

Abb. 6. Messung des Photostromes mit Hilfe einer Lichtsonde von 0,13 mm Breite über eine Kleinwinkelkorngrenze. Der Kristall ist derselbe wie in Abb. 3.

anzunehmen, daß solche Versetzungen die Photoleitfähigkeit in CdS beeinflussen. Darüber hinaus muß man aber noch in Betracht ziehen, daß Versetzungen bevorzugte Anziehungspunkte von Verunreinigungen sind und damit eine weitere Beeinflussung der

Photoleitfähigkeit gegeben ist. Im allgemeinen werden daher Versetzungen in CdS die mittlere Lebensdauer τ der Elektronen herabsetzen.

Einige orientierende Versuche in dieser Richtung scheinen dies zu bestätigen. Der in Abb. 3 gezeigte CdS-Kristall wurde mit einer schmalen Lichtsonde von 0,13 mm Breite senkrecht über die durch Ätzgrübchen sichtbar gemachte Kleinwinkelkorngrenze abgetastet. Es wurde ungefiltertes Quecksilberlicht verwendet und der lichtelektrische Strom als Funktion der Sondenstellung gemessen. Wie Abb. 6 zeigt, erfolgt beim Passieren der Korngrenze eine Änderung des lichtelektrischen Stromes. Da man in einem angeschlossenen Galvanometer eine Ladung $Q = ew/d$ mißt, wobei w der mittlere Schubweg und d die Dicke des Kristalles darstellt, so bedeutet ein Absinken des lichtelektrischen Stromes einen kleineren mittleren Schubweg. Dies ist aber gleichbedeutend mit einer kürzeren Lebensdauer τ der Elektronen, da $w = \tau \cdot u = \tau v \mathcal{E}$, wobei u die Geschwindigkeit der Elektronen ist.

Diese Arbeit stellt einen Teil eines Forschungsprogrammes dar, welches durch Union Carbide Corporation, New York, unterstützt wird. Herrn Dr. GILLETTE danke ich für das fördernde Interesse an dieser Arbeit.

Zur Theorie der Glow-Kurven

Von K. W. BÖER, S. OBERLÄNDER und J. VOIGT

II. Physikalisches Institut der Humboldt-Universität zu Berlin und
Forschungsinstitut für Mathematik der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
(Z. Naturforschg. 13 a, 544—547 [1958]; eingegangen am 2. April 1958)

Es wird der energetische Abstand einer Hafttermgruppe vom Leitungsband aus Glow-Kurvenuntersuchungen unter der Annahme eines intensiven Retrappings berechnet. Der erhaltene Ausdruck wird mit bekannten Beziehungen verglichen. Es zeigt sich, daß die Bestimmung des Frequenzfaktors für die thermische Anregung von Elektronen aus Haftstellen einen Hinweis für die Größe des Retrappings liefert.

Eine bekannte Methode zur Analyse des Hafttermpektrums in der verbotenen Zone von Luminophoren oder Photoleitern ist die Methode der Glow-Kurven. Hierbei wird nach Füllung dieses Termpektrums mit Elektronen durch eine vorangegangene optische Anregung die Temperatur des Prüflings zeitproportional erhöht. Die thermisch angeregten Elektronen geben zu einer Lumineszenz bzw.

Photoleitung Veranlassung, deren zeitliche Verläufe im allgemeinen ausgeprägte Maxima aufweisen.

RANDALL und WILKINS¹ haben versucht, aus der Lage der Maxima von Glow-Kurven der Lumineszenz Aussagen über das Hafttermpektrum herzuleiten. Diesen, wie auch allen folgenden Untersuchungen liegt für den Fall einer Hafttermgruppe einheitlicher energetischer Lage das in Abb. 1 angegebene Modell zugrunde. Die Glow-Kurve weist in diesem Falle ein Maximum auf. Das diesem Modell entsprechende Differentialgleichungssystem lautet

¹ R. RANDALL u. M. WILKINS, Proc. Roy. Soc., Lond. A 184, 366, 390 [1945].



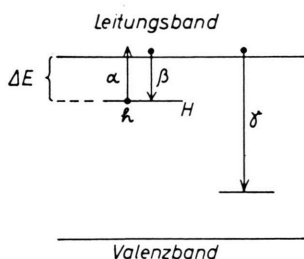


Abb. 1. Reaktionsmodell.

$$\begin{aligned} n &= \alpha h - \beta n(H - h) - \gamma n(n + h), \\ \dot{h} &= -\alpha h + \beta n(H - h), \end{aligned} \quad (1)$$

wobei α der Beziehung

$$\alpha = \alpha^* e^{-\Delta E/k(T_0 + \mu t)} \quad (2)$$

genügt. T_0 ist die Anfangstemperatur für die Glow-Kurve, μ die (konstante) Heizgeschwindigkeit und α^* der Frequenzfaktor für die Anregungswahrscheinlichkeit.

