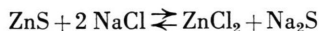


Glühen von ZnS benutzt. Obwohl das ZnS von uns vorher zur Entfernung von ZnSO₄ und H₂O ebenfalls in gesäubertem H₂S geglüht worden war, wurde auch hier eine starke SA-Emission erhalten¹⁰.

Obwohl SCHLEEDER mit ZnS–NaCl–N₂ und ZnS–NaCl–S₂ die blaue Emission erhielt, wurde neuerdings von LAVROV wiederum festgestellt, daß ZnS–NaCl keine Fluoreszenz gibt⁵. Selbst die Bestätigung dieser Beobachtung wäre noch kein Beweis dafür, daß Sauerstoff für das Auftreten der SA-Emission notwendig ist. Es ist nämlich nicht ausgeschlossen, daß der Schwefeldruck in dem System



äußerst gering ist. Leider scheint nur die Bestimmung von p_{ZnCl_2} in diesem Gleichgewicht möglich zu sein. Der Schwefeldruck hingegen ist nur schwer meßbar und hängt außerdem noch von ziemlich unzugänglichen Größen ab. Zum Beispiel: ZnS dissoziiert im Dampf, und die beiden Bestandteile sind in dem flüssigen Gemisch nicht im gleichen Maße löslich. Solange keine Klarheit über das Verhalten dieses Salzgemisches besteht, kann immer noch ein zu geringer Schwefeldruck das Auftreten von Löschzentren und dadurch das Fehlen der SA-Emission verursachen.

4. Schlußbemerkung

In den vorangehenden Abschnitten wurde nur entweder das Auftreten oder das Fehlen der SA-Emission diskutiert. Genaue Untersuchungen des ausgesandten Lichtes haben jedoch gezeigt, daß:

a) die Emission davon abhängt, ob man Chlor oder Aluminium für das Hervorrufen der SA-Emission benutzt^{10, 11};

b) die SA-Emission wahrscheinlich aus zwei Banden mit verschiedener Temperaturabhängigkeit besteht. Es

ist auffallend, daß die Änderung der Emission bei Temperaturänderung bisher wenig beachtet wurde⁵.

Außerdem fanden GILL und ROTHSCILD, daß:

c) bisweilen eine kurzwelligere Emission (SAL-Emission) auftritt, wenn die SA-Emission fehlt oder schwächer wird¹⁴. Für die Beobachtung der SAL-Emission muß das ZnS mit kurzwelligem UV (2537 Å) und bei tiefer Temperatur (–196 °C) erregt werden.

Die genannten Erscheinungen werden noch nicht übereinstimmend gedeutet. Es ist möglich, daß die bei tiefer Temperatur beobachtete SA-Emission durch die Assoziation einer Zink-Fehlstelle mit einem Chlor- oder Aluminium-Atom verursacht wird. Die Emission, die den einzelnen (dissoziierten) Zink-Fehlstellen zugeschrieben werden kann, soll die Verschiebung der SA-Emission bei Erhöhung der Temperatur verursachen; während die SAL-Emission von den einzelnen (dissoziierten) Chlor- oder Aluminium-Atomen erzeugt werden soll^{11, 14}. Diese Deutung ist bereits ausführlicher besprochen worden⁴. Hierbei wird aber auch betont, daß die Wahl der Leuchtzentren ziemlich willkürlich getroffen wurde und andere Möglichkeiten von gleicher Einfachheit auf Grund experimenteller Ergebnisse nicht ausgeschlossen sind.

Auf Grund der obigen Betrachtungen scheint es wünschenswert, das System ZnS–(Zn oder S)–(Cl oder Al) weitestgehend zu untersuchen. Weiter sollte der Einfluß von Sauerstoff auf dieses System näher betrachtet werden. Die Suche nach geeigneten Präparationsbedingungen, insbesondere das Glühen von ZnS in sauerstoffhaltiger Atmosphäre, sollte gestützt auf thermodynamische Berechnungen durchgeführt werden, wie das für das System ZnS–(Zn oder S)–O⁴ schon gezeigt wurde.

¹⁴ R. W. A. GILL u. S. ROTHSCILD, Enlarged Abstracts, Electrochemical Society Meeting, Chicago 1960, S. 72.

