

geln anzuwenden. Analoge Betrachtungen gelten, wenn man von stärker methylverzweigten Pentanen ausgeht; von den rotierenden Gruppen A oder B werden dann 2 oder 3 Minimumslagen gleichzeitig mit CH_3 -Gruppen besetzt.

Von einer Wiedergabe der Zuwachsschemata für den Aufbau von Verbindungen mit zwei zweigliedrigen Seitenketten am gleichen C-Atom oder mit dreigliedrigen Seitenketten wurde Abstand genommen, da über derartig stark verzweigte Verbindungen kaum experimentelles Material vorliegt. Die erforderlichen Zuwachsschemata umfassen 81 Zahlen; ihre Aufstellung erfolgt unter ähnlichen Gesichtspunkten wie oben.

Das geschilderte Abzählverfahren für die sterischen Energien der Konformationen hat den Vorteil, daß es streng konsequent ist und deshalb auch bei den kompliziertesten Verbindungen zu einem eindeutigen Resultat führt. Es ist somit geeignet, um bei der Anwendung auf Reaktivitätsprobleme zuverlässige Aussagen darüber zu liefern, welcher Abstoßungstyp bei der Bildung des Übergangszustandes neu hinzukommt und zwischen welchen Gruppen die betreffende Abstoßung stattfindet, wenn man die Reaktion einer substituierten mit derjenigen einer unsubstituierten Verbindung vergleicht. Über Anwendungen des hier entwickelten Verfahrens wird in einer in Kürze erscheinenden weiteren Mitteilung berichtet.

Über photoelektromotorische Kräfte in Leuchtstoffen

VON PETER BRAUER

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg i. Br.
(Z. Naturforschg. **14 a**, 556—559 [1959]; eingegangen am 23. März 1959)

Viele experimentelle Befunde BUKKES¹ bei Anwendung der BERGMANN-RYWKIN-PUTZEIKOSCHEN lichtelektrischen Kondensatormethode auf ZnS-Phosphore können wir bestätigen. Auf Grund weiterer experimenteller Befunde — insbesondere Messungen an ausgeheizten Leuchtstoffen und bei variiertem Schichtdicke des Präparates sowie variiertem Einbettungsmittel — halten wir jedoch Schlüsse aus der Richtung des Verschiebungsstromes auf das Vorzeichen der lichtelektrisch ausgelösten Träger nach der einfachen Diffusionsstrom-Vorstellung in Gebieten schwacher Absorption des Lichtes für sehr unsicher. — Spektrale Untersuchung der Photo-EMK im Ausläufer zeigt, daß die langwellige Grenze des Photoeffektes im Ausläufer von der Lage des Aktivatortermes, nicht des Hafttermes abhängig ist.

I. Einleitung und Fragestellung

BUKKE¹ hat die Methode von RYWKIN² und Mitarb. bzw. PUTZEIKO³ und Mitarb. zur Bestimmung des Vorzeichens lichtelektrisch in Halbleitern befreiter Ladungsträger angewendet auf entsprechende Probleme in Leuchtstoffen, insbesondere solchen der ZnS-Gruppe. Ähnliche Untersuchungen sind von uns in den Jahren 1953 – 1956 in der Osram-Studiengesellschaft, zuletzt Augsburg, durchgeführt worden.

Die Methode beruht auf folgendem: Man läßt Licht durch eine Schicht des Leuchtstoffes absorbieren. In der Schicht nimmt die Intensität in Richtung des Lichtes infolge Absorption und Streuung ab; entsprechend nimmt die Konzentration der eventuell ausgelösten Ladungsträger ab. Diese werden in

Richtung des Konzentrationsgefälles, also in Lichtrichtung diffundieren (Kristallphotoeffekt von DEMBER⁴). Der Diffusionsstrom, dessen Vorzeichen vom Vorzeichen der Ladungsträger abhängt, läßt sich als Verschiebungsstrom eines Kondensators mit wenigstens einer lichtdurchlässigen Elektrode — der Leuchtstoff ist das Dielektrikum — messen, z. B. durch Zerhacken des Lichtstroms und Beobachten des Spannungsverlaufs an den Belegungen des Kondensators mittels einer Braunschen Röhre. Zusätzlich kann noch ein Gleichfeld an die Kondensatorbelegungen gelegt werden (PUTZEIKO³).