Die allgemeinen Lösungsfunktionen des Systems (1) sind nicht durch geschlossene Ausdrücke elementarer Funktionen angebar. Daher werden Näherungsannahmen gemacht. RANDALL und WILKINS erhalten unter den Annahmen

$$|\dot{n}| \ll |\dot{h}| \quad \text{und} \quad \beta = 0 \quad (I)$$

für den zeitlichen Verlauf der Lumineszenzintensität²

$$J_I(t) = \alpha_I h_0 \exp \left[- \int_0^t \alpha_I dt \right]. \quad (3)$$

Daraus schließen diese Autoren für den energetischen Abstand der Hafttermgruppe vom Leitungsband

$$\Delta E_I = k \tau [1 + f(\alpha_I^*, \mu)] \ln \frac{\alpha_I^*}{D_a}. \quad (4)$$

τ ist die Temperatur des Maximums der Glow-Kurve³. Von der Funktion $f(\alpha_I^*, \mu)$ wird angenommen, daß sie klein gegen 1 ist.

Aus einem Vergleich der Lösungskurve (3) mit dem Experiment gewinnen RANDALL und WILKINS

schließlich für Lumineszenz-Glow-Kurven

$$\Delta E_I \approx 25 k \tau \quad (5)$$

und für die untersuchten Mineralien

$$\alpha_I^* \approx 10^8 \text{ sec}^{-1}. \quad (6)$$

BUBE⁴ hat die von RANDALL und WILKINS eingeführte Funktion $f(\alpha_I^*, \mu)$ angegeben:

$$f(\alpha_I^*, \mu) = \frac{\ln[(k \tau^2)/(\mu \Delta E_I)] D_a}{\ln \alpha_I^*/D_a}. \quad (7)$$

Aus Gln. (4) und (7) ergibt sich die auch von HOOGENSTRAATEN⁵ für Lumineszenz-Glow-Kurven auf andere Weise unter den gleichen Voraussetzungen (I) gewonnene Gleichung:

$$\Delta E_I = k \tau \ln \frac{\alpha_I^* k \tau^2}{\mu \Delta E_I}. \quad (8)$$

Nach unveröffentlichten Untersuchungen erhielt H. VOGEL unter den Voraussetzungen

$$|\dot{n}| \ll |\dot{h}|, \quad n \ll h \quad \text{und} \quad \beta = 0 \quad (II)$$

auch für Leitfähigkeits-Glow-Kurven u. a. einen der Gl. (8) völlig entsprechenden Ausdruck:

$$\Delta E_{II} = k \tau \ln(\alpha_{II}^* k \tau^2 / \mu \Delta E_{II}). \quad (8a)$$

Zu einem ganz analogen Ergebnis gelangte auch BUBE unter den Voraussetzungen

$$\Delta E_{III} \gg \frac{k \tau}{2}, \quad \frac{d}{dT}(t_e) \equiv \frac{d}{dT}(S) \equiv 0 \quad \text{und} \quad \beta = 0, \quad (III)$$

wobei t_e die mittlere Lebensdauer eines aus der Haftstelle befreiten Elektrons und S der Einfangsquerschnitt von Haftstellen ist.

Gegen die Vernachlässigung des Retrappings ($\beta = 0$) wurden Bedenken geltend gemacht (vgl. Anm. 5, 6, 7).

Berechnet man z. B. unter Vernachlässigung des Retrappings den Frequenzfaktor α^* durch einen Vergleich mit experimentell erhaltenen Glow-Kurven, so findet man häufig Werte, die um viele Größenordnungen unter den theoretisch zu erwartenden und mit anderen Methoden experimentell auch gefundenen Werten von α^* liegen. So ergibt sich für CdS aus solchen Glow-Kurvenuntersuchungen ein Wert von 10^8 sec^{-1} (vgl. BUBE⁶), während der

² Lösungskurven des Systems (1) unter Benutzung der Näherung (I) sind durch den Index I gekennzeichnet. Da man durch Vergleich der Lösungskurven mit experimentell erhaltenen Kurven die Parameter der Lösungskurven errechnet, sind auch diese mit dem Index I versehen. Dies gilt entsprechend auch für alle im folgenden aufgeführten Näherungen.

³ D_a ist ein Dimensionsfaktor vom Betrage 1 und der gleichen Dimension wie α^* .

⁴ R. H. BUBE, Phys. Rev. **80**, 655 [1950].

⁵ W. HOOGENSTRAATEN, Thesis, Amsterdam 1958.

⁶ R. H. BUBE, Phys. Rev. **106**, 703 [1957].

⁷ J. BROSER u. R. BROSER-WARMINSKY, Ann. Phys., Lpz. **16**, 361 [1955].

richtige Wert um einige Größenordnungen darüber liegen dürfte; für Wechsellichtmessungen erhielt NIEKISCH⁸ einen Wert von 10^{12} sec^{-1} .

Es liegt daher nahe, die Vernachlässigung des Retrappings völlig fallen zu lassen.

BROSER und BROSER-WARMINSKY⁷ untersuchten Glow-Kurven der Lumineszenz und der Leitfähigkeit unter der Voraussetzung, daß sich ein quasistationäres Gleichgewicht zwischen den Elektronen in den Hafttermen und im Leitungsband jeweils eingestellt hat. Die Spezialisierung⁹ dieser für ein Modell mit einer kontinuierlichen energetischen Hafttermverteilung durchgeführten Überlegungen auf das in Abb. 1 angegebene Modell führt unter der von BROSER und BROSER-WARMINSKY benutzten weiteren Voraussetzung, daß bei der Temperatur am Glow-Maximum

$$\Delta E_{IV} = E_L - \zeta \quad (\text{IV})$$

gilt¹⁰ (E_L ist die energetische Lage des unteren Randes des Leitungsbandes und ζ die Lage der Quasi-FERMI-Grenze), zu

$$\Delta E_{IV} = k \tau \ln(\alpha_{IV}^* / \beta_{IV} \nu), \quad (9)$$

wobei ν die Konzentration der Leitungselektronen am Glow-Maximum ist.

HOOGENSTRAATEN⁵ konnte für das angegebene Modell Glow-Kurven auch für einen Fall $\beta \neq 0$ berechnen. Dies wurde unter den Voraussetzungen

$$|\dot{n}| \ll |\dot{h}|, \quad n \ll h \quad (\text{V})$$

und $\beta = \gamma$ oder $|(\gamma/\beta) - 1| \ll H/h$

für Lumineszenz-Glow-Kurven durchgeführt. Für den energetischen Abstand der Haftterme vom Lei-

tungsband ergibt sich

$$\Delta E_V = k \tau \ln \frac{\alpha_V^* k \tau^2}{\mu \Delta E_V} 2\varepsilon \frac{\gamma_V}{\beta_V}. \quad (10)$$

Wir haben in einer vorangegangenen Arbeit¹¹ das Gleichungssystem (1) in den Fällen

$$|\dot{n}| \ll |\dot{h}| \quad (\text{a})$$

$$\text{sowie } |\dot{n}| \ll |\dot{h}| \quad \text{und} \quad n \ll h \quad (\text{b})$$

für beliebiges β allgemein untersucht.

Will man zum Zwecke der Vereinfachung Näherungsannahmen hinsichtlich β einführen, so scheint uns wegen der bereits erwähnten Bedeutung des Retrappings im Gegensatz zu $\beta = 0$ der Fall $\beta \gg \gamma$ interessant zu sein.

Unter der einzigen Voraussetzung

$$\beta \gg \gamma \quad (\text{VI})$$

ergibt sich aus dem Differentialgleichungssystem (1) für Leitfähigkeits-Glow-Kurven¹²

$$\Delta E_{VI} = k \tau \ln \frac{\alpha_{VI}^*}{\beta_{VI} \nu} \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}. \quad (11)$$

Diese Gleichung geht für $\varepsilon = \frac{1}{2}$ in Gl. (9) über.

