

Untersuchungen über Dunkel- und Photoleitfähigkeit in Cyanoferraten

Von J. SULZER und W. WAIDELICH

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. 16 a, 885—891 [1961]; eingegangen am 19. Mai 1961)

Herrn Prof. Dr. N. RIEHL zum 60. Geburtstag gewidmet

In einer Schutzringanordnung werden Leitfähigkeitsuntersuchungen an Einkristallen einiger Cyanoferrate durchgeführt. Die thermische Aktivierungsenergie des Dunkelstroms beträgt bei Kalium-Cyanoferrat(II) und bei Kalium-Cyanoferrat(III) 0,6 eV. Diese Werte und das Ausbleiben von Photoleitfähigkeit lassen auf Ionenleitung schließen, die aller Wahrscheinlichkeit nach auf der Wanderung von Alkali-Ionen bzw. deren Lücken beruht.

Elektronische Photoleitfähigkeit, wie sie für Kalium-Cyanoferrat(III) von einem anderen Autor³ vermutet wurde, liegt nicht vor. Bei Belichtung ergibt sich nur eine Zunahme des Dunkelstromes infolge der Erwärmung der Kristalle. Mit der POHLSchen Regel, die für die hier untersuchten Substanzen wegen ihrer niedrigen Brechungsindizes keine Photoleitfähigkeit erwarten läßt, ist somit auch das Verhalten dieser kompliziert aufgebauten Komplex-Kristalle in Übereinstimmung.

Leitfähigkeitsuntersuchungen an verschiedenen organischen Einkristallen sind in den vergangenen Jahren vor allem von RIEHL^{1,2} durchgeführt worden. In der vorliegenden Arbeit wird über ähnliche Messungen an anorganischen Einkristallen aus der Gruppe der Cyanoferrate berichtet, wobei die in den RIEHLSchen Arbeiten niedergelegten Erkenntnisse sowohl bei der experimentellen Ausführung als auch bei der Interpretation der Ergebnisse verwendet wurden.

Die Cyanoferrate wurden deshalb für die vorliegenden Untersuchungen ausgewählt, weil in einer kürzlich erschienenen Arbeit³ von einem Auftreten elektronischer Photoleitfähigkeit bei Kalium-Cyanoferrat(III) berichtet wird, während Kalium-Cyanoferrat(II) nach den Ergebnissen der erwähnten Arbeit keine Photoleitfähigkeit zeigt. Da nach der POHLSchen Regel⁴ Eigenphotoleitung nur bei Substanzen mit Brechungsindex $n \geq 2$ zu erwarten ist, würde Photoleitfähigkeit bei Kalium-Cyanoferrat(III), dessen Brechungsindex $n \approx 1,5$ beträgt, einen Widerspruch zu dieser Regel darstellen. Die POHLSche Regel, die sich als vorzüglicher Wegweiser beim Aufsuchen photoleitender Substanzen erwiesen hat, ist zwar in einigen Fällen nicht mehr anwendbar. Ein derartiges Beispiel gibt GARLICK⁵. Die Photoleitfähigkeit ist dabei jedoch nicht auf Grundgitterabsorption, sondern auf Störzentren zurückzuführen, so daß der Anwendungsbereich der POHLSchen Regel

ganz offensichtlich überschritten ist. Auch in einem anderen Fall⁶, in dem bei Eisen(II)-Sulfat ($n \approx 1,5$) elektronische Photoleitfähigkeit gefunden wurde, darf infolge der besonderen Verhältnisse dieses Systems die POHLSche Regel sicher nicht als Kriterium herangezogen werden. Da bei Kalium-Cyanoferrat(III) keine Verhältnisse vorliegen, die die Anwendbarkeit der genannten Regel in ersichtlicher Weise einschränken, hat die vorliegende Arbeit vor allem die Klärung dieses Widerspruchs zum Ziel.

1. Meßmethode und Apparatur

Die zu untersuchenden Kristalle besitzen sehr geringe spez. Leitfähigkeiten bis herab zu $10^{-17} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die Messung derart kleiner Leitfähigkeiten kann durch Oberflächeneffekte, insbesondere durch eine Wasserhaut (vgl. RIEHL¹) stark verfälscht werden. Durch Trocknung kann die Wasserhaut nicht entfernt werden, da die meisten Cyanoferrate Kristallwasser enthalten und beim Trocknen sehr schnell verwitern. Aus diesem Grunde wurde zur Eliminierung der Oberflächenströme die Schutzringmethode angewandt. Die Elektroden bestanden aus Leitsilber⁷, das auf die aus der wäßrigen Lösung gezüchteten Einkristalle aufgemalt wurde.

