

schaften denkbar. (Analoge Überlegungen sollten für PbSe- und PbTe-Photozellen gelten.)

Abgesehen von den in I beschriebenen eigenen Versuchsergebnissen spricht weiter für diese Hypothese, daß PbS-Photozellen nach Sosnowski und Mitarbb.⁵ in Abhängigkeit vom PbO-Gehalt tatsächlich eine derartige spektrale Verschiebung ihrer Lichtempfindlichkeit zum sichtbaren Gebiet hin zeigen. Eine ganz ähnliche Verschiebung fanden neuerdings Bode und Levinstein⁶ an PbTe-Schichten. Ferner zeigten eigene Untersuchungen, daß die von Genzel und Müser⁷ beschrieben, auf chemischem Wege hergestellten und nicht luftempfindlichen PbS-Photozellen mit ihrem zu kürzeren Wellenlängen verschobenen Photoeffekt (Maximum bei 0,7–0,8 μ , langwellige Grenze bei 1,8 bis 2,0 μ), die das Optimum ihrer Lichtempfindlichkeit bei Zimmertemperatur erreichen, stets beträchtliche Mengen an chemisch und röntgenographisch feststellbarem PbO bzw. Oxydhydrat und basischem Carbonat enthalten, nach dem oben Gesagten also mehr den O-Typen zuzurechnen sind.

Möglicherweise vermag die weitere Verfolgung dieser Hypothese auch zur Deutung der bei Abkühlung zu beobachtenden Verschiebung der langwelligen Grenze des Photoeffekts nach längeren Wellenlängen beizutragen, über die insbesondere Moss⁸ berichtet hat. Es wäre unter Umständen denkbar, daß nach der Abkühlung auch Störstellen zum Photoeffekt beitragen können, die bei höherer Temperatur infolge ihrer thermischen Unbeständigkeit dazu nicht in der Lage sind. Diese Störstellen sollten nach dem oben Gesagten eine besonders langwellige Grenze ihres Photoeffekts besitzen.

⁵ L. Sosnowski, J. Starkiewicz u. O. Simpson, *Nature*, Lond. **159**, 818 [1947].

⁶ D. E. Bode u. H. Levinstein, *Phys. Rev.* **96**, 259 [1954].

⁷ L. Genzel u. H. Müser, *Z. Phys.* **134**, 419 [1953].

Die vorstehend diskutierte Deutung der Photoeffekte in Bleisulfid ergab sich aus einer Kombination zunächst rein chemischer mit physikalischen Untersuchungsergebnissen und Überlegungen; sie stellt naturgemäß nur eine erste Annäherung an die in den üblichen, durch Aufdampfung hergestellten PbS-Photozellen tatsächlich bestehenden Verhältnisse dar, die infolge der Anwesenheit von PbO, Schwefel und Sauerstoff sowie evtl. weiteren Oxydationsprodukten des PbS außerordentlich kompliziert sind. Unsere Deutung schließt in sich Teile von bisher in der Literatur veröffentlichten theoretischen Vorstellungen, so besonders die von Schwarz⁹ sowie von russischen Autoren (vgl. Rywkin und Malachow¹⁰) diskutierte Sauerstoffadsorption an den Korngrenzen der PbS-Kristallite. Es sei jedoch nochmals betont, daß diese Korngrenzen keineswegs mehr aus PbS, sondern aus Oxydationsprodukten, vorwiegend PbO und Schwefel, bestehen.

Zu klären wäre noch, in welcher Weise gleiche oder ähnliche, lichtelektrisch wirksame Fehlordnungszustände bei der chemischen Darstellung von PbS-Photozellen auf nassem Wege erreicht werden können. Wie die oben zitierte Untersuchung von Genzel und Müser⁷ gezeigt hat, lassen sich auf diesem Wege auch ohne zusätzliche oxydierende Sensibilisierung lichtempfindliche Schichten herstellen, die allerdings nach den eigenen Untersuchungen beträchtliche, vom Herstellungsprozeß herrührende oxydische Bestandteile enthalten. Untersuchungen zur Klärung dieser Frage sind vorgesehen.

Herrn Privatdozent Dr. H. Müser, Frankfurt a. M., danken wir für private Mitteilungen und für die freundliche Überlassung von zwei Exemplaren seiner PbS-Schichten.

⁸ T. S. Moss, *Proc. Phys. Soc., Lond. B* **62**, 741 [1949].

⁹ E. Schwarz, *Proc. Phys. Soc., Lond. A* **62**, 530 [1949].

¹⁰ Ss. W. Rywkin u. L. N. Malachow, *Doklad. Akad. Nauk., SSSR.* **85**, 765 [1952].

