

NOTIZEN

Messung des K-Schalen-Konversionskoeffizienten beim 95 keV-Übergang des Ho^{165}

Von Th. Stribel

Hochspannungslaboratorium Hechingen
Abt. des Max-Planck-Instituts für Physik der Stratosphäre
(Z. Naturforschg. **10 a**, 894 [1955]; eingegangen am 13. Oktober 1955)

Auf den Multipolcharakter des dem β -Zerfall des 140 min-Dy^{165} folgenden 95 keV-Übergangs im Ho^{165} konnte bisher auf Grund von Messungen des K/L-Konversionsverhältnisses^{1,2} im β -Spektrographen sowie der Festlegung einer oberen Grenze von etwa $5 \cdot 10^{-9} \text{ sec}$ für die Lebensdauer³ geschlossen werden. Beide Argumente führen ziemlich sicher zu einer M1-Zuordnung, evtl. mit einer Beimengung elektrischer Quadrupolstrahlung¹. Eine Bestimmung des K-Konversionskoeffizienten e_K/γ lag bis jetzt nicht vor.

Mit Hilfe eines NaJ-Szintillations- γ -Spektrometers wurde eine solche Messung durchgeführt. Das Verhältnis der unter den Photo-Peak der Röntgen-K-Linie fallenden Impulszahl zu der entsprechenden der 95 keV- γ -Linie (beide unter Einschluß der jeweiligen „escape-peaks“) gibt nach Anbringung der nötigen Korrekturen unmittelbar den K-Konversionskoeffizienten. Das Energiespektrum wurde mit einem Einkanal Diskriminator aufgenommen, der zeitliche Abfall des Präparats durch Normierung auf die Zahl der an einem fest eingestellten Diskriminator registrierten Impulse berücksichtigt. Die Intensität des zur Röntgenlinie gehörigen „escape-peaks“ betrug 25% von der der ersten. Der

„escape-peak“ der 95 keV-Linie konnte von der Röntgenlinie nicht getrennt werden, sondern verursachte an dieser nur eine Asymmetrie. Nach der theoretisch und empirisch bekannten⁴ Energieabhängigkeit des „escape“-Anteils dürfte dieser für die 95 keV-Linie höchstens 8% betragen. Damit und mit weiteren Korrekturen für die K-Schalen-Fluoreszenzausbeute⁵ (für Ho , $Z=67$, etwa 92%) und die verschiedene Ansprechwahrscheinlichkeit des NaJ bei den beiden Energien erhalten wir den Wert

$$e_K/\gamma = 2,90 \pm 0,30.$$

Eine Korrektur für Selbstabsorption im Präparat erübrigt sich in diesem Fall, da der Absorptionskoeffizient des Dysprosiums bei 95 keV und der Energie der Ho-K-Linie (47,1 keV) ziemlich genau gleich ist.

Die obigem Ergebnis zugrundeliegende Annahme, daß die verschiedenen schwächeren γ -Linien höherer Energie² keinen wesentlichen Anteil an der gesamten K-Schalen-Konversion haben, dürfte in guter Näherung erfüllt sein; lediglich Caldwell⁶ erwähnt eine, vermutlich sehr schwache, K-Konversions-Elektronenlinie des 279 keV-Übergangs.

Der gefundene Wert des Konversionskoeffizienten ist am besten mit dem theoretischen Wert von 3,0 für einen M1-Übergang verträglich⁷ (für elektrische Quadrupolstrahlung ergibt die Theorie dagegen den Wert 1,5), in Übereinstimmung mit den oben angeführten Ermittlungen aus dem K/L-Verhältnis und der Lebensdauer.

Diese Untersuchung wurde durch Mittel des Schwerpunktsprogramms der Deutschen Forschungsgemeinschaft in dankenswerter Weise unterstützt.

¹ J. W. Michelich u. E. L. Church, Phys. Rev. **85**, 690 [1952].

² W. C. Jordan, J. M. Cork u. S. B. Burson, Phys. Rev. **92**, 1218 [1953].

³ W. E. Wright u. M. Deutsch, Phys. Rev. **82**, 277 [1951].

⁴ P. R. Bell in K. Siegbahn, „Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy“ S. 155.

⁵ I. Bergström in K. Siegbahn, s. ⁴, S. 630.

⁶ R. L. Caldwell, Phys. Rev. **78**, 407 [1950].

⁷ M. E. Rose, „Tables of Internal Conversion Coefficients“ in K. Siegbahn, s. ⁴, Appendix IV, B.

