute andere Werte hat als bei schnellen Elektronen.

5. Neben diesen Versuchen mit kontinuierlicher Bestrahlung haben wir noch eine große Zahl von Versuchen unternommen, um die durch ein einzelnes  $\alpha$ -Teilchen, Elektron bzw.  $\gamma$ -Quant erzeugten Lichtblitze zu registrieren und zu messen. Zu diesem Zweck wurde zunächst direkt auf die Öffnung des Elektronenvervielfachers eine Spur Leuchtsubstanz gebracht, die durch Spuren von radioaktiven Stoffen mit  $\alpha$ -Teilchen angeregt wurden. Man sah dann auf dem Oszillographenrohr, daß jedes einzelne  $\alpha$ -Teilchen einen Ausschlag des Elektronenstrahls bedingt, und zwar werden die Ausschläge um so größer, je größer die Energie der auftreffenden  $\alpha$ -Teilchen war. Bremste man die  $\alpha$ -Teilchen durch eine Folie ab, so nahm die Größe der Ausschläge mit abnehmender Reichweite ebenfalls ab. Man kann also mit diesem Verfahren nicht nur die einzelnen  $\alpha$ -Teilchen registrieren, sondern kann auch angenähert ihre Energie messen. Mit welcher Genauigkeit das möglich ist, können wir zur Zeit noch nicht sagen, da gewisse Schwankungen des Ausschlaglages noch auftreten. Auf alle Fälle kann man aber unterscheiden, ob ein stark ionisierendes Teilchen oder ein schwach ionisierendes Teilchen eine Leuchtmassenschicht durchsetzt. Man kann also wie mit einer Ionisationskammer für Einzelzählung mit anschließendem Verstärker schwere geladene Teilchen registrieren und ihrer Natur nach unterscheiden. In den Abb. 4-6 (s. Tafel S. 644a) sind die Ausschläge des Elektronenstrahls im Oszillographen photographiert. Läßt man die  $\alpha$ -Teilchen ohne zwischengeschaltete Folie auf den Leuchtstoff einwirken, so hat eine große Zahl der Ausschläge eine Stärke, die bis an den Rand des Bildfeldes geht. Schaltet man zwischen  $\alpha$ -Strahlenquelle und Leuchtstoff dünne, abbremsende Folien ein, so

nimmt, wie die Abb. 5 und 6 zeigen, nicht nur die Zahl der  $\alpha$ -Teilchen ab, sondern auch, wie ganz deutlich zu sehen ist, ihre Reichweite. Daß relativ sehr starke Schwankungen in den Ausschlägen, d. h. in den Stärken der Lichtblitze, auftreten, beruht darauf, daß wir ein inhomogenes  $\alpha$ -Strahlenpräparat verwendet haben. Trotzdem ist die Verkürzung der Ausschläge, d. h. die Abnahme der Intensität der Lichtblitze, mit abnehmender Energie der  $\alpha$ -Teilchen deutlich zu sehen. Die in den Abb. gezeigten Elektronenstrahl-Ausschläge sind mit einem Elektronenvervielfacher aufgenommen, der, um das Wärmerauschen herunterzusetzen, gekühlt war (auf  $-20^\circ$  bis  $-30^\circ$  C). Abb. 7 zeigt das Bild des Elektronenstrahles, wenn der Elektronenvervielfacher ungekühlt bei ziemlich hoher Zimmertemperatur ( $25^\circ$  C) an den Oszillographen angeschlossen wurde. Die statistischen Schwankungen des Ruhestroms waren so groß, daß sich die auf den Lichtblitzen der  $\alpha$ -Teilchen beruhenden Ausschläge kaum von den statistischen Schwankungen abhoben. Aber schon bei Kühlung auf  $15^\circ$  C waren die  $\alpha$ -Teilchenausschläge bei Verwendung eines Zinksulfid-Leuchtschirmes sehr gut zu messen. Verwendet wurden Leuchtstoffe, immer mit einer Belegungsdicke, die etwa dem Maximum der Abb. 2 entsprach.