Da die gewöhnliche Deutung einiger unserer Ergebnisse im Widerspruch zu dem gut fundierten Modell von SCHÖN und KLASENS⁵ (wenn auch nicht zu dem von LAMBE und KLICK⁶) zu stehen schien,

¹ E. E. BUKKE, Opt. Spektrophys. **3**, 334 [1957].

² S. M. RYWKIN, J. techn. Phys. **18**, 1521 [1948].

³ E. K. PUTZEIKO, Dokl. Akad. Nauk USSR **67**, 1009 [1949].

⁴ H. DEMBER, Phys. Z. **32**, 554, 856 [1931].

⁵ M. SCHÖN, Z. Phys. **119**, 463 [1942]. H. A. KLASENS, Nature, Lond. **158**, 306 [1946].

⁶ J. LAMBE u. C. L. C. KLICK, Phys. Rev. **98**, 909 [1953].



hatten wir zu publizieren gezögert. Es handelt sich um das scheinbare Auftreten von freien Defektelektronen bei der Erregung von ZnS-Leuchtstoffen im Absorptionsausläufer, das auch BUKKE fand. Eine von BUKKE gegebene Deutung, die unter anderen Deutungsversuchen auch von uns überlegt worden war, glaubten wir auf Grund von Experimenten damals ausschließen zu können (s. Abschn. 3). Darüber hinaus haben wir Resultate erhalten, die von BUKKE¹ nicht beschrieben werden und die uns von der erwähnten Schwierigkeit frei zu sein schienen (Abschn. 4). Über beides soll nun im folgenden doch noch berichtet werden.

2. Experimentelles

Unsere Apparatur (Abb. 1) stimmte in vielen Punkten mit der BUKKES überein. In zwei wesentlichen Einzelheiten unterschied sie sich jedoch von der seinen: Einmal war das monochromatische zerhackte Licht, das auf seinem Weg durch die Phosphorschicht durch Absorption und Streuung geschwächt wurde und so ein Konzentrationsgefälle lichtelektrisch ausgelöster La-

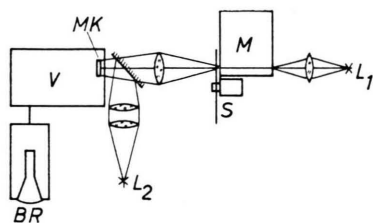


Abb. 1. Meßapparatur. L_1 und L_2 Lichtquellen (z. B. Xenonhöchstdrucklampen), M Monochromator, S rotierender Sektor, MK Meß-Kondensator in Dewargefäß, V Verstärker, BR BRAUNSCHE Röhre.

dungsträger erzeugte, bei uns in seiner Wellenlänge beliebig zu verändern, weil als Lichtquelle eine Xenonhöchstdrucklampe mit kontinuierlichem Spektrum diente, hinter die ein Quarzdoppelmonochromator geschaltet war. Weiter konnte die Temperatur des den Leuchtstoff enthaltenden Kondensators, d. h. der lichtempfindlichen Zelle, zwischen der Temperatur der flüssigen Luft und $+300^\circ\text{C}$ variiert werden. Das ermöglichte uns einmal die spektrale Ausmessung des Absorptionsausläufers bei den Leuchtstoffen (Abschn. 4) und andererseits das Messen an ausgeheizten, unerregten Präparaten (Abschnitt 3).

3. Zur Frage des Vorzeichens der Ladungsträger bei Ausläuferabsorption

Im folgenden bezeichnen wir abkürzend einen Verschiebungsstrom in Lichtrichtung, der gedacht werden kann als Strom negativer Ladungen, als

„Elektronen“-Strom, bei umgekehrter Richtung als „Löcher“-Strom. Die Anführungszeichen deuten darauf hin, daß über die wahre Natur der Ladungsträger nichts ausgesagt werden soll.

Wie BUKKE erhielten wir an vielen ZnS.Cu- und ZnS.Ag-Phosphoren im Gebiet der Grundgitterabsorption „Elektronen“, im Gebiet des langwelligen Ausläufers meist, aber nicht immer, „Löcher“. Dies sollte so gedeutet werden: Nach dem SCHÖN-KLASSENS-Modell müßte man das Auftreten von Elektronen erwarten, wenn der Photoeffekt im Ausläufer in der Ionisierung von Aktivatoren besteht, hingegen positive Löcher, wenn der Photoeffekt in der Besetzung der Koaktivatorzentren mit einem Elektron aus dem Valenzband besteht. Wie in Abschnitt 4 gezeigt wird, ist aus der Abhängigkeit der spektralen Verteilung des Photoeffektes zu schließen, daß die Aktivatoren und nicht die Koaktivatoren wesentlich beteiligt sind. Das beobachtete Vorzeichen der Ladungsträger paßt also nicht dazu. Wir begründen deshalb zunächst, wo und warum uns der Schluß auf das Vorzeichen der Ladungsträger unsicher erscheint.