A Simple Method for Preparing Thin Single Crystals of Naphthalene, Anthracene, Diphenyl, *p*-Terphenyl and *p*-Quaterphenyl from the Vapor Phase

By PETER MARK

Polaroid Corporation, Research Division, Cambridge, Massachusetts, U.S.A.

and Laboratorium für Technische Physik, Technische Hochschule, München, Germany

(Z. Naturforsch. 16 a, 950–952 [1961]; eingegangen am 16. Mai 1961)

Dedicated to Professor NIKOLAUS RIEHL on his sixtieth birthday

The recent interest in the electrical conductivity of certain organic compounds¹ has centered attention on the preparation of such materials in the form of thin single crystals free from surface contamination. KALL-

MANN and POPE² have recently reported a method of growing thin single crystals of anthracene from solution. Their procedure is based on the careful matching of the density of the crystals with that of the saturated solution from which they grow and hence is not generally applicable since it requires a different solvent system for each organic compound being crystallized. Further, the surfaces of crystals grown from solution have been found to be contaminated with solvent molecules³ which may give rise to undesirable contact effects when electrical conductivity measurements are attempted.

To bypass these difficulties, it is best to grow the crystals from the vapor phase. The simple procedure presented here is based on this method and is quite general in its application. Crystals of naphthalene, anthracene, diphenyl, *p*-terphenyl and *p*-quaterphenyl from 10 to 100 microns thick and up to 4 cm² in area have been prepared which are flat platelets with very smooth sur-

¹ C. G. B. GARRETT, Semiconductors, Reinhold, New York 1959, edited by N. B. HANNEY, Ch. 15, pp. 643–675.

² H. KALLMANN and M. POPE, Rev. Sci. Instrum. 29, 993 [1958].

³ W. HELFRICH, private communication.



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.

faces apparently free from contamination by foreign organic molecules. These crystals were subsequently used in electrical conductivity investigations which are discussed elsewhere⁴.

Growing procedure

To obtain single crystals in the form of platelets from the vapor phase, it is necessary to condense the vapor onto a surface in such a way that crystals will grow out from this surface with a rate of growth susceptible to regulation. This is accomplished by establishing a set of parallel isotherms in front of the condensation surface such that the temperature increases with increasing distance from this surface. Initially, the temperature of the surface is held just above the sublimation temperature, T_s , so that no vapor condenses. The isotherms in front of the surface then all correspond to temperatures greater than T_s and no condensation occurs in the volume of the growing vessel. The temperature is then gradually reduced and when the T_s isotherm lies along the condensation surface, some vapor condenses on it in the form of tiny crystals which act as seeds for the subsequent crystallization. As the temperature is further gradually reduced, the T_s isotherm moves slowly away from the condensation surface and the crystals begin to grow out normal from it. The rate of growth, which determines the form of the crystals, is then controlled by regulating the rate with which the T_s isotherm recedes from the condensation surface.

Two simple experimental arrangements have been found successful. One procedure is the following. The organic compound to be crystallized (usually in powder form) is put into an enclosed vessel (this can be a 100 or 200 cc covered beaker). The vessel is heated on a hot plate until the powder is melted or at least until it begins to sublime. One side of the vessel is simultaneously heated with a gas flame which serves the two-fold purpose of preventing the vapor from condensing in the volume of the vessel as well as generating a non-uniform temperature distribution around the sides of the vessel. The isotherms in the volume of the vessel are then not plane surfaces but this is unimportant since they are still substantially parallel. Initially, the temperature of the vessel exceeds T_s for the material in question so that no condensation occurs. The gas flame is then slowly withdrawn but the temperature of the hot plate is maintained constant so that vapor is always present in the vessel. As the gas flame is withdrawn, the temperature of the sides of the vessel drops and as various portions take on the temperature T_s , the vapor begins to condense in the manner already described. As the temperature drops still further, the T_s isotherm moves into the volume of the vessel and the crystal platelets grow away from the surface. The geometry of the system is such that crystals begin to grow down from the top of the vessel and away from the side opposite the gas flame. In addition, new crystals form closer to the heated side as the gas flame is withdrawn still further. Care must be taken not to jar the apparatus dur-

ing the growing process. Otherwise the crystals might fall into the melt at the bottom of the vessel.

