

Kristall durchschlug. Erst bei Impulsspannungen, die hier mehr als das Doppelte der Durchschlagsspannung bei Gleichspannungsbelastung betragen, stieg der Strom dann äußerst steil an, bis schließlich bei diesem Beispiel der Kristall bei etwa 1000 V_{ss} durch den Felddurchschlag zerstört wurde.

Eine Erhöhung der Durchschlagsfeldstärke bei Impulsbeanspruchung gegenüber der Gleichspannungsbeanspruchung wurde allgemein festgestellt. Das Verhältnis beider Werte der Durchschlagsfeldstärken ist von Kristall zu Kristall verschieden; es wurden bei den bisherigen Untersuchungen Werte zwischen 1,5 und 3 beobachtet.

Die angeführten Meßergebnisse lassen sich einfach deuten, wenn man annimmt, daß der Kristall elektrisch nicht homogen ist, d. h. aus Bereichen höherer und geringerer Leitfähigkeit besteht. An den Grenzflächen zwischen diesen Bereichen werden sich dann durch den Einfluß eines äußeren Feldes Ladungen ansammeln, die den Feldverlauf beeinflussen und eine langsame Abnahme des Stromflusses durch den Kristall bewirken.

Kurz nach dem Anlegen der Spannung dürfte der Feldverlauf im Kristall noch weitgehend homogen sein (die Dielektrizitätskonstanten verschiedener Kristallbereiche sollten sich nicht wesentlich voneinander unterscheiden). Der Strom durch den Kristall ist relativ groß und bewirkt zunächst zum großen Teil die Aufladung der Grenzschichten zwischen den Gebieten unterschiedlicher Leitfähigkeit.

Mit fortschreitender Zeit baut sich diese Polarisation immer mehr und mehr auf, die Feldstärke nimmt in Gebieten höherer Leitfähigkeit ab und steigt in Bereichen geringerer Leitfähigkeit an. Der Gesamtstrom durch den Kristall nimmt ab, bis er schließlich bei Beendigung dieses Polarisationsvorganges den stationären Gleichstromwert annimmt.

Bei Zunahme der angelegten Spannung wird die Durchschlagsfeldstärke zuerst in den schlechter leitenden Gebieten erreicht. In diesen Gebieten muß dann

eine durch das Feld bedingte Elektronenvermehrung einsetzen.

Die in Abb. 7 gezeigten Oszilloskopbilder des Stromverlaufes bestätigen diese Vorstellung. Bei Abb. 7 a lag

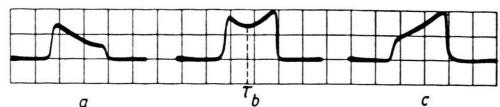


Abb. 7. Stromoszilloskopbilder.
a) $U_i = 0,5 U_{krit}$, b) $U_i = 0,9 U_{krit}$, c) $U_i = 0,95 U_{krit}$.

die Spannung weit unterhalb der Durchbruchsspannung. Das Abnehmen des Stromes mit der Zeit deutet auf die sich ausbildende Polarisation. Bei Abb. 7 b betrug die Spannung etwa 9/10 der Durchbruchsspannung. Zunächst fällt auch hier der Strom mit der Zeit, die Polarisation beginnt sich auszubilden, die Feldstärke an schlechterleitenden Gebieten wächst. Zur Zeit τ^* hat die Feldstärke vermutlich in einem dieser Gebiete den für die Elektronenproduktion (elektrische Anregung, vgl. Anm. 10, 11) kritischen Wert überschritten, es werden hier Leitungselektronen durch das Feld erzeugt, die Leitfähigkeit dieses Gebietes nimmt zu und damit auch der durch den Kristall fließende Strom.

Beträgt die angelegte Spannung etwa 95% der Durchschlagsspannung (Abb. 7 c), so ist der erste abfallende Teil des Stromes schließlich nicht mehr zu erkennen. Der Strom nimmt mit der Dauer der angelegten Spannung laufend zu.

Detaillierte Untersuchungen sollen einer in Vorbereitung befindlichen ausführlichen Veröffentlichung vorbehalten bleiben.

* τ ist der Zeitpunkt des Stromminimums.

¹⁰ K.W. BÖER u. U. KÜMMEL, Ann. Phys., Lpz. **14**, 391 [1954].

¹¹ K.W. BÖER u. U. KÜMMEL, Ann. Phys., Lpz. **16**, 181 [1955].