Zur Strommessung wurde ein Gleichstrom-Kompensationsverfahren benutzt, das an anderer Stelle⁶ ausführlicher beschrieben werden soll. Hier sei nur an Hand der Abb. 1 das Prinzip der Schutzringanordnung erläutert. Auf dem Kristall K befinden sich die Meßelektroden A und B, die mit einer Spannungsquelle U_B und einem Schwingkondensator-Elektrometer⁸ J verbunden

¹ N. RIEHL, Ann. Phys., Lpz. 20, 93 [1957].

² N. RIEHL, Naturwiss. 45, 145 [1956].

³ H. SCHINDLER, Z. angew. Phys. 12, 33 [1960].

⁴ B. GUDDEN u. R. W. POHL, Z. Phys. 5, 176 [1921]; 16, 170 [1923].

⁵ G. F. J. GARLICK, Handb. der Physik Bd. XIX, Berlin 1956.

⁶ J. SULZER u. W. WAIDELICH, Z. angew. Phys., im Druck.

⁷ Degussa, Leitsilber 200.

⁸ Schwingkondensatorelektrometer, Friescke und Höpfner FH 56.



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 digitalized 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.

sind. Schutzring S und Abgriffselektrode A müssen sich auf gleichem Potential befinden ($U_A = U_S$). Oberflächenströme von B nach S werden im Elektrometer dann nicht mitgemessen.

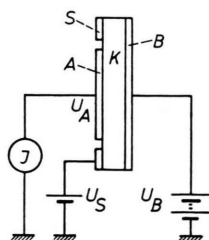


Abb. 1. Schema der Versuchsanordnung mit Schutzringen. K Kristall, B Elektrode, S Schutzring, A Abgriffselektrode, J Elektrometer, U_B und U_S Spannungsquellen, U_A Potentialdifferenz Elektrode A—Erde.

Für Messungen der Photoleitfähigkeit im Längsfeld wurde die Elektrode B netzförmig auf den Kristall aufgemalt, so daß von dieser Seite Lichteinstrahlung erfolgen konnte. Die isolierenden Teile des Kristallhalters wurden aus Bernstein hergestellt.

Als Lichtquelle diente eine Xenonlampe Osram XBO 162 bzw. eine Hg-Dampfampe HBO 200. Die spektrale Zerlegung des Lichts erfolgte mit einem Verlaufsinterferenzfilter von Schott oder mit einem Doppelmonochromator von Leis.

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wurde ein Kryostat verwendet, der mit flüssiger Luft gekühlt und gleichzeitig elektrisch beheizt werden konnte. In diesem Kryostaten konnte eine beliebige Einstellung von Meßtemperaturen im Bereich $95 < T < 500$ °K vorgenommen werden.

2. Herstellung und optische Untersuchung der Kristalle

Die benötigten Einkristalle wurden aus wäßrigen Lösungen gezüchtet und dann mit einer nach dem Prinzip der kontrollierten Auflösung arbeitenden Fadensäge⁹ in quadratische Platten von ungefähr 8×8 mm² Fläche und 0,5–1 mm Dicke zerschnitten. Anschließend wurden die Kristallplatten mit feinem Schmirgelpapier geschliffen und mit feuchter Seide poliert.

Die Untersuchungen erstreckten sich auf folgende Cyanoferrate:

$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$	Kalium-Cyanoferrat(II),
$K_3[Fe(CN)_6]$	Kalium-Cyanoferrat(III),
$Na_4[Fe(CN)_6] \cdot 10 H_2O$	Natrium-Cyanoferrat(II).

Mit einem Zeiss-Spektralphotometer wurden die Absorptionsspektren dieser Kristalle ausgemessen. Die für die vorliegende Untersuchung besonders wichtige

Lage der Kanten der Grundgitterabsorption ist aus Abb. 2 zu ersehen.

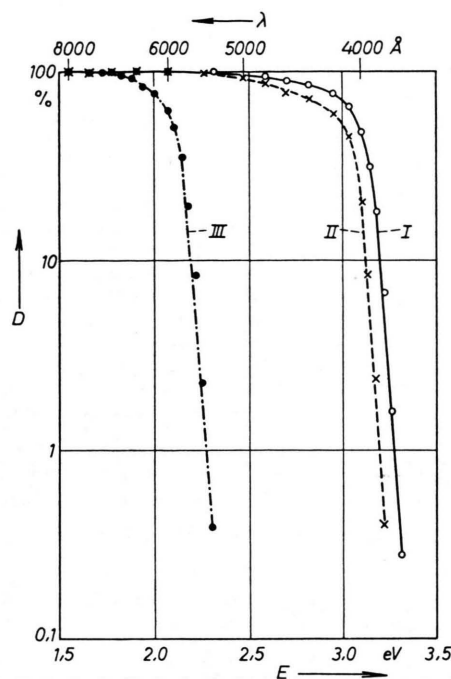


Abb. 2. Relative Lichtdurchlässigkeit D der Cyanoferrate.

