

and decomposing reactions; hence it is difficult to deduce the feature of the synthetic reaction from the results pertaining to the decomposition reaction of ammonia. In order to gain correct knowledge, it is necessary to determine the virtual nitrogenizing atmosphere directly by experiments. In other words, one may obtain more substantial clues for analys-

ing heterogeneous catalysis by measuring the virtual atmosphere.

The present author's thanks are due to Profs. T. Hori and A. KOBAYASHI who read the manuscript and provided a stimulating discussion about ist. He also expresses his sincere thanks to his colleague Mr. SATO who provided kind assistance in the experimental verification of the present theory.

Über die Dunkel- und Photoleitfähigkeit des Anthracens

Von HANS JOACHIM ZINSZER

Aus dem Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule, Gießen
(Z. Naturforsch. **11 a**, 306—311 [1956]; eingegangen am 6. Februar 1956)

Herrn Prof. Pringsheim zum 75. Geburtstag

Photo- und Dunkelstrom von Anthracen-Einkristallen wurden bei Verwendung von aufgedampften und angepreßten Elektroden untersucht. Das Verhalten der Kristalle wird durch die Elektrodenanordnung wesentlich beeinflußt. Eingebautes Tetracen erhöht den Dunkelstrom und vermindert den Photostrom. Durch Bestrahlung mit α -Teilchen wird die Photoleitfähigkeit verringert.

Über die Photo- und Dunkel-Leitfähigkeit organischer Substanzen ist noch relativ wenig bekannt, weil sie in der Regel sehr hohe Widerstände besitzen und Meßanordnungen für Ströme bis herunter zu 10^{-16} Amp. benötigen. Am besten untersucht sind Anthracen-Einkristalle. Sie besitzen einen spezifischen Widerstand in der Größenordnung von $10^{15} \Omega/\text{cm}$, so daß bei geeigneter Anordnung der Elektroden und bei hinreichend hohen Spannungen Dunkelströme von einigen 10^{-13} Amp. erzeugt werden können.

VARTANJAN¹ und BAYLISS² stellten fest, daß Anthracen schon bei Einstrahlung in die Hauptabsorptionsbande (um 3650 Å) neben der Lumineszenz lichtelektrische Leitung zeigt. CARSWELL³ fand, daß bei Anthracen der Logarithmus des Absorptionskoeffizienten und der Photostrom in gleicher Weise von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes abhängt. Auf Grund dieser und eigener Messungen entwickelte LYONS⁴ eine Theorie der Photoleitfähigkeit in Anthracen- und Tetracenkristallen, die deren Photostrom als Oberflächeneffekt beschreibt. PICK und METTE⁵ untersuchten die Dunkelleitfähigkeit des Anthracens. Sie fanden, daß die Erzeugung freier Ladungsträger eine thermische Energie von 1,65 eV benötigt.

¹ A. T. VARTANJAN, Dokl. Akad. Nauk, SSSR **71**, 631 [1950].

² N. S. BAYLISS, Rev. Pure Appl. Chem. **1**, 64 [1951].

³ D. J. CARSWELL, J. Chem. Phys. **21**, 1890 [1953].

I. Apparatives

1. Die Meßanordnung

Der Kristall befand sich in einer geerdeten Metallkammer, die auf einige 10^{-3} Torr evakuiert wurde. Sie besaß ein Quarzfenster zum Einlaß des Erregerlichtes. Der Photostrom erzeugte über einem mit dem Kristall in Reihe liegenden Widerstand einen Spannungsabfall, der mit Hilfe eines Meßverstärkers FH 408 der Firma Friesike & Hoepfner gemessen wurde (Abb. 1). Der RC -Wert am Eingang war kleiner als 0,1 sec, die Zeitkonstante des Meßverstärkers kleiner als 0,5 sec. Zur Vermeidung elektrischer Nachwirkungen konnte der Meßverstärker erst eine Sekunde nach dem Anlegen der Spannung eingeschaltet werden. Meßverstärker, Meßkammer, Batterie und Spannungsteiler befanden sich zur Abschirmung gegen kapazitive Einflüsse in einem FARADAY-Käfig.