Excitonenbanden von Mischkristallen

Von GEORG MAIER und WILHELM WADELICH

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule München
(Z. Naturforsch. **13 a**, 562—564 [1958]; eingegangen am 14. April 1958)

GROSS und KARRYEFF¹ entdeckten bei 20 °K erstaunlich scharfe Absorptionslinien von Halbleitern, die einem Absorptionskontinuum vorgelagert sind. Diese Linien, die sich durch wasserstoffähnliche Serien mit zwei empirischen Konstanten darstellen lassen, werden einem wasserstoffähnlichen Gebilde Elektron-Loch („Exciton“) zugeschrieben. Zwischen den Linien und dem

Kontinuum liegt in vielen Fällen, z. B. bei CuJ, eine Bande oder Doppelbande, die bei Verringerung der Schichtdicke schließlich allein übrig bleibt und daher von NIKITINE und Mitarb.² Oberflächentermen zugeordnet wird. Ihre Lage fällt nahezu zusammen mit der aus den Wasserstoffserien berechneten Grenze der Linien. Da nach allen Theorien der Excitonen diese bei hohen Quantenzahlen einen größeren Kristallbereich ($\approx 100 \text{ \AA}$ und mehr!) umfassen³, sollte die Frage untersucht werden, wie sich die Excitonenspektren in ungeordneten Mischkristallen verhalten. Die Schichten wurden durch Aufdampfen von Gemischen aus CuJ und CuCl bzw. CuJ und AgJ hergestellt. Wegen des verschiedenen

¹ E. F. GROSS u. S. KARRYEFF, Dokl. Akad. Nauk SSSR **84**, 261 [1957]. — Weitere zusammenfassende Literatur im Handb. d. Phys., Springer-Verlag, Berlin 1957, Bd. XXVIII, S. 292.

² S. NIKITINE u. R. REISS, C. R. Acad. Sci., Paris **244**, 2788 [1957].

³ S. NIKITINE u. R. REISS, C. R. Acad. Sci., Paris **244**, 1481 [1957].

Dampfdrucks wird die Zusammensetzung der Schichten nicht genau der des Gemisches entsprechen, doch wurde fürs erste diese als unabhängige Veränderliche genommen, da die Analyse der aufgedampften Schichten wegen der minimalen Substanzmengen zeitraubend und schwierig ist.

Bisher konnte bei 20 °K in den Misch-Schichten keine Linienabsorption festgestellt werden. Dagegen zeigten die oben beschriebenen Banden große Verschiebungen. Die spektroskopischen Untersuchungen beschränkten sich daher zunächst auf diese Banden, bei denen Kühlung auf 90 °K ausreichte. Abb. 1 zeigt die große Verlagerung, welche die Doppelbande von CuJ durch CuCl-Zusatz erfährt. Die Verschiebung ist bis zu 20 Mol-% CuCl — höhere CuCl-Konzentrationen kamen wegen der Mischungslücke in diesem System nicht in Frage — annähernd dem CuCl-Gehalt proportional mit einem $\Delta\nu$ von $\approx 58 \text{ cm}^{-1}$ je Mol-% CuCl. Die Halbwertsbreite ist dagegen nur ungefähr verdoppelt. Bei der Herstellung der Schichten wurde folgende Beobachtung gemacht: Sowohl reine CuJ- als auch Misch-Schichten, die schnell auf eine Glimmerunterlage aufgedampft waren, zeigten zunächst weder Excitonenbanden noch bei röntgenographischer Prüfung DEBYE-Ringe. Erst

Tempern auf 400 °C, das in der Aufdampfapparatur selbst vorgenommen wurde, brachte mit den DEBYE-Ringen auch die Excitonenbanden.

CuJ und AgJ ermöglichen Untersuchungen im ganzen Bereich von 0 bis 100% AgJ. Auch hier verschiebt sich die CuJ-Bande durch AgJ-Zusatz nach langen Wellen, es gibt jedoch bei 70% AgJ ein Maximum der Verschiebung. Die dazugehörige Bande liegt noch um 100 Å weiter im Rot als die des reinen AgJ. Ein ähnliches Verhalten wurde jüngst von LAROCK, SHRADER und STOCKER⁴ bei den Bandabständen in Mischkristallen von ZnSe und ZnTe festgestellt.

Man kann aus der Verbreiterung der Banden eine statistische Abschätzung der am Exciton beteiligten Gitterbereiche vornehmen. Wären nur wenig Gitterionen beteiligt, müßte wegen der großen dann auftretenden Schwankungen der chemischen Zusammensetzung eine starke Verbreiterung auftreten. Bei unendlich großen Bereichen müßte die Zusammensetzung überall gleich sein. Aus der beobachteten Verbreiterung kommt man zu Lineardimensionen der Größenordnung 100 Å, zu der NIKITINE auf ganz anderem Weg gelangte.

