

gleichen. Charakteristisch ist, daß bei Vanadiummetall  $s$  mit dem Geschwindigkeitsansatz (6) kleiner als der mittlere Abstand  $D$  zu den nächsten Gitteratomen ist. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Rechnungen von GIBSON an Kupfer. Bei den Vanadiumverbindungen und bei den Lösungen von Vanadium(-salzen) in Wasser und wässriger Salpetersäure wird das vorher berechnete  $s$  systematisch größer als  $D$ .

Es ist zu beachten, daß der Ansatz (6) für  $V(t, V_0)$ , der für Vanadiummetall noch einige Berechtigung hatte, bei den Verbindungen sicher schlechter mit der Wirklichkeit übereinstimmt als der Ansatz (8). Durch eine Analyse der Gitterstruktur der nächsten Umgebung der  $V$ -Atome in den verschiedenen Verbindungen<sup>9-11</sup> kann man aus den Ausbeutemessungen

entnehmen, daß hier nicht nur die nächsten Gitteratome für die Abbremsung verantwortlich sind, wie beim Vanadiummetall. Andererseits ist zu beachten, daß bei den Verbindungen das Vanadiumatom zu einem nicht näher bekannten Prozentsatz gar nicht mehr auf einem regulären Gitterplatz sitzt, da es bei der Reaktorbestrahlung durch den  $(n-\gamma)$ -Prozeß schon einen Rückstoß von größenordnungsmäßig 200 eV erhalten hat und deshalb auf einem Zwischengitterplatz sitzen kann, dessen nächste Umgebung wesentlich anders aussehen kann wie bei einem regulären Gitterplatz.

Herrn Prof. MAIER-LEIBNITZ danke ich für sein stetiges Interesse am Fortgang der Experimente. Mein Dank gilt auch der entgegenkommenden Hilfe der Bestrahlungsgruppe am FRM.

<sup>9</sup> R. P. DOGGE, J. Chem. Phys. **35**, 64 [1961].

<sup>10</sup> A. BYSTRÖM, Acta Chem. Scand. **4**, 1119 [1950].

<sup>11</sup> R. B. ROOF, Acta Cryst. **9**, 781 [1956].

## Nachweis der Volumen-Ionisation in organischen Flüssigkeiten

H. BÄSSLER, P. MAYER und N. RIEHL

Physik-Department der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **20 a**, 394—400 [1965]; eingegangen am 10. Dezember 1964)

In order to study the bulk-conductivity in organic liquids measurements with blocking quartz-electrodes were made. When applying a constant field, a bulk-current through the dielectric liquid can be observed, which is decreasing exponentially

$$j_d(t) = j_0 - \exp\{-t/R-C\} + j_0 + \exp\{-t/R+C\}.$$

$R_-$  and  $R_+$  are the bulk-resistivities for negative and positive charge-carriers, from which the bulk-conductivity of the liquid can be calculated. It is identical with the dc-conductivity measured with conducting electrodes, that is it obeys the law:

$$\sigma = \sigma_{01} \exp\{-E_1/kT\} + \sigma_{02} \exp\{-E_2/kT\}.$$

Therefore the generation of charge-carriers must be independent of the electrodes and the activation-energies  $E_1$  and  $E_2$  must correlate with ionisation within the liquid. The mobility of negative carriers is about two or three times that of positive ones. This fact leads to conclusions concerning the nature of the carriers. A tunnel-process is proposed to explain the discharging of positive ions at a metallic cathode.

Bei der Untersuchung von Stromleitungsphänomenen in organischen Kristallen spielt die Kontaktierung eine entscheidende Rolle. Verwendet man beispielsweise bei dünnen Anthracen-Einkristallen eine  $KJ/J_2$ -Lösung mit überschüssigem Jod als Anode, so kann man raumladungsbeschränkte Ströme beobachten<sup>1</sup>. Diese Flüssigkeitselektrode injiziert nämlich Löcher und bildet einen ohmschen Kontakt<sup>2</sup> zum Kristall. Der Vorgang in der Grenzschicht ist noch

weitgehend ungeklärt, doch spielen mit Sicherheit *charge-transfer*-Komplexe eine wesentliche Rolle bei der Ladungsträgerinjektion. Schwächer injizierende Elektroden wie Leitsilber oder Wasser liefern keinen raumladungsbeschränkten Strom. Es besteht allerdings die Möglichkeit, daß auch in diesem Fall die Dunkelleitfähigkeit des Kristalls wesentlich durch die Injektion und nicht durch Ladungsträgererzeugung im Volumen bestimmt wird.

<sup>1</sup> P. MARK u. W. HELFRICH, J. Appl. Phys. **33**, 205 [1962].

<sup>2</sup> H. KALLMANN u. M. POPE, J. Chem. Phys. **32**, 300 [1960].



Bei früheren Messungen an organischen Flüssigkeiten wurden dagegen nie Hinweise auf starke Elektrodenabhängigkeit der Leitfähigkeit gefunden<sup>3</sup>. Insbesondere erwies sie sich als unabhängig von FERMI-Niveau und Leitungselektrodendichte der Elektrode. Messungen des Potentialverlaufs im Dielektrikum<sup>4</sup> ergaben eine erhöhte Feldstärke an den Elektroden. Die Möglichkeit von ohmschen Elektroden, an deren Oberfläche die Feldstärke  $F=0$  herrschen müßte, scheidet damit aus. Selbst wenn aber die Ladungsträger im Volumen gebildet werden (oder als Verunreinigungen bereits vorhanden sein sollten), müssen sie an der Elektrode entladen werden. Andernfalls könnte kein stationärer Strom fließen. Dies entspricht dem Fall schwach injizierender Elektroden. Entscheidend ist nun, ob dieser Entladevorgang oder ob die Ladungsträgererzeugung im Volumen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Leitungsprozesses ist. Normalerweise wird bei organischen Flüssigkeiten folgende Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit gefunden<sup>5</sup>:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 = \sigma_{01} \exp\left\{-\frac{E_1}{kT}\right\} + \sigma_{02} \exp\left\{-\frac{E_2}{kT}\right\},$$

wobei  $E_1 > E_2$  ist. Möglicherweise könnten eine oder beide Aktivierungsenergien einem Elektrodenvorgang zuzuordnen sein. Versuche mit isolierenden Elektroden sollten diese Fragen klären.

### I. Versuchsgrundlagen

Als Meßzelle diente ein abschmelzbares Quarzgefäß mit zwei parallelen, planen Flächen, auf denen außen Leitsilberelektroden angebracht waren (siehe Abb. 1). (Es wurde Quarz verwendet, um die Kriechströme so klein wie möglich zu halten.) Die Abmessungen betragen: Elektrodenfläche  $q=4 \text{ cm}^2$ , Elektrodenabstand  $d=2,3 \text{ cm}$ , Dicke der Quarzwand  $d_Q \approx 0,2 \text{ cm}$ .

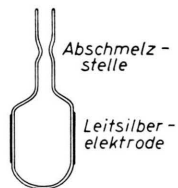


Abb. 1. Meßzelle.

Das leere Gefäß hatte eine Kapazität  $C_1 = \epsilon \epsilon_0 q/d \approx 0,2 \text{ pF}$ . Die Ströme wurden entweder mit einem Tektronix-Oszillographen (Eingangswiderstand  $R_M = 1 \text{ M}\Omega$ , maximale Empfindlichkeit  $200 \mu\text{V/cm}$ ) gemes-

sen, oder mit einem Gleichstromverstärker (Innenwiderstand  $10^7$  bis  $10^8 \Omega$ , je nach Meßbereich), falls die Oszillographen-Empfindlichkeit zu gering war. In diesem Fall diente ein Hartmann & Braun-Linienschreiber zur Registrierung. (Das Oszillographenbild wurde von einer Polaroid-Kamera festgehalten.)

Wird die Kapazität  $C_1$  über den Widerstand  $R_M$  des Meßinstruments aufgeladen, so erhält man eine Zeitkonstante

$$\tau_1 = R_M \cdot C_1 \approx 0,2 \mu\text{s}.$$

Im stationären Zustand fließt ein Kriechstrom von etwa  $10^{-13} \text{ A}$ . Bei einer angelegten Spannung von  $1300 \text{ V}$  entspricht dies einem Oberflächenwiderstand des Quarzes von ca.  $16^{16} \Omega$ . Der Volumenwiderstand dürfte noch um eine Zehnerpotenz höher sein.

Bei einem idealen Dielektrium wird der Potentialverlauf im geladenen Kondensator durch die Bedingung  $\text{div } \mathbf{D} = 0$ , d. h.  $\mathbf{D} = \text{const}$  bestimmt (s. Abb. 2).

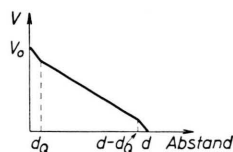


Abb. 2. Potentialverlauf im leeren Gefäß bei angelegter Spannung.

Wird das Gefäß mit einem flüssigen Dielektrikum der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  gefüllt, so beträgt die Kapazität  $C_d \approx \epsilon C_1$ . Bezüglich des sich einstellenden Potentialverlaufes bestehen aber jetzt zwei Möglichkeiten:

a) Die Quarzwände, auf denen außen die Elektroden sitzen, wirken für die Flüssigkeit als isolierende Elektroden. Eine Ladungsträgerinjektion an der Grenzschicht Quarz – Dielektrikum kann daher ausgeschlossen werden. Wenn im Flüssigkeitsvolumen keine Ladungsträger vorhanden sind, muß der in Abb. 2 gezeigte Potentialverlauf prinzipiell erhalten bleiben ( $\mathbf{D} = \text{const}$ ). Die Zeitkonstante des Aufladestromes der Kapazität  $C_d$  darf gegenüber der für das leere Gefäß gültigen nur um den Faktor  $\epsilon$  erhöht sein, muß also im Mikrosekundenbereich liegen.

b) Sind dagegen im Dielektrikum bewegliche Ladungsträger vorhanden, so werden diese nach Aufladung von  $C_d$  unter dem Einfluß des Kondensatorfeldes an die Quarzoberfläche wandern und hier eine Raumladung aufbauen, da die isolierenden Elek-

<sup>3</sup> H. BÄSSLER, Phys. kondens. Materie **2**, 187 [1964].

<sup>4</sup> E. O. FORSTER, J. Chem. Phys. **37**, 1021 [1962].

<sup>5</sup> H. BÄSSLER u. N. RIEHL, Z. Naturforschg. **20 a**, 85 [1965].

troden ihre Entladung verhindern. Die negativen Ladungen werden sich an der Quarzwand ansammeln, hinter der sich die positive Elektrode befindet, die positiven an der anderen. Positive und negative Ladungsträger laden also je einen Kondensator auf, dessen Dielektrikum die zugehörige Quarzwand ist. Aus der Geometrie des Gefäßes folgt, daß beide Kapazitäten gleich sind, und zwar

$$C_+ = C_- = C = \epsilon_{\text{Quarz}} \epsilon_0 q/d_Q = 6 \text{ pF.}$$

Die Aufladung erfolgt über die Widerstände  $R_+$  und  $R_-$ , die Erzeugung und Fortbewegung beider Trägerarten charakterisieren. Die Ladungswanderung hört auf, wenn das durch die Raumladung hervorgerufene Feld das Kondensatorfeld kompensiert. Es herrscht dann der in Abb. 3 dargestellte Potentialverlauf. Die zwischen den Quarzplatten wandernden Ladungsträger induzieren im äußeren Kondensatorkreis einen

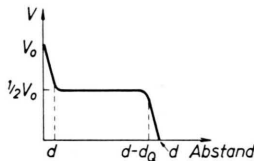


Abb. 3. Stationärer Potentialverlauf im Dielektrikum beim Auftreten von Volumen-Ionisation.

Strom, der am Widerstand  $R_M$  einen meßbaren Spannungsabfall erzeugt. Der zeitliche Stromverlauf wird durch die Gl. (1) beschrieben:

$$j(t) = j_{0d} \exp\left\{-\frac{t}{R_M C_d}\right\} + j_{0-} \exp\left\{-\frac{t}{R_- C}\right\} + j_{0+} \exp\left\{-\frac{t}{R_+ C}\right\}. \quad (1)$$

Das Ersatzschaltbild für den skizzierten Prozeß zeigt Abb. 4. Schließt man die Spannungsquelle kurz, so muß der durch Gl. (1) definierte Strom in entgegen-

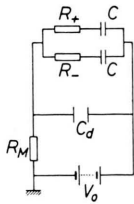


Abb. 4. Ersatzschaltbild. (Das Relais zur Steuerung von Ein- und Ausschalten der Spannung  $V_0$  wurde der Einfachheit halber weggelassen.)

gesetzter Richtung fließen. (Nach Abwandern der Ladung der Kapazität  $C_d$  innerhalb von Mikrosekunden rekombiniert die Raumladung unter der Wirkung ihres eigenen Feldes.) Aus Gleichstrommessungen erhält man für  $R_+ \approx R_-$  die Größenordnung  $10^{11}$  bis  $10^{13} \Omega$ , so daß sich für  $\tau_+$  und  $\tau_-$  eine Größenordnung von Sekunden ergibt. Das Auftreten

eines Einschalt- und Rückstromes gemäß Gl. (1) mit der richtigen Größenordnung der Zeitkonstanten ist also ein eindeutiges Kriterium für das Vorhandensein von Ladungsträgern im Dielektrikum.

## II. Meßergebnisse

Abb. 5 zeigt das Oszillographenbild des Einschalt- und Rückstromes an einer Diphenylprobe. (Zur besseren Vergleichsmöglichkeit wurden Einschalt- und Rückstrom auf einem Bild festgehalten.) Abb. 6

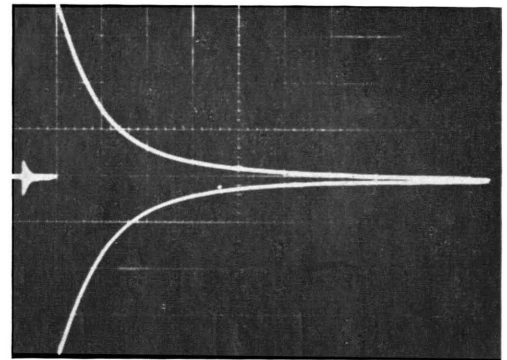


Abb. 5. Oszillographenbild des Einschalt- und Rückstromes an einer Diphenylprobe. (Abszissenmaßstab: 1 Einheit = 1 sec, Ordinatenmaßstab: 1 Einheit = 1 mV  $\approx 10^{-9}$  A.)

stellt in halblogarithmischem Maßstab den zeitlichen Verlauf des Einschaltstromes an einer Dekalinprobe dar. Parameter ist die Temperatur. Prinzipiell derselbe Verlauf von Einschalt- und Rückstrom wurde bei allen Messungen gefunden. Untersucht wurden Diphenyl, Naphthalin, Dekalin, Benzol, sowie eine Lösung von Azobenzol in Diphenyl (0,01 Mol-Proz. Azobenzol).

## III. Diskussion

Aus den Meßergebnissen (siehe Abb. 5 und 6) ist direkt zu entnehmen, daß beim Anlegen des Feldes bei allen untersuchten Proben ein Strom auftritt, der durch Gl. (1) beschrieben werden kann. Die dabei im Dielektrikum geflossene Ladungsmenge ergibt sich zu

$$\int_0^{\infty} j dt = j_{0+} \tau_+ + j_{0-} \tau_- = Q_+ + Q_- \quad (2)$$

Wegen  $C_+ = C_- = C$  muß auch  $Q_+ = Q_- = Q$  sein. Unabhängig von Probe und Temperatur ergibt sich  $Q \approx 3 \cdot 10^{-9}$  Coul. Da  $\frac{1}{2} V_0 = 650$  Volt war, errechnet sich daraus eine Kapazität von  $C \approx 5$  pF. Dieser

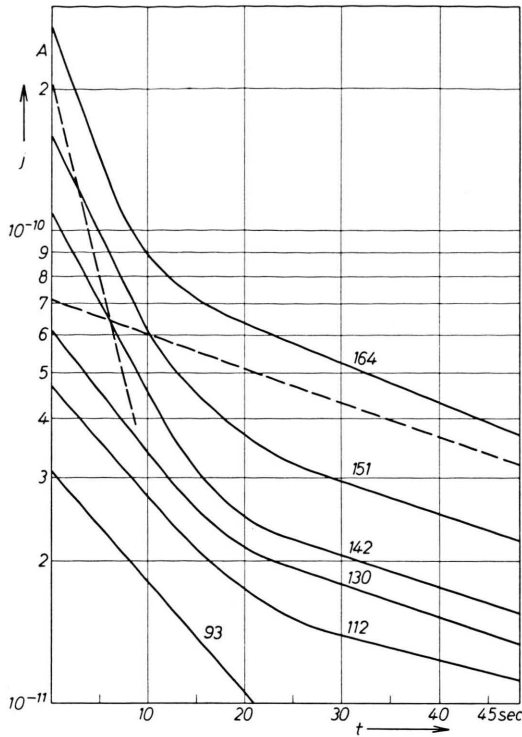


Abb. 6. Einschaltstrom bei einer Dekalinprobe. Parameter ist die Temperatur in °C. (Für die oberste Meßkurve sind die durch graphische Analyse gewonnenen Kurven  $j_{0-} \exp\{-t/\tau_{-}\}$  und  $j_{0+} \exp\{-t/\tau_{+}\}$ , aus denen sich die Meßkurve additiv zusammensetzt, gestrichelt eingezeichnet.)

Wert ist etwas kleiner als der aus der Geometrie berechnete (6 pF). Die Abweichung kommt vermutlich dadurch zustande, daß die Raumladungsschicht eine endliche Ausdehnung ins Dielektrikum hinein besitzt. Aus dem Verhältnis der Kapazitäten folgt eine Dicke der Raumladungsschicht von ca. 0,5 mm. Abb. 5 ist außerdem zu entnehmen, daß Einschalt- und Rückstrom vorschriftsmäßig auf Null abklingen. Eine genaue Messung des stationären Stromes zeigt nur den Kriechstrom an, der bereits bei leerem Gefäß floß.

Aus den Ergebnissen sind mehrere Folgerungen zu ziehen:

a) Der Strom im Dielektrikum gehorcht dem Gesetz

$$j_d(t) = j_{0+} \exp\{-t/\tau_{+}\} + j_{0-} \exp\{-t/\tau_{-}\}. \quad (3)$$

Dies ist nur möglich, wenn bereits beim Anlegen des Kondensatorfeldes im Volumen Ladungsträger vorhanden waren. (Frühere Messungen<sup>3</sup> scheiden die Möglichkeit von Feldionisation bei einer Feldstärke von 650 V/cm mit Sicherheit aus.) Außerdem müs-

sen die Ladungsträger homogen im Volumen verteilt gewesen sein. Inhomogene Verteilung wäre gleichbedeutend mit einem zeitabhängigen Widerstand  $R(t)$ , der die Exponentialkurve modifiziert. Es scheidet auch jegliche Erzeugung oder Vernichtung von Ladungsträgern an der Grenzfläche Quarz – Dielektrikum aus, da in diesem Fall ein stationärer Strom fließen müßte, der den Kriechstrom des leeren Gefäßes übersteigt.

b) Aus Gl. (3) folgt für den Einschaltstrom zur Zeit  $t = 0$ :

$$j_d(0) = j_{0+} + j_{0-} = V(1/R_{+} + 1/R_{-}) = V/R. \quad (4)$$

Aus  $j_d(0)$  ist also der Gesamtwiderstand und damit die Leitfähigkeit des Dielektrikums zu bestimmen. (Prinzipiell ist dies auch aus den Zeitkonstanten  $\tau_{+}$  und  $\tau_{-}$  möglich. Dies liefert aber ungenauere Ergebnisse, da aus der Meßkurve erst durch graphische Analyse gemäß Abb. 6 die Einzelabklingkurven  $j_{0+} \exp\{-t/\tau_{+}\}$  und  $j_{0-} \exp\{-t/\tau_{-}\}$  ermittelt werden müssen.) In den Abb. 7, 8, 9 sind die für die Proben Diphenyl, Dekalin und Diphenyl + 0,01%

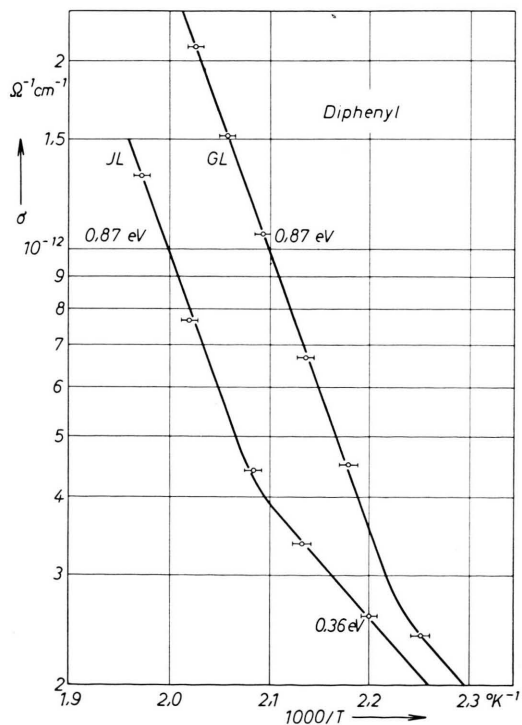


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Diphenyl: Vergleiche der mit isolierenden Elektroden (IL) gewonnenen Werte mit der Gleichstromleitfähigkeit (GL).

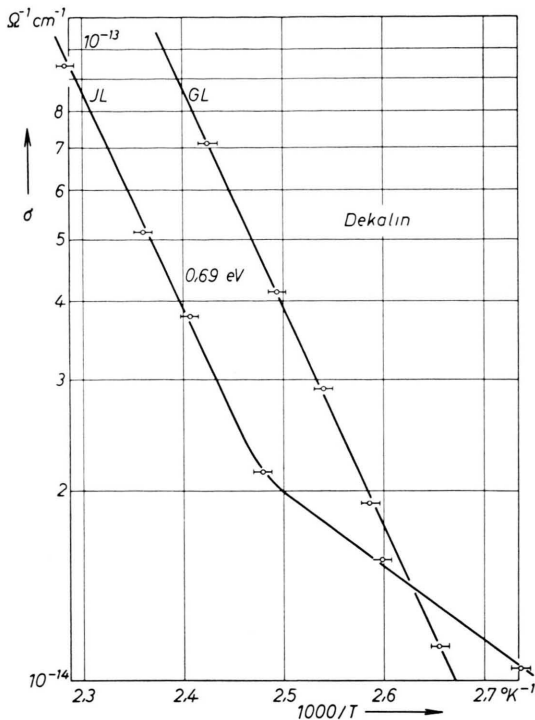


Abb. 8.  $\sigma(T)$  für Dekalin. (Analogie zu Abb. 7.)

Azobenzol ermittelten Leitfähigkeitswerte halblogarithmisch gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen. Man sieht, daß die bei isolierenden Elektroden gemessene Leitfähigkeit ebenso wie die Gleichstromleitfähigkeit dem Gesetz gehorcht<sup>5</sup>:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 = \sigma_{01} \exp\{-E_1/kT\} + \sigma_{02} \exp\{-E_2/kT\}$$

für  $T < T_{ii}$ ,

$$\sigma = \sigma_1 = \sigma_{01} \exp\{-E_1/kT\}$$

für  $T > T_{ii}$ . (5)

( $T_{ii}$  bezeichnet die Übergangstemperatur zwischen Hochtemperaturleitfähigkeit  $\sigma_1$  und Niedertempera-

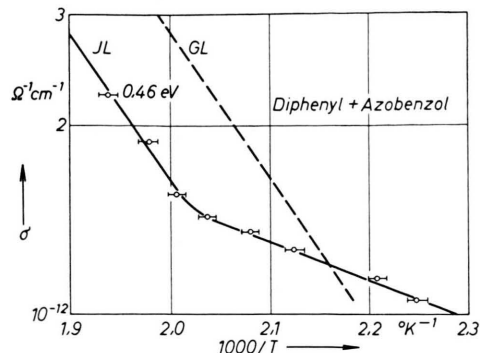


Abb. 9.  $\sigma(T)$  für Diphenyl-Azobenzol. (Die  $\sigma_{01}$ -Werte von GL- und IL-Kurve können nicht verglichen werden, da bei beiden Messungen die Azobenzol-Konzentration verschieden war.)

tureitfähigkeit  $\sigma_2$ .) In Tab. 1 sind die Bestimmungsgrößen für die Leitfähigkeit bei leitenden und isolierenden Elektroden zusammengestellt.

Daraus und aus den Abb. 7, 8, 9 ist ersichtlich, daß die Aktivierungsenergie  $E_1$  und  $E_2$  der Leitfähigkeit bei leitenden und isolierenden Elektroden identisch sind. (Daß die  $\sigma_{01}$ -Werte bei isolierenden Elektroden etwa um den Faktor 2 niedriger liegen, ist auf die veränderte Meßzellenform zurückzuführen. Bei den Gleichstrommessungen spielten die Elektrodenrandstörungen eine größere Rolle, so daß eine etwas zu hohe Leitfähigkeit vorgetäuscht wurde.) Das bedeutet, daß  $E_1$  und  $E_2$  tatsächlich die Aktivierungsenergien für die Volumleitfähigkeit sind\*. Insbesondere muß  $E_1$  in enger Beziehung zur Ionisierungsenergie eines organischen Moleküls in der Flüssigkeit stehen. (Möglicherweise ist noch eine Aktivierungsenergie der Beweglichkeit von der Größenordnung 0,05 eV enthalten<sup>6</sup>.) Die Elektroden beeinflussen demzufolge die Ladungsträgererzeugung nicht. Der Entladevorgang der Ladungsträger an lei-

Substanz	isolierende Elektroden			leitende Elektroden		
	$E_1$ (eV)	$E_2$ (eV)	$\sigma_{01}$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	$E_1$ (eV)	$E_2$ (eV)	$\sigma_{01}$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
Diphenyl	0,87	0,36	$6,5 \cdot 10^{-4}$	0,87	0,36	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Naphthalin	0,87	0,33	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,87	0,33	$3,5 \cdot 10^{-3}$
Dekalin	0,69	0,39	$8,5 \cdot 10^{-6}$	0,69	0,39	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Diphenyl-Azobenzol ( $c = 0,01$ Mol-Proz.)	0,46	0,12	$7,0 \cdot 10^{-8}$	0,46		
			$\frac{\sigma_{01}}{c} = 7 \cdot 10^{-4}$			

Tab. 1. Bestimmungsgrößen der Leitfähigkeit bei isolierenden und leitenden Elektroden.

\* Sie sind also nicht etwa die Schwellenenergien für die Injektion von Ladungsträgern an der Elektrode.

<sup>6</sup> O. H. LeBlanc jr., J. Chem. Phys. 37, 916 [1962].

tenden Elektroden erfordert offensichtlich keine oder nur eine sehr geringe Energie. Ordnet man letzterem Prozeß einen Widerstand  $R_E$  zu, so ist jedenfalls  $R_E \ll R$ . (Auf die Bedeutung dieser Feststellung wird noch eingegangen.)

Die Versuche an Dekalin, dessen  $E_1$ -Wert auf eine unbekannt Verunreinigung zurückzuführen ist<sup>5</sup>, und an Diphenyl + Azobenzol beweisen, daß auch bei Lösungen die  $E_1$ -Werte, die mit leitenden und isolierenden Elektroden gemessen werden, identisch sind. Dadurch wird sichergestellt, daß die in vorangegangenen Arbeiten<sup>5, 7, 8</sup> diskutierten  $E_1$ -Werte von Lösungen mit den Ionisierungsenergien der gelösten Stoffe korrelieren müssen und nicht etwa nur deren *trap*-Tiefe für injizierte Ladungsträger bezeichnen. In letzterem Fall müßte auch eine enge Beziehung zwischen den  $E_1$ -Werten und den Elektronenaffinitäten der gelösten Stoffe bestehen, was nicht der Fall ist<sup>5</sup>.

Es ist noch zu bemerken, daß das Verhältnis  $\sigma_{02}/\sigma_{01}$  bei isolierenden Elektroden etwa drei- bis viermal so groß ist wie bei leitenden. Der Grund ist möglicherweise in Raumladungsbildung zu suchen, die besonders im Bereich  $\sigma_2$  bei den Gleichstrommessungen die Volumfeldstärke herabsetzt und dadurch einen zu kleinen  $\sigma_2$ -Wert vortäuscht<sup>4</sup>. Außerdem ist nicht gewährleistet, daß bei den verschiedenen Messungen genau die gleiche Probenreinheit vorlag. Diese beeinflusst aber  $\sigma_2$  entscheidend.

c) Bei der Ionisation eines Flüssigkeitsmoleküls  $M$  entsteht ein Elektron und ein positives Molekülion gemäß der Gleichung



Sind beide beweglich, so verursachen sie die Leitfähigkeit  $\sigma = e(n_- \mu_- + n_+ \mu_+)$ . Aus Neutralitätsgründen ist  $n_+ = n_- = n$ ; d. h. es gilt

$$\sigma = en(\mu_+ + \mu_-) = [1/(Fq)](j_{0+} + j_{0-}).$$

Aus dem Verhältnis  $j_{0-}/j_{0+}$  erhält man folglich das Verhältnis der Beweglichkeiten:

$$\mu_-/\mu_+ = j_{0-}/j_{0+} \quad (7)$$

Tab. 2 gibt einige  $j_{0+}$ ,  $j_{0-}$  und  $j_{0-}/j_{0+}$ -Werte für Dekalin und Diphenyl. Man sieht, daß  $j_{0-}/j_{0+}$  angenähert temperaturunabhängig ist. (Eine größere Genauigkeit ist nicht zu erwarten, da die  $j_0$ -Werte mittels graphischer Kurvenanalyse gemäß Abb. 6

Substanz	Temp. °C	$j_{0-} \cdot 10^{10}$ (A)	$j_{0+} \cdot 10^{10}$ (A)	$\frac{j_{0-}}{j_{0+}}$
Dekalin	164	2,14	0,71	3,0
	151	1,27	0,33	3,8
	142	0,88	0,22	4,0
	112	0,356	0,11	3,3
Diphenyl	233	26,5	11,5	2,3
	224	14,1	8,2	1,7
	203	7,5	3,9	1,9

Tab. 2. Zusammenstellung einiger  $j_{0-}$ ,  $j_{0+}$  und  $j_{0-}/j_{0+}$ -Werte. Der Mittelwert von  $j_{0-}/j_{0+}$  ist 3,5 für Dekalin und 2,0 für Diphenyl.

gewonnen wurden.) Es müssen daher  $j_{0+}$  und  $j_{0-}$  derselben Temperaturabhängigkeit genügen, d. h. positive und negative Ladungsträger entstehen durch denselben Prozeß. Das schließt aus, daß eine der beiden Trägersorten vorwiegend aus Fremdionen besteht.

Von GZOWSKI<sup>9</sup> wurde die Beweglichkeit positiver und negativer Ionen gemessen, die bei  $\gamma$ -Bestrahlung von gesättigten Kohlenwasserstoffen entstanden. Für beide Ionenarten ergab sich  $\mu \approx 5 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/Vs. (Die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit lag in der Größenordnung 0,05 eV.) Daneben wurde noch eine nicht identifizierte Sorte negativer Ladungsträger („schneller Anionen“) festgestellt, deren Beweglichkeit etwa doppelt so groß ist. LeBLANC<sup>10</sup> erhielt für photoelektrisch aus der Kathode injizierte Überschusselektronen in Hexan  $\mu_- \approx 10^{-3}$ . Positive Ladungsträger in geschmolzenem Pyren, die durch UV-Bestrahlung im Volumen gebildet wurden<sup>6</sup>, ergaben den Wert  $\mu_+ \approx 3 \cdot 10^{-4}$ . Diese Meßwerte berechtigen uns, bei unseren Ergebnissen den negativen Ladungsträgern die größere Beweglichkeit zuzuschreiben. Da in Dekalin  $\mu_- = 3,5 \mu_+$  und in Diphenyl  $\mu_- = 2 \mu_+$  ist, kann es sich dabei nicht um normale Ionen handeln. Das bei der Ionisation nach Gl. (6) gebildete Elektron wird nicht in das tiefste freie Elektronenniveau eines Neutramoleküls eingebaut, das dadurch zum Ion würde, denn in diesem Fall müßte  $\mu_- = \mu_+$  sein. Andererseits spricht die Kleinheit von  $\mu_-$  gegen freie Elektronen. Es ist daher wahrscheinlich, daß sich ein entstandenes Elektron mit einer Solvathülle umgibt und ähnlich wie ein solvatisiertes positives Ion wandert. Das Verhältnis

<sup>7</sup> H. BÄSSLER u. N. RIEHL, Physics Letters **12**, 101 [1964].

<sup>8</sup> H. BÄSSLER u. N. RIEHL, Z. Naturforsch. **20 a**, 227 [1965].

<sup>9</sup> O. GZOWSKI, Z. Phys. Chem. **221**, 288 [1962].

<sup>10</sup> O. H. LeBLANC jr., J. Chem. Phys. **30**, 1443 [1959].

$\mu_-/\mu_+$  ergibt sich aus den Massen von Elektron ( $m_{el}$ ), dessen Solvathülle ( $m_{-solv}$ ), positivem Ion ( $m_+$ ) sowie dessen Solvathülle ( $m_{+solv}$ ):

$$\mu_-/\mu_+ = \sqrt{(m_+ + m_{+solv}) / (m_{el} + m_{-solv})}. \quad (8)$$

Mit  $m_{-solv} = x_- m$ ,  $m_{+solv} = x_+ m$ ,  $m_{el} \ll m$

$$(m = \text{Molekülmasse})$$

erhält man im Fall von Diphenyl:

$$\mu_-/\mu_+ = \sqrt{(1 + x_+) / x_-} = 2.$$

Bei Annahme von  $x_+ = 12$  (dichteste Kugelpackung) ergibt sich  $x_- = 3,2$ . Die Solvathülle des Elektrons ist also wesentlich kleiner als die des positiven Ions. Dies ist verständlich, da das Elektron infolge seiner Kleinheit gar nicht als Zentrum einer dichtesten Kugelpackung wirken kann.

Dieses „solvatisierte Elektron“ dürfte identisch sein mit dem von Gzowski beobachteten „schnellen Anion“.

#### IV. Bemerkungen zum Entladevorgang

Es wurde festgestellt, daß in organischen Flüssigkeiten die Ladungsträgererzeugung von den Elektroden völlig unabhängig ist und daß bei Metall Elektroden und stationärem Stromdurchgang der Entladewiderstand gegenüber dem Volumwiderstand vernachlässigbar ist. Das bedeutet, daß das an der Anode ankommende Elektron sofort mit einem Loch im Leitungsband der Metallelektrode rekombiniert. Es ist dabei keine Ladungsträgerinjektion in das Dielektrikum erforderlich. Anders an der Kathode. Die Neutralisation eines ankommenden positiven Ions kann nur innerhalb des Dielektrikums an der Grenzschicht zum Metall erfolgen. Dazu muß also ein Elektron in die Grenzschicht injiziert werden. Das Experiment besagt, daß dafür kein meßbarer Energieaufwand nötig ist. Dies wirft aber die Frage auf, weshalb bei leitenden Elektroden kein Leitfähigkeitsanteil beobachtet wird, der auf injizierte Überschusselektronen zurückzuführen ist. Bei einer Leitungselektronendichte von etwa  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$  müßte eine Metallkathode einen ohmschen Kontakt zum Dielektrikum bilden können. Dies läßt sich folgendermaßen erklären:

Die photoelektrische Injektion eines Elektrons aus der Metallkathode ins Dielektrikum erfordert etwa 4 eV<sup>11, 12</sup>. Im thermischen Gleichgewicht ist die Dichte der injizierten Ladungsträger daher vernachlässigbar (ca.  $10^{-14} \text{ cm}^{-3}$ ) gegenüber dem durch Volumen-Ionisation entstandenen Anteil. Da die Energiezustände eines positiven Ions in einer Flüssigkeit nicht quantelt sind, besitzt dieses bei seiner Ankunft an der Kathode genau deren Potential, bzw. das ihrer Leitungselektronen (siehe Abb. 10). Zwar trennt

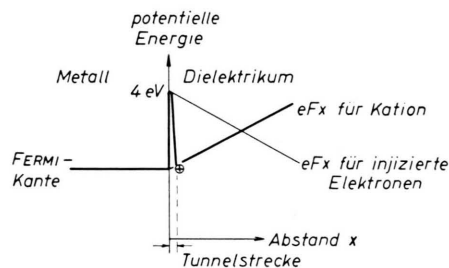


Abb. 10. Verlauf der potentiellen Energie für die Entladung eines an der Kathode angelangten positiven Ions.

jetzt noch ein Potentialberg von der Höhe 4 eV Elektron und Kation voneinander, doch hat dieser nur die Dicke des mittleren Molekülzwischenraumes, so daß er durchtunnelt werden kann. Der Exponentialfaktor der Tunnelwahrscheinlichkeit, d. h. die Durchlässigkeit der Potentialschwelle, beträgt bei  $d = 2 \text{ \AA}$ ,  $U - E = 4 \text{ eV}$ :

$$W \sim \exp\left\{-\left(2d/\hbar\right)\sqrt{2m(U-E)}\right\} = 10^{-2}.$$

Da einem Kation etwa  $10^{10}$  Leitungselektronen gegenüberstehen, ist es folglich möglich, daß durch Tunneleffekt jedes ankommende positive Ion ohne Energieaufwand sofort entladen wird. Eine Injektion ohne Ion ist aber ausgeschlossen. (Die Dicke des Potentialwalles wäre dann durch das angelegte Feld bestimmt:  $d = 4 \text{ eV}/F$ , siehe Abb. 10.) Da der Entladewiderstand für Kationen also sehr klein ist, kann der von FORSTER<sup>4</sup> gemessene verstärkte Potentialabfall in Kathodennähe nicht auf Ionen zurückzuführen sein, die „auf ihre Entladung warten“. Eigene Messungen sprechen dafür, daß es sich dabei um Verunreinigungen handelt, die sich entweder durch mechanische Sedimentation oder aus elektrostatischen Gründen (größeres  $\epsilon$ ) an der Elektrode ablagnern.

<sup>11</sup> M. J. MORANT, Nature, Lond. **187**, 48 [1960].

<sup>12</sup> Daher erfordert die Entladung eines Elektrons aus dem Dielektrikum an der Anode keine Energie.