Über Elektronen-Anlagerungsstellen sehr geringer energetischer Tiefe in Zinksulfid

Von N. Riehl* und H. Ortmann

(*Z. Naturforsch.* **10a**, 896–897 [1955]; eingegangen am 6. Oktober 1955)

Erregt man einen Phosphor bei genügend tiefer Temperatur, so treten bekanntlich bei nachfolgender allmählicher Erwärmung charakteristische Maxima der Ausleuchtelligkeit auf („Ausleuchturven“, „Glow-Kurven“).

Gewöhnlich wird die Erregung bei der Temperatur der flüssigen Luft vorgenommen, so daß die „Glow-Kurven“ nur oberhalb dieser Temperatur gemessen werden.

Wir haben bei derartigen Versuchen an Zinksulfid gefunden, daß ein unseres Wissens noch nicht beschriebenes, neues Ausleuchtmaximum in Erscheinung tritt, wenn man die Erregung und Beobachtung bei Temperaturen unterhalb der der flüssigen Luft vornimmt.

Auf die Existenz eines solchen, bei besonders tiefen Temperaturen liegenden Ausleuchtmaximums weist schon folgende qualitative Beobachtung hin. Erregt man den Phosphor bei

Zimmertemperatur und taucht ihn dann in flüssige Luft ein, so friert bekanntlich das Leuchten völlig ein. Erregt man aber einen bereits in flüssige Luft eingetauchten, abgekühlten ZnS-Phosphor, so friert das Nachleuchten meistens nicht völlig ein. Vielmehr zeigt in diesem Fall der in flüssiger Luft befindliche Phosphor ein gewisses Nachleuchten. Dies allein spricht schon für die Existenz von solchen Anlagerungstermen („traps“) unterhalb des Leitfähigkeitsbandes, welche bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht einfrierbar sind. Es müssen also beim Zinksulfid Anlagerungsterme existieren, deren energetischer Abstand bis zum Leitfähigkeitsband noch geringer ist, als es den bisher vermessenen Ausleuchtmaxima entspricht.

Es war jedoch fraglich, ob es sich hier überhaupt um unter sich gleichartige Anlagerungsterme mit einem diskreten und durchweg endlichen Abstand vom Leitfähigkeitsband handelt. Es wäre denkbar, daß die für diese Terme verantwortlichen Gitterstörungen heterogen und zum Teil so geringfügig sind, daß dabei Terme resultieren, deren Tiefen (d. h. Abstände vom Leitfähigkeitsband) bis zum Werte Null hinabreichen. In einem solchen Fall würde bei Temperaturen unterhalb der der flüssigen Luft kein ausgeprägtes Ausleuchtmaximum zu finden sein, sondern es müßte hier ein

* München 13, Hiltenspergerstr. 36.



anomal flaches Ansteigen der Ausleuchtelligkeit bei Erwärmung auftreten.

Um diese Frage zu beantworten, haben wir die Messung der Glow-Kurven auf Temperaturen ausgedehnt, die unterhalb der Temperatur der flüssigen Luft liegen. Die tieferen Temperaturen wurden durch intensives Abpumpen der flüssigen Luft erreicht.

Es zeigte sich dabei ein äußerst scharfes Ausleuchtmaximum im Temperaturbereich von -210° bis -180°C (63° bis 93°K). Ein solches Maximum ist in Abb. 1 dargestellt. (Die absolute Höhe des Maximums ist unsicher, da die Meßpunkte möglicherweise nicht den Scheitelpunkt erfassen. Der obere Teil des Maximums ist daher punktiert dargestellt.) In Abb. 2 und 3 sieht man nur den rechten Ast dieses Maximums für andere ZnS-Luminophore¹.

Es existieren also sehr dicht unterhalb des Leitfähigkeits-

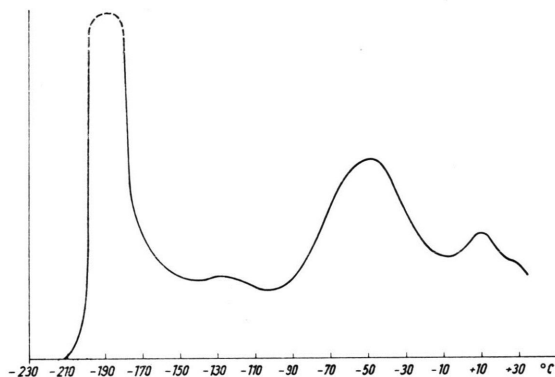


Abb. 1. Ausleuchtcurve („Glow-Kurve“) eines ZnSCu-Luminophors nach Erregung bei -210°C . Es zeigt sich ein Ausleuchtmaximum („peak“) zwischen -210° und -190°C (63° – 83°K).