Bei AgJ wurde noch folgende Beobachtung gemacht: Unter 146 °C kommt AgJ in einer hexagonalen B-4-

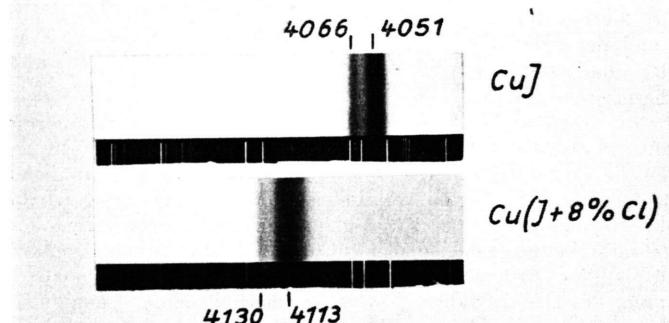


Abb. 1. Verschiebung der CuJ-Bande durch CuCl-Zusatz. (Wellenlängen in Å angeschrieben.)

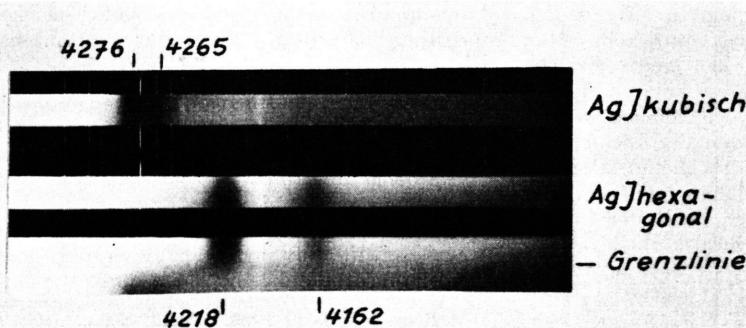


Abb. 2. Unterschiede der Banden in kubischem und hexagonalem AgJ (Wellenlängen in Å).

⁴ S. LAROCK, R. E. SHRADER u. G. F. STOCKER, Phys. Rev. **108**, 587 [1957].

⁵ G. BLOCH u. H. MÖLLER, Z. phys. Chem. A **152**, 245 [1930].

und einer kubischen B 3-Struktur vor. Oberhalb von 146°C gehen beide in die kubische α -Modifikation über. Beim Abkühlen treten zunächst wieder beide Tieftemperaturformen auf, gleichsam als ob die Kristalle ein Gedächtnis für ihre frühere Form hätten. Bei mehrmaliger Wiederholung entstehen aber schließlich nur noch Kristalle mit kubischer B 3-Struktur⁵. Durch RÖNTGEN-Aufnahmen und Spektralaufnahmen an derselben Schicht konnte eindeutig gezeigt werden, daß die Doppelbande $4276/65\text{ \AA}$ zur kubischen, die beiden Banden $4218/4162\text{ \AA}$ zur hexagonalen Form gehören.

Eine einfache molekulare Theorie des nematischen kristallinflüssigen Zustandes

Von W. MAIER und A. SAUPE

Physikalisch-Chemisches und Physikalisches Institut
der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **13 a**, 564—566 [1958]; eingegangen am 20. März 1958)

Nematische Phasen verdanken ihre Anisotropie einzig und allein der mehr oder weniger vollständigen Parallelorientierung der Längsachsen ihrer gestreckt geformten Moleküle¹. Ihr Ordnungszustand läßt sich dementspre-

chend durch eine einzige Größe, den „Ordnungsgrad“ $S=1-\frac{3}{2}\sin^2\Theta$ kennzeichnen; mit Θ ist hierbei der Winkel zwischen der Moleküllängsachse und der symmetriearchse der Flüssigkeit, mit $\sin^2\Theta$ der über sämtliche Moleküle gemittelte Wert von $\sin^2\Theta$ bezeichnet. Bei idealer nematischer Ordnung ist $S=1$, für die isotrope flüssige Phase gilt $S=0$. Die Werte, die an nematischen Flüssigkeiten tatsächlich beobachtet wurden, liegen zwischen² $S=0,2$ und $S=0,8$. S nimmt mit steigender Temperatur ab und geht am Klärpunkt sprunghaft auf 0. Von einer Theorie nematischer Flüssigkeiten wird man in erster Linie verlangen, daß sie die Existenz dieser Fernordnung, die Größenordnung des Ordnungsgrades und dessen Temperaturabhängigkeit erklären kann.

Es liegt nahe — wie dies BORN³ und ZWETKOFF⁴ auch schon getan haben —, eine einfache statistische Theorie dieser Flüssigkeiten analog zur WEISSSEN Theorie des Ferromagnetismus zu entwickeln. Man nimmt also an, daß die das Verhalten eines einzelnen Moleküls bestimmenden zwischenmolekularen Kräfte durch ein Inneres Feld ersetzt werden können, welches allein vom Ordnungsgrad S und von der Dichte bzw. dem Molvolumen V der Flüssigkeit abhängt. Der uns hier allein interessierende winkelabhängige Anteil der potentiellen Energie eines beliebigen, durch den Index 1 gekennzeichneten Moleküls läßt sich also durch

$$D_1 \equiv D_1(\Theta_1, \sin^2\Theta, V)$$

¹ Zusammenfassende Darstellungen: W. KAST, Angew. Chem. **67**, 592 [1955]. — P. CHATELAIN, Bull. Soc. Franç. Minéralog. Cristallogr. **77**, 323 [1954].

² W. MAIER u. G. ENGLERT, Z. Phys. Chem., N. F. **12**, 123 [1957]. — P. CHATELAIN, Bull. Soc. Franç. Minéralog. Cristallogr. **78**, 262 [1955].

PERNY und NIKITINE⁶ ordneten alle 4 Banden der hexagonalen Form zu. Abb. 2 zeigt die Spektren der getemperten und nicht getemperten Schichten sowie das einer auf den Spalt abgebildeten Grenze der beiden Formen.

Herrn Professor Dr. Joos danken wir für Anregung und laufende Förderung dieser Untersuchungen, ebenso Herrn Prof. Dr. BORCHERT für die Überlassung einer GUINIER-Kammer.

⁶ G. PERNY u. S. NIKITINE, C. R. Acad. Sci., Paris **244**, 878 [1957].

beschreiben. Die BOLTZMANN-Statistik ergibt für das zeitliche Mittel von $\sin^2\Theta_1$ die Beziehung

$$\sin^2\Theta_1 = \frac{\int_0^{\pi/2} \sin^3\Theta_1 \exp\{-D_1/kT\} d\Theta_1}{\int_0^{\pi/2} \sin\Theta_1 \exp\{-D_1/kT\} d\Theta_1}. \quad (1)$$

Im Gleichgewicht muß $\sin^2\Theta_1$ gleich dem über sämtliche Moleküle gemittelten Wert $\sin^2\Theta$ sein:

$$\sin^2\Theta_1 = \sin^2\Theta. \quad (2)$$

Mit diesen beiden Gleichungen ist das statistische Problem im wesentlichen gelöst, denn sie gestatten uns, sobald D_1 bekannt ist, $\sin^2\Theta$ in Abhängigkeit von der Temperatur zu berechnen.

BORN³ hat für D_1 die potentielle Energie des permanenten elektrischen Dipolmoments im elektrischen Inneren Feld der Dipolflüssigkeit angenommen und keine voll befriedigenden Ergebnisse erhalten. Es erscheint dies heute auch nicht mehr verwunderlich, nachdem man weiß, daß die elektrischen Dipolkräfte keinen wesentlichen Anteil an der Existenz nematischer Phasen haben. ZWETKOFF machte keine Annahmen über die Natur der zwischenmolekularen Kräfte, sondern ging von den am Azoxyanisol gemessenen S -Werten aus und leitete aus ihnen eine empirische D_1 -Funktion ab. Mit dieser konnte er einige wesentliche Eigenschaften des kristallinflüssigen Zustands verständlich machen, womit die Brauchbarkeit des WEISSSEN Verfahrens nachgewiesen war.

Aus den Zusammenhängen zwischen Moleküllstruktur und Klärpunktstemperatur scheint uns nun hervorzu-gehen, daß die Dispersionskräfte zwischen den stark anisotropen Molekülen die entscheidende Ursache für die Bildung der nematischen Phase sind⁵. Mit einigen vereinfachenden Annahmen haben wir durch eine quantenmechanische Störungsrechnung zweiter Ordnung folgenden Ausdruck für eine allein durch die Dispersions-

³ M. BORN, S.B. Kgl. Preuß. Akad. Wiss., Phys.-Math. Kl. **1916**, 614 und Ann. Phys., Lpz. **55**, 221 [1918].

⁴ V. ZWETKOFF, Acta Physicochim. URSS **16**, 132 [1942].

⁵ W. MAIER u. A. SAUPE, Z. Naturforsch. **12 a**, 668 [1957].