

7,4% langsamer und nicht, wie SCHWARZ behauptet hat, um den Faktor 10 schneller relativ zum Ag^+ wandern als die Cl -Ionen. Die Diffusionspotentialmessungen waren offenbar durch das Auftreten weiterer Potentialdifferenzen im Meßkreis gefälscht. Auch war die verwendete Theorie der Diffusionspotentiale unzureichend.

Die Arbeit wurde durch Mittel des Bundesministeriums für Atomfragen gefördert.

Herrn Dr. A. KLEMM danke ich für die Anregung und für wertvolle Ratschläge bei der Durchführung der Arbeit.

Blitzlichtphotolyse mit dem Einrohrsystem

Von H. SCHÜLER und E. KRIMMEL

Forschungsstelle für Spektroskopie
in der Max-Planck-Gesellschaft Hechingen

(Z. Naturforsch. **12 a**, 528–529 [1957]; eingegangen am 20. Mai 1957)

Bei der von NORRISH und PORTER¹ beschriebenen Photolyseanordnung wird in einem Quarzrohr mit niedrigem Edelgasdruck ein Lichtblitz durch eine Kondensatorenentladung erzeugt. Dieser bewirkt in einem zweiten, parallel zum ersten liegenden Reaktionsrohr aus Quarz die Dissoziation der Untersuchungssubstanz. Das Verhalten der entstandenen Radikale wird in Absorption untersucht. Viele Substanzen erfordern aber zur Dissoziation kurzwelligeres Licht als der Durchlässigkeitsgrenze des Quarzes entspricht. Dieses Problem versuchten NELSON und RAMSAY² dadurch zu lösen, daß sie das Blitzlichtrohr statt aus Quarz aus Saphir herstellten und es direkt in das Reaktionsgefäß einbauten. Damit kann der UV-Bereich des ausnutzbaren Lichtes prinzipiell bis auf 1450 Å ausgedehnt werden.

Die störende Absorption durch Zwischenwände lässt sich jedoch grundsätzlich umgehen, wenn man Blitzlichtrohr und Reaktionsgefäß zu einem einzigen Raum, „Einrohrsystem“, vereinigt (s. Abb. 1). Es handelt sich dabei nur um die Frage, wie groß der Abstand d_{12} der Achse des Reaktionskanals Q_1 von der Achse des Blitzkanals Q_2 gewählt werden muß, damit keine Elektronen der Entladung eine echte Photolyse stören. Bei den in der Abbildung angegebenen Maßen dürfte diese Forderung ausreichend erfüllt sein, da die Entladung sowohl durch ein koaxiales Magnetfeld der Spule M als auch durch den in dem Rohr herrschenden hohen Argondruck von 1 Atm. in radialer Richtung eingeschnürt wird. Wegen des hohen Rekombinations-Querschnitts der entstandenen Radikale muß nämlich in den

Reaktionsraum zusätzlich ein Inertgas, zum Beispiel Argon mit einem Druck von ungefähr 700 mm Hg gefüllt werden (PORTER und WRIGHT³). Die Entladung lässt sich nun ohne Schwierigkeiten auch bei Elektrodenabständen von $d=17$ cm und mehr und einer Elektrodenspannung von 10 kV zünden, wenn man die Elektroden E' und E'' durch einen sehr dünnen Draht verbindet. Dieser Draht explodiert nach Anlegen der Spannung und leitet dadurch die Zündung des Blitzes ein. Ohne Magnetfeld und bei Verringerung des Argondruckes dehnt sich die Entladung so stark aus, daß bei den angegebenen Maßen Elektronen aus der Entladung in den Reaktionskanal gelangen und dort durch Energieabgabe an die Muttermoleküle die echte Photolyse mehr oder weniger stören.