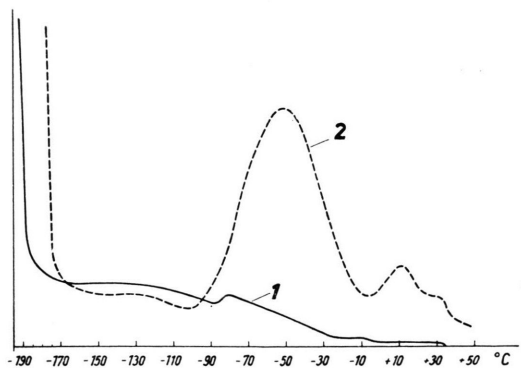


Abb. 2. Ausleuchtcurven oberhalb -195°C (nach Erregung mit UV von $366\text{ m}\mu$) für zwei verschiedene ZnS-Luminophore. Kurve 1: aktivatorfreies ZnS. Kurve 2: ZnSCu mit hohem Sauerstoffgehalt (Präparat „Clarophan“ der Auer-gesellschaft).

¹ Die Erregung wurde entweder mit langwelligem UV ($366\text{ m}\mu$) oder mit blauem Licht vorgenommen. Es zeigte sich kaum eine Abhängigkeit der Glow-Kurven von der Art der Erregung.

² Über den Sauerstoffgehalt von ZnS-Luminophoren und

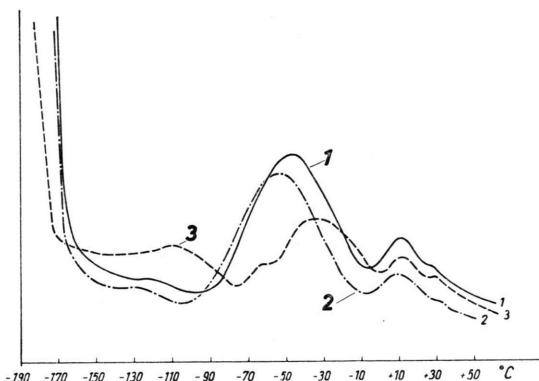


Abb. 3. Ausleuchtcurven oberhalb -190°C (nach Erregung mit blauem Licht, u.z. mit der Hg-Linie von $435,8\text{ m}\mu$) für drei verschiedene ZnS-Luminophore². Kurve 1: ZnSCu mit hohem Sauerstoffgehalt. (Präparat „Clarophan“ der Auer-gesellschaft.) Kurve 2: ZnSCu mit hohem Sauerstoffgehalt (anderer, unbekannter Herkunft). Kurve 3: ZnSCu ohne analytisch erfaßbaren Sauerstoffgehalt (Präparat A 19 der Auer-gesellschaft).

bandes liegende Anlagerungsterme, deren Abstand vom Band jedoch durchweg endlich ist. Dieser Abstand dürfte einen Wert von nur wenigen Zehnteln oder sogar Hundertsteln eines Elektron-Volts haben.

In bezug auf die *Herkunft* dieser Anlagerungsterme läßt sich bislang folgendes sagen. Sie zeigen sich sowohl beim mit Cu aktivierten ZnS, wie auch beim „aktivatorfreien“ ZnS-Luminophor. Auch ist ihre Entstehung nicht auf eine Anwesenheit von Sauerstoff im ZnS-Gitter zurückzuführen. Sie treten sowohl bei ZnSCu-Präparaten auf, die sehr viel (bis zu mehreren Prozent) Sauerstoff enthalten, wie auch bei Präparaten, in denen sich kein Sauerstoff analytisch feststellen läßt, mit gleicher Stärke auf². — Jedoch scheint die *Temperaturlage* des Ausleuchtmaximums bei den verschiedenen untersuchten ZnS-Luminophoren nicht völlig gleich zu sein.

Bemerkenswert ist es, daß das hier beschriebene Ausleuchtmaximum die Möglichkeit gibt, recht *geringe Temperaturveränderungen* im Gebiet um 60° – 80°K optisch festzustellen. Einem Temperaturanstieg um 1° entspricht eine Helligkeitszunahme um etwa das 10-fache.

Besonders empfindlich ist die Ausleuchtung in diesem Temperaturgebiet auch gegenüber *Ultrarot*. Dies gibt die Möglichkeit zur Sichtbarmachung *ultraroter Abbildungen* in einem längerwelligen Gebiet und mit einer größeren Empfindlichkeit, als es bei den bisherigen Ultrarot-Nachweisverfahren mittels Phosphoreszenz möglich war³. (Am günstigsten ist es hierbei, die Temperatur so weit zu senken, daß das Leuchten völlig eingefroren wird. Auch gibt es ZnS-Präparate, die wesentlich empfindlicher sind, als die bisher bekannten ZnS-Luminophore.) Über ein hierauf begründetes Verfahren wird der eine von uns (R.) später berichten.

dessen Bedeutung vgl. N. Riehl u. H. Ortman, Angew. Chemie, erscheint demnächst.

³ Auch für Ultraschall — oder Ultrakurzwellenabbildungen dürfte der Effekt anwendbar sein, wobei aber hier die Wirkung wohl nur auf dem Umweg über eine gewisse Temperaturerhöhung stattfindet.