Wir beobachteten nämlich an einigen Präparaten verschiedener fremder Herkunft eine Abhängigkeit des scheinbaren Vorzeichens der Ladungsträger von der Schichtdicke und von dem Einbettungsmittel. Und zwar begünstigte bei solchen Präparaten Verkleinern der Schichtdicke oder Einbetten in Rizinusöl oder Petroleum die „Löcher“, dagegen Vergrößern der Schichtdicken, Einbetten in Wasser die „Elektronen“. Bei diesen Experimenten ändert sich aber nichts an der Richtung des Intensitätsgefälles des Lichtes. Deshalb waren wir der Ansicht, daß im Ausläufergebiet aus dem Vorzeichen des Verschiebungsstromes nicht einfach auf das Vorzeichen der lichtelektrisch ausgelösten Ladungsträger geschlossen werden könne.

Im Gebiet der starken Grundgitterabsorption beobachteten wir derartige abnorme Effekte im allgemeinen nicht; dort erhielten wir im aktivierten ZnS stets Elektronen. Es darf jedoch nicht unerwähnt bleiben, daß nichtaktiviertes ZnS, bei dem der Ausläufer fehlte, auch bei Grundgitterabsorption zunächst „Löcher“ und erst nach längerer Belichtung mit erregendem Licht „Elektronen“ zeigte. Diese Beobachtung wäre nach dem SCHÖN-KLASSENS-Modell zu deuten: Das Licht erzeugt Elektronen-Loch-Paare; die Elektronen werden in den immer vorhandenen Haftstellen z. Tl. festgelegt, die Löcher aber nicht, da die Aktivatorterme, die sie aufnehmen

sollten, fehlen. Hierbei könnte es sich wirklich um einen echten Löcherstrom handeln, da die Absorption sehr stark und infolgedessen das Konzentrationsgefälle sehr stark ist. Im Ausläufer der aktivierten Leuchtstoffe ist infolge schwacher Absorption das Konzentrationsgefälle der Träger so schwach, daß offenbar Störeffekte das Vorzeichen verfälschen können. Bei den von uns selbst präparierten Phosphoren (s. Abschn. 4) erhielten wir im Ausläufer stets „Löcher“.

Besteht infolge geeigneter Vorbehandlung oder gleichzeitiger Bestrahlung mit Licht anderer Wellenlänge eine (eingefrorene) starke Inhomogenität – eine solche könnte z. B. durch Vorbelichtung mit stark absorbiertem kurzwelligem Licht erzeugt werden –, so kann bei Bestrahlung mit schwach absorbiertem Licht dessen kleines Intensitätsgefälle nicht mehr zur Wirkung kommen, da die von ihm erzeugte Photoleitung den starken Inhomogenitäten erlaubt, sich auszugleichen. Dies war uns durch Versuche mit röntgenbestrahlten, inhomogen verfärbten Alkalihalogeniden geläufig.

Deshalb führten wir Messungen an bei 280 bis 300 °C im Dunkeln ausgeheizten Leuchtstoffen aus. Wir erhielten dadurch auch gute Reproduzierbarkeit der Größe unserer Verschiebungsströme, da wir von dem mehr oder weniger zufälligen Füllungsstand der Haftstellen bzw. dem zufälligen Anteil bereits ionisierter Aktivatorunabhängig wurden. (Insbesondere bei tiefen Temperaturen konnte nämlich der Ausläufereffekt durch längeres Bestrahlen zum Verschwinden gebracht werden, offenbar infolge „Haftstellenerschöpfung“.) An welcher Stelle des Spektrums wir auch den vorher ausgeheizten Leuchtstoff bestrahlten, wir erhielten im Ausläufer zunächst immer, und zwar mit optimaler Ausbeute, „Löcher“. Hieraus schlossen wir, es könne sich nicht entscheidend darum handeln, daß das Licht Photoleitung erzeugt und sich *von der Vorbehandlung* (etwa kurzwellige Belichtung) *abhängige eingefrorene inhomogene Raumladungen ausgleichen*; denn solche glaubten wir durch Ausheizen beseitigt zu haben.