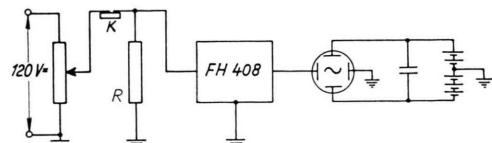


Abb. 1. Prinzipschaltbild der Meßanordnung.
K = Kristall, $R = 10^{10} \Omega$.

Abb. 2 zeigt eine Skizze der Kristallhalterung. In die Bohrungen eines Kupferblockes war ein U-förmig gebogenes Kupferrohr eingelötet, durch welches das Wasser eines Thermostaten floß. Zur elektrischen Iso-

⁴ L. E. LYONS, J. Chem. Phys. **23**, 220 [1955].

⁵ PICK u. METTE, Z. Phys. **134**, 571 [1952/53].



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.

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.

lation befand sich zwischen dem Kristall und dem Metallkörper ein Keil aus Polystyrol. Gemessen wurde im allgemeinen bei einer Temperatur von 30°C . Auf eine der Spaltflächen des Kristalls wurden zwei Elektroden angepreßt oder aufgedampft. Ihr Abstand betrug 0,1 cm. Es wurden nur Oberflächenelektroden benutzt, weil das vorwiegend verwendete Licht ($\lambda = 3650 \text{ \AA}$) in einer nur 10^{-4} cm dicken Schicht absorbiert wird und sich die Leitfähigkeit fast nur in dieser dünnen Schicht änderte. Als Strahlungsquelle diente eine gleichstrombetriebene Quecksilberspektrallampe. Zur Vermeidung der Ionisation des Restgases und des Anthracendampfes in der Vakuumapparatur, sowie zur Unterdrückung des äußeren Photoeffektes an den Silberelektroden und am Kristall selbst, wurde durch ein Filter jede Strahlung mit einer Wellenlänge $\lambda < 2800 \text{ \AA}$ ferngehalten. Der Ionen- und Isolations-Strom über die Elektrodenhalterungen ohne Kristall betrug bei Einstrahlung mit Licht der Wellenlänge 3650 \AA $2 \cdot 10^{-14} \text{ Amp.}$

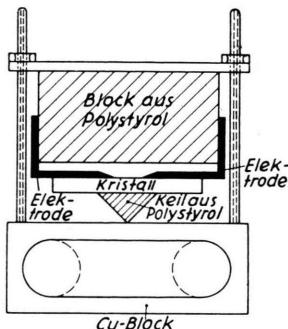


Abb. 2. Skizze der Kristallhalterung.

2. Die Kristalle

Für die Züchtung der Kristalle wurde eine Apparatur in der Art entwickelt, wie sie PICK und METTE⁵ beschreiben. Reine Kristalle wurden aus chromatographisch gereinigtem und mit Alkohol ausgewaschenem Anthracen hergestellt. Zur Züchtung von Kristallen mit Tetracen-Verunreinigung wurde handelsübliches Anthracen verwendet, welches nur durch einmaliges Umkristallisieren gereinigt wurde. Die Mischkristalle besaßen einen Tetracengehalt von etwa 10^{-4} Mol.-% . Sie fluoreszierten gelb-grün. Nur Kristalle mit guten Spaltflächen und ohne sichtbare Kristallbaufehler wurden benutzt. Die Spaltfläche der Kristalle betrug $0,8 \text{ cm} \times 0,8 \text{ cm} = 0,64 \text{ cm}^2$, ihre Dicke rund 0,3 cm. Als Elektroden wurden sowohl angepreßte versilbernde Messingelektroden, als auch aufgedampfte Elektroden aus Silber und Indium verwandt. Da es nicht möglich war, die Temperatur der Kristalle während des Aufdampfens von außen vorzugeben, wurde, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, streng darauf geachtet, daß sich die Kristalle beim Aufdampfen immer in gleicher Höhe über dem Verdampfungsschiffchen befanden. Trotzdem erhielt man so Elektroden sehr unterschiedlicher Haftfestigkeit. Für die Messungen wurden Kristalle ausgewählt, deren Elektroden beim Einbringen in die Meßkammer nicht sichtbar verletzt wurden. Befanden