Kurve I: $Na_4[Fe(CN)_6] \cdot 10 H_2O$,
Kurve II: $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$,
Kurve III: $K_3[Fe(CN)_6]$.

3. Untersuchung auf Photoleitfähigkeit

Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit bei Bestrahlung mit Licht, das vom Kristall absorbiert wird, können von verschiedenen Ursachen¹⁰ herühren:

- a) von einer Erwärmung des Kristalls,
- b) von unmittelbarer Erzeugung von Ladungsträgern bei der Absorption von Lichtquanten.

Nur im Fall b) liegt Photoleitung vor, bei Stromänderungen infolge Vorliegens des Falles a) handelt es sich um Änderungen des Dunkelstromes. Unter geeigneten Bestrahlungsbedingungen wird man daher auch Stromänderungen erhalten, wenn keine Photoleitung im Sinne von b) vorliegt. Zur Unterscheidung von Wirkungen des Lichts nach a) oder nach b) wurden die folgenden beiden Versuche durchgeführt.

⁹ Herrn Dipl.-Phys. O. WOHOFKY danken wir für Überlassung dieser Säge.

¹⁰ Auch Nebeneffekte, wie Änderung des Isolationswiderstandes oder Belichtung der Elektroden, können eine Leitfähigkeitszunahme vortäuschen.

I. Vergleichsversuch mit lichtundurchlässiger Elektrode

Ein einfacher Unterscheidungsversuch zwischen Photoleitfähigkeit und Leitfähigkeitszunahme infolge Erhöhung der thermischen Energie des Gitters besteht darin, daß man zunächst eine Strommessung bei Belichtung durch die in Abschnitt 2 erwähnte Netzelektrode ausführt. Anschließend führt man dieselbe Messung durch, nachdem über die Netzelektrode eine geschlossene, lichtundurchlässige Schicht aus Leitsilber aufgestrichen wurde. Da hierdurch die Reflexionsverhältnisse der bestrahlten Fläche stark geändert werden, ist es günstig, noch eine dritte Messung anzuschließen, bei der die Silberdeckschicht noch zusätzlich geschwärzt ist¹¹. Ein Vergleich der unter diesen drei Bedingungen erhaltenen Ströme erlaubt eine Aussage darüber, ob es sich vorwiegend um reinen Photoeffekt oder um thermisch bedingte Erhöhung der Leitfähigkeit handelt. Im erstgenannten Fall führt die Belichtung nur bei dem noch nicht durch Silber abgedeckten Kristall zu einer Leitfähigkeitszunahme.

Das andere Extrem, rein thermisch bedingter Leitfähigkeitszunahme sei gleich an Hand der bei Kalium-Cyanoferrat(III) durchgeführten Messungen erläutert. In Abb. 3 zeigt Kurve I die Stromzunahme bei Belichtung durch die lichtdurchlässige Netzelektrode. Kurve II ergibt sich bei lichtundurchlässigem Silberüberzug auf dem Kristall. Infolge des hohen Reflexionskoeffizienten der Silberschicht erreicht der Strom einen im Vergleich zu Kurve I geringeren Endwert. Kurve III, die bei geschwärzter Silber-schicht aufgenommen wurde, ergibt jedoch wieder nahezu denselben Stromverlauf wie bei I. Wir schließen aus diesem Ergebnis, daß bei Kalium-Cyano-

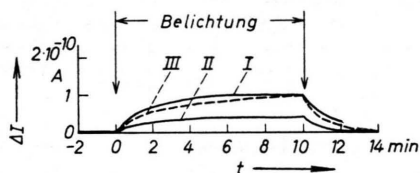


Abb. 3. Stromzunahme ΔI bei Belichtung von $K_3[Fe(CN)_6]$ mit lichtdurchlässigen und lichtundurchlässigen Elektroden.

Kurve I: lichtdurchlässige Netzelektrode,
Kurve II: lichtundurchlässige Silberelektrode,
Kurve III: lichtundurchlässige und geschwärzte Silber-elektrode.

Eingestrahelter Spektralbereich 4260–5600 Å (Kante der Grundgitterabsorption), Dunkelstrom $2,7 \cdot 10^{-9}$ A. Kristall $10 \text{ mm}^2 \times 0,7 \text{ mm}$, $U = 60 \text{ V}$.

¹¹ Zum Schwärzen wurde schwarze Tusche verwendet.

ferrat(III) keine Photoleitfähigkeit, sondern eine durch Erwärmung hervorgerufene Zunahme der Dunkel-leitfähigkeit vorliegt.

