

nur für $P = \infty$, dann aber für alle Werte von x_2' erfüllen.

Schließlich sei noch der folgende halb empirische Ausdruck diskutiert, den Huggins¹⁵ und Flory¹⁶ früher angegeben haben,

$$\ln a_1 = \ln x_1' + \left(1 - \frac{1}{P}\right)x_2' + \mu x_2'^2. \quad (21)$$

Mit dem Faktor μ soll nicht nur die Mischungswärme, sondern auch die Abweichung von der regellosen Verteilung und „andere Faktoren“ erfaßt werden. Man erhält

$$\frac{d \ln a_1}{dx_1'} = \frac{1}{x_1'} - \left(1 - \frac{1}{P}\right) - 2\mu x_2' = 0, \quad (22)$$

$$\frac{d^2 \ln a_1}{dx_1'^2} = -\frac{1}{x_1'^2} + 2\mu = 0 \quad (23)$$

¹⁵ M. L. Huggins, J. chem. Physics **9**, 440 [1941]; J. phys. Chem. **46**, 151 [1942]; J. Amer. chem. Soc. **64**, 1712 [1942]; Ann. N.Y. Acad. Sci. **41**, 1 [1942].

und hieraus

$$x_{2' \text{ krit.}} = \frac{\sqrt{1/P}}{1 + \sqrt{1/P}}. \quad (24)$$

Hiermit und aus (22) erhält man $T_{\text{krit.}}$, wenn man noch mit Huggins $\mu = \alpha + \beta/T$ ansetzt, zu

$$T_{\text{krit.}} = \frac{2\beta}{(1 + \sqrt{1/P})^2 - 2\alpha} \cong \frac{2\beta}{1 - 2\alpha} \left[1 - \frac{2}{1 - 2\alpha} \sqrt{1/P}\right]. \quad (25)$$

Mit den Experimenten stimmt die geringe und vielleicht linear mit $\sqrt{1/P}$ laufende Änderung von $T_{\text{krit.}}$ überein. Auch mag sich $x_{2' \text{ krit.}}$ proportional mit $\sqrt{1/P}$ ändern. Jedoch berechnet man $x_{2' \text{ krit.}}$ nach (24) viel zu klein, und keinesfalls ist $x_{2' \text{ krit.}}$ unabhängig vom LM, wie es die Rechnung, in der die hierfür charakteristische Konstante μ herausfällt, angibt.

¹⁶ P. J. Flory, J. chem. Physics **9**, 660 [1941]; **10**, 51 [1942].

BERICHTE

Zur Frage der Anwendung von Widerstandszellen

VON PAUL GÖRLICH

(Z. Naturforsch. **5a**, 563–568 [1950]; eingegangen am 20. Juni 1949)

A. Problemstellung

Es hat wieder Sinn bekommen, Widerstandszellen (das sind Zellen mit innerem lichtelektrischen Effekt) für die objektive Photometrie in Betracht zu ziehen, obwohl der Einwand, daß diese Zellen von allen bekannten Zellenarten am inconstantesten sind, noch immer berechtigt ist. Das neuerwachte Interesse liegt darin begründet, daß

a) Zellen bekannt wurden, die im sichtbaren Gebiete viel empfindlicher sind als die bekannten, im gleichen Spektralbereich empfindlichen Zellen,

b) durch das Auffinden besonderer Herstellungsverfahren für ultrarotempfindliche Zellen lichtelektrische Messungen im ultraroten Gebiet bis $\sim 5 \mu$ durchgeführt werden können.

Es ist zu prüfen, ob die unter a) und b) genannten Vorteile hinreichend groß sind, um den Nachteil der Inkonzanz kompensieren zu können. Wird die Frage nach der Abschätzung der Vorteile und Nachteile im positiven Sinne beantwortet, so folgt daraus die Notwendigkeit, die charakteristischen Eigenschaften der Widerstandszellen einer Prüfung zu unterziehen, um die für die Benutzung der Widerstandszellen in der objektiven Photometrie nötigen Vorsichtsmaßregeln treffen bzw. um abschätzen zu können, mit welcher Ungenauigkeit die Messungen behaftet sein werden.

B. Neuere Widerstandszellen

a) Widerstandszellen für das sichtbare Spektralgebiet. Durch die Anwendung des Sulfides, des Selenides und des Tellurides vom Cadmium konnte mit einem Schlage eine Empfindlichkeitssteigerung im sichtbaren Spektralbereich erzielt werden, die die Herstellung technischer Zellen nach sich zog. Die entscheidenden Versuche über den inneren lichtelektrischen Effekt am CdS stammen von Frerichs¹, denen eine Anzahl weiterer Untersuchungen über CdS folgte², die Versuche an CdSe und CdTe hingegen von Görlich und Heyne³.

Die Empfindlichkeiten von CdS- und CdSe-Widerstandszellen liegen über $10^5 \mu\text{A/lm}$ (Farbtemperatur 2848°K) und damit im sichtbaren Gebiete über den Empfindlichkeiten aller Zellen der gleichen Art, aber

¹ R. Frerichs, Vortrag Physik. Ges., Göttingen 1946; Physic. Rev. **72**, 594 [1947].

² Vgl. z. B. K. Weiß, Z. Naturforsch. **2a**, 650 [1947]; M. H. F. Wilkins u. G. F. J. Garlick, Nature [London] **161**, 565 [1948]; R. Frerichs u. A. J. F. Siegert, Physic. Rev. **74**, 1875 [1948]; J. Faßbender, Ann. Physik **5**, 33 [1949]; J. Faßbender u. H. Lehmann, Ann. Physik **6**, 215 [1949].

³ P. Görlich u. I. Heyne, Optik **4**, 206 [1948/49].