sich aber Kristalle mit anfänglich gut haftenden Elektroden einige Tage in der Vakuumapparatur, so blätterten die Elektroden ab. Dieser Effekt hängt vermutlich mit dem relativ hohen Dampfdruck des Anthracens zusammen. Im allgemeinen zeigten Elektroden aus Indium größere Haftfestigkeit als die aus Silber.

II. Ergebnisse

1. Dunkel- und Photostrom bei Verwendung angepreßter Elektroden

Das obere Diagramm der Abb. 3 gibt qualitativ den Dunkel- und Photostrom bei Verwendung angepreßter Elektroden in Abhängigkeit von der Zeit wieder. Der Photostrom durchläuft ein Maximum und geht dann auf einen Ausgleichswert zurück (Kurve zwischen Zeitmarke 3 und 4). Unterbricht man die Beleuchtung und strahlt nach kurzer Zeit wieder ein, ohne zwischendurch die Spannung abgeschaltet zu haben, so enthält die Anklingkurve kein Maximum (Kurve zwischen den Zeitmarken 5 und 6). Schaltet man die Beleuchtung vor der Spannung ab und beleuchtet danach wieder, so zeigt sich im spannungslosen Zustande ein Strom in entgegengesetzter Richtung. Diesen Rückstrom erhält man selbst dann noch, wenn die Dauer der Dunkelpause mehrere Stunden beträgt.

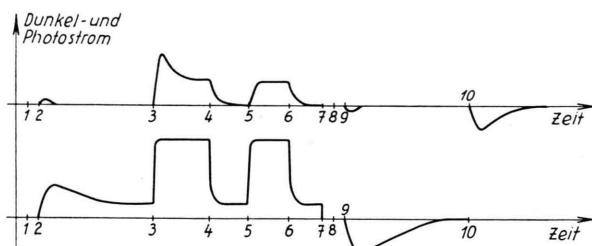


Abb. 3. Schematische Darstellung von Dunkel- und Photostrom in Abhängigkeit von der Zeit bei Verwendung angepreßter und aufgedampfter Elektroden (oberes bzw. unteres Diagramm). Es wird bei 1. im Dunkeln Spannung an den Kristall gelegt, 2. der Verstärker eingeschaltet, 3. der Kristall beleuchtet, 4. die Beleuchtung unterbrochen, 5. wieder beleuchtet, 6. die Beleuchtung erneut unterbrochen, 7. der Verstärker abgeschaltet, 8. die Spannung ausgeschaltet, 9. der Verstärker wieder eingeschaltet, 10. erneut, ohne daß Spannung am Kristall liegt, beleuchtet.

Dieses eigenartige Verhalten der Anthracenkristalle wurde schon von VARTANJAN¹ und CARSWELL³ erwähnt und später durch CHYNOWETH und SCHNEIDER⁶, wie auch KALLMANN⁷ näher untersucht.

⁶ CHYNOWETH u. SCHNEIDER, Phys. Rev. **22**, 1021 [1954].

⁷ H. KALLMANN u. B. ROSENBERG, Phys. Rev. **97**, 1597 [1955].

Sie kamen zu einem ganz ähnlichen Befund. Das Verhalten des Systems läßt sich an Hand des Diagramms folgendermaßen beschreiben: Es bauen sich im System Gegenfelder auf, welche den anfänglich größeren Photostrom bis auf den Ausgleichswert vermindern. Diese Gegenfelder sind beständig, wenn man das Licht vor der Spannung abschaltet, und lassen sich im spannungslosen Zustand durch Ausleuchten zum Verschwinden bringen.