Bei Kalium-Cyanoferrat(II) und Natrium-Cyano-ferrat(II) spricht dieser Versuch ebenfalls nur für Erwärmungseffekte.

II. Messung der Kristalltemperatur bei der Belichtung

Diese Messung sei am Kalium-Cyanoferrat(III) erläutert (vgl. Abb. 4). Zunächst wird die in Abb. 4 eingezeichnete Abhängigkeit des Dunkelstromes I_D von der Kristalltemperatur¹² T_K gemessen. Hält man

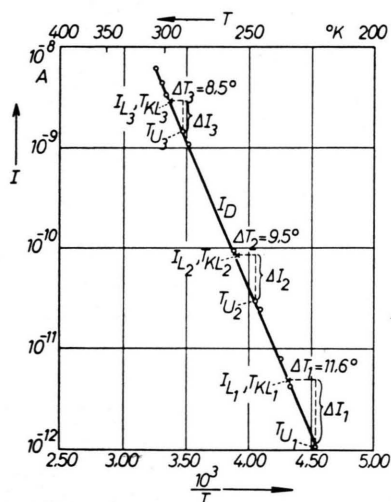


Abb. 4. Dunkelstrom und zusätzlicher „Belichtungsstrom“ von $K_3[Fe(CN)_6]$ als Funktion der Temperatur (Erläuterungen siehe Text). Kristall: $18 \text{ mm}^2 \times 0,9 \text{ mm}$; $U = 80 \text{ V}$.

nun eine bestimmte Temperatur T_U in der Umgebung des Kristalls fest, so nimmt der Kristall nach einiger Zeit diese Temperatur an ($T_K = T_U$). Belichtet man jetzt den Kristall, so ergibt sich eine Stromzunahme ΔI auf den Wert I_L . Gleichzeitig erhöht sich durch Lichtabsorption die Temperatur des Kristalls um ΔT auf T_{KL} . Diesen Meßpunkt $I_L = I_L(T_{KL})$ kann man in das Diagramm für den Dunkelstrom eintragen. Findet man, daß I_L größer ist als der zur Kristalltemperatur T_{KL} gehörende Dunkelstrom, so liegt Photoleitfähigkeit vor. Liegt dagegen I_L auf der Kurve für den Dunkelstrom, so kommt die Stromzunahme allein durch die Erwärmung des Kristalls bei der Belichtung zustande. Wie aus Abb. 4 zu ersehen, liegt dieser Fall bei Kalium-Cyanoferrat(III) gerade vor.

¹² Die Kristalltemperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen.

Temperatur- und Strommessung können natürlich nur mit begrenzter Genauigkeit ausgeführt werden. Es ist daher möglich, daß ein unterhalb der Meßgenauigkeit liegender Bruchteil der Stromänderung doch von Photoleitfähigkeit herrührt. Diese müßte man aber dann bei tiefen Temperaturen beobachten können, da der Photostrom in der Regel eine geringere Temperaturabhängigkeit als der Dunkelstrom zeigt. Käme die Leitfähigkeitsänderung durch Licht einstrahlung bei Zimmertemperatur wenigstens zu einem kleinen Bruchteil durch Photoleitung zustande, dann müßte sich der Photostrom bei tieferer Temperatur immer stärker aus dem Dunkelstrom herausheben. Kühlt man so weit ab, bis der Dunkelstrom des Kalium-Cyanoferrats (III) nicht mehr meßbar ist ($T < 200^\circ\text{K}$), so ist kein Einfluß der Belichtung auf die Leitfähigkeit mehr zu beobachten.

Bei allen Temperaturen werden bei Belichtung im Bereich $3200 < \lambda < 8000 \text{ \AA}$ nur auf Erwärmung zurückzuführende Effekte gefunden, so daß sich auch aus Versuch II das Fehlen von Photoleitfähigkeit ergibt. Bei den anderen untersuchten Cyanoferraten [Kalium-Cyanoferrat (II) und Natrium-Cyanoferrat (II)] ergibt dieser Versuch ebenfalls das Ausbleiben von Photoleitfähigkeit.

Um auch die Möglichkeit eines eventuellen Auftretens von Photoleitfähigkeit in einer dünnen Schicht mit Sicherheit ausschließen zu können, wurden außer den vorstehend beschriebenen Längsfeldmessungen noch Untersuchungen in einer Quersfeldanordnung vorgenommen. Auch hierbei ergaben sich keine Hinweise auf Photoleitfähigkeit.