Material	Langwelliges Maximum λ_{\max} in μ	Langwellige Grenze λ_0 in μ
CdS	~ 520	~ 900
CdSe	~ 740	~ 1100
CdTe	~ 850	~ 1200

Tab. 1.

auch über den Empfindlichkeiten aller anderen Zellenarten (einschließlich der der Ag_2S -Sperrschichtzellen von Bernatzki und Geichmann⁴, die eine maximale Empfindlichkeit von $4 \cdot 10^3 \mu\text{A}/\text{lm}$ angeben). Der Tab. 1 können die Lagen der langwelligsten Maxima und der langwelligen Grenzen entnommen werden.

Nach kurzen Wellen zu zeigen alle drei Cd-Verbindungen einen starken Anstieg.

Die Leitfähigkeitsverhältnisse weisen bemerkenswerte Einzelheiten auf. Beispielsweise kann man lichtempfindliche CdSe-Schichten gewinnen, deren Dunkel- und Helleitfähigkeiten von -140°C bis $\sim 20^\circ\text{C}$ abfallende Tendenz zeigen, umgekehrt aber nach höheren Temperaturen zu eine steigende, und zwar so, daß die Änderung der Leitfähigkeit bei Belichtung der Schicht für Schichttemperaturen unterhalb 20°C nahezu konstant bleibt, nach höheren Temperaturen aber schwach abnimmt. Man kann also weder durch Erhitzung, noch durch Abkühlung einer solchen CdSe-Schicht eine Empfindlichkeitssteigerung erzielen.

Die Frequenzabhängigkeiten liegen günstiger als bei den Selenwiderstandszellen. Auch dieser Umstand darf als Vorteil der neuen Widerstandszellen gewertet werden.

b) Widerstandszellen für das ultrarote Spektralgebiet. Das ultrarote Spektralgebiet bis zu $\sim 6 \mu$ wurde lichtelektrisch durch die (mit Hilfe einer Sauerstoffformierung lichtempfindlich gemachten) PbS-, PbSe- und PbTe-Schichten erschlossen⁵. Inzwischen ist eine große Zahl von Untersuchungen über die Empfindlichkeiten und die lichtelektrischen Eigenschaften von jeder der drei Verbindungen PbS⁶, PbSe⁷ und PbTe⁸ bekannt geworden.

⁴ W. K. Bernatzki u. D. S. Geichmann, *Automatik Telemech.* (russ.) **2** [1941]; W. E. Kosenko u. E. G. Mieseljuk, *J. techn. Physik* (russ.) **18**, 1369 [1948].

⁵ Zusammenfass. Ber. über die ersten Untersuchungen vgl. B. Gudden, *Forschungsarbeiten über infrarote Strahlungsempfänger*, Berlin 1944.

⁶ R. J. Cashman, *J. opt. Soc. America* **36**, 356 [1946]; P. H. Keek, *Optik* **1**, 42 [1946]; C. L. Oxley, *J. opt. Soc. America* **36**, 356 [1946]; J. Starkiewicz, L. Sosnowski u. O. Simpson, *Nature* [London] **158**, 28 [1946]; P. Görlich, *Z. Naturforsch.* **2a**, 47 [1947]; W. A. Hepner, *Nature* [London] **159**, 96 [1947]; T. S. Moss, *Nature* [London] **159**, 476 [1947]; H. Wilman, *Proc. phys. Soc.* **60**, 117 [1948]; E. Schwarz, *Nature* [London] **162**, 614 [1948]; A. F. Gibson, *Nature* [London] **163**, 321 [1949]; H. Pick, *Z. Physik* **126**, 12 [1949]; *Ann. Physik* **3**, 255 [1948].

Temperatur der PbS-Schicht in $^\circ\text{K}$	Langwelliges Maximum λ_{\max} in μ	Langwellige Grenze λ_0 in μ
290	~ 2,2	~ 3,4
195	~ 2,8	~ 3,8
90	~ 3,4	~ 4,4
20	~ 3,7	~ 4,7

Tab. 2.

Temperatur der Schicht in $^\circ\text{K}$	Langwellige Grenze λ_0 in μ für PbSe	Langwellige Grenze λ_0 in μ für PbTe
195	~ 4,2	~ 4,4
90	~ 5,6	~ 5,7
20		~ 6,4

Tab. 3.

den. Die Untersuchungen berücksichtigen neben den lichtelektrischen Eigenschaften, die diese Zellen zeigen, auch Fragen der Herstellungsverfahren und des Schichtenaufbaues.

Die Leitfähigkeitsverhältnisse (sowohl der Dunkel- als auch der Helleitfähigkeit) in Abhängigkeit von der Temperatur der Schichten liegen so, daß eine Kühlung der lichtempfindlichen Schichten, etwa bis zur Temperatur fester Kohlensäure oder flüssiger Luft, einen beträchtlichen Gewinn in bezug auf die Empfindlichkeiten bringen kann. Man kann mit einem Faktor 25 bis 30 in der Empfindlichkeit rechnen, wenn man eine lichtempfindliche PbS-Schicht von Zimmertemperatur auf die Temperatur der festen Kohlensäure abkühlt.

Ein Bild über die Lage der langwelligen Maxima und der langwelligen Grenzen von lichtempfindlichen PbS-Schichten in Abhängigkeit von der Schichttemperatur soll die Tab. 2 vermitteln.

Die Daten für die langwelligen Grenzen von lichtempfindlichen PbSe- und PbTe-Schichten in Abhängigkeit von der Temperatur der Schichten sind in Tab. 3 vermerkt.

Das Charakteristikum für die lichtempfindlichen PbS-, PbSe- und PbTe-Schichten ist, wie aus den Tab. 2 und 3 hervorgeht, ihre große UR-Empfindlichkeit.

c) Kristallzellen für das ultrarote Spektralgebiet. Bose (um 1900 herum) und später Grützmaier fanden, daß ein natürlicher

⁷ O. Simpson, *Nature* [London] **160**, 791 [1947]; D. E. Blackwell, O. Simpson u. G. B. B. M. Sutherland, *Nature* [London] **160**, 793 [1947]; T. S. Moss u. R. P. Chasmar, *Nature* [London] **161**, 244 [1948]; C. J. Milner u. B. N. Watts, *Nature* [London] **163**, 322 [1949].