CHYNOWETH und SCHNEIDER nahmen an, daß die freien Ladungsträger bei ihrer Wanderung zu den Elektroden an inhomogen verteilte Haftstellen und Aktivatorterme gebunden werden. Dadurch sollen sich so große Gegenfelder in Teilbereichen des Kristalls ausbilden können, daß diese Teilbereiche für die weitere Photoleitung ausfallen.

Die Form der Anklingkurve des Photostroms, wie sie im oberen Diagramm der Abb. 3 zwischen den Zeitmarken 3 und 4 qualitativ dargestellt ist, bleibt bei Änderung der Intensität des Erregerlichtes oder der am Kristall liegenden Spannung erhalten. Lediglich die Zeit bis zum Erreichen des Ausgleichswertes wird bei kleinerer Intensität des Erregerlichtes oder kleinerer Spannung größer.

Durch folgende zwei Versuche kann man die Bindungsenergien, mit welchen nach dem Modell von CHYNOWETH und SCHNEIDER die freien Ladungsträger an Haftterme gebunden sein sollen, abschätzen.

Versuch 1: Macht man die Dunkelpause – im Diagramm zwischen 4 und 5 dargestellt – genügend groß, so zeigt die darauffolgende Anklingkurve auch wieder ein Maximum. Das ist nur möglich, wenn sich die Gegenfelder im Dunkeln zum Teil wieder ausgeglichen haben, wenn also die thermische Energie ausreicht, um einen Teil der Haftterme zu entleeren. Das heißt, ein Teil der Ladungsträger besitzt eine mit kT vergleichbare Bindungsenergie. Die lange Beständigkeit der Gegenfelder ist jedoch nur zu verstehen, wenn der andere Teil der Ladungsträ-

ger mit größerer als thermischer Energie gebunden wird. Das beweist *Versuch 2*: Man baut die permanenten Gegenfelder durch Bestrahlung mit Licht vom Wellenlängenbereich zwischen 2800 und 4350 Å auf. Diese Gegenfelder werden nun durch stufenweises Ausleuchten abgebaut, und zwar so, daß man von Stufe zu Stufe kürzerwelliges Licht benutzt. Die Bestrahlung wurde in drei Stufen mit Licht der Wellenlängen um 4350 Å, 4046 Å und 3650 Å durchgeführt. Es zeigte sich, daß der Rückstrom in jeder Stufe ein Maximum durchlief und nach einiger Zeit zu Null wurde.

Es ergaben sich beispielsweise Rückstrommaxima von 1,0 bzw. 0,9 bzw. $2,0 \cdot 10^{-13}$ Amp. Die Gegenfelder können aber vollständig abgebaut werden, wenn man nur mit Licht der Wellenlänge 3650 Å einstrahlt.

2. Dunkel- und Photoströme bei Verwendung von aufgedampften Elektroden

Das Verhalten von Anthracen-Einkristallen mit aufgedampften Elektroden idealer Haftfestigkeit zeigt das untere Diagramm der Abb. 3. In diesem System sind die Dunkel- und Photoströme größer als bei Verwendung angepreßter Elektroden, die Anklingkurve des Photostromes enthält kein Maximum. Auch der Rückstrom durch Belichtung fehlt. Wie jedoch die Anklingkurve des Dunkelstromes zeigt, bauen sich auch bei dieser Elektrodenanordnung Gegenfelder auf. Sie sind nur nicht permanent, d. h. sie bauen sich im Dunkeln auch ganz ab. Dieser Abbau verursacht die Dunkel-Rückstromkurve zwischen den Zeitmarken 9 und 10. Ankling- und Rückstrommaxima sind gleich (Abb. 4); der Abbau der im Dunkeln gebildeten Gegenfelder läßt sich durch Einstrahlen mit UV nicht beschleunigen (Abb. 5). Der Photostrom ist bei Verwendung aufgedampfter an Stelle von angepreßten Elektroden um einen Faktor von rund 100–200 größer, je



Abb. 4a.

Abb. 4. Ankling- und Rückstromkurve des Dunkelstroms bei Verwendung aufgedampfter Elektroden.



Abb. 4b.