Zur Frage der Photoeffekte in Bleisulfid und verwandten Substanzen II

Von Rudolf Stein und Bertold Reuter

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Berlin-Charlottenburg

(Z. Naturforschg. **10 a**, 894—896 [1955]; eingegangen am 3. Oktober 1955)

Wie in der im folgenden als I bezeichneten, vorangegangenen Veröffentlichung¹ gezeigt wurde, lassen sich aus der Kenntnis des Oxydationsverlaufs des Bleisulfids Rückschlüsse auf die chemischen Vorgänge ziehen, die sich bei der üblichen oxydierenden Sensibilisierung von PbS-Photozellen abspielen dürften. Danach entstehen bei dieser oxydierenden Behandlung aus dem PbS stets PbO sowie elementarer

Schwefel, die bei geeigneter Reaktionsführung zusammen mit dem ursprünglich vorhandenen PbS lichtelektrisch leitende Fehlordnungszustände zu bilden vermögen. Dabei scheinen, wie die in I beschriebenen Versuche erkennen lassen, vor allem die folgenden Substanzen eine Rolle zu spielen: 1. PbS mit Schwefelüberschuß, 2. PbO mit Sauerstoffüberschuß, und 3. Reaktionsprodukte von PbO mit eingelagertem Schwefel.

Die qualitative Deutung der beobachteten Photoeffekte, die im Fall I schon von Chasmar und Gibson² versucht wurde, ergab sich auf Grund einer bisher nicht veröffentlichten Arbeitshypothese³, die durch die bisherigen Ergebnisse der in I beschriebenen Untersuchungen durchaus bestätigt wurde. Ihre Grundzüge seien im folgenden kurz dargelegt.

¹ R. Stein u. B. Reuter, Z. Naturforschg. **10 a**, 655 [1955].

² R. P. Chasmar u. A. F. Gibson, Proc. Phys. Soc., Lond. B **64**, 595 [1951].

³ R. Stein, Dissertation, Technische Universität Berlin-Charlottenburg 1954.

Wie die Untersuchungen von Chasmar und Gibson² ergaben und eigene Versuche bestätigten, zeigen Bleisulfidschichten, die in Schwefeldampf aufgedampft wurden, bei ca. -180°C unter der Einwirkung sensibilisierender Strahlung mit einer langwelligen Grenze von ca. $0,8\mu$ einen langsamen, starken Anstieg der Leitfähigkeit, die nach Abschaltung der sensibilisierenden Strahlung ebenso langsam, beim Erwärmen jedoch rasch wieder zurückgeht. Wird die so angeregte Schicht dann mit Ultrarot ($\lambda > 0,8\mu$) bestrahlt, so tritt zusätzlich ein im nichtangeregten Zustand nicht zu beobachtender, mit wachsender Leitfähigkeit zunehmender, praktisch trägeheitsfreier Photoeffekt auf, dagegen ist keine Ausleuchtung des angeregten Zustandes zu beobachten. Die spektrale Verteilung dieses Ultrarot-Photoeffektes ist praktisch die gleiche wie bei den üblichen, in Sauerstoff sensibilisierten PbS-Zellen, bei länger dauernder Sensibilisierung scheint ein neues Maximum bei ca. $3,5\mu$ zu entstehen. Chasmar und Gibson nahmen versuchsweise an, daß dieses Verhalten auf Störstellen unterhalb des Leitungsbandes zurückzuführen sei, die, normalerweise unbesetzt, bei Einwirkung sensibilisierender Strahlung Elektronen aus dem Grundband aufzunehmen vermögen und dadurch die erhöhte Defektleitung hervorrufen. Ultrarotquanten können nun diese Elektronen ins Leitungsband heben und so den eigentlichen Photoeffekt hervorrufen, vermögen aber nicht, die Elektronen durch Ausleuchtung ins Grundband zurückfallen zu lassen; dies tritt vielmehr ausschließlich durch Zuführung thermischer Energie ein. Chasmar und Gibson nahmen an, daß nicht nur ein Energieunterschied, sondern auch ein realer räumlicher Abstand zwischen der Störstelle und dem Platz des Elektrons im Grundzustand vorhanden sei, der nur durch thermische Anregung überwunden werden könne.

Betrachtet man nun überschwefeltes PbS, so bestehen die wesentlichen Störstellen offenbar aus Schwefelatomen, die in der Lage sein sollten, pro Atom noch zwei Elektronen aufzunehmen. Diese Elektronen müßten dann von Pb^{2+} -Ionen abgegeben werden (sofern man im PbS überhaupt Pb^{2+} -Ionen annehmen darf). Es würde also, chemisch betrachtet, bei einem solchen Elektronenübergang im idealen Grenzfall PbS_2 , das Sulfid des vierwertigen Bleis, entstehen. Nun ist ein solches, das Blei(IV)-oxyd tatsächlich analoges Sulfid unseres Wissens noch niemals hergestellt worden*, vielmehr ist wohl anzunehmen, daß es mindestens bei Zimmertemperatur überhaupt nicht zu existieren vermag, sondern im Augenblick der Entstehung bereits in PbS und Schwefel zerfällt (ähnlich wie z. B. CuJ_2 in CuJ und J_2 zerfällt). Bei tiefen Temperaturen besteht immerhin mehr Wahrscheinlichkeit für die Existenz einer solchen Verbindung.