⁸ O. Simpson, G. B. B. M. Sutherland u. D. E. Blackwell, *Nature* [London] **161**, 281 [1948]; T. S. Moss, *Nature* [London] **161**, 766 [1948]; O. Krenzien, *Z. Physik* **126**, 666 [1949].

Bleiglanzkristall mit Spitzenkontakt bei Belichtung der Berührungsstelle Spitze-Kristall eine selbständige Photo-EMK aufbaut, falls der Bleiglanzkristall einem bestimmten Fundorte entstammt. Man weiß bereits aus der Radiotechnik vom gewöhnlichen Detektor her, daß eine solche Anordnung mit Spitzenkontakt äußerst erschütterungsempfindlich ist. F. Michelssen schlug daher vor, den Bleiglanzkristall auf der Lichteintrittsseite eben zu schleifen und an Stelle der Spitze ein engmaschiges Drahtnetz aufzudrücken, und führte bereits 1936 die fabrikmäßige Herstellung dieser „Bleiglanznetzzen“ ein⁹. Sie zeigen eine spektrale Verteilung¹⁰ wie PbS-Widerstandszellen. Sie haben aber den Vorteil, daß sie nach Messungen von Karolus u. Mangold bis ~ 40000 Hz frequenzunabhängig sind. Ein großer Nachteil bestand bisher darin, daß man auf bestimmte, natürlich vorkommende, mehr oder weniger geeignete Bleiglanzkristalle bestimmter Fundorte angewiesen war. In neuester Zeit jedoch konnte ein Weg gewiesen werden, wie man zu geeigneten künstlichen Kristallen (auch PbSe-Kristallen) mit gleichen lichtelektrischen Eigenschaften kommen kann, so daß die Sorge nach hinreichender Stückzahl natürlicher Bleiglanzkristalle, die die gewünschten lichtelektrischen Eigenschaften besitzen, entfällt¹¹.

C. Neuere Anwendungen der Widerstands- und Bleiglanznetzzen

Auf dem Gebiete des Schaltens und Regels, insbesondere für reine Ja-Nein-Vorgänge, werden sich die CdS- und CdSe-Widerstandszellen einbürgern, selbstverständlich auch die ultrarot-empfindlichen Widerstandszellen, falls im Gebiete zwischen 1 und 5μ gearbeitet werden soll.

Wenn es sich um das Messen und Registrieren handelt, wird man lieber auf die Widerstandszellen im sichtbaren und im nahen ultraroten Gebiete (bis $\sim 1,4 \mu$) verzichten, weil sich in den genannten Gebieten die viel konstanteren Zellen mit äußerem lichtelektrischen Effekt (Alkalizellen) anwenden lassen. Man kann aber die ultrarot-empfindlichen Widerstandszellen im Gebiet von ~ 1 bis 5μ nicht entbehren.

Für die Wiedergabe akustischer Aufzeichnungen, also für die Tonkinowiedergabe, sind sowohl die

CdS- und CdSe-Widerstandszellen, als auch die PbS-Widerstandszellen in Vorschlag gebracht worden¹². Es bedarf jedoch noch besonderer Untersuchungen, in welchen speziellen Fällen sich die Verwendung der genannten Widerstandszellen für die Tonwiedergabe vertreten läßt (Beispiel: Amateurschmaltonfilm).

Für eine Fernsehaufnahme im ultraroten Spektralbereich (also zwischen 1 und 5μ), allerdings mit mechanischer Bildfelderlegung, dürfte schließlich, wie auch F. Michelssen schon 1935 vorschlug, die Bleiglanznetzzen wegen ihrer geringen Frequenzabhängigkeit eine gewisse Rolle zu spielen berufen sein. Ein 100-zeiliges Bild bei 25 Bildwechsell dürfte für das lichtempfindliche Organ keine sonderlichen Übertragungsschwierigkeiten haben. Eine andere Frage ist natürlich die, ob ein praktisches Bedürfnis nach einer derartigen Fernsehaufnahme besteht. Die Benutzung von lichtempfindlichen, hochohmigen PbS-, PbSe- oder PbTe-Schichten als ultrarot-empfindliche Elektronenspiegel in Bildfängerröhren ist ein gesondertes Problem und steht hier nicht zur Diskussion. Es sei nur auf die prinzipielle Möglichkeit der Verwirklichung einer solchen Anordnung hingewiesen. In diesem Zusammenhange darf auch der Hinweis nicht fehlen, daß sich die Einführung hochohmiger CdS- und CdSe-Schichten als Elektronenspiegel in Bildfängerröhren für das sichtbare Spektralgebiet lohnen wird.

Das Hauptanwendungsgebiet der ultrarot-empfindlichen Schichten (vor allem der lichtempfindlichen PbS-Schichten) liegt, zusammengefaßt betrachtet, auf dem Gebiete des Messens und Registrierens von Strahlungsenergie des ultraroten Gebietes zwischen 1 und 5μ , wie auch schon durch die bisher veröffentlichte Literatur bewiesen wird¹³. Hierunter fällt 1. die Messung der Intensität von Strahlern (Probleme der objektiven Photometrie und der Temperaturmessung) und 2. die Messung von Intensitätsverhältnissen (Messung der Absorption, Reflexion und Durchlässigkeit).

Eine gesondert erwähnenswerte Anwendung fand die PbS-Widerstandszelle in der Astronomie. Whit-

¹⁰ Vgl. Fr. Fischer, B. Gudden u. M. Treu, *Physik. Z.* **39**, 127 [1938]; in dieser Arbeit ist anscheinend übersehen, daß auf die spektrale Verteilung an natürlichem Bleiglanz (Maximum bei $\sim 2,5 \mu$) von F. Michelssen bereits vorher hingewiesen wurde.