Hier sei noch erwähnt, daß bei Kalium-Cyanoferrat (II) bei Temperaturen $< 250^\circ\text{K}$ auch ohne angelegte Spannung bei der Belichtung ein Stromstoß auftrat. Bei Belichtungsende erhält man einen Stromstoß umgekehrten Vorzeichens. Da dieser Effekt unabhängig von der angelegten Spannung auftritt, handelt es sich hier um keine Photoleitfähigkeit, sondern um eine Art Polarisationsseffekt, der vermutlich auf eine Strukturänderung des Kristallgitters der Kalium-Cyanoferrat (II)-Kristalle zurückzuführen ist. Eine eindeutige Aussage lassen die bisherigen Experimente noch nicht zu. Bei den anderen in dieser Arbeit untersuchten Cyanoferraten trat dieser Effekt nicht auf.

4. Untersuchung der Dunkelleitfähigkeit

Nach Anlegen einer Gleichspannung (in der Regel 40–60 V) an die Kristalle ist zunächst eine langsame Abnahme der Dunkelleitfähigkeit zu beobachten. Erst nach 8–10 Stdn. stellte sich ein konstanter Strom ein. RIEHL¹ spricht in diesem Zusammenhang

von „Restleitfähigkeit“, auf die sich alle hier mitgeteilten Ergebnisse beziehen.

a) Kalium-Cyanoferrat(II)

Die Kristalle dieser Substanz enthalten im Gegensatz zu dem anschließend zu besprechenden Kalium-Cyanoferrat(III) Kristallwasser. Dadurch treten bei der Messung der Temperaturabhängigkeit des Dunkelstromes besondere Schwierigkeiten auf, da die Kristalle leicht verwitern, wobei die Leitfähigkeit ansteigt.

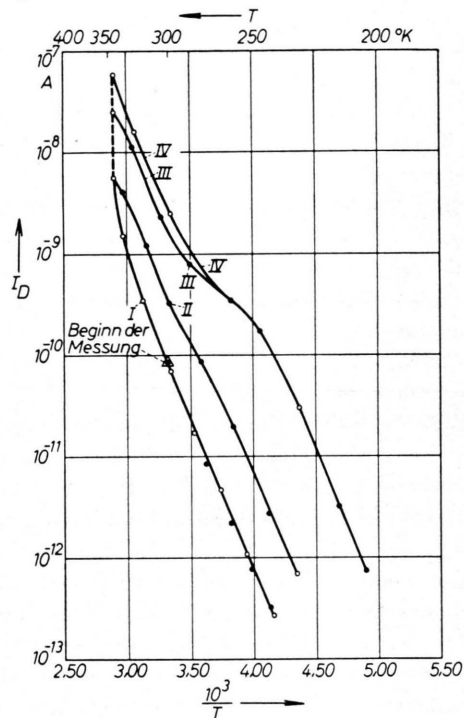


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des Dunkelstroms von $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. ● Meßpunkte beim Fortschreiten nach tieferen Temperaturen, ○ Meßpunkte beim Fortschreiten nach höheren Temperaturen. Die Zahlen geben die Reihenfolge der Meßkurven an (Einzelheiten siehe Text). Kristall: $8,5 \text{ mm}^2 \times 0,6 \text{ mm}$; $U = 40 \text{ V}$.

Abb. 5 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Dunkelstroms, und zwar ist der Logarithmus des Stromes als Funktion von $1/T$ aufgetragen. Aus der Neigung der sich hierbei ergebenden Geraden läßt sich gemäß der Beziehung

$$I_D = I_{D0} e^{-E/kT} \quad (1)$$

in bekannter Weise eine Aktivierungsenergie¹³ E bestimmen.

¹³ Daß die Größe E wirklich eine Aktivierungsenergie bedeutet, wird unten noch gezeigt.

Die Messung (Abb. 5) wurde mit Kurve I an der markierten Stelle bei Zimmertemperatur begonnen. Zunächst wurde nach tieferen Temperaturen gemessen bis etwa 240 °K, dann wieder in Richtung höherer Temperatur. Bei 345 °K steigt der Strom stark an, da der Kristall hier sein Kristallwasser abgibt. Ein stationärer Zustand wird vor der vollständigen Verwitterung des Kristalls nicht erreicht. Dieser Zustand wurde nicht abgewartet. Eine erneute Abkühlung ergibt die Kurve II. Nach anschließender Erwärmung auf 345 °K wird beim erneuten Abkühlen Kurve III erhalten und schließlich in analoger Weise Kurve IV.

Es fällt auf, daß die Abweichung von der Geradlinigkeit bei den Kurven III und IV sich gerade bei der Temperatur (240 °K) befindet, bei der auch der oben erwähnte Polarisierungseffekt gefunden wurde.