The second method is a variation of the first. Instead of heating the sides of the vessel non-uniformly, a heating coil is wound around the vessel so that the isotherms take on a cylindrical symmetry about the axis of the vessel. The details of the process are the same as before. The powder is melted (or sublimed) and simultaneously, current is sent through the heating coil to raise the temperature of the sides of the vessel above T_s . The current through the heating coil is then slowly reduced and the crystals grow into the vessel normal to its surface. This second method has the advantage that larger crystals are obtained but suffers from the drawback that one cannot watch the crystals grow and must therefore arrive at the proper recession rate of the T_s isotherm by trial and error.

Discussion

All the above mentioned compounds can be made to grow in the form of single crystal platelets if sufficient care is taken in the regulation of the temperature gradient in front of the condensation surface and the recession rate of the T_s isotherm from this surface. If this rate is too fast, the crystals grow in the form of leaves or needles while if the T_s isotherm recedes too slowly, no large single crystals are obtained. Rather, the vapor condenses as an irregular microcrystalline layer. When the T_s isotherm is made to recede at the proper rate, which differs slightly for each of the compounds mentioned but varies at most from 1 to 5 cm per hour, the vapor first condenses as a layer of microcrystals which serve as seeds for the platelets. Each platelet fans out from a seed crystal and has a triangular shape with the edge along the T_s isotherm curved slightly outward. Not all the microcrystals act as seeds. In most cases there are from 3 to 5 good platelets per 5 cm² of condensation surface.

It is also important to maintain the recession rate of the T_s isotherm constant. If it should increase during the growing process, the form of the crystals suddenly changes and either leaves or needles commence to grow from the outer edges of the platelets already formed. On the other hand, if the T_s isotherm suddenly recedes too slowly, the outer edges of the platelets become irregular, they cease to grow larger and their surfaces become rough as the vapor condenses on the surface of the platelets in the form of microcrystals.

Condensation of vapor in the volume of the vessel must also be avoided. The appearance of a "snow storm" in the vessel indicates that the sign of the temperature gradient has reversed at some point in front of the condensation surface. Once this has happened, it is unlikely that crystals with smooth surfaces will grow and it is best to stop the run and to begin again.

If the compound being crystallized is unstable at T_s at atmospheric pressure (as is thought to be the case for anthracene⁵) the crystallization must be conducted at a reduced pressure sufficient to suppress T_s below

⁴ P. MARK and W. HELFRICH, J. Appl. Phys., to be published.

⁵ R. SIZMANN, private communication.

the point where the molecule is unstable. Platelets of anthracene have been successfully grown at a pressure of 0.1 mm Hg. It has also been found that the absorption of oxygen on the surface of crystals of some of these compounds (in particular, anthracene) can influence their electrical conductivity⁶. Hence, it becomes desirable to grow the crystals under an inert atmosphere. Crystals of all the above mentioned compounds have been successfully prepared in platelet form under nitrogen.

⁶ D. COMPTON, W. SCHNEIDER and T. WADDINGTON, J. Chem. Phys., **27**, 160 [1957]. These authors also refer to a method of preparing anthracene platelets from the vapor phase but no details of the procedure are given.

Experiments are still in progress to determine which other compounds will yield large crystals by this technique. In particular, attention is focused on some of the more popular organic compound now under investigation for their electrical conductivity⁷.

The author wishes to thank Mr. FRANCIS C. LOWELL, Jr. of Polaroid Corporation and Mr. WOLFGANG HELFRICH and Mr. KLAUS SCHUMANN of the Technische Hochschule, München for their constructive suggestions and assistance with the experiments.

⁷ See reference or Proc. Conference on Electrical Conductivity in Organic Solids, to be published by Interscience Publishers, New York.

Zur Energieverteilung von Tritium- β -Quellen aus Zr- und Ti-Trägern

Von M. KNOLL und M. HARTL

Institut für Technische Elektronik
der Technischen Hochschule München.

(Z. Naturforschg. **16 a**, 952–954 [1961]; eingegangen am 24. Mai 1961)

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

Das β -Spektrum von Tritium ist bekannt teils aus Bestimmung am freien Gas in Proportional-Zählrohren^{1–4}, teils aus solchen mit absorbiertem Gas in extrem dünnen organischen Schichten ($< 1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) mittels magnetischen Spektrometern^{5,6}. Häufig wurde nur bei höheren Energien ($> 14 \text{ keV}$) gemessen, um den Endpunkt des Spektrums (E_{max}) festzustellen^{2,3,6}, andere Messungen^{1,5} beginnen bei 1 keV und zeigen ein Maximum bei 2...3 keV.