Die Ausschläge, die wir am Ausgang der Elektronenvervielfacherröhre erhielten, lagen etwa zwischen 10 und 100 mV. Es genügt, sie über einen relativ schwachen Verstärker laufen zu lassen, um sie als Ausschläge am Oszillographenrohr registrieren zu können. Wir haben ferner noch den zeitlichen Ablauf der Lichtemission untersucht. Die Kurven haben dann die Form der Abb. 8, zeigen also einen relativ steilen Anstieg und einen allmählichen Abfall. Der allmähliche Abfall ist bis zu Zeiten von  $10^{-5}$  sec nur durch die Zeitkonstante unseres Apparates bedingt gewesen. Erst bei noch kleineren Zeiten scheint sich eine zeitliche Auflösung des Anstieges der Emission zu ergeben; bei Zinksulfid als Leuchtstoff ergibt sich, daß sich der Anregungs- und Emissionsvorgang in einer Zeit abspielt, die kleiner ist als  $10^{-5}$  sec.

Wir haben nun nach demselben Verfahren auch noch andere Leuchtstoffe als Zinksulfid untersucht. Bei allen ist die durch ein einziges  $\alpha$ -Teilchen hervorgerufene Lichtemission, wie unsere Versuche nach der Gleichstrommethode ergaben, kleiner als bei Zinksulfid. Trotzdem ließen sich

auch diese Lichtblitze im Oszillographenrohr als Ausschläge registrieren und nachweisen. Durch Kühlung des Elektronenvervielfacherrohres gelang es uns schließlich, so weit zu kommen, daß der Ausschlag eines  $\alpha$ -Teilchen-Lichtblitzes von Zinksulfid etwa 10—20-mal größer war als die statistischen Schwankungen des Ruhestroms. Auf diese Weise konnten auch die Ausschläge, die durch die sehr schwachen  $\alpha$ -Teilchen-Lichtblitze in Calciumwolframat hervorgerufen werden, noch registriert und gemessen werden. Ihre Intensität ist etwa 7-mal kleiner als die durch ein  $\alpha$ -Teilchen gleicher Energie in Zinksulfid hervorgerufenen Lichtblitze (Abb. 9). Die in Silikaten durch  $\alpha$ -Teilchen hervorgerufenen Lichtblitze sind noch kleiner als die in Wolframat erzeugten. Es zeigte sich also hier, daß die Größe der Ausschläge, die durch die einzelnen Lichtblitze des Wolframates und des Silikates hervorgerufen werden, nicht dem Intensitätsverhältnis, das aus der Gleichstrommessung hervorgeht, entspricht. Während bei der Gleichstrommessung am Calciumwolframat das durch  $\alpha$ -Teilchenstrahlung hervorgerufene Leuchten etwa 12-mal kleiner war als das im Sulfid hervorgerufene Leuchten, ist der Ausschlag, den ein Wolframat-Lichtblitz hervorruft, nur etwa 7-mal kleiner als der des Zinksulfides. Bei Silikaten finden wir gerade das Umgekehrte. Die Ausschläge, die dem Lichtblitz eines  $\alpha$ -Teilchens entsprechen, sind kleiner, als es den Intensitäten, die sich aus der Gleichstrommessung ergaben, entspricht. Während z. B. die Gleichstrom-Intensitäten des Calciumwolframates kleiner als die des Silikates bei  $\alpha$ -Teilchen-Erregung waren, sind die Ausschläge, die durch die Lichtblitze hervorgerufen werden, wesentlich kleiner bei Silikat als die von den Wolframatlichtblitzen hervorgerufenen Ausschläge. Wahrscheinlich erklärt sich diese Umkehrung der Intensitäten der Lichtblitze gegenüber der Gleichstrommessung daraus, daß der zeitliche Verlauf der Lichtemission in verschiedenen Leuchtstoffen verschieden ist. Die Größe des Ausschlag, den ein Lichtblitz im Oszillographen hervorruft, hängt im wesentlichen auch von der Zeitkonstanten der Meßanordnung ab. Ist diese Zeitkonstante (also im wesentlichen das Produkt aus Eingangswiderstand und paralleler Gitterkapazität) groß gegen die Abklingungsdauer des Lichtblitzes selber, so erhält man Maximalausschläge. Wird aber die mittlere Abklingungsdauer vergleichbar mit der Zeitkonstanten

des Apparates oder gar kleiner, so nehmen diese Ausschläge an Intensität ab.