Bei der Untersuchung von Benzol (C_6H_6) mit einem Druck von 2 mm Hg ohne Argonzusatz und ohne koaxiales Magnetfeld lässt sich C_2 (SWAN-Banden) mit dem großen HILGER-Quarzprismenspektrograph in Absorption nachweisen; der Benzolring wird also durch die aus dem Funkenkanal in den Reaktionskanal gelangenden Elektronen zerstört. Es liegen hier offensichtlich ähnliche Bedingungen wie bei Versuchen von NELSON und RAMSAY⁴ vor. Wird jedoch ein koaxiales Magnetfeld angelegt und dem Benzol noch Argon von Atmosphärendruck zugegeben, so verschwindet die C_2 -Absorption, und es treten bis jetzt noch nicht zugeordnete Banden in Absorption auf, deren stärkste bei 4592 Å liegt und nach Rot abschattiert erscheint. Daraus ist wohl zu entnehmen, daß bei hohem Argondruck und bei einem koaxialen Magnetfeld Bedingungen gegeben sind, die den Voraussetzungen zur Beobachtung einer echten Photolyse sehr nahe kommen. In demselben Sinne spricht bei Versuchen mit Toluol ($C_6H_5CH_3$) und Benzylchlorid ($C_6H_5CH_2Cl$) das Ausbleiben einer C_2 -Absorption und das Auftreten der von PORTER und WRIGHT⁵ angegebenen Benzylradikalabsorption bei 3053 Å.

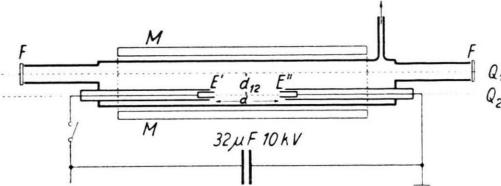


Abb. 1. E' E'' Wolfram-Hohlelektroden, F Quarzfenster, M Magnetfeldspule, Q_1 Achse des Reaktionskanals, Q_2 Achse des Entladungskanals, $d_{12}=5,5$ cm, $d=17$ cm.

¹ R. G. W. NORRISH u. G. PORTER, Nature, Lond. **164**, 658 [1949].

² L. S. NELSON u. D. A. RAMSAY, J. Chem. Phys. **25**, 272 [1956].

³ G. PORTER u. F. J. WRIGHT, Trans. Faraday Soc. **51**, 1205 [1955].

Bei Wasserdampf von 6 mm Hg Druck, ohne Argon und ohne Magnetfeld, werden die 0,0-, 1,0-, 2,0- und 3,0-Banden des $A^2 \Sigma^+ \leftarrow X^2 \Pi$ -Überganges beobachtet. Die Rotationstemperatur beträgt etwa 2000 °K. Dagegen ist mit Magnetfeld und Argon von Atmosphärendruck nur die 0,0-Schwingung dieses Überganges zu sehen; das Maximum der Rotationslinien liegt bei $K=1$ oder 2, was einer sehr niedrigen Temperatur entspricht.

⁴ L. S. NELSON u. D. A. RAMSAY, J. Chem. Phys. **25**, 272 [1956].

⁵ G. PORTER u. F. J. WRIGHT, Trans. Faraday Soc. **51**, 1469 [1955].



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.

This work has been digitized 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.

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.

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.

Alle bisher vorliegenden Versuche deuten darauf hin, daß man mit dem Einrohrsysteem eine Photolyse betreiben kann, bei der die Ultraviolettgrenze nur durch die Emission der Entladung und durch die Absorption des Inertgases bestimmt ist. Die Photolysebedingungen

lassen sich dadurch noch verbessern, daß man zum Bau von Höchstdruckgefäß für Inertgasdrucke von etwa 70 Atm. und höher übergeht. Außerdem können diese Anordnungen ein erheblich kleineres Volumen besitzen.

Verstärkung von Raumladungswellen in elektronischen Halbleitern

Von E. GROSCHWITZ

Wernerwerk für Bauelemente der Siemens & Halske AG.,
München

(Z. Naturforsch. 12 a, 529—532 [1957]; eingegangen am 19. März 1957)

An einem theoretischen Beispiel weisen wir darauf hin, daß in elektronischen Halbleitern unter bestimmten Bedingungen Effekte eintreten könnten, die an das Verhalten von Lauffeldröhren erinnern¹. Die Vorgänge in Halbleitern sind im Vergleich zur Mikrowellenlektronik der Röhren jedoch allgemeiner, da im Halbleiter die Streuung der Leitungselektronen und Löcher an den thermischen Schallquanten des Kristallgitters und an Fremdatomen, sowie Rekombinations- und Paarbildungsvorgänge und Diffusionseffekte eine entscheidende Rolle spielen.