Abb. 5. Rückstromkurven des Dunkelstroms bei Verwendung aufgedampfter Elektroden idealer Haftfestigkeit. Rückbildung der Gegenfelder im Dunkeln (a) und bei gleichzeitiger Einstrahlung mit Licht der Wellenlänge 3650 Å (b).

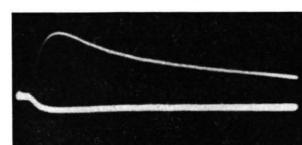


Abb. 5a.

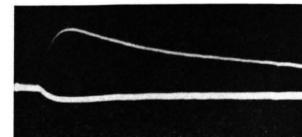


Abb. 5b.

nachdem, ob man undurchsichtige oder durchsichtige Elektroden aufdampft.

Ein Verhalten, wie es im unteren Diagramm der Abb. 3 qualitativ dargestellt ist, zeigt ein Kristall jedoch nur, wenn die Elektroden ideale Haftfestigkeit besitzen. Bleibt beispielsweise ein Kristall mit anfänglich gut haftenden Elektroden längere Zeit in der Vakuumapparatur, so taucht das Photostrommaximum auf. Kristalle, deren Elektroden schon beim Einbringen in die Vakuumapparatur beschädigt wurden, die also Elektroden schlechter Haftfestigkeit besaßen, zeigten grundsätzlich immer Photostrommaxima.

Ferner tritt immer dann, wenn die Anklingkurve ein Maximum besitzt, durch Ausleuchten im spannungslosen Zustand ein Rückstrom (nach Zeitmarke 10 in Abb. 3) auf. Je größer der Unterschied zwischen Photostrommaximum und Ausgleichswert des Photostromes ist, desto größer ist auch das Maximum dieses Rückstromes. Das Auftreten von Photostrommaxima und Rückströmen und damit der Aufbau permanenter Gegenfelder scheint also von der Haftfestigkeit der Elektroden abzuhängen. Eine Abhängigkeit der Ankling- und Rückstromkurven des Dunkel- und Photostromes von der Art des verwendeten Elektrodenmaterials konnte nicht festgestellt werden. Da Elektroden aus Indium in der Regel bessere Haftfestigkeit zeigen, empfiehlt es sich, dieses Material zu verwenden.

Es scheint nach den bisher beschriebenen Versuchen sicher, daß die Gegenfelder, welche sich im System mit aufgedampften Elektroden guter Haftfestigkeit im Dunkeln bilden, nicht durch Ladungsträger hervorgerufen werden, die an inhomogen verteilte Haftterme gebunden sind. In diesem Falle müßte nämlich die Geschwindigkeit, mit welcher sich diese Gegenfelder im spannungslosen Zustand ausgleichen, von der Konzentration der freien Ladungsträger abhängen. Das heißt, die Geschwindigkeit der Rückbildung müßte durch Einstrahlung mit Licht der Hauptabsorptionsbande vergrößert werden können. Wie aus Abb. 5 hervorgeht, ist dies nicht der Fall. Das bedeutet also, daß sich die Vorgänge im System mit aufgedampften Elektroden durch das Modell von CHYNOWETH und SCHNEIDER nicht erklären lassen.

Andererseits setzt aber die Existenz der Rückströme im Dunkeln ein Gegenfeld voraus. Ungelöst bleibt die Frage, wie sich diese Gegenfelder bilden können, die durch Bestrahlung nicht zu beeinflussen

sind. Der starke Einfluß der Elektrodenanordnung spricht dafür, die Ursache für die Bildung dieser Gegenfelder auf Vorgänge in den unmittelbar vor den Elektroden liegenden Randschichten des Kristalls zurückzuführen.