Im unteren Teil der Abb. 5 verlaufen die Kurven weitgehend gerade und parallel. Aus der Beziehung (1) erhält man in diesem Gebiet eine thermische Aktivierungsenergie

$$E = (0,6 \pm 0,03) \text{ eV.}$$

Die Dunkelleitfähigkeit bei Zimmertemperatur beträgt 10^{-11} bis $10^{-12} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

b) Kalium-Cyanoferrat(III)

Die Temperaturabhängigkeit des Dunkelstromes ist in Abb. 6 wiedergegeben. Die Messung ging hier genau so vor sich, wie im vorstehenden Absatz für Abb. 5 beschrieben. Wie man aus Abb. 6 entnimmt, erfährt das Kalium-Cyanoferrat(III) beim Erwärmen auf 450 °K eine bleibende Leitfähigkeitszunahme. Bei dieser Temperatur entstehen Fehlstellen, die auch bei langsamer Abkühlung nicht wieder verschwinden und zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen. Im unteren Teil der Abb. 6 sind ebenfalls die Kurven weitgehend gerade und parallel. Aus der Steigung der Geraden im unteren Temperaturbereich ergibt sich auch hier eine thermische Aktivierungsenergie von

$$E = (0,6 \pm 0,03) \text{ eV.}$$

Die Dunkelleitfähigkeit bei Zimmertemperatur beträgt 10^{-9} bis $10^{-11} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

c) Natrium-Cyanoferrat(II)

Die Dunkelleitfähigkeit dieser Kristalle liegt bei Zimmertemperatur in der Größenordnung 10^{-11} bis

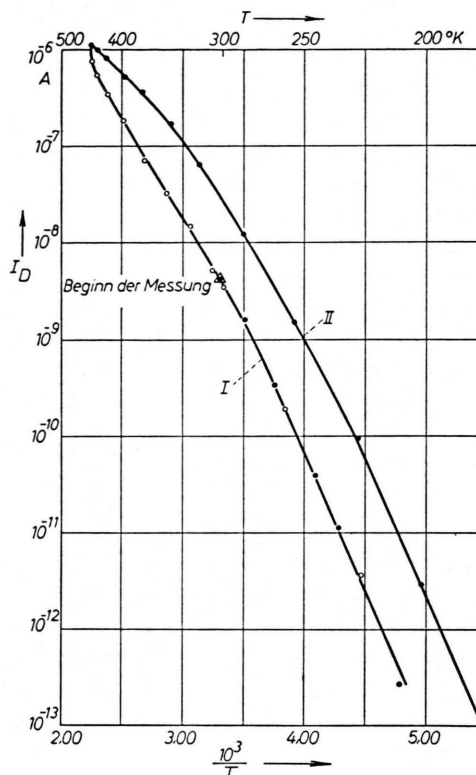


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit des Dunkelstroms von $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. ● Meßpunkte beim Fortschreiten nach tieferen Temperaturen, ○ Meßpunkte beim Fortschreiten nach höheren Temperaturen (weitere Einzelheiten siehe Text). Kristall: $13 \text{ mm}^2 \times 1,1 \text{ mm}$; $U = 40 \text{ V}$.

$10^{-12} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die Kristalle, die einen besonders hohen Gehalt an Kristallwasser ($10 \text{ H}_2\text{O}$) besitzen, verwittern sehr leicht, so daß Messungen der Temperaturabhängigkeit des Dunkelstromes auf große Schwierigkeiten stoßen. Die thermische Aktivierungsenergie liegt zwar in der gleichen Größenordnung¹⁴ wie bei den beiden vorstehend beschriebenen Cyanoferraten, eine zuverlässige Angabe ist jedoch aus unseren Messungen nicht möglich.

5. Diskussion der Ergebnisse

a) Untersuchung auf Photoleitfähigkeit

An keinem der untersuchten Cyanoferrate konnte im Spektralbereich $3200 < \lambda < 8000 \text{ Å}$ Photoleitfähigkeit gefunden werden. Da der Brechungsindex dieser Substanzen < 2 ist ($n \approx 1,5$ für alle drei Kri-

¹⁴ Als ungefähre Wert von E kann aus den vorliegenden Messungen $E = (0,65 \pm 0,1) \text{ eV}$ entnommen werden.

stalle), steht dieses Ergebnis in guter Übereinstimmung mit der POHL'schen Regel.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit³ wird die Leitfähigkeitszunahme bei Belichtung von Kalium-Cyanoferrat(III) als elektronische Photoleitung gedeutet. Wir konnten zwar die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit hinsichtlich der Leitfähigkeitsänderung bei Lichteinstrahlung in die Kante der Grundgitterabsorption bestätigen, gelangen aber zu einer anderen Deutung. Auf Grund unserer in Abschnitt 3 beschriebenen Kontrollversuche kommen wir zu dem Schluß, daß die beobachtete Zunahme der Leitfähigkeit auf einer thermischen Erhöhung des Dunkelstromes beruht und nicht auf Photoleitfähigkeit zurückzuführen ist.