Nimmt man einmal an, daß die Einstrahlung von Licht unterhalb einer bestimmten Grenzwellenlänge imstande ist, in überschwefeltem PbS ein oder zwei Elektronen aus einem Pb^{2+} -Ion zum Übergang auf ein S-Atom zu veranlassen (das dann also negative Ladung erhält) und daß dieser angeregte Zustand bei -180°C (im Gegensatz zu Zimmertemperatur) eine merkliche mittlere Lebensdauer besitzt, so wäre damit die oben an Hand des Bändermodells beschriebene Störstelle verwirklicht, aus der nunmehr ultrarotes Licht Elektronen ins Leit-

fähigkeitsband heben, d. h. einen Photoeffekt hervorrufen kann. Bei Erwärmung zerfallen diese Störstellen infolge der thermischen Unbeständigkeit des PbS_2 wieder in PbS und Schwefel; bei -180°C geht dieser Zerfall offenbar nur langsam vor sich, d. h. der lichtempfindliche Zustand verschwindet erst allmählich nach dem Abschalten der sensibilisierenden Strahlung.

Eine Analogie zu dem eben geschilderten Fall des überschwefelten PbS liegt offenbar beim PbO vor, das durch Aufnahme von überschüssigem Sauerstoff ebenfalls lichtelektrisch leitend wird, wie aus der Arbeit von Frank und Raithel⁴ und aus eigenen Untersuchungen¹ hervorgeht. Da indessen die höheren Bleioxyde thermisch recht beständig sind (selbst PbO_2 beginnt sich erst oberhalb 200°C merklich zu zersetzen), sind die Photoeffekte an Bleioxydpräparaten bereits bei Zimmertemperatur zu beobachten.

Schließlich haben die Versuche von Frank und Raithel⁴ gezeigt, daß an Stelle von Sauerstoff auch Schwefel in das PbO-Gitter eingelagert werden kann, und daß dabei Orangefärbung sowie ein Photoeffekt im sichtbaren Spektralgebiet auftreten. Beim Erhitzen auf ca. 250°C tritt dann unter Schwarzfärbung Ultrarotempfindlichkeit auf. Wie in I ausführlich beschrieben wurde, besitzt diese schwarze Substanz im wesentlichen noch das PbO-Gitter. Nimmt man nun an, daß es sich bei dieser Schwarzfärbung um den Einbau des in der orangefarbenen Substanz nur eingelagerten neutralen Schwefels in das PbO-Gitter unter Elektronenübergang vom Pb zum Schwefel handelt, so sollte dabei eine den höheren Bleioxyden entsprechende Substanz entstehen, die man chemisch als ein Bleioxysulfid mit (wenigstens teilweise) vierwertigem Blei auffassen könnte.

Eine derartige Substanz nun, in der der Schwefel weitgehend durch Sauerstoff ersetzbar gedacht sei, sollte in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften zwischen dem PbO_2 und dem (hypothetischen) PbS_2 stehen. Je nach dem Schwefelgehalt sollten ihre Eigenschaften mehr dem einen oder dem anderen ähnlicher sein. So sollten sauerstoffreiche Typen (O-Typen) bereits bei Zimmertemperatur thermisch weitgehend beständig sein, während bei schwefelreichen Typen (S-Typen) zur Stabilisierung Abkühlung notwendig sein dürfte. Damit aber könnten die O-Typen etwa bei Zimmertemperatur das Optimum ihrer Photoleitfähigkeit erreichen, während S-Typen mit steigendem Schwefelgehalt eine immer stärkere Abkühlung zur Erreichung ihres optimalen Photoeffektes benötigen sollten. Während ferner die O-Typen relativ luftbeständig sein dürften, sollte mit steigendem Schwefelgehalt infolge wachsender Neigung zu Oxydationsvorgängen die Luftempfindlichkeit der Zellen zunehmen. Schließlich sollte auch die spektrale Verteilung des Photoeffektes von der Zusammensetzung abhängig sein: O-Typen sollten wegen der größeren Elektronenaffinität des Sauerstoffs eine kleinere Grenzwellenlänge besitzen als S-Typen, bei denen gleichzeitig träge Nachwirkungserscheinungen infolge optischer Sensibilisierung (in der Art der von Chasmar und Gibson² gefundenen Prozesse) auftreten dürften. — Zwischen diesen beiden Typen sind nun natürlich sämtliche Zwischenzustände mit den entsprechenden Eigen-

sicht dieser Autoren ein Polysulfid des zweiwertigen Bleis dar.

⁴ K. Frank u. K. Raithel, Z. Phys. **126**, 377 [1949].

* Das von W. E. Duncan u. E. Ott (J. Amer. Chem. Soc. **53**, 3940 [1931]) hergestellte PbS_2 stellt auch nach An-

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 beschriebenen, 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].

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

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 unserem 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].

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.