3. Anthracen - Tetracen-Kristalle

Verunreinigt man die Anthracen-Einkristalle durch Einbau von Tetracen, so wird die Dunkelleitfähigkeit größer, die Photoleitfähigkeit jedoch kleiner. Bei einem Tetracen-Gehalt mit einem Molenbruch von etwa 10^{-6} ist der Dunkelstrom der Mischkristalle rund doppelt so groß wie der der reinen Anthracen-Einkristalle. Der Photostrom wird um einen Faktor $f \approx 10$ kleiner. Dieser Faktor f ist im Wellenlängenbereich von 4350 Å bis 3650 Å unabhängig von der Wellenlänge des Erregerlichtes. Das ist ein Hinweis dafür, daß nur das vom Anthracen absorbierte Licht merklich zum Photostrom beiträgt. Ferner läßt die Wellenlängen-Unabhängigkeit von f vermuten, daß der kleinere Photostrom auf eine Verminderung der Beweglichkeit der freien Ladungsträger zurückzuführen ist. Durch den Einbau des um 30% größeren Tetracen-Moleküls wird das Gitter der Anthracen-Kristalle sicher erheblich gestört. Die Vergrößerung des Dunkelstroms zeigt, daß Tetracen entweder als Donator oder als Akzeptor eingebaut wird.

4. Abhängigkeit des Dunkelstroms von der Spannung

Wie Abb. 6 zeigt, ändert sich der Dunkelstrom im System mit aufgedampften Elektroden linear mit

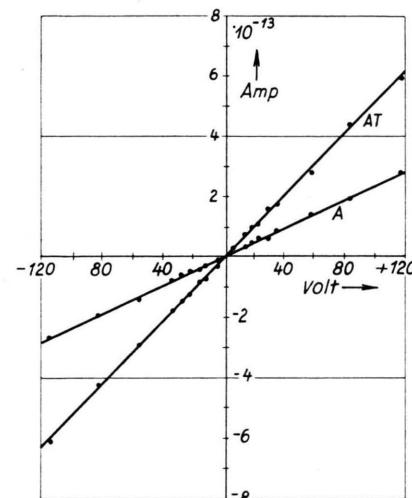


Abb. 6. Der Ausgleichswert des Dunkelstroms in Abhängigkeit von der Spannung (aufgedampfte Elektroden).
AT = Kennlinie des Mischkristalls (Anthracen + Tetracen),
A = Kennlinie des reinen Anthracenkristalls.

der Spannung, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von PICK und METTE⁵. In der Abbildung sind die Meßpunkte von zwei Kristallen wiedergegeben; die Kurve mit größerer Steigung gehört zu einem durch Tetracen verseuchten Kristall.

5. Abhängigkeit des Photostroms von der Spannung

In den Abb. 7 bis 9 ist der Photostrom der reinen Anthracen-Einkristalle in Abhängigkeit von der anliegenden Spannung dargestellt. Eingestrahlt wurde mit Licht der Wellenlänge 3650 Å. Es mußte darauf geachtet werden, daß beide Elektroden mit Licht gleicher Intensität bestrahlt wurden. Andern-

falls erhielt man Gleichrichter-Kennlinien wie in Abb. 7. Der Photostrom ist größer, wenn man die Anode durchstrahlt. Das ist ein Anzeichen dafür, daß am Stromtransport vorwiegend positive Ladungsträger beteiligt sind. Sorgt man jedoch dafür, daß beide Elektroden gleichmäßig bestrahlt werden, so erhält man die Kennlinien, wie sie Abb. 9 zeigt.

Die Abb. 8 liefert einen Beweis dafür, daß der Verlauf der Stromspannungs-Kennlinien von der Art der Elektrodenanordnung und vom verwandten Elektrodenmaterial nicht meßbar abhängt. Die Photostrom-Spannungscharakteristiken der mit Tetracen verseuchten Kristalle unterscheiden sich in der Form nicht von denen der reinen Kristalle. Ihr Photostrom ist nur kleiner.