Ein elektronischer Halbleiter hat eine gewisse Verwandtschaft mit einem Plasma. Wir beschreiben das Plasma in der Konzeption der LORENTZSchen Elektronentheorie. Die Materialeigenschaften (Dielektrizitätskonstante, Leitfähigkeit usw.) kommen somit explizit nicht in den Gleichungen vor; sie werden in Abhängigkeit von der Frequenz und von den Parametern des Plasmas erst aus den Grundgleichungen berechnet. Man kann das Plasma in guter Näherung makroskopisch-phänomenologisch beschreiben. Wir rechnen hierbei mit den sich aus den äußeren Bedingungen ergebenden Mittelwerten der Zustandsgrößen. Die Wechselwirkung der quasifreien Ladungsträger mit den Phononen des Gitters und ihre Streuung an Störstellen wird durch die Reibungskonstanten γ_n und γ_p für Elektronen und Löcher beschrieben. Der gesamte Einfluß der Gitterkräfte auf die Ladungsträger kommt in den effektiven Massen m_n und m_p zum Ausdruck. Das Plasmamodell des Halbleiters wird unter den genannten Voraussetzungen durch ein System von sechs unabhängigen, simultanen Differentialgleichungen für die Zustandsgrößen n , p , v_n , v_p , E und H beschrieben (n , p Elektronen- bzw. Löcherdichte, v_n , v_p mittlere Driftgeschwindigkeiten, E , H elektrische und magnetische Feldstärke). (Für die Permeabilität nehmen wir den Wert $\mu = 1$ an.)

Bewegungsgleichungen:

$$\text{I} \quad \frac{\partial v_n}{\partial t} + (v_n \text{ grad}) v_n + \gamma_n v_n = - \frac{e}{m_n} \left\{ E + \frac{\mu}{c} v_n \times H \right\}, \quad (1)$$

$$\text{II} \quad \frac{\partial v_p}{\partial t} + (v_p \text{ grad}) v_p + \gamma_p v_p = - \frac{e}{m_p} \left\{ E + \frac{\mu}{c} v_p \times H \right\}, \quad (2)$$

Feldgleichungen:

$$\text{III} \quad j + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial E}{\partial t} = \frac{c}{4\pi} \text{ rot } H, \quad (3)$$

$$\text{IV} \quad - \frac{\mu}{c} \frac{\partial H}{\partial t} = \text{ rot } E \quad (4)$$

mit

$$j = j_n + j_p = - en v_n + e D_n \text{ grad } n + e p v_p - e D_p \text{ grad } p.$$

Kontinuitätsgleichungen:

$$\text{V} \quad - \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{1}{e} \text{ div } j_n = R(n p - n_i^2), \quad (5)$$

$$\text{VI} \quad \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{1}{e} \text{ div } j_p = - R(n p - n_i^2). \quad (6)$$

Der sich aus den Bewegungsgleichungen I und II unter Einwirkung von E und H ergebende Strombeitrag enthält neben dem rein OHMSchen Leitungsstrom noch einen kapazitiven Stromanteil, der nach dem Sprachgebrauch mancher Autoren als Polarisationstrom der freien Ladungsträger bezeichnet wird*. Die Poisson-Gleichung ist in diesem Gleichungssystem bereits enthalten. Die Divergenz des Gesamtstromes verschwindet. Der Rekombinationskoeffizient R ist im allgemeinen konzentrationsabhängig^{2, 3}. Zwecks Vereinfachung soll hierfür zunächst abgesehen werden. Die Größen D_n und D_p bedeuten Diffusionstensoren.

Ohne den physikalischen Sachverhalt in seinen Wesenszügen einzuschränken, sollen folgende vereinfachende Annahmen gemacht werden. Als eindimensionales Modell betrachten wir zwei aus Elektronen und Löchern bestehende, gegeneinander laufende Plasmaströmungen mit einer monochromatischen Erregung (ebene, longitudinale Welle). Das magnetische Feld kann hierbei unberücksichtigt bleiben. Die Strömungen verlaufen in

Modell⁵, indem hier in den Kontinuitätsgleichungen (und entsprechend in der Poisson-Gleichung) die Polarisation P nicht explizit auftritt.

² Siehe Referat A. HOFFMANN in W. SCHOTTKY: Halbleiterprobleme. Vieweg, Braunschweig 1955, Band II.

³ A. HERLET u. E. SPENKE, Z. angew. Phys. 7, 99 [1955].

¹ E. GROSCHWITZ, Vortrag auf dem Internationalen Colloquium 1956 über Halbleiter und Phosphore in Garmisch-Partenkirchen: Zur Plasmatheorie elektronischer Halbleiter.

* Das hier betrachtete Plasmamodell unterscheidet sich von einem in einer früheren Arbeit von uns angegebenen