Wir sind daher im Gegensatz zu BUKKE der Ansicht, daß das Vorzeichen der Photo-EMK im Ausläufergebiet vorläufig nicht zu sicheren Aussagen über das Vorzeichen der Ladungsträger berechtigt.

4. Zur Frage der Herkunft der Ladungsträger bei Ausläuferabsorption

Es ist bekannt, daß im ZnS bei Absorption im Grundgitter freie Kristallelektronen entstehen. Sowohl BUKKES als auch unsere Ergebnisse bestätigen dies. Beim Aktivieren entsteht die Ausläuferabsorption. Da jedoch bei Aktivierung von ZnS mit nicht zweiwertigen Aktivatoren – und das sind die meisten – immer Koaktivatoren eingebaut werden, kann man zunächst nicht entscheiden, ob die Photoleitung erregende Ausläuferabsorption an den Aktivatorzentren oder an den Koaktivatorzentren angreift. Bei früheren Arbeiten BERGMANN'S und RONGES⁷ war die Rolle der Koaktivatoren noch nicht bekannt, die, wie HOOGENSTRAATEN⁸ mittels GLOW-Kurven-Messungen gezeigt hat, Haftstellen definierter Tiefe verursachen; deshalb können die an technischen Phosphoren, deren Koaktivator nicht bekannt war, gewonnenen Ergebnisse die aufgeworfene Frage nicht beantworten. Auch fragten BERGMANN und Mitarb. offenbar nicht nach dem Vorzeichen der Ladungsträger.

Wir präparierten nach KRÖGER und Mitarb.⁹ ZnS-Leuchtstoffe mit definierten Aktivator- und Koaktivatortermen, und zwar

a) ZnS ohne fremde Aktivatoren und Koaktivatoren, also „ohne Störterme“,

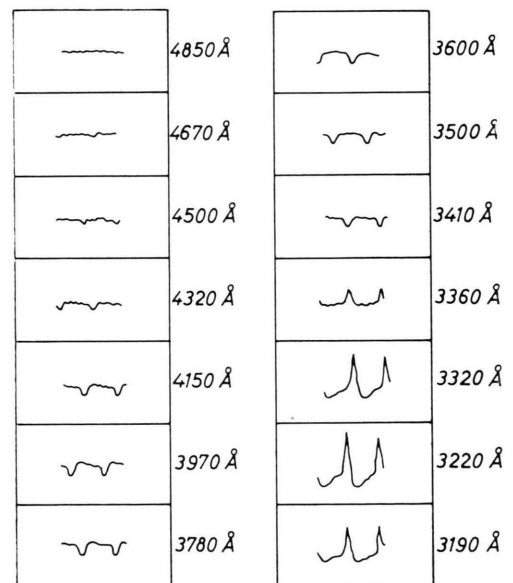


Abb. 2. ZnS·Cu—Al. Leuchtschirmbilder für verschiedene Wellenlängen des einfallenden Lichtes. Zeitlicher Abstand zweier Zacken $\frac{1}{25}$ sec. Zacke nach oben: Verschiebungsstrom gegen Lichtrichtung („Elektronen“); Zacke nach unten: Verschiebungsstrom in Lichtrichtung („Löcher“).

⁷ L. BERGMANN, Phys. Z. **33**, 209 [1933]. L. BERGMANN u. F. RONGE, Phys. Z. **41**, 349 [1940].

⁸ W. HOOGENSTRAATEN, J. Elektrochem. Soc. **100**, 356 [1953].

⁹ F. A. KRÖGER, J. E. HELLINGMAN u. E. SMIT, Physica **15**, 990 [1949].

b) ZnS.Ag-Al und mit Al koaktiviertes „selbst-aktiviertes“ ZnS, also Leuchtstoffe mit (im Sinne des SCHÖN-KLASENS-Modells) tiefen Aktivator- und hohen Hafttermen,

c) ZnS.Ag-Ga und mit Ga koaktiviertes „selbst-aktiviertes“ ZnS (tiefe Aktivator- und tiefe Haftterme),

d) ZnS.Cu-Al (hohe Aktivator-, hohe Haftterme),

e) ZnS.Cu-Ga (hohe Aktivator-, tiefe Haftterme).