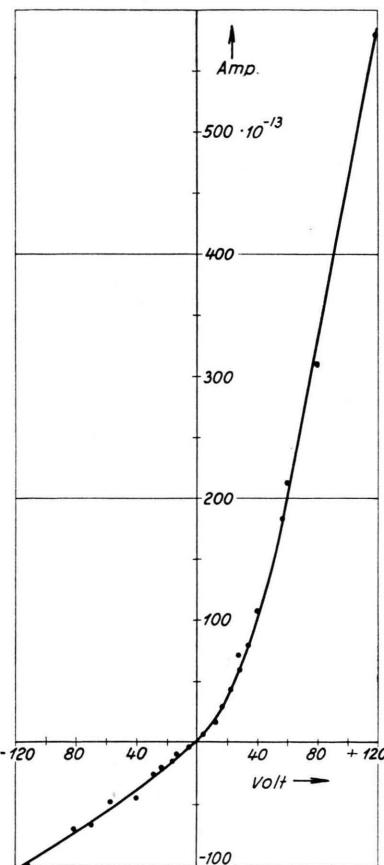


Abb. 7. Ausgleichswert des Photostroms in Abhängigkeit von der Spannung, wenn nur eine der Elektroden durchstrahlt wird.

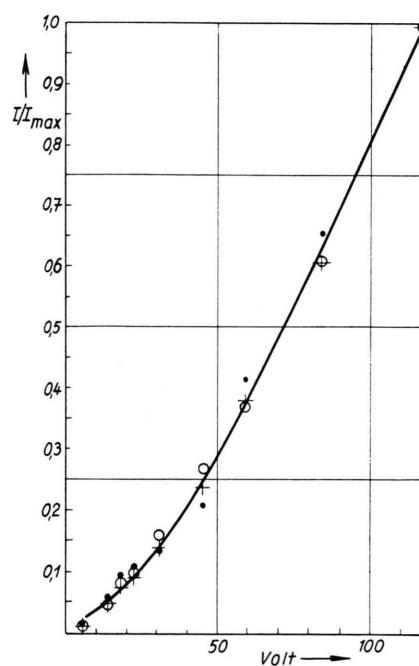


Abb. 8. Ausgleichswert des Photostroms in Abhängigkeit von der Spannung und der Art der Elektrode. Meßwerte sind normiert.

- Aufgedampfte, durchsichtige Indium-elektrode.
- Aufgedampfte, durchsichtige Silber-elektrode.
- Angepreßte Elektrode.

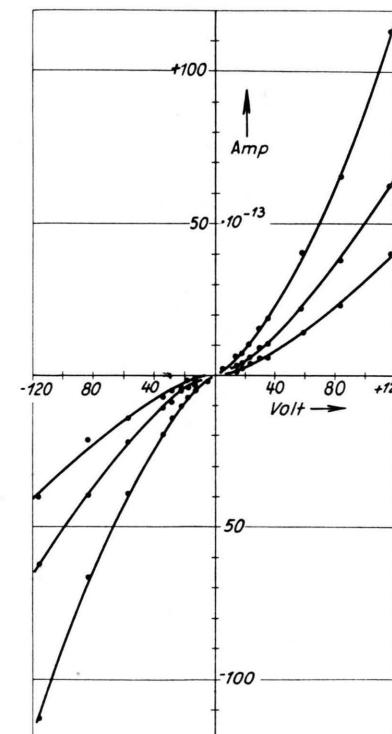


Abb. 9. Ausgleichswert des Photostroms in Abhängigkeit von der anliegenden Spannung. Parameter: Intensität des Erregerlichtes. Elektroden aus Silber, durchsichtig.

6. Verminderung der Photoleitfähigkeit des Anthracens durch Bestrahlung mit α -Teilchen

Bekanntlich wird das Fluoreszenzvermögen des Anthracens durch Bestrahlung mit α -Teilchen vermindert. Da bei allen untersuchten Kristallen aus reinem Anthracen Proportionalität zwischen ihrer Fluoreszenzintensität und dem Ausgleichswert des Photostromes gemessen wurde, war also zu vermuten, daß die Photoleitfähigkeit auf gleichem Wege vermindert werden kann. Die Bestätigung bringen die Meßwerte der folgenden Tab. 1, in welcher der Prozentsatz, bis zu dem sich die Meßgrößen durch Bestrahlung geändert haben, in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit angegeben ist. Die Bestrahlung erfolgte außerhalb der Vakuumapparatur. Verwandt wurde ein Polonium-Präparat von etwa 0,2 mC. Das Präparat befand sich während der Bestrahlung ca. 1 mm vom Kristall entfernt.