b) Dunkelstrom

Die Tatsache, daß sich bei beiden Kalium-Cyanoferraten nach Gl. (1) dieselbe thermische Aktivierungsenergie $E = 0,60$ eV ergibt, kann als Hinweis darauf angesehen werden, daß der Ladungstransport bei beiden Substanzen auf die gleichen Ladungsträger zurückzuführen ist. Bisher kennt man keine anorganischen Halbleiter oder Isolatoren, die elektronische Dunkelleitfähigkeit besitzen und keine Photoleitfähigkeit zeigen. Aus dem Fehlen von Photoleitfähigkeit bei den hier untersuchten Cyanoferraten kann daher auf Ionenleitung beim Dunkelstrom geschlossen werden.

Auch ein Vergleich der thermischen Aktivierungsenergie mit den optischen Anregungsenergien legt diesen Schluß nahe. Während, wie bereits erwähnt, die thermische Aktivierungsenergie für beide Kalium-Cyanoferrate denselben Wert von 0,6 eV besitzt, liegen die optischen Absorptionskanten bei ganz verschiedenen Werten, nämlich bei 3,0 eV [Kalium-Cyanoferrat(II)] und bei 2,1 eV [Kalium-Cyanoferrat(III)]. Würde der Strom von Elektronen getragen, dann wäre zu erwarten, daß ein Zusammenhang zwischen thermischer Aktivierungsenergie und energetischer Lage der Absorptionskante besteht in dem Sinne, daß die thermische Aktivierungsenergie bei der Substanz mit der kurzwelligeren Absorptionskante größer ist. Auch der große Energieunterschied zwischen thermischer Aktivierungsenergie und Lage der Absorptionskanten deutet auf Ionenleitung hin.

Wie aus Abb. 5 ersichtlich, nimmt beim Kalium-Cyanoferrat(II) die Leitfähigkeit bei fortschreitender Verwitterung zu. Die Leitfähigkeit ist also im

untersuchten Temperaturbereich von der Anzahl der Fehlstellen abhängig, die infolge der Verwitterung im Kristall gebildet werden. Wir haben es also im Bereich tieferer Temperaturen mit strukturempfindlicher Leitfähigkeit¹⁵ zu tun.

Auch bei Kalium-Cyanoferrat(III) liegt im untersuchten Temperaturbereich strukturempfindliche Leitfähigkeit vor. Erst bei Temperaturen $> 450^\circ\text{K}$ werden neue Fehlstellen thermisch erzeugt (vgl. Abb. 6). Bei Temperaturen $< 450^\circ\text{K}$ ist die Zahl der Fehlstellen und damit der Ladungsträger konstant.

Die Leitfähigkeit σ eines Kristalls, in dem nur eine Art von Ladungsträgern beweglich ist, ist gegeben durch

$$\sigma = n \mu z e \quad (2)$$

(n = Anzahl der Ladungsträger pro cm^3 , μ = Beweglichkeit, z = Wertigkeit, e = Elementarladung).

Im Bereich der strukturempfindlichen Ionenleitung ist die Anzahl der Ladungsträger konstant. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ist hier durch die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit gegeben, d. h. durch die Wahrscheinlichkeit, daß im periodischen Gitterpotential ein Ladungsträger infolge seiner thermischen Energie von einem Gitterplatz (oder Zwischengitterplatz) auf einen anderen springt. Diese Wahrscheinlichkeit w ist

$$w \sim e^{-E/kT}, \quad (3)$$

wobei E die Höhe der Potentialschwelle zwischen den beiden Gitterplätzen bedeutet. E ist also eine echte thermische Aktivierungsenergie (vgl. RIEHL¹).

Die Leitfähigkeit σ ist damit im Bereich der strukturempfindlichen Ionenleitung

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E/kT}. \quad (4)$$

Im Gültigkeitsbereich des OHMSchen Gesetzes, der bei den hier vorliegenden geringen Feldstärken sicherlich nicht überschritten ist, kann an Stelle von Gl. (4) die schon oben erwähnte Beziehung (1) verwendet werden.

Als Ionen, die den Ladungstransport übernehmen, kommen in erster Linie K^+ -Ionen in Betracht. Die Komplex-Ionen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ bzw. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ sind für eine Wanderung im Kristall viel zu groß.

Ein genaueres Bild kann aus den vorliegenden Messungen noch nicht entworfen werden. Es sei nur noch darauf hingewiesen, daß möglicherweise eine Wanderung von K^+ -Ionenlücken stattfindet. Zu die-

¹⁵ A. B. LIDIARD, Handb. der Physik Bd. XX, Berlin 1957.

ser Vorstellung wird man geführt, wenn man die von SCHINDLER³ an Kalium-Cyanoferrat(III) durchgeführten Untersuchungen des HALL-Effekts heranzieht. SCHINDLER schließt aus seinen Messungen auf negative Ladungsträger. Mit unseren Vorstellungen

über Ionenleitung wäre dieses Resultat nur in Übereinstimmung, wenn wir den Ladungstransport den K^+ -Ionenlücken zuschreiben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für apparative Unterstützung.