Es ist vorteilhaft, mit kleinen Zeitkonstanten zu arbeiten, da man dann den zeitlichen Verlauf der Lichtemission unverzerrt übertragen kann. Man erhält aber dann relativ kleine Ausschläge, muß also höhere Verstärkung anwenden. Kommt es nur auf die Registrierung der Ausschläge an, so kann man große Zeitkonstanten wählen. Schon aus der Abnahme der Größe des Einzelausschlag-  
ges mit abnehmender Zeitkonstante der Apparatur kann man auf die mittlere Zeitdauer des Leuch-  
tens schließen.

Wahrscheinlich beruht der Umstand, daß die Ausschläge beim Wolframat relativ größer waren, als es der Gleichstrommessung entsprach, auf der sehr kleinen Zeitkonstanten des Abklingens des Wolframatleuchten's, und umgekehrt beruhte die Kleinheit der Ausschläge beim Silikatleuchten vermutlich darauf, daß bei diesem Leuchtstoff die Abklingungsdauer größer ist als bei Wolframat und Sulfid. Die zeitliche Analyse zeigte, daß in der Tat die Abklingungsdauer des  $\text{CaWO}_4$  etwas klei-  
ner war als die des Zinksulfids.

Wir haben uns nun noch die Frage vorgelegt, ob man mit dieser Anordnung auch die Lichtblitze einzelner Elektronen registrieren könnte. Ein einzelnes Elektron gibt entsprechend seiner viel grö-  
ßeren Reichweite an den Leuchtstoff pro Massen-  
einheit sehr viel weniger Energie ab als ein  $\alpha$ -  
Teilchen. Andererseits ist die verwendbare Schicht-  
dicke dieser Leuchtstoffe, wie Abb. 3 zeigt, bei  
Elektronen sehr viel größer. Nun zeigen unsere  
Kurven der Abb. 1, daß bei den Leuchtstoffschichten  
höchstens eine Substanzmenge von 100 mg  
pro  $\text{cm}^2$  noch wirksam ist. Nur aus einer solchen  
Schicht tritt Licht noch nach außen. Schnelle  
Elektronen geben in einer solchen Schichtdicke  
etwa 200 keV Energie ab. Wenn wir etwa mit  
einer Lichtausbeute von  $\frac{1}{4}$  rechnen, wie sie günstigstenfalls beim Zinksulfid auftritt, so wird eine  
Energie von 50 keV in Licht umgesetzt. Das be-  
deutet also etwa, daß 15000 Lichtquanten von  
einem Elektron in der wirksamen Schicht erzeugt  
werden. Von diesen dringt wegen der Absorption  
des Lichtes in der Schicht selbst (siehe die Sätti-  
gung der Kurven in Abb. 1) höchstens  $\frac{1}{3}$  nach  
außen, also 5000 Quanten. Von diesen gelangt  
wegen des sterischen Faktors sicher nur ein  
Bruchteil auf die Photoschicht des Elektronenver-  
vielfachers. Man kann also mit einer wirksamen

Lichtausbeute der Photoschicht des Elektronen-  
vervielfachers pro schnellem Elektron bei diesen  
Leuchtstoffen nur mit einem Lichtstoß von wenigen  
tausend Quanten pro Stoß rechnen. Das ist aber gerade die Grenze der Empfindlichkeit, die wir bei unseren Stoßuntersuchungen erreicht haben. Man könnte also meinen, daß man in den Schwankungen des Elektronenvervielfachers gerade noch die Wirkung der Elektronen erkennen kann. Zinksulfid wäre von den drei Leuchtstoffen der Kurve 1 der beste. Die anderen Leuchtstoffe würden sicherlich noch geringere Ausbeuten zeigen. Nun ist aber bei Zinksulfid die Abklingungsdauer eines Lichtblitzes von der Dichte der angeregten Elektronen abhängig. Mit abnehmender Dichte der Zahl der angeregten Elektronen nimmt die Lebensdauer des Zinksulfid-Leuchtens bekanntlich stark zu. Wir müssen also bei Elektronenanregung von Zinksulfid mit einer relativ langsam Abklingungsdauer rechnen. Diese vermindert aber sicherlich die maximale Höhe des Ausschlag-  
es, der durch einen Lichtblitz hervorgerufen wird. Bei Zinksulfid kann man also aus diesen Gründen mit so einfachen Mitteln kaum hoffen, Lichtblitze einzelner Elektronen nachzuweisen. Beim Calciumwolframat und Zinksilikat ist, soweit bisher bekannt, eine solche Abhängigkeit der Abklingungsdauer eines Lichtblitzes von der Erregungsdichte nicht bekannt. Bei diesen wäre also schon eher ein Nachweis der Elektronen-Lichtblitze möglich. Zinksilikat ist aber ungünstig, weil nach unseren Messungen die Abklingungsdauer des Zinksilikat-Leuchtens schon an und für sich relativ größer ist als bei den übrigen Leuchtstoffen. Es wäre also am ehesten beim Wolframat ein Nachweis der Elektronen-Lichtblitze möglich. Es ist aber zu erwarten, daß bei diesem die Elektronen-Lichtblitze sich ausschlagsmäßig nicht mehr von den Schwankungen der Elektronenvervielfacherröhre unterscheiden. Wir haben bisher am Wolframat keinerlei Wirkungen einzelner Elektronen feststellen können.