Bestrahlungszeit h	Fluoreszenz %	Photostrom Maximum %	Ausgleichswert %
0	100	100	100
2	74,5	45	58
4	52,3	28	30
6	46,1	21	25,5
11	33,8	16	11,6
17	30,8	12	6,9

Tab. 1.

Die α -Strahlung vermindert also den Photostrom stärker als das Fluoreszenzvermögen. Das ist zu verstehen, da der Photostrom im Gegensatz zur Fluoreszenz ein Oberflächeneffekt ist, und bei Einstrahlung mit α -Teilchen nur die oberflächennahen Schichten beeinflußt werden.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Das Verhalten des Anthracens als Photoleiter ist stark von der Elektroden-Anordnung abhängig. Legt man z. B. an einen Anthracen-Kristall mit Hilfe von angepreßten Elektroden eine Spannung an, so bauen sich durch Einstrahlung mit Licht Gegenfelder auf, die im Dunkeln mehrere Stunden lang beständig sein können. Die Gegenfelder lassen sich aber zum Verschwinden bringen, wenn man im spannungslosen Zustand mit UV einstrahlt.

Verwendet man aufgedampfte Elektroden guter Haftfestigkeit, so entstehen bei Belichtung keine permanenten Gegenfelder. In diesen Systemen bauen

sich die Gegenfelder im Dunkeln auf und nach Abschalten der Spannung wieder ganz ab. Der Abbau dieser im Dunkeln gebildeten Gegenfelder kann durch Einstrahlung mit UV nicht meßbar beeinflußt werden.

CHYNOWETH und SCHNEIDER führen den Aufbau der Gegenfelder im System mit angepreßten Elektroden auf die Existenz inhomogen verteilter Haftterme zurück. Die Beständigkeit der Gegenfelder ist dann nach diesem Modell nur zu verstehen, wenn ein Teil dieser Haftterme die freien Ladungsträger mit größerer als thermischer Energie bindet.

Da nun bei Verwendung aufgedampfter Elektroden keine permanenten Gegenfelder aufgebaut werden können, sind in diesem System entweder keine Haftterme mit größeren als thermischen Bindungsenergien mehr vorhanden oder aber sie haben infolge des besseren Elektroden-Kontaktes keinen Einfluß mehr auf das Verhalten des Systems. Die Versuche zeigen eindeutig, daß die permanenten Gegenfelder um so größer sind, je schlechter die Haftfestigkeit der Elektroden ist. Der Abbau der Gegenfelder im System mit ideal haftenden Elektroden läßt sich durch Einstrahlung mit Licht nicht beeinflussen. Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß der Abbau der Gegenfelder auf Vorgänge in den unmittelbar vor den Elektroden liegenden Randschichten des Kristalls zurückzuführen ist. Durch Verunreinigung der Anthracenkristalle mit Tetracen wird die Dunkelleitfähigkeit größer, die Photoleitfähigkeit kleiner. Letzteres ist sicher darauf zurückzuführen, daß durch den Einbau des Tetracen-Moleküls die Beweglichkeit der freien Ladungsträger stark vermindert wird. Das Anwachsen des Dunkelstroms ist ein Zeichen dafür, daß Tetracen entweder als Donator oder als Akzeptor eingebaut wird. Der Ausgleichswert des Dunkelstroms im System mit aufgedampften Elektroden ändert sich linear mit der Spannung. Dagegen besteht zwischen Photostrom und Spannung keine Proportionalität. Die Photoleitfähigkeit wird durch Einwirkung von α -Teilchen zerstört.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. W. HANLE und Herrn Dr. A. SCHMILLEN für die Anregung zu dieser Arbeit und stetige Förderung, der Firma A. Pfeiffer, Wetzlar, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung von Apparaten.