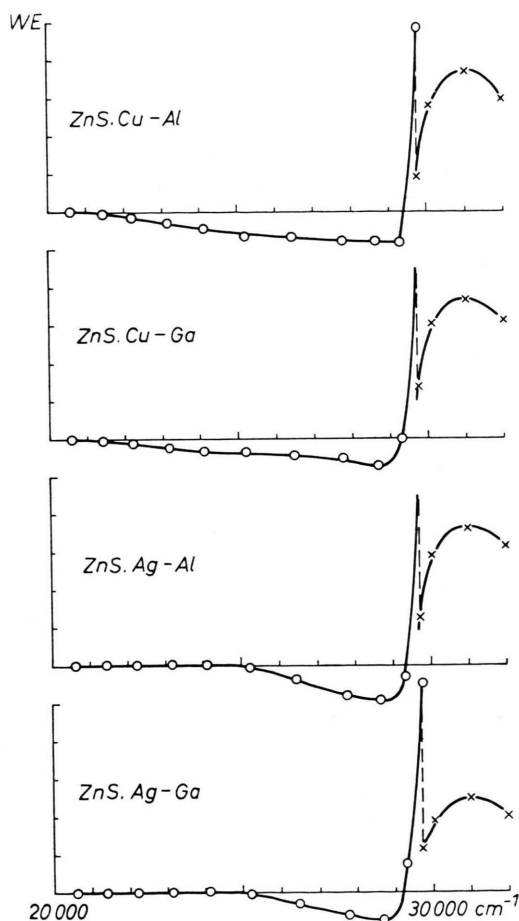


Abb. 3. Spektrale Verteilung des Kristallphotoeffektes an ZnS-Leuchtstoffen. Aufgetragen sind die reduzierten Ordinaten der Maxima der elektrischen Signale nach Art. der Abb. 2 über der Wellenzahl. Die mit \times bezeichneten Ordinaten sind um das Fünffache verkleinert.

An diesen Leuchtstoffen maßen wir das Spektrum der lichtelektrischen Empfindlichkeit durch Beobachten (Photographieren des Leuchtschirmbildes) des Verschiebungsstromes nach Größe und Richtung. Abb. 2 zeigt für einen Fall, was auf dem Schirm der BRAUNschen Röhre zu sehen war. Man erkennt das Gebiet der Grundgitterabsorption für $\lambda < 3350 \text{ \AA}$ mit großem Photoeffekt und das Ausläufergebiet für $\lambda > 3350 \text{ \AA}$ mit kleinem Photoeffekt. Die Maxima der Oszillogramme wurden dann unter Berücksichtigung von Spaltbreite und Dispersion des Monochromators sowie unter Berücksichtigung der spektralen Intensitätsverteilung der Lichtquelle auf gleiche auffallende Strahlungsenergie pro Frequenzeinheit reduziert. Trägt man die so reduzierten Maxima, die ein relatives Maß für die Diffusionsströme sind, über der Wellenzahl des Lichtes auf, so ergeben sich Spektrogramme nach Art der Abb. 3.

Aus den Spektrogrammen ist zu erkennen: Die langwellige Grenze des Effektes hängt *nicht* von der Lage der Haftterme sondern von der Lage der Aktivatorterme ab; hochliegende Aktivatorterme (Cu) geben eine längerwellige Grenze als tief liegende (Ag). Die Ausläuferabsorption des Photoeffektes greift also an den Aktivatorzentren an; sie entspricht einem Elektronenübergang vom Aktivatorterm ins Leitfähigkeitsband.

Die langwelligen Grenzen liegen bei 4800 \AA (entsprechend $2,58 \text{ eV}$) (Cu) bzw. 4100 \AA (entsprechend $3,02 \text{ eV}$) (Al), was einem Energieunterschied von $0,44 \text{ eV}$ entspricht. Die Differenz ist in ungefähre Übereinstimmung mit der aus den Emissionsspektren sich ergebenden ($0,38 \text{ eV}$).

Die Arbeit wurde in der Zeit von 1953 bis Anfang 1956 in der O s r a m -Studiengesellschaft in Augsburg durchgeführt. Der Verfasser möchte der O s r a m -Studiengesellschaft, insbesondere Herrn Prof. Dr. E. KRAUTZ, für wirksame Unterstützung danken. Danken möchte er auch seinen Freunden und Diskussionspartnern in der Studiengesellschaft, vor allen Herrn Prof. Dr. A. SCHLEEDE, Frau Dr. SCHLEEDE-GLASSNER, Herrn Dr. J. APPEL und Dr. J. RUDOLPH sowie seinem Mitarbeiter Herrn FR. BÖHM in Freiburg.