Als H^3 - β -Quellen wurden in letzter Zeit vielfach⁷ auch Präparate verwandt, die durch Absorption von H^3 -Gas in Zr- oder Ti-Trägern hergestellt⁸ sind. Es handelt sich dabei meist um relativ dicke aktive Schichten, bei denen die H^3 -Moleküle in das Volumen des Absorbers eindringen, wodurch die spektrale Energieverteilung des H^3 -Gases erheblich modifiziert wird. Daher erschien es angezeigt, das Energiespektrum solcher „Absorptionsquellen“, näher zu untersuchen. Folgende Exemplare wurden vermessen:

Nr. 1: Eine quadratische ($6 \times 6 \text{ mm}^2$) Tritiumquelle* mit Titanträger und einer Nennaktivität von 50 mCurie.

Nr. 2: Eine scheibenförmige ($10 \text{ mm } \phi$) Tritiumquelle mit auf Kupfer aufgedampftem Zirkonium ($200 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Dicke)⁹ und einer Nennaktivität von 1 Curie.

Meßmethode

Die Messung erfolgte im Vakuum nach der Bremsfeldmethode¹⁰. Abb. 1 zeigt schematisch die Vakuumkammer (Meßdruck $2 \cdot 10^{-5}$ Torr) mit der Elektrodenanordnung, die aus der Tritiumquelle, dem Bremsgitter und dem Kollektor besteht. Das Bremsgitter hat stets negatives Potential gegenüber dem Kollektor (Abb. 2) und ist nötig, um die an dem Kollektor entstehenden Sekundärelektronen dorthin zurückzuführen. Wie in hier nicht aufgeführten Messungen in Diodenschaltung festgestellt wurde, ist der Sekundäremissionsfaktor für die insgesamt von der Quelle abgestrahlten Elektronen bei Kupfer und Aluminium als Kollektor > 1 . Hieraus geht schon hervor, daß die mittlere Geschwindigkeit der abgestrahlten (Primär-)Elektronen unter dem 2. Überkreuzungspunkt der Sekundäremissionskennlinie für Metalle, also unterhalb etwa 1000 Volt, liegen muß. Die vom Bremsgitter selbst ausgehende Sekundäremission wurde durch entsprechende Maschenweite der W-Drähte gering gehalten (Lichttransparenz 90%) und nicht berücksichtigt.

¹ S. C. CURRAN, J. ANGUS u. A. L. COCKROFT, Nature, Lond. **162**, 302 [1948].

² G. C. HANNA u. B. PONTECORVO, Phys. Rev. **75**, 983 [1949].

³ S. C. CURRAN, J. ANGERS u. A. L. COCKROFT, Phys. Rev. **76**, 853 [1949].

⁴ J. RYDBERG, Acta. Chem. Scand. **12**, 399 [1958].

⁵ L. M. LANGER u. R. J. D. MOFFAT, Phys. Rev. **88**, 689 [1952].

⁶ F. T. PORTER, Phys. Rev. **115**, 450 [1959].

⁷ Vgl. z. B. A. P. KRUEGER u. R. F. SMITH, Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **98**, 412 [1958]. — R. SIKSNA u. R. LINDSAY, Ark. Geofys. **3**, (Nr. 8), 123 [1959] und Ark. Geofys. **3**, (Nr. 9), 141 [1959]. — R. SIKSNA u. J. EICHMEIER, Ark. Geofys. **3**, (Nr. 3), 299 [1960]. — J. RHEINSTEIN, Disser-

tation, Technische Hochschule München 1961. — M. KNOLL, J. RHEINSTEIN, G. F. LEONARD u. P. W. HIGHBERG, Bericht des Instituts für Technische Elektronik, Technische Hochschule München 1961.

⁸ Über die analoge Absorption von H_2 -Gas in solchen Trägern vgl. z. B. M. KNOLL u. B. KAZAN, Materials and Processes of Electron Devices, Springer-Verlag, Berlin 1959, S. 423 ff.

* Für Überlassung danken wir Herrn WESLEY W. HICKS, Wesix Heater Corp., San Franzisko, Calif., U.S.A.

⁹ Radioactive Materials and Stable Isotopes Catalogue, Nr. 3 (July 1954), Isotope Division, Harwell, Berks., England.