Unter den Voraussetzungen

$$|\dot{n}| \ll |\dot{h}| \quad \text{und} \quad n \ll h \quad (\text{VII})$$

erhielten wir

$$\frac{\mu}{\nu \tau^2} = \frac{\gamma_{VII} k}{\Delta E_{VII}} \delta. \quad (12)$$

Hierbei ist δ eine dimensionslose Korrekturfunktion, die sich nur geringfügig vom Wert 1 unterscheidet und für $\beta \gg \gamma$ in $1/(1 - \varepsilon)$ übergeht¹³. Somit ergibt sich unter beiden Voraussetzungen, d. h.

und schließlich unter Benutzung der Voraussetzung (VI)

$$\alpha(\tau) h(\tau) = \nu \beta [H - h(\tau)],$$

das mit $\alpha(\tau) = \alpha^* e^{-\Delta E/k\tau}$ und $h(\tau)/H = \varepsilon$ in Gl. (11) übergeht.

¹³ Unter der Voraussetzung (VII) geht (1) in

$$\begin{aligned} 0 &= \alpha h - \beta n(H - h) - \gamma n h, \\ \dot{h} &= -\alpha h + \beta n(H - h) \end{aligned}$$

über. Aus der Bedingung $\dot{n} = 0$ für das Glow-Maximum folgt dann

$$\frac{\mu}{\nu \tau^2} = \frac{\gamma k}{\Delta E} \frac{\beta \nu}{\alpha(\tau) \varepsilon}, \quad \text{also} \quad \delta = \frac{\beta \nu}{\alpha(\tau) \varepsilon}.$$

Wegen $\nu = \frac{\alpha(\tau) h(\tau)}{\beta [H - h(\tau)] + \gamma h(\tau)} = \frac{\alpha(\tau) \varepsilon}{\beta(1 - \varepsilon) + \gamma \varepsilon}$

folgt daraus $\delta = \frac{\beta}{\beta(1 - \varepsilon) + \gamma \varepsilon} = \frac{1}{1 - \varepsilon [1 - (\gamma/\beta)]}$,

was für $\beta \gg \gamma$ in $\delta = 1/(1 - \varepsilon)$ übergeht.

⁸ E. A. NIEKISCH, Ann. Phys., Lpz. 15, 288 [1955].

⁹ Diese Spezialisierung wird hier zum Zweck eines Vergleichs der verschiedenen Näherungen vorgenommen.

¹⁰ Die eingeführten Voraussetzungen sind für den hier betrachteten Fall äquivalent zu

$$|\dot{h}| \ll |\beta n H| \text{ bzw. } |\dot{h}| \ll |\alpha h| \text{ und } \varepsilon = \frac{1}{2}, \quad (\text{IVa})$$

wobei ε der Besetzungsgrad $h(\tau)/H$ am Glow-Maximum ist.

¹¹ K. W. BÖER, S. OBERLÄNDER u. J. VOIGT, Ann. Phys., Lpz., im Druck.

¹² Aus der Bedingung $\dot{n} = 0$ für das Glow-Maximum folgt

$$\alpha(\tau) h(\tau) = \nu \beta \left[H + h(\tau) \left(\frac{\gamma}{\beta} - 1 \right) + \frac{\gamma}{\beta} \nu \right],$$

$$\text{bzw. } \alpha(\tau) h(\tau) = \nu \beta \left[H + (h(\tau) + \nu) \left(\frac{\gamma}{\beta} - 1 \right) - \nu \left(\frac{\gamma}{\beta} - 1 \right) + \frac{\gamma}{\beta} \nu \right],$$

$$\alpha(\tau) h(\tau) = \nu \beta \left[H + (h(\tau) + \nu) \left(\frac{\gamma}{\beta} - 1 \right) + \nu \right],$$

$$|\dot{n}| \ll |\dot{h}|, \quad n \ll h \quad \text{sowie} \quad \beta \gg \gamma, \quad (\text{VIII})$$

an Stelle von Gl. (12) der Ausdruck

$$\frac{\mu}{\nu \tau^2} = \frac{\gamma_{\text{VIII}} k}{\Delta E_{\text{VIII}}} \frac{1}{1-\varepsilon}. \quad (13)$$

Mit dieser Gleichung erhält man

$$\Delta E_{\text{VIII}} = k \tau \ln \frac{\alpha_{\text{VIII}}^* k \tau^2}{\mu \Delta E_{\text{VIII}} (1-\varepsilon)^2} \frac{\varepsilon}{\beta_{\text{VIII}}}. \quad (14)$$

Diese Gleichung geht für $\varepsilon = \frac{1}{2}$ in Gl. (10) über.

In einer früheren Arbeit¹¹ wurde durch numerische Integration des Differentialgleichungssystems (1) unter der Voraussetzung VII gezeigt, daß ε bedeutend kleiner als $\frac{1}{2}$ sein kann. Eine Vielzahl von weiteren Integrationen mit verschiedenen physikalisch sinnvollen Werten der Parameter ergab für ε stets Werte, die kleiner als $\frac{1}{2}$ und etwa von der Größenordnung 10^{-1} waren. Für ein Beispiel konnte dies durch numerische Integration mit einem elektronischen Rechenautomaten (vgl. Anm.¹¹) auch ohne einschränkende Näherungen für das System (1) gezeigt werden.

Für die Bestimmung von ΔE nach den hier angegebenen Gleichungen ist die Berücksichtigung des Füllungsgrades ε am Glow-Maximum nicht erheblich.

Es ist jedoch auch möglich, quantitative Aussagen für einzelne Parameter unter dem Logarithmus zu gewinnen, für die eine Berücksichtigung von ε notwendig ist.

Hinsichtlich der Voraussetzung über β zeigt ein Vergleich der für ΔE unter der Voraussetzung $\beta \gg \gamma$ gewonnenen Gleichungen mit jenen, die unter der Voraussetzung $\beta = 0$ abgeleitet wurden, daß eine

gewisse grundsätzliche Beziehung erhalten bleibt, die etwa in der Näherungsformel (5) zum Ausdruck kommt. Nicht erhalten bleibt jedoch die einfache Bestimmungsmöglichkeit für α^* .

Nur solange ein Retrapping vernachlässigt werden kann, ist aus Gln. (8) bzw. (8a) der Frequenzfaktor durch Vergleich mit der Glow-Kurve zu entnehmen. Läßt der physikalische Ablauf eine Vernachlässigung des Retrapping nicht zu, so darf Gl. (8) bzw. Gl. (8a) zur Bestimmung des Frequenzfaktors nicht mehr verwendet werden. Sobald physikalische Gründe dafür vorliegen, $\beta \gg \gamma$ anzunehmen, kann aus Gl. (14) an Stelle des Frequenzfaktors jetzt der Ausdruck

$$\alpha_{\text{VIII}}^* \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)^2} \frac{\gamma_{\text{VIII}}}{\beta_{\text{VIII}}}$$

gewonnen werden, der formal dem Frequenzfaktor α_1^* bzw. α_{II}^* aus Gln. (8) bzw. (8a) entspricht. Aus diesem Ausdruck kann α_{VIII}^* gewonnen werden, wenn ε sowie $\gamma_{\text{VIII}}/\beta_{\text{VIII}}$ bekannt sind. Wenn $\varepsilon < \frac{1}{3}$ und $\gamma_{\text{VIII}}/\beta_{\text{VIII}} \ll 1$ ist, wird α_{VIII}^* um einige Größenordnungen größer als α_1^* bzw. α_{II}^* . Im Falle des CdS verschwindet damit die Diskrepanz zwischen der Größe des nach anderen Methoden bestimmten α^* und der Größe des nach Glow-Kurvenuntersuchungen unter der Vernachlässigung des Retrappings gewonnenen α^* . Es ist daher wohl möglich, aus diesen Untersuchungen einen Hinweis auf die Größe β/γ zu gewinnen.

Herrn Dipl.-Phys. H. VOGEL danken wir für die freundliche Mitteilung von Gl. (8a) sowie für anregende Diskussionen.

Die Extrabeweglichkeit der H_3O^+ - und OH^- -Ionen im Wasser in der Umgebung des Gefrierpunktes

VON R. HEISE

Aus dem I. Physikalischen Institut der Humboldt-Universität, Berlin

(Z. Naturforsch. 13 a, 547—551 [1958]; eingegangen am 23. April 1958)

Die Extrabeweglichkeit der H_3O^+ - und OH^- -Ionen im Wasser im Temperaturbereich von $+10^\circ\text{C}$ bis -6°C wurde aus Leitfähigkeitsmessungen an verdünnten HCl -, NaOH - und NaCl -Lösungen bestimmt. Es zeigt sich, daß die Ergebnisse mit der Theorie von GIERER und WIRTZ in gutem Einklang stehen.

H_3O^+ - und OH^- -Ionen besitzen im Wasser eine anomal hohe Beweglichkeit, die auf einen besonderen Protonen-Wanderungsmechanismus über Wasserstoffbrücken zurückgeführt wird. Unter der sogenann-

ten „Extrabeweglichkeit“ versteht man den Betrag, um den die Beweglichkeit dieser Ionen größer ist als ihre normale STOKESSCHE Beweglichkeit, die man der Beweglichkeit eines kleinen einwertigen Ions