¹¹ P. Görlich, *Photozellen, ihre Herstellung und Eigenschaften*. Staatl. Verl. für techn.-theor. Lit., Moskau-Leningrad 1948, S. 138.

¹² Vgl. z. B. B. T. Kolomijetz, *J. techn. Physik* (russ.) **18**, 1456 [1948]; J. Faßbender, *Funk u. Ton* **3**, 261 [1949].

¹³ E. Lee u. R. C. Parker, *Nature* [London] **158**, 518 [1946]; R. M. Badger, L. R. Zumwalt u. P. A. Giguère, *Rev. sci. Instruments* **19**, 861 [1948]; R. C. Nelson u. W. S. Benedict, *Physic. Rev.* **74**, 703 [1948]; R. C. Nelson, *J. opt. Soc. America* **39**, 68 [1949]; L. Goldberg, O. C. Mohler u. R. R. McMath, *Astrophysic. J.* **109**, 28 [1949]; G. B. B. M. Sutherland, *Instrument Pract.* **3**, 190 [1949]; F. R. Cropper u. A. Hamer, *Analyt. Chim. Acta* **3**, 169 [1949].

⁹ Vgl. hierzu P. Görlich u. K. Großkurth, *Forschungsarbeiten über infrarote Strahlungsempfänger*, Berlin 1944. Verf. glaubt im Gegensatz zu Hrn. Dr. Michelssen, daß die „Forschungsarbeiten“ nach 1945 unter Fachleuten als Veröffentlichung gelten können, zumal bereits die teilweise Wiedergabe von Ergebnissen aus den „Forschungsarbeiten...“ in englischer und russischer Sprache erfolgt ist (vgl. Fußn. 11 u. 15). Da jedoch über diesen Punkt Meinungsverschiedenheiten bestehen, hätte Verf. in zwei erschienenen Arbeiten (*Z. Naturforschg.* **2a**, 48 [1947], u. *Optik* **4**, 206 [1948/49]) bei der Erwähnung der Bleiglanznetzzen besser von der „Michelssenschen Bleiglanznetzzen“ gesprochen und nicht nur auf die „Forschungsarbeiten...“ hingewiesen, in denen Hr. Dr. Michelssen als der Erfinder der Bleiglanznetzzen bereits genannt ist.

ford (Yerkes Observatory) konnte mit ihrer Hilfe die Existenz und die Position eines bisher ungesesehenen hellen Kernes durch die große Dunstwolke der Milchstraße feststellen¹⁴. Zwar handelte es sich hierbei noch nicht um die Feststellung der Größe einer einfallenden Strahlungsintensität, sondern um ein Ortungsproblem; aber nachdem die Existenz einer Strahlungsquelle überhaupt nachgewiesen ist, folgt die Forderung nach der Kenntnis der von ihr abgebenen Energie.

D. Kurze Betrachtung über die Messung von Intensitäten und von Intensitätsänderungen

Im folgenden sei die Intensität einer Strahlung beliebiger Wellenlänge mit J (gemessen in Watt) bezeichnet. Die Probleme bestehen alsdann darin, J bzw. ΔJ und schließlich $\Delta J/\Delta t$ zu messen.

Der Photowiderstand ändert unter dem Auffallen der Strahlungsintensität J seinen Widerstand. Legt man hinter den Photowiderstand und die Spannungsquelle einen Ohmschen Widerstand R , etwa als Ankopplungswiderstand eines Elektronenröhrenverstärkers, so ändert sich wegen der primär auftretenden Widerstandsänderung des Photowiderstandes bei Bestrahlung der durch den Ohmschen Widerstand fließende Strom, und es entsteht an seinen Enden eine Spannungsänderung Δe , die also eine Funktion der einfallenden Strahlungsintensität ist. Es wird gelten

$$\Delta e = f(J) \quad (\text{für } R = \text{const}). \quad (1)$$

In engen Bereichen auffallender Intensität wird man die Funktion $f(J)$ einfach linear annehmen können, so daß

$$\Delta e = k_1 J \quad (2)$$

gilt. In diesem Falle versteht man unter k_1 die Empfindlichkeit des Photowiderstandes (in Volt/Watt). Über größere Intensitätsbereiche hinweg darf man die funktionelle Abhängigkeit der Spannungsänderung nicht so einfach annehmen, wie sie durch (2) gegeben ist, sondern man wird Abhängigkeiten der Form

$$\Delta e = k_2 J^{k_3} \quad (3)$$

$$\text{bzw. } \Delta e = \frac{k_4 J}{k_5 + k_6 J} \quad (4)$$

in Betracht ziehen müssen. Die Konstanten k_2 , k_3 bzw. k_4 , k_5 , k_6 , deren Größen ein Maß für die Brauchbarkeit der Photowiderstände darstellen, muß man jeweils bestimmen.

Wegen der Proportionalität zwischen Δe und Δi gelten für Δi die gleichen funktionellen Abhängigkeiten von J wie für Δe .

Alle die bisher im Abschn. D angestellten Betrachtungen in bezug auf die Photowiderstände setzen monochromatische Strahlung voraus.

¹⁴ Vgl. G. E. KRON, Electronics 21, Heft 8 [1948].

* Auf den Vorteil, Bleiglanznetzellen zu kühlen, hat F. Michelssen schon 1934 hingewiesen.

Die Spannungsänderung Δe beim Auffallen einer Gesamtstrahlungsintensität des Bereiches $\lambda_1 \dots \lambda_2$, in welchem der Photowiderstand empfindlich ist, läßt sich bestimmen aus

$$\Delta e = c' \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S(\lambda) f(V(\lambda)) d\lambda \quad (5)$$

$$\text{bzw. } \Delta e = c'' \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S(\lambda) T(\lambda) f(V(\lambda)) d\lambda, \quad (6)$$

wobei angenommen ist, daß die Funktionsabhängigkeiten (2) bis (4) in den Gln. (5) und (6) dieselben sind, was man wohl annehmen darf. In (5) und (6) bedeuten: $V(\lambda)$ die spektrale Verteilung des Photowiderstandes, $S(\lambda)$ die spektrale Energieverteilung der Lichtquelle, $T(\lambda)$ eine der Funktionen $A(\lambda)$ bzw. $R(\lambda)$, wenn $A(\lambda)$ die spektrale Absorption und $R(\lambda)$ die spektrale Reflexion eines photometrischen Untersuchungsobjektes darstellen.

Überblickt man die in diesem Abschnitt angestellten Überlegungen, so sieht man leicht ein, daß die Angabe der Empfindlichkeit des Photowiderstandes für eine einfallende Gesamtstrahlung ohne jeden weiteren, die Meßbedingungen festlegenden Zusatz nicht eindeutig sein kann. Vielmehr muß man Aussagen folgender Art treffen (vgl. z. B. Anm. 11): Empfindlichkeit der benutzten PbS-Widerstandszelle 40 mA/lm bzw. 0,835 A/Watt bei 100 lx (Farbtemperatur 2848°K). Prinzipiell ist es natürlich gleichgültig, ob die Strom- oder Spannungsempfindlichkeit angegeben wird, da sich alle Verstärkereingangsverhältnisse ebenso wie alle Verhältnisse in einem Galvanometermeßkreis berechnen lassen. Man muß nur wegen der maximalen Anpassung den inneren Widerstand des Photowiderstandes kennen, der größenordnungsmäßig $10^6 \Omega$ beträgt (lichtempfindliche Fläche $\sim 9 \text{ mm}^2$).

Um Vergleichsmöglichkeiten zu haben, ist auch die sicher erreichbare Empfindlichkeit von Bleiglanznetzellen angegeben. Man kann unter den gleichen Belichtungsbedingungen, wie sie für die PbS-Widerstandszellen gewählt wurden, mit einer Empfindlichkeit von $\sim 0,1$ bis 1 mA/lm rechnen. Man beachte jedoch den niedrigen inneren Widerstand von größenordnungsmäßig 10Ω . Man wird daher zur Ankopplung an einen Elektronenröhrenverstärker Transformatoranpassung wählen müssen. Wenn es gelingt, eine technisch brauchbare Zelle mit Kühlung durch flüssige Luft herzustellen*, so kann, wie die Versuche gezeigt haben, mit einer Steigerung der Empfindlichkeit um den Faktor ~ 100 gerechnet werden⁹ (vgl. auch Anm. 15).

Die im Vorstehenden angegebenen Empfindlichkeiten in A/lm geben natürlich keine Anhaltspunkte für die Leistungsfähigkeit der Zellen im ultraroten Spek-

¹⁵ A. Elliott, Recent advances in photocells for the infra-red, in B. Lovell, Electronics and their application in industry and research, Pilot Press Ltd., London 1947. Übersetzt in die russische Sprache in Fortschr. physik. Wiss. (russ.) 36, 83 [1948]. Elliott referiert die in Anm. 9 erwähnte Arbeit.

tralbereich. Jedoch bietet die Umrechnung in A/Watt bekanntlich keine Schwierigkeit unter Benutzung der Tatsache, daß Thermosäulen proportional der einfallenden Energie anzeigen und daß eine normal brennende Hefner-Lampe auf eine senkrechte zur Strahlungsrichtung stehende Fläche von 1 cm² Größe in 1 m Entfernung pro Zeiteinheit die Energie

$$22,6 \cdot 10^{-6} \text{ cal cm}^{-2} \text{ sec}^{-1} = 947 \text{ erg cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$$

(nach W. Gerlach) strahlt.

E. Untere Nachweisgrenze

Die im Abschn. D durchgeführten Überlegungen lassen noch nicht die Beantwortung der Frage nach der überhaupt meßbaren kleinsten Intensität zu und überdies auch nicht eine entscheidende Aussage über die Güte eines Photowiderstandes. Diese untere Nachweisgrenze muß man jedoch kennen, wenn man die Grenzen der lichtelektrischen Photometrie, intensitätsmäßig gesehen, angeben will, oder wenn man aussagen will, welche minimalste Absorption, Reflexion oder Durchlässigkeit lichtelektrisch meßbar sein wird.

Um auf diesen Fragenkomplex eingehen zu können, muß man sich zunächst den möglichen Meßmethoden zuwenden. Man kann benutzen

1. Methode der Strommessung mit Hilfe eines Galvanometers und Kompensation des Dunkelstromes,
2. einen Gleichstromverstärker und
3. einen Wechselstromverstärker und Modulation der einfallenden Strahlung.

Nehmen wir an, daß die Kompensation des Dunkelstromes bei der 1. Methode vollkommen möglich sei und daß es auch möglich sei, Änderungen des Dunkelstromes über längere Zeiten durch Änderung der Kompensation jeweils auszugleichen, so wird die untere Nachweisgrenze durch die kurzzeitigen, unregelmäßigen Dunkelstromänderungen, die nicht kompensierbar sind, gegeben sein. Der experimentelle Aufwand, um an diese Grenze heranzukommen, ist schon beträchtlich, die Messung unbequem. Man wird daher diese Methode vorteilhaft nur benutzen, wenn eine hinreichend große Strahlungsintensität einfällt, aber nicht, wenn extrem kleine Intensitäten gemessen werden sollen.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der 2. Methode, bei der also ein Gleichstromverstärker zur Anwendung gelangt. Die Schwierigkeiten der Gleichstromverstärkung sind hinreichend bekannt. Sie liegen darin, daß durch die Schwankungen der Speisespannungen laufend Veränderungen der Arbeitspunkte der einzelnen Verstärkerröhren eintreten. Man kann zwar durch verfeinerte Schaltungen (vgl. Schaltungen von Wynn-Williams, Brentano, Turner, Barth u. a.) Verbesserungen erreichen, jedoch bleibt als einfachste Methode noch immer die 3. Methode, die Wechselstromverstärkung, die allerdings eine Modulation der einfallenden Strahlung verlangt. Im Falle der Wechselstromverstärkung wird die untere Grenze durch den Rauschpegel des Verstärkers festgelegt. Wenn man

durch entsprechende Beschneidungen des Verstärkerfrequenzbandes erreicht, daß der Rauschpegel des Verstärkers unter den Rauschpegel des Photowiderstandes sinkt, so begrenzt der Photowiderstand selbst seinen Anwendungsbereich in bezug auf die Messung der geringsten Intensität. Man kann also eine einfallende Strahlungsintensität dann nicht mehr feststellen, wenn sie eine Spannungsänderung hervorruft, die die von der Zelle herrührende Rauschspannung nicht übersteigt. Mißt man in einem Gültigkeitsbereich der Funktion (2) nahe der unteren Nachweisgrenze die Empfindlichkeit in Volt/Watt und dazu die Rauschspannung des Photowiderstandes in Volt, so läßt sich diejenige Strahlungsintensität in Watt angeben, die gerade dem Störpegel der Zelle entspricht. Natürlich kann man diesen „Schwellwert“ auch durch direkte Messung ermitteln. Für die mit CO₂-Schnee gekühlte PbS-Widerstandszelle liegt dieser Schwellwert augenblicklich bei 10⁻⁹ Watt (zugrunde gelegt wiederum 2848° K), entsprechend größenordnungsmäßig 10⁻⁷ lm.

Damit ist bestimmt, welche geringste Strahlungsintensität über der Schwellwertintensität und auch, welches kleinste Intensitätsverhältnis meßbar werden kann. Die Feststellung von Intensitätsänderungen

$$\Delta J / \Delta t = \frac{J_0 - J_1}{\Delta t}$$

ist in zweierlei Richtung begrenzt, einmal dadurch, daß der Subtrahend nicht kleiner als die geringste meßbare Strahlungsintensität sein darf, und zum zweiten dadurch, daß Δt nicht in die Größenordnung der Strahlmodulationszeit fallen darf. Überdies ist zu beachten, daß der PbS-Photowiderstand selbst eine Trägheit zeigt, wodurch vom Augenblick des Beginns der Bestrahlung eine Zeit von $\sim 10^{-5}$ sec (im gekühlten Zustand, Temperatur des CO₂-Schnees, $\sim 10^{-3}$ sec) verstreicht, ehe der Endwert des lichtelektrischen Stromes erreicht ist (Bleiglanznetzzellen benötigen $\sim 10^{-6}$ sec, Zellen mit äußerem lichtelektrischen Effekt $\sim 10^{-7}$ sec).

F. Frage nach der Konstanz

Die Vorteile, die die neueren Widerstandszellen in bezug auf Empfindlichkeit oder in bezug auf die Erschließung eines bisher von lichtempfindlichen Organen nicht erfassbaren Spektralbereiches haben, sind in der Tat so groß, daß man (außer in der Präzisionsphotometrie) zur Anwendung raten kann.

Will man die durch die Inkonzanz der Zellen auftretenden Fehler herabmindern, so muß man sich wenigstens qualitativ einen Überblick über die verschiedenen Arten des inkonstanten Verhaltens der Widerstandszellen verschaffen.

Zu unterscheiden sind prinzipiell zwei Arten der Inkonzanz, einmal eine irreversible und zum zweiten eine reversible. Die irreversible Inkonzanz wird oft als Alterungserscheinung bezeichnet; sie äußert sich darin, daß unmittelbar nach der Herstellung über Tage hinweg Schwankungen in der Empfindlichkeit auftreten, die nach einer gewissen Zeit geringer werden, um schließlich in einer langsamen Verminderung der Empfindlichkeit auszulaufen. Aus dieser Tatsache

folgt, daß die Eichung eines mit Widerstandszelle arbeitenden Photometers nicht erhalten bleiben kann und somit die Möglichkeit einer laufenden Eichung gegeben sein sollte. Man beachte, daß die irreversible Inkonzanz nur dann in der qualitativ angegebenen Weise erfolgt, wenn eine Überlastung der Widerstandszelle vermieden wird. Bei Überlastung erfolgen Durchschläge, die sprungartige, starke Empfindlichkeitsverluste und Rauscherhöhungen bis zur Unbrauchbarkeit der Zellen nach sich ziehen.

Die reversible Inkonzanz macht sich dadurch bemerkbar, daß die Widerstandszelle im Stadium der langsam auslaufenden, irreversiblen Empfindlichkeitsverminderung, in dem allein eine photometrische Messung möglich ist, zusätzlich kurzzeitige, nach einigen Minuten beendete Empfindlichkeitsverminderungen aufweist, die von der Vorgeschichte der Zelle (Vorbelastung, Vorbelichtung) abhängen. Rauschänderungen sind im allgemeinen damit nicht verbunden. Diese reversiblen Änderungen sind natürlich nicht zu vergleichen mit den in Abschn. E angedeuteten Trägheitserscheinungen, die in anderer Größenordnung der Zeit vor sich gehen. Über eine mögliche Erklärung der reversiblen Inkonzanz vgl. Anm. 16.

16 P. Görlich¹¹, S. 208.

Quantitative Angaben sind hier bewußt unterlassen worden, denn jede Zelle verhält sich individuell verschieden. Es ist, falls man in der objektiven Photometrie Widerstandszellen anwendet, noch viel wichtiger, das Verhalten jeder einzelnen Zelle vor jeder Messung erneut zu studieren und ihre speziellen Eigentümlichkeiten zu erkennen, als dies etwa für den viel konstanteren äußeren lichtelektrischen Effekt in Vakuumzellen nötig ist (vgl. z. B. die trotzdem nötige sorgfältige Prüfung des Verhaltens jeder einzelnen Vakuumzelle vor der Benutzung zu astrophotometrischen Messungen¹⁷).

Es muß noch erwähnt werden, daß sich in bezug auf die irreversible wie auch die reversible Inkonzanz die Bleiglanznetzellen (vgl. Abschn. B) den PbS-Widerstandszellen gegenüber wesentlich günstiger verhalten. Sie sind in diesem Punkte zur Verwendung in der objektiven Photometrie besser geeignet. Vergleicht man schließlich noch die CdS- bzw. CdSe-Widerstandszellen mit den PbS- bzw. PbSe-Widerstandszellen, so erkennt man, daß die ersteren bezüglich der Konstanz den letzteren ebenfalls überlegen sind.

¹⁷ P. Görlich u. E. J. Meyer, Z. Astrophysik 16, 343 [1938].

Einige Bemerkungen zu voranstehendem Bericht von Paul Görlich

Von FRITZ MICHELSEN*

(Z. Naturforsch. 5 a, 568—569 [1950]; eingegangen am 28. September 1950)

Die technische Entwicklung infrarotempfindlicher Bleiglanz-Photozellen usw. nebst deren technischer Anwendung wurde vom Verf. bei der Dr. Georg Seibt AG. in Berlin-Schöneberg im Frühjahr 1934 selbständig begonnen; eine Veröffentlichung über deren Ergebnisse ist bisher allerdings noch nicht erfolgt. Nur einige Punkte der voranstehenden Ausführungen sollen daher hier etwas erläutert werden.

Zu Beginn des Arbeitens auf diesem Gebiete wurde gefunden, daß die spektrale Verteilung des inneren lichtelektrischen Effektes von natürlichem Bleiglanz unter bestimmten Voraussetzungen ihr Maximum bei etwa $2,5 \mu$ aufweist — im Gegensatz zu Lange¹, wonach das Maximum von Galène bei etwa $1,05 \mu$ liege. Diese Feststellung war die Voraussetzung und Grundlage für alle weiteren, von 1934 bis 1938 durchgeführten Entwicklungsarbeiten².

Auch die spezielle Eignung von Bleiglanz aus bestimmten sardinischen Fundorten³ hatte Verf. bereits im Frühjahr 1934 erkannt, insbesondere die über größere Flächen

gleichbleibende Polarität der lichtelektrischen Effekte an den verschiedenen Punkten.

Verf. fand 1934⁴, daß bei Bleiglanz-Photozellen an Stelle von Einkristallen oder grobkristalliner Gefüge mittel- oder feinkristalline Gefüge verwendet werden müssen, auch bei Material aus bestimmten sardinischen Fundorten³. In Auswirkung der Geheimhaltungsvorschriften sind die hier erwähnten und weitere Erfindungen des Verf. erst 1941 zur Kenntnis von Hrn. Dr. P. Görlich gelangt; er war aber bezüglich der Zusammenhänge zwischen lichtelektrischem Effekt und Kristallgefüge von natürlichem Bleiglanz unabhängig davon zum gleichen Ergebnis gekommen. Eine gewisse Menge des feinkörnigen, sardinischen Bleiglanzes war etwa im Frühjahr 1935 über Hrn. Dr. B. Schönwald an das Physikalische Institut in Erlangen abgetreten worden⁵.

Von diesen und weiteren Voraussetzungen (Vakuumanordnung, Temperaturbehandlung usw.) ausgehend, ist die Bleiglanz-Netzzelle erfunden worden⁶. An ihrer Ent-

* Berlin-Friedenau, Cranachstr. 20.

¹ B. Lange, Naturwiss. 19, 526 [1931].

² Vgl. Franz. Pat. Nr. 788 733, veröff. 15. Oktober 1935; Brit. Pat. Nr. 432 789, veröff. 1935; USA.-Pat. Nr. 2 131 328, insbesond. Abb. 2; alle drei mit der Priorität vom 14. April 1934 der deutschen Pat.-Anmeldung S. 113 610 VIII a/74 d der Dr. Georg Seibt AG.

³ Vgl. dazu P. Görlich, Z. Naturf. 2 a, 47, 48 [1947].

⁴ Patentanmeldg. S. 116 024 VIII c/21 g der Dr. Georg Seibt AG. vom 9. November 1934, geheim erklärt am 24. Oktober 1935, Erfinder: Fritz Michelsen.

⁵ Vgl. Fr. Fischer, B. Gudden u. M. Treu, Physik. Z. 39, 128 [1938].

⁶ Patentanmeldg. S. 115 857 VIII c/21 g der Dr. Georg Seibt AG. vom 26. Oktober 1934, geheim erklärt am 9. Juli 1935, Erfinder: Fritz Michelsen.

wicklung bis zur Fabrikationsreife war Hr. Dr. Ernst Donat maßgeblich beteiligt; auch an dieser Stelle möchte Verf. ihm Dank für die Unterstützung sagen. Die Fabrikationsreife der Bleiglanz-Netzzelle war im Sommer 1936 erreicht.

Mit intermittierender Bestrahlung bereits 1934/35 bis zu etwa 10000 Hz durchgeführte Messungen ließen im Frequenzgang des lichtelektrischen Effektes von Bleiglanz keinerlei Spannungsabfall bei höheren Frequenzen, also keine Trägheit erkennen. Die Verwendung der Bleiglanz-Netzzelle für Fernsehbildderleger, auch und gerade mit Bildabtastung durch Infrarot von etwa $1,5\mu$ bis zu etwa $3,5\mu$, lag daher nahe⁷, setzte allerdings — auch bei mechanischer Bildzerlegung — eine wesentlich weitergehende Frequenzunabhängigkeit, bis zu etwa 10^5 Hz, voraus. Letzteres konnte wegen dringender andersartiger Aufgaben vom Verf. experimentell nicht restlos weiterverfolgt werden, war aber in Hinsicht auf den Frequenzgang bis zu 10000 Hz als wahrscheinlich angenommen. Um so erfreulicher ist die immerhin teilweise Bestätigung

⁷ Patentanmeldg. S. 119605 VIII a/21 a¹ der Dr. Georg Seibt AG. vom 31. August 1935, geheim erklärt am 24. Oktober 1935, Erfinder: Fritz Michelssen.

⁸ Patentanmeldg. S. 115613 VIII c/21 g der Dr. Georg Seibt AG. vom 5. Oktober 1934, geheim erklärt am 9. Juli 1935, Erfinder: Fritz Michelssen.

seiner Vermutung durch die von Karolus und Mangold (vgl. voranstehenden Aufsatz) festgestellte Tatsache, daß die Bleiglanznetzzellen bis zu ~ 40000 Hz keine Frequenzabhängigkeit aufweisen.

Die Bedeutung des negativen Temperaturkoeffizienten des lichtelektrischen Effektes an sardinischem Bleiglanz (Vakuumanordnung) (vgl. l. c. ⁵, S. 132) stellte Verf. bereits im September 1934 fest und schlug daraus folgend auch schon eine besondere Kühlvorrichtung für Bleiglanz-Photozellen im Vakuum vor⁸.

Über die technische Anfangsentwicklung der Bleiglanz-, PbS-, PbSe- und PbTe-Infrarot-Photozellen und deren Anwendung, z. B. für Nachrichten- und Ortungszwecke, für Temperaturmessungen, Tonfilm usw. mit sehr vielen weiteren Einzelheiten soll an anderer Stelle berichtet werden⁹.

⁹ Verf. hat ab 1938 in dieses von ihm selbständig begonnene Arbeitsgebiet keinen Einblick mehr gehabt, auch sind ihm die seit 1946 von anderer Seite gelegentlich zitierten „Forschungsarbeiten über infrarote Strahlungsempfänger, herausgegeben vom OKH/Wa. F., Berlin 1944“ nicht bekannt; sie sind gemäß der von den Zentralkatalogen in Berlin und Köln gegebenen Auskünfte auch heute in keiner deutschen öffentlichen Bibliothek einzusehen oder zu entleihen, nicht einmal in den Sperrbüchereien vorhanden.

NOTIZEN

Bestimmung der Massenzahl der 3,9-min-Aktivität des Selen

Von A. Flammersfeld und W. Herr

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. 5a, 569—570 [1950]; eingeg. am 6. Okt. 1950)

Bei der Bestrahlung von Selen mit langsamen und schnellen Neutronen wurde kürzlich eine neue Selen-Aktivität von $T = 3,9$ min Halbwertszeit aufgefunden, die sowohl durch (n,γ) - wie durch $(n,2n)$ -Prozesse aus den stabilen Selen-Isotopen erzeugt werden kann und die als Isomer eines der Kerne ^{77}Se , ^{79}Se oder ^{81}Se gedeutet wurde, wobei über die Massenzahl keine eindeutigen Aussagen möglich waren¹.

Zur genaueren Festlegung der Massenzahl wurden Versuche unternommen, die 3,9-min-Aktivität durch (n,p) -Prozeß aus Brom darzustellen. Zu diesem Zwecke wurden 5 bis 10 ccm einer 40-proz. Bromwasserstoffsäure mit Li^+D - und Be^+D -Neutronen der Hochspannungsanlage unseres Instituts ($E_D = 1,4$ MeV) bestrahlt. Zu dieser aktiven HBr-Lösung wurden 1,2 mg inaktives Selen (SeO_2) zugegeben und das Ganze in eine siedende Lösung von 200 mg Hydrazinsulfat in 15 ccm Wasser geschüttet. Nach 30 sec wurde der Niederschlag von elementarem Selen abfiltriert, gut mit heißer konz. Bromwasserstoffsäure und anschließend mit Wasser gewaschen, trocken gesaugt und gemessen. Vorversuche mit dem 57-min-Selen als Indikator hatten sichergestellt, daß unter diesen Bedingungen eine nahezu quantitative Fällung des vier-

und sechswertigen Selen erfolgt. Als Filter erwiesen sich Membranfilter („2 sec“) als sehr geeignet. Für die chemische Abtrennung waren 1,5 min notwendig; die Bestrahlungszeit betrug gewöhnlich 3 min, die Messung der Se-Aktivitäten geschah in einem Zählrohr mit dünnem Glimmerfenster (3 mg/cm^2), um den gesuchten 3,9-min-Körper trotz seiner sehr weichen Strahlung nachweisen zu können.

Als Ergebnis eines solchen Versuches mit Li^+D -Neutronen zeigen sich in der Se-Fraktion nur 2 Halbwertszeiten von $T = 57$ min und $T = 3,9 \pm 0,1$ min. Zur Untersuchung der Energien der Strahlungen beider Körper wurden noch Versuche ausgeführt, bei denen zusätzliche Absorptionsfolien von 20 bis 100μ Aluminium zwischen Präparat und Zählrohr eingeschaltet wurden. Dabei ergab sich wieder, daß die 3,9-min-Aktivität außerordentlich weiche Strahlung aussendet und z. B. durch eine zusätzliche 50μ Aluminium-Absorberfolie bereits ganz absorbiert wird. Die so ermittelte Reichweite stimmt überein mit der früher gemessenen von $9,5\text{ mg/cm}^2\text{ Al}^1$, so daß die Identität des hier aus $\text{Br}(n,p)$ entstandenen 3,9-min-Körpers mit dem früher aus $\text{Se}(n,\gamma)$ und $\text{Se}(n,2n)$ gefundenen Körpers gleicher Halbwertszeit nicht bezweifelt werden kann.

Die 57-min-Aktivität ist zweifellos $^{81}\text{Se}^*$, dessen Entstehung aus $\text{Br}(n,p)$ bereits länger bekannt ist². Bemerk-

¹ A. Flammersfeld u. Chr. Ythier, Z. Naturforschg. 5a, 401 [1950].

² A. H. Snell, Physic. Rev. 52, 1007 [1937]; A. Langsdorf jr., u. E. Segrè, Physic. Rev. 57, 105 [1940].