Aus Tab. 1 geht hervor, daß die technische Lichtausbeute des Naphthalins wesentlich günstiger ist als die des Zinksilikates und Wolframates, etwa 5-mal größer als die des letzteren. Da zu vermuten ist, daß Naphthalin eine sehr kurze Abklingungsdauer hat, müßten bei diesem sich die Ausschläge, die von Lichtblitzen einzelner Elektronen herrühren, wesentlich über den Untergrund der Schwankungen des Elektronenvervielfachers erheben.

fachers erheben. Dies war auch in der Tat der Fall. Brachte man einen Naphthalin-Leuchtschirm, den man mit einer genügend dicken Metallfolie abgedeckt hatte, um die Einwirkung von  $\alpha$ -Teilchen auszuschließen, über den Elektronenvervielfacher, so zeigten sich bei Annäherung eines Elektronenstrahlpräparates zahlreiche Ausschläge, die die Ausschläge der statistischen Schwankungen um ein mehrfaches übertrafen. Abb. 10 bis 12<sup>4</sup> zeigen solche Ausschläge des Elektronenstrahl-Oszillographen; Abb. 10 nur mit Naphthalin ohne Präparat bzw. mit sehr weit entferntem Präparat, Abb. 11 mit einem Elektronenstrahlpräparat und Abb. 12 mit einem  $\gamma$ -Strahlpräparat. Der Elektronenstrahl-Oszillograph mit Nachbeschleunigungsrohr, mit dem die photographischen Bilder gemacht worden sind, war nicht so geeignet für die Versuche wie der uns sonst zur Verfügung stehende Oszillograph. An letzterem konnte man sehr deutlich erkennen, daß bei Annäherung eines Elektronen- oder  $\gamma$ -Strahlpräparates nicht nur größere Ausschläge auftraten, sondern auch die Zahl der Ausschläge, die von der gleichen Größenordnung wie die Unruhe selber sind, erheblich zunahmen. Diese röhren von weniger energiereichen Elektronen oder solchen Elektronen her, die an das Präparat nur wenig Energie abgeben. Die Mehrzahl der Ausschläge war aber bei der Elektronenstrahl-Bestrahlung größer als die Ausschläge der Unruhe. Wir haben diese Ausschläge schließlich so deutlich herausarbeiten können, daß wir an ihnen auch den zeitlichen Verlauf des Elektronen-Lichtblitzes messen konnten. Diese Zeitkurven sahen anders aus als die  $\alpha$ -Lichtblitz-Zeitkurven. Der Anstieg war sehr viel steiler und der Abfall geradliniger. Das Abklingen geht offenbar in sehr kurzer Zeit vor sich.

Alle diese Messungen sind mit einem einzigen Elektronenvervielfacherrohr vorgenommen worden. Da aber der Lichtblitz, der von ein und demselben Elektron in einer Leuchtstoffdichte ausgelöst wird, auch auf zwei Elektronenvervielfachern zur Einwirkung gebracht werden kann, so kann man also durch Verwendung eines zweiten

<sup>4</sup> Siehe Tafel S. 644 a. Bei Betrachtung der Oszillographenaufnahmen ist zu berücksichtigen, daß die Belichtungszeit etwa  $1/25$  sec betrug. Infolgedessen ist während der Belichtung der Elektronenstrahl mehrmals über die Bildfläche hin und her gelaufen. Der Oszillographeneffekt ist also eine Summierung der übereinander gelagerten Unregelmäßigkeiten der Zeitkurven. Daß eine einzelne Zeitkurve also relativ geringe Unruhe zeigt, geht aus der Betrachtung der

Elektronenvervielfachers auch bei Verwendung relativ weicher  $\gamma$ - und Elektronenstrahlung durch Koinzidenzschaltung der beiden Vervielfacherrohre die Unruhe des Elektronenvervielfacherrohres unterdrücken. Es ist aber auch schon mit der von uns benutzten Anordnung möglich, Elektronen und  $\gamma$ -Quanten mit Hilfe eines Leuchtschirms und eines Elektronenvervielfacherrohres zu zählen. Wir hoffen, diese Versuche noch dadurch verbessern zu können, daß wir mit größeren Kristallen arbeiten, die eine größere Gesamtlichtausbeute zulassen.

### III. Anwendungen und Folgerungen

Die vorausbeschriebenen Versuche zeigen, daß die Registrierung von schweren geladenen Teilchen nicht nur mit der Ionisationskammer und dahintergeschalteten starken Verstärkern bzw. mit Zählrohren möglich ist, sondern auch mit der hier verwendeten Leuchtstoff-Methode. Diese hat den großen Vorteil, daß man die Reaktion des Teilchens nicht in einer besonderen Kammer, sondern in der gewöhnlichen Umgebung vornehmen kann. Die Leuchtstoffsschicht ist außerordentlich leicht zugänglich und alle Versuchsbedingungen können in ihr in einfachster Weise variiert werden. Dabei läßt sich diese Methode natürlich nicht nur auf die Zählung von  $\alpha$ -Teilchen, sondern auch auf die Zählung von anderen schweren geladenen Teilchen, z. B. Protonen, anwenden. Dadurch wäre es auch möglich, langsame Neutronen mit Hilfe einer Lithium- oder Borschicht und dahintergeschalteten Leuchtstoff zu registrieren, wie es schon vor vielen Jahren von einem der Verfasser visuell gemacht worden ist. Das gleiche müßte für schnelle Neutronen möglich sein, wenn man die Leuchtstoffsschicht mit einer dünnen Paraffinschicht bedeckt, aus der die schnellen Neutronen energiereiche Wasserstoffkerne herauschlagen.

Aber wie die zuletzt beschriebenen Versuche zeigen, ist auch die Registrierung von Elektronen mit dieser Anordnung möglich. Diese hat beson-

zeitlichen Auflösung eines einzigen Teilchens hervor. Diese Kurven sind, wie schon ein Blick auf Abb. 8 erkennen läßt, relativ glatt. Viel deutlicher war dieses zu sehen bei den nicht veröffentlichten Zeitkurven, die wir mit größerer Auflösung gemacht haben. Da ist das Einsetzen eines jeden Teilchenblitzes mit aller Deutlichkeit zu erkennen. Wir hoffen, darüber bald weiteres Material bringen zu können.

dere Bedeutung für die Höhenstrahlmessungen, da man mit den Leuchtstoffschichten an Koinzidenzanordnungen eine viel bessere Ausblendung vornehmen kann als mit Zählrohren, und da man außerdem aus der Größe des Lichtblitzes immer eine gewisse Aussage über die Art des hindurchgehenden Teilchens und seines Ionisationsvermögens machen kann.

Die von uns verwendete Methode der stärkeren Kühlung der Elektronenvervielfacherröhre ist aber auch für Messungen mit konstanten Intensitäten von Bedeutung. Durch die Kühlung wird auch der Ruhestrom erheblich heruntergesetzt, so daß mit gekühltem Elektronenvervielfacherröhre und Leuchtstoffen ganz erheblich geringere Strahlungsintensitäten nachweisbar werden. Diese Methode ist natürlich für alle Strahlenarten verwendbar, mit denen man Leuchtstoffe erregen kann. Für langsame Neutronen kann z. B. eine Kombination von Lithium- und Zinksulfidleuchtstoff verwendet werden, für schnelle Neutronen eine solche einer dünnen Paraffinschicht mit da-

hintergeschaltetem Zinksulfid. Mit dem erstgenannten System müßten sich mit unserer Meßanordnung noch eine Strahlung von etwa 1000 langsamen Neutronen pro  $\text{cm}^2$  und sec durchaus nachweisen lassen. Dabei wäre die Empfindlichkeit für Neutronen, pro Neutron gerechnet, wesentlich größer als für  $\gamma$ -Strahlen, pro einfallendes  $\gamma$ -Quant gerechnet. Bei schnellen Neutronen sollte sich eine Neutronenstrahlung von 10 000 schnellen Neutronen pro  $\text{cm}^2$  und sec noch nachweisen lassen.

Für harte Röntgen- und  $\gamma$ -Strahlmessungen ist nach unseren bisherigen Erfahrungen als Leuchtstoff Naphthalin außerordentlich geeignet. Dies beruht auf der großen Durchlässigkeit des Naphthalins.

Wir glauben, daß durch Verwendung größerer Kristalle auch bei Benutzung noch anderer Leuchtstoffe sich die Empfindlichkeit der Messung bei Röntgenstrahl- und Elektronenbestrahlung noch wird steigern lassen. Wir hoffen, bald darüber berichten zu können.

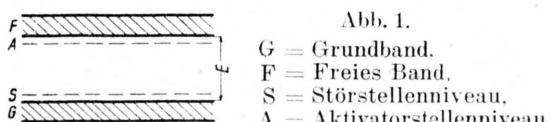
## Über die Absorption, Lichtempfindlichkeit und elektrische Leitfähigkeit von CdS-Schichten

Von KARL WEISS\*

(Z. Naturforschg. 2a, 650–652 [1947]; eingegangen am 1. Juli 1947)

Es wird eine kurze Übersicht gegeben über Cadmiumsulfid-Schichten, die nach einem besonderen Verfahren hergestellt wurden. Die lichtelektrische Empfindlichkeit betrug  $10^{-2}$  A/Lm und es konnten noch  $10^{-10}$  Watt Lichtleistung nachgewiesen werden. Wichtig ist, daß es gelungen ist, vollkommen isolierende Cadmium-, Blei- und Antimonsulfid-Schichten zu bekommen.

Nach dem bekannten Termschema (Abb. 1) lassen sich sämtliche Erscheinungen an den Sulfidphosphoren deuten.



Ohne Störstellen müßte ein Sulfid-Kristall im stöchiometrischen Gleichgewicht ein Isolator und lichtelektrisch unwirksam sein. Der Einbau von Störstellen ermöglicht es erst, die Grundgitterabsorption lichtelektrisch wirksam zu machen. In der Praxis ist es nicht immer möglich, diese isolierenden, unwirksamen Kristalle zu erhalten.

Zeigen doch die in der Natur vorgefundenen und synthetisch hergestellten Kristalle, z. B. Bleisulfid, eine beträchtliche Leitfähigkeit. Etwas besser liegen die Verhältnisse bei CdS.

Dem Verf. gelang es, mit Bleisulfid, Cadmiumsulfid und Antimonsulfid Schichten aufzubauen, die als Isolator wirkten und keine lichtelektrische Wirkung mehr zeigten. Der Aufbau dieser wie auch der lichtelektrisch wirksamen Schichten war glasig, glatt und strukturlos. Der dabei erreichte spezifische Widerstand war größer als  $10^{10} \Omega \text{ cm}$ . Die Absorption wurde an diesen Schichten nicht weiter verfolgt, müßte aber infolge Fehlens der Störstellen eine reine Grundgitterabsorption sein. Es dürften nach dem Termschema nur Übergänge von G nach F vorkommen. Weitere Untersuchun-

\* (22b) Bad Kreuznach, Brückes 20.

gen darüber sind einer späteren Arbeit vorbehalten.

An CdS und PbS wurden dann systematische Untersuchungen über die Abhängigkeit der Lichtempfindlichkeit und Leitfähigkeit von der Art und Konzentration der Störstellen durchgeführt. Bei den Bleisulfidzellen wurden die Empfindlichkeiten der in der Literatur angegebenen Zellen erreicht bzw. übertroffen. Die Dunkelleitfähigkeit war recht beträchtlich und erreichte ebenfalls die angegebenen Werte. Wie schon erwähnt, war es interessant, vollkommen isolierende PbS-Schichten zu erhalten.

Bisher wurden die Untersuchungen über CdS an in der Natur gefundenen oder an synthetischen Kristallen vorgenommen. Eine Menge Messungen liegen sowohl von deutscher<sup>1</sup> wie auch ausländischer Seite darüber vor. Die Kristalle zeichnen sich durch enorme Lichtempfindlichkeit bei geringem Dunkelstrom aus. Für technische Zwecke eignen sich die Kristallzellen infolge ihrer leichten Zerbrechlichkeit und Kleinheit der wirksamen Fläche schlecht. Das dürfte mit der Grund sein, warum die Kristallzellen in der Praxis noch nicht entsprechend eingeführt sind. Außerdem scheiden die Kristalle infolge Kleinheit, Zerbrechlichkeit und Unebenheiten für viele andere Zwecke von vornherein aus. Dem Verf. ist es gelungen, nach einem besonderen Verfahren CdS-Schichten herzustellen, die die lichtelektrischen und elektrischen Eigenschaften der Kristalle haben und großflächig sind. Sie wurden ohne Nachbehandlung, wie Tempern, Anlagern, Schrecken usw., erhalten. Die Verwendung wird dadurch recht vielgestaltig.

In Abb. 2 ist die Absorptionskurve für den Wellenlängenbereich 450—620 m $\mu$  wiedergegeben. Die Meßwerte wurden alle bei gleicher Primärenergie aufgenommen und stimmen gut mit den in der Literatur angegebenen Werten überein.

Die Empfindlichkeit der Photozellen wird häufig durch die Angabe A/Lm. Nachweisgrenze für Watt und inneren Widerstand charakterisiert. Der Dunkelwiderstand einer solchen großflächigen Zelle beträgt etwa  $10^{11} \Omega$  und konnte schlecht an den Verstärker angepaßt werden. Der Bau eines Spezialverstärkers war infolge Zeitmangels nicht möglich. Trotzdem konnten noch  $10^{-10}$  Watt eingestrahlte Lichtleistung nachgewiesen werden. Um die Zelle einigermaßen an den Verstärker an-

Empfänger	$\lambda$ in $\mu$	Watt	Quanten/sec
Se-Ph-E . . . . .	0,550	$3 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^9$
Tl-S . . . . .	1	$1 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^9$
Pb-S-W . . . . .	2	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{10}$
Bolometer . . . . .	—	$2 \cdot 10^{-8}$	—
Auge . . . . .	0,510	$3 \cdot 10^{-13}$	$8 \cdot 10^5$
CdS-Zelle (Weiss) . . .	0,48	$1 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^8$

Tab. 1. Nachweisgrenze für verschiedene Empfänger.

zupassen, wurde gleichzeitig mit dem Wechsellicht eine Belichtung mit unmoduliertem Licht vorgenommen. Trotzdem war der Störpegel durch den Verstärker gegeben und nicht durch die Zelle. Durch einen besser angepaßten Verstärker und durch Arbeiten mit der empfindlichsten Wellenlänge müßte es ohne weiteres möglich sein, eine geringere Leistung nachzuweisen. Die Empfindlichkeit beträgt  $10^{-2}$  A/Lm. Tab. 1 gibt die Nachweisgrenze der einzelnen Empfänger im Vergleich mit der vom Verf. herausgebrachten Zelle wieder.

In Spalte 1 ist die Wellenlänge (0,48  $\mu$ ) eingesetzt; daraus sind die Quanten/sec berechnet, was an sich nicht ohne weiteres gemacht werden darf,

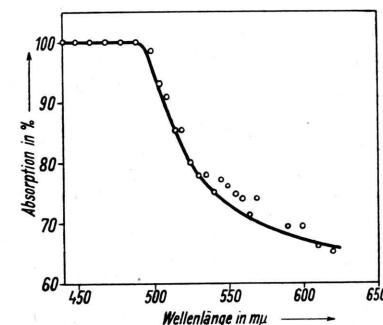


Abb. 2. Spektraler Verlauf der Absorption von CdS-Schichten bei Zimmertemperatur.

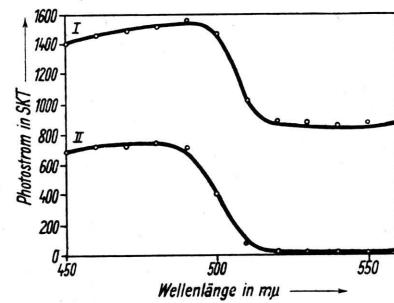


Abb. 3. Spektrale Empfindlichkeitsverteilung zweier CdS-Schichten im energiegleichen Spektrum.

<sup>1</sup> Frerichs, Berlin, Eigenschaften von Cadmiumsulfid-Kristallzellen (noch nicht veröffentlicht).

da die Angabe in Watt sich auf den ganzen Empfindlichkeitsbereich bezieht und nicht auf eine Wellenlänge. Unabhängig davon sieht man aber,

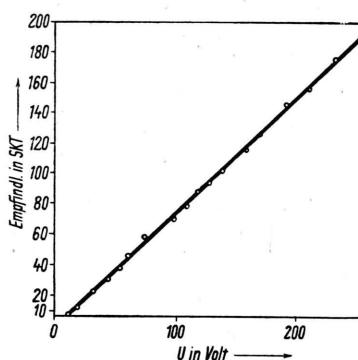


Abb. 4. Abhängigkeit des Lichtstromes von der angelegten Spannung.

dass die CdS-Zelle in dieser Form an Empfindlichkeit dem menschlichen Auge am nächsten kommt. Es sei noch erwähnt, dass die Photozelle im April bei Tageslichtbeleuchtung einen Strom von 80 mA lieferte.

Abb. 3 gibt den spektralen Empfindlichkeitsverlauf zweier Zellen wieder. Durch besonderen Aufbau war es nach Abb. 3 (I) möglich, die Empfindlichkeit nach der langwelligen Seite des Spektrums hinauszuschieben.

Abb. 4 zeigt die Abhängigkeit des Photostromes

von der angelegten Spannung. Wie man sieht, besteht in dem angegebenen Intervall ein linearer Zusammenhang zwischen Spannung und Strom.

Abb. 5 gibt den Zusammenhang von Temperatur und Leitfähigkeit. Bis 80° findet kaum eine Leitfähigkeitszunahme statt, und erst bei 200° steigt die Kurve steil an.

Die für die Sulfidphosphore charakteristische Tilgung konnte an den CdS-Schichten ebenfalls beobachtet werden. Wurde eine belichtete Zelle zusätzlich mit ultraroten Wellen bestrahlt, so ging der Galvanometerausschlag etwa auf die Hälfte zurück. Ebenso trat bei Belichtung eine selbständige EMK auf. Eine weitere Entwicklung zum CdS-Photoelement halte ich durchaus für möglich.

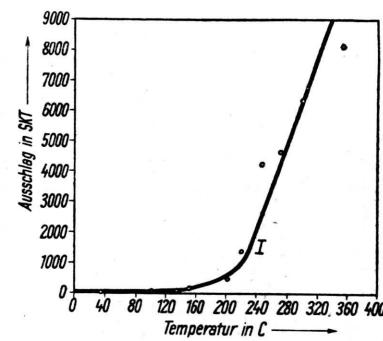


Abb. 5. Abhängigkeit der Leitfähigkeit einer CdS-Schicht von der Temperatur bei der Abkühlung.

## Die Aufnahme quantitativer Absorptionsspektren fester Stoffe in Reflexion

Von GUSTAV KORTÜM und MARIA KORTÜM-SEILER

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. 2a, 652-657 [1947]; eingegangen am 13. August 1947)

Die Bedingungen, unter denen sich aus der Intensitätsverteilung der an matten Oberflächen diffus und regulär reflektierten Strahlung das Absorptionsspektrum des reflektierenden Stoffes ermitteln lässt, werden diskutiert. Es wird eine Methode ausgearbeitet, nach der die quantitativen Absorptionsspektren fein pulverisierter Stoffe in Reflexion reproduzierbar mit einer Fehlergrenze von  $\pm 5\%$  der Extinktion photographisch aufgenommen werden können. Die Methode wird durch Messungen an  $K_2CrO_4$  unter Variation der äußeren Bedingungen (Korngröße, Vergleichsstandard, Einfalls- und Austrittswinkel der Strahlung) geprüft. Die starke Beeinflussbarkeit der längstwelligen  $CrO_4^{2-}$ -Bande durch die Korngröße des Kristallpulvers wird auf die Überlagerung von Gitter- und Radikalschwingungen bei dieser Elektronenanregung zurückgeführt.

Über die Absorptionsspektren fester Stoffe liegen im Vergleich zu den zahllosen Untersuchungen an Lösungen und Gasen nur wenig Messungen vor. Ihre Aufnahme scheitert gewöhnlich an der Schwierigkeit, genügend dünne und

definierte Schichten herzustellen. Die dafür benutzten Methoden (Züchtung geeigneter Kristallblättchen, Aufdampfen auf Quarzplatten im Vakuum, Schmelzen und Erstarrenlassen zwischen zwei Quarzplatten, Verreiben des Kristallpulvers