Beitrag zur Klärung der Emissionsbande um 3600 Å bei NaCl-Kristallen

Von J. DOLEJŠÍ und A. BOHUN

Institut für Technische Physik der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag

(Z. Naturforsch. 16 a, 891—894 [1961]; eingegangen am 4. Mai 1961)

Herrn Prof. Dr. N. RIEHL zum 60. Geburtstag gewidmet

Es wurde die Radio- und Thermolumineszenz bei NaCl-Kristallen verfolgt, die getempert oder vor dem Tempern in Wasser eingetaucht worden waren. Auf Grund der erzielten Versuchsergebnisse wird die Wanderung der 3600-Emissionsbande geklärt.

Verschiedene Sorten von natürlichen und künstlichen NaCl-Kristallen haben außer den im Sichtbaren liegenden Emissionsbanden eine mehr oder weniger ausgeprägte Emissionsbande im nahen Ultraviolett. Diese Bande erscheint nicht nur in der Thermolumineszenz^{1,2}, sondern auch in der Radiolumineszenz. Nach ADLER und STEGMÜLLER³ liegt der Schwerpunkt der durch Thermolumineszenz hervorgerufenen Bande bei 3600 Å mit Halbwertswellenlängen bei 3400 und 3850 Å. Diese UV-Lumineszenz soll dem Rekombinationsakt im reinen Kristall zuzuschreiben sein, die langwellige Lumineszenz bei 5540 und 6980 Å dagegen einer Verunreinigung des Salzes.

Die HALPERINSche Schule⁴⁻⁶ hat sich mit dem Einfluß des Temperns und verschiedener Gasatmosphären auf die Thermolumineszenz der Alkalihalogenid-Kristalle beschäftigt. Bei tiefen Temperaturen wurden ebenfalls Emissionsbanden im nahen UV gefunden⁴ und die Versuchsergebnisse von HONRATH (vgl. ⁶) und von EWLES und BARMBY⁷ über den Einfluß von Sauerstoff auf die Thermolumineszenz (grüne TL) wurden bestätigt⁵. Der Einfluß des Temperns auf die Glow-Kurven ist besonders bei niedrigen Temperaturen ($< 300^\circ\text{K}$) bemerkbar⁶.

In letzter Zeit hat sich gezeigt, daß die physikalischen Erscheinungen künstlicher Alkalihalogenid-Kristalle wesentlich durch Hydrolyse beeinflusst werden können (s. unten). Die vorliegende Mitteilung berichtet über den Einfluß von Tempern und Feuchtigkeit auf das Verhalten der Emissionsbande um 3600 Å.

Versuchsergebnisse

Die Radiolumineszenz (RL) wurde mittels RÖNTGEN-Licht (RÖNTGEN-Röhre AEG 50 T, 50 kV, 30 mA, Berylliumfenster, Entfernung Probe – Brennpunkt etwa 10 cm) erregt.

Die „reinen“ und die mit Cu dotierten NaCl-Kristalle wurden an Luft aus der Schmelze nach der KYROPOULOS-Methode gezüchtet. Die Spektralzerlegung der RL wurde mittels eines Spektrographen mit der relativen Öffnung 1 : 5,7 aufgenommen. Die Exposition wurde der Lumineszenzintensität angepaßt: bei „reinen“ Kristallen war die Spaltbreite 0,5 mm, Expositionsdauer 10 min; bei den Kristallen mit Cu dagegen 0,02 mm und 4 min. Die so erzielte spektrographische Aufnahme auf dem Agfa Record IR-Film wurde mit einem MOLL-Registrier-

¹ J. DOLEJŠÍ, Czech. J. Phys. B 11 [1961], im Druck.

² J. DOLEJŠÍ u. A. BOHUN, Czech. J. Phys. B 10, 529 [1960].

³ H. ADLER u. F. STEGMÜLLER, Acta Phys. Austr. 11, 31 [1957].

⁴ A. HALPERIN u. N. KRISTIANPOLLER, J. Opt. Soc. Amer. 48, 996 [1958].

⁵ A. HALPERIN et al., Abstr. Int. Conf. on Semicond. Phys., Prague 1960, S. 104.

⁶ A. HALPERIN u. M. SCHLESINGER, Phys. Rev. 113, 762 [1959].

⁷ J. EWLES u. D. S. BARMBY, Proc. Phys. Soc., Lond. 69, 670 [1956].