

kann die Einschwingzeit jeder angeregten Eigenschwingung bestimmt werden.

Die Extrapolation des k -ten Geradenstückes gegen $\nu = 0$ ergibt $\sum_{i=k}^n I_{0i}$, also bis auf den Faktor $(1 - 2\gamma)/2$ die Summe der Gleichstromintensitäten der noch an der Laseroszillation beteiligten Eigenschwingungen. Durch Differenzbildung dieser Extrapolationswerte kann man deshalb die Ausgangsleistung jeder einzelnen Eigenschwingung im stationären Zustand bestimmen.

Weil in unserem Experiment die Unterbrecherfrequenz lediglich bis 15 kHz variiert werden konnte, war es nur möglich, für solche Eigenschwingungen getrennte Einschwingzeiten zu messen, bei denen diese größer als 70 μsec waren. Bei höherer Pumpleistung liegen aber die Einschwingzeiten für die axialen Eigenschwingungen unterhalb dieses Wertes. Man erhält in diesem Falle eine Gerade ohne Knickstruktur, die um so flacher verläuft, je höher die Pumpleistung ist. Man kann dann aus der Steigung der Geraden nur eine mittlere Einschwingzeit aller beteiligten Eigenschwingungen bestimmen.

Je mehr Eigenschwingungen mit Einschwingzeiten größer als die minimale Unterbrecherzeit an der Laseroszillation beteiligt sind, desto kürzer werden die Geradenstücke im $I(\nu), \nu$ -Diagramm, weil der Einschwingvorgang der jeweils ausfallenden Eigenschwingung Abweichungen von der Geraden verursacht. Bei zu vielen Eigenschwingungen erhält man deshalb eine gleichmäßig gekrümmte Kurve. Dies konnte experimentell geprüft werden, indem durch Eigenschwingungs-Selektion (z. B. durch zwei gekreuzte Drähte innerhalb des Resonators) nur höhere Wellenformen angeregt wurden, die wegen ihrer größeren Beugungsverluste längere Einschwingzeiten haben. Ohne eine solche Selektion würde fast die gesamte Intensität in axiale Eigenschwingungen ausgesandt werden. Der Anteil der höheren Wellenformen wird dann so klein, daß ihre Einschwingvorgänge nicht mehr gemessen werden können.

Durch diese Experimente kann man also auf einfache Weise die Einschwingzeiten verschiedener Eigenschwingungen getrennt messen, sowie die Leistung, die in diesen im stationären Zustand ausgesandt wird.

Anmerkungen zum Artikel von H. Gutbier

„Über den Zusammenhang zwischen effektiver Atomladung und Bildungswärme einer Verbindung“

J. P. SUCHET

Institut de Magnétisme et de Physique du Solide,
C.N.R.S., Bellevue/Meudon (S & O), France

(Z. Naturforsch. **20 a**, 743–744 [1965]; eingeg. am 13. November 1964)

Der interessante Artikel von GUTBIER¹ hat vielleicht das Vorhandensein zweier verschiedener Konzeptionen der effektiven Atomladung nicht genügend gezeigt. Es wurde vor kