

## Zur Frage der Photoeffekte in Bleisulfid und verwandten Substanzen

Von Rudolf Stein und Bertold Reuter

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg.

(Z. Naturforschg. **10a**, 655–656 [1955]; eingegangen am 21. Juli 1955)

In Fortführung von Untersuchungen über den Oxydationsverlauf des Bleisulfids bei niederen Temperaturen<sup>1</sup>, die zu bestimmten Vorstellungen über die Rolle des Sauerstoffs bei der üblichen Sensibilisierung von PbS-Photozellen geführt hatten, wurden Messungen des Hell- und Dunkelstromes an PbS-Schichten und -Pulvern verschiedener Zusammensetzung und Vorbehandlung durchgeführt. Ergänzend wurden die elektrischen Eigenschaften von verschiedenen Bleioxyd-Präparaten sowie ihren bei höheren Temperaturen mit Sauerstoff bzw. mit Schwefel entstehenden Reaktionsprodukten untersucht.

Wie Chasmar und Gibson<sup>2</sup> fanden, treten an PbS-Schichten nach bestimmter Vorbehandlung (Einwirkung von Schwefelüberschuß bzw. Sauerstoff) bei tiefen Temperaturen ausgeprägte träge Photoeffekte auf. Eine nähere Diskussion dieser Vorbehandlung auf der Grundlage des Oxydationsverlaufs von Bleisulfid zeigte<sup>1</sup>, daß dabei in jedem Falle elementarer Schwefel anwesend ist. Eigene experimentelle Untersuchungen in letzter Zeit ergaben nun, daß nicht nur an derartigen aufgedampften Schichten, sondern ganz allgemein an überschwefeltem PbS (in dünnen, auf chemischem Wege nach Brückmann<sup>3</sup> hergestellten Schichten wie in Pulverform) derartige träge Photoeffekte bei tiefen Temperaturen zu beobachten sind, die allerdings an in Schwefeldampf aufgedampften Schichten besonders ausgeprägt sind. Es zeigte sich weiter, daß auch die Niederschläge, die man beim Versetzen von stark alkalischer Plumbitlösung mit Lösungen von Na<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub> bzw. Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> erhält, bereits bei Zimmertemperatur geringe träge Photoeffekte liefern. Das gleiche gilt von dem nach Hofmann und Wölfl<sup>4</sup> aus PbJ<sub>2</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub> hergestellten Pb<sub>3</sub>S<sub>4</sub>J<sub>2</sub> sowie Präparaten, die nach Duncan und Ott<sup>5</sup> aus Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösungen und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub> bei Temperaturen unter 5° C hergestellt wurden, d. h. Substanzen, die nach Ansicht der zitierten Autoren Blei(II)-disulfid enthalten.

Die bisherigen Ergebnisse sprechen dafür, daß die von Chasmar und Gibson<sup>2</sup> wie auch z. Tl. schon früher von Genzel und Müser<sup>6</sup> beschriebenen trägen Photoeffekte an PbS und PbS enthaltenden Substanzen anscheinend nur in Gegenwart eines Überschusses an Schwefel auftreten.

Weitere Untersuchungen befaßten sich mit den lichtelektrischen Erscheinungen in Bleioxyden verschiedener Zusammensetzung und Vorbehandlung<sup>7</sup>. Es zeigte sich zunächst, daß fast alle käuflichen oder auch selbst hergestellten Präparate von gelbem und rotem PbO im sichtbaren Spektralgebiet mehr oder weniger geringe Photoeffekte ergaben, die aber nur

bei Zimmertemperatur beobachtet werden konnten. Ein außerordentlich starker Photoeffekt wurde an zwei sehr feinteiligen, durch Zersetzung von Bleicarbonat im Vakuum bei 300° C hergestellten Präparaten von tetragonalem PbO gefunden. Während eine im verschlossenen Gefäß aufbewahrte Probe unverändert blieb, verschwand bei Aufbewahrung an der Luft der Photoeffekt nach einigen Tagen unter Verringerung der Leitfähigkeit fast ganz, wurde jedoch nach Temperung des Präparates im Trockenschrank bei 120° C unter Erhöhung der Leitfähigkeit wieder merklich stärker. Offenbar war Adsorption von Wasserdampf erfolgt, der beim Erwärmen wieder abgegeben wurde; das beschriebene Verhalten erinnert an die Effekte bei der Wasserdampfadsorption an anderen p-leitenden Oxyden, z. B. Cu<sub>2</sub>O (siehe die zusammenfassende Darstellung von Hauffe<sup>8</sup>). — Lediglich gekörntes gelbes (rhombisches) PbO von Merck zeigte unmittelbar nach dem Pulvern im Achatmörser überhaupt keinen Photoeffekt; nach einigen Tagen Aufbewahrung an der Luft war jedoch auch hier ein deutlicher Effekt zu beobachten, der offenbar auf Chemisorption von O<sub>2</sub> zurückzuführen ist.

Höhere Bleioxyde, die entweder aus dem oben erwähnten tetragonalen PbO durch Temperung in Sauerstoff von 1 at bei 250° C oder durch thermischen Abbau von PbO<sub>2</sub> bei ca. 300° C an Luft hergestellt worden waren, zeigten bei Zimmertemperatur sämtlich deutliche Photoeffekte im sichtbaren Gebiet, die aber bei der zwischen etwa PbO<sub>1,4</sub> und PbO<sub>1,6</sub> auftretenden pseudokubischen Phase merklich stärker zu sein schienen als bei Mennige (PbO<sub>1,33</sub>) und einem Präparat der Zusammensetzung PbO<sub>1,15</sub>, das sich röntgenographisch als Gemisch von rhombischem PbO und pseudokubischer Phase erwies. In keinem Falle wurde jedoch die Höhe der an dem oben beschriebenen PbO aus Bleicarbonat beobachteten Photoeffekte auch nur annähernd erreicht. Das zur Herstellung der Abbauprodukte verwendete PbO<sub>2</sub> zeigte keinen meßbaren Photoeffekt.

Schließlich wurde noch die Reaktion untersucht, die beim kurzzeitigen Erhitzen von PbO und Schwefel an der Luft auf ca. 250° C stattfindet. Nach Frank und Raithel<sup>9</sup> wie nach eigenen Versuchen an dünnen aufgedampften Schichten<sup>1</sup> entstehen dabei dunkelgefärbte Substanzen, die einen beträchtlichen, praktisch trägerheitsfreien Photoeffekt im Ultrarot zeigen. Dies konnte nunmehr auch an gepulverten Gemischen von PbO und Schwefel bestätigt werden. Nach Debye-Scherrer-Aufnahmen besitzen diese fast schwarzen Substanzen im wesentlichen das Gitter des rhombischen PbO, nur in einigen Fällen waren ganz schwach die Linien des PbS zu erkennen, das bei weiterem Erhitzen entsteht (wobei aber der Photoeffekt fast völlig verschwindet). Ihrer Farbtiefe nach entsprechen die Substanzen einem Testgemisch von PbO und PbS im Verhältnis 1 : 4. Das spricht dafür, daß sie höchstens in geringem Umfange ein Gemisch von PbO und PbS darstellen; dagegen erscheint in Analogie zu den beschriebenen Reaktionen zwischen PbS und S bzw. PbO und O<sub>2</sub> die Vermutung nahe-

<sup>1</sup> R. Stein, Dissertation, Technische Universität Berlin-Charlottenburg 1954. Vgl. auch B. Reuter u. R. Stein, Angew. Chem. **66**, 300 [1954] sowie Physica **20**, 1092 [1954].

<sup>2</sup> R. P. Chasmar u. A. F. Gibson, Proc. Phys. Soc., Lond. B **64**, 595 [1951].

<sup>3</sup> G. Brückmann, Kolloid-Z. **65**, 1 [1933].

<sup>4</sup> K. A. Hofmann u. V. Wölfl, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 249 [1904].

<sup>5</sup> W. E. Duncan u. E. Ott, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 3940 [1931].

<sup>6</sup> L. Genzel u. H. Müser, Z. Phys. **127**, 194 [1950].

<sup>7</sup> Die Proben der Bleioxyde wurden von W. Töpfer hergestellt.

<sup>8</sup> K. Hauffe, Angew. Chem. **67**, 189 [1955].

<sup>9</sup> K. Frank u. K. Raithel, Z. Phys. **126**, 377 [1949].



liegend, daß es sich bei diesen schwarzen Substanzen um Anlagerungsprodukte von Schwefel an PbO handelt, wobei man aus der Farbe und dem Auftreten ausgeprägter Ultrarot-Photoeffekte den Schluß ziehen könnte, daß es sich um den höheren Bleioxyden analoge Substanzen mit teilweise vierwertigem Blei handeln dürfte. — Bemerkt sei noch, daß sich nach einem orientierenden Versuch auch bei der Einwirkung von aufgedampftem Selen auf eine dünne PbO-Schicht eine ganz analog aussehende dunkle Substanz bildete, die ebenfalls einen deutlichen Photoeffekt lieferte.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß bei der üblichen, oxydierenden Sensibilisierung von Bleisulfid-Photozellen<sup>10</sup> folgende Vorgänge eine wesentliche Rolle spielen können:

1. der Einbau von überschüssigem Schwefel in das PbS, der offenbar für das Auftreten träger Photoeffekte, besonders bei tieferen Temperaturen, verantwortlich sein dürfte,
2. die Einwirkung von Sauerstoff auf PbS, die in erster Stufe zu PbO und Schwefel führt (vgl.<sup>1</sup>),

<sup>10</sup> Es darf wohl angenommen werden, daß auch bei der oxydierenden Sensibilisierung von PbSe- und PbTe-Photozellen analoge Vorgänge stattfinden.

## Zur Theorie des Hall-Effektes ferromagnetischer Legierungen

Von Klaus Meyer

Theoretisch-Physikalisches Institut der Universität Jena  
(Z. Naturforschg. **10a**, 656—657 [1955]; eingegangen am 20. Juni 1955)

Der Hall-Effekt der Ferromagnetika wird bekanntlich durch den Ausdruck

$$E_y = (R_0 H_z + R_1 M_z) I_x$$

beschrieben<sup>1</sup>;  $E_y$  ist die elektrische Feldstärke senkrecht zum Magnetfeld  $H_z$  bzw. zur Magnetisierung  $M_z$ , diese drei Größen stehen wiederum senkrecht zum elektrischen Strom mit der Stromdichte  $I_x$ .

Während die starke Temperaturabhängigkeit der außergewöhnlichen Hall-Konstanten  $R_1$  mit der Theorie von Karplus und Luttinger<sup>2</sup> zu verstehen ist, wird das Verhalten der gewöhnlichen Hall-Konstanten  $R_0$  im großen und ganzen durch die Theorie des Hall-Effektes der nichtferromagnetischen Metalle wiedergegeben. Bei ferromagnetischen Legierungen von Kupfer und Nickel hat jedoch  $R_0$  eine schwache, aber genügend ausgeprägte Temperaturabhängigkeit:  $|R_0|$  nimmt zu, wenn die absolute Temperatur  $T$  abnimmt<sup>3</sup>. Dieses Verhalten ist mit Hilfe der Theorie der elektrischen Leitfähigkeit der Ferromagnetika von Mott<sup>4</sup> zu deuten<sup>5</sup>. Hier soll darauf hingewiesen werden, daß sich, mindestens in einfachen Fällen, aus dem s-d-Austauschmodell von Wonsowski<sup>5</sup> ähnliche Folgerungen ziehen lassen.

Die Voraussetzungen sind folgende: 1. Die Leitfähigkeit soll im wesentlichen durch 4 s-Elektronen in einem fast leeren 4 s-Band bedingt sein; das bedeutet eine Beschränkung auf

3. die Reaktion von PbO mit Schwefel beim Erhitzen, die bei rechtzeitigem Abbruch zu praktisch trägheitsfreien Ultraroteffekten bei Zimmertemperatur Veranlassung gibt, und

4. die Chemisorption von O<sub>2</sub> an PbO bzw. der Einbau von Sauerstoff in das PbO-Gitter, die zu ebenfalls praktisch trägheitsfreien Photoeffekten bei Zimmertemperatur im sichtbaren Gebiet führen.

Durch Überlagerung dieser Vorgänge und der dabei resultierenden Photoeffekte sowie durch das Entstehen dünner Deckschichten weiterer Oxydationsprodukte (PbSO<sub>4</sub>, PbO·PbSO<sub>4</sub>, evtl. PbO·PbS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·x H<sub>2</sub>O und Bleicarbonat) lassen sich die in der Literatur beschriebenen, z. Tl. stark voneinander abweichenden lichtelektrischen Eigenschaften von PbS-Photozellen (wie spektrale Verteilung, Temperaturoptimum und Trägheit des Photoeffekts, Luftempfindlichkeit der Zelle usw.) wenigstens qualitativ weitgehend deuten, wie in einer folgenden Mitteilung gezeigt werden soll. Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Die Durchführung der Untersuchungen wurde durch die Gewährung eines Forschungsstipendiums aus ERP-Mitteln ermöglicht. Der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität danken wir für eine Sachbeihilfe.

Legierungen, die noch nicht zu viel Nickel enthalten. 2. Wie üblich und abweichend von Wonsowski wird angenommen, daß der Beitrag der 4 s-Elektronen zur spontanen Magnetisierung zu vernachlässigen ist.

Unter diesen Voraussetzungen genügt zur Behandlung des gewöhnlichen Hall-Effektes ein Zweibändermodell (je ein Unterband für 4 s-Elektronen mit Plus- und Minusspin). Man erhält

$$R_0 = - \frac{1}{en c} \frac{\sigma_+^2 + \sigma_-^2}{(\sigma_+ + \sigma_-)^2};$$

$n$  bedeutet die Anzahl der 4 s-Elektronen in je einem Unterband,

$$\sigma_{\pm} = e^2 n \tau_{\pm} / m_{\pm}^*$$

die Leitfähigkeit,  $m_{\pm}^*$  die effektive Masse am unteren Bandrand,  $\tau_{\pm}^*$  die Stoßzeit im Unterband mit Plus- bzw. Minusspin. Auf Grund der Blochschen Theorie der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle gilt in der Näherung der effektiven Masse

$$\tau_{\pm} \sim 1/T m_{\pm}^*.$$

Der offen gelassene Faktor enthält nur noch temperaturunabhängige Größen. Mit den oben angegebenen Voraussetzungen erhält man aus der Theorie von Wonsowski

$$m_{\pm}^* = m_0^* / (1 \pm \lambda M);$$

$M$  ist die spontane Magnetisierung bei der Temperatur  $T$ ,  $\lambda$  eine Konstante, deren numerischer Wert allerdings höchstens indirekt durch Vergleich mit dem Experiment ermittelt werden kann<sup>6</sup>. Damit erhält man

$$R_0 = - \frac{1}{2en c} \frac{1 + 6(\lambda M)^2 + (\lambda M)^4}{[1 + (\lambda M)^2]^2}.$$

<sup>1</sup> E. M. Pugh u. N. Rostoker, Rev. Mod. Phys. **25**, 151 [1953].

<sup>2</sup> R. Karplus u. J. M. Luttinger, Phys. Rev. **95**, 1154 [1954].

<sup>3</sup> E. M. Pugh, Phys. Rev. **97**, 647 [1955].

<sup>4</sup> N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. A **153**, 699 [1936].

<sup>5</sup> S. W. Wonsowski, Zh. eksper. teor. Fiz. **11**, 981 [1948].

<sup>6</sup> Dabei wird angenommen, daß  $\lambda$  in dem betrachteten Bereich wenig von der Zusammensetzung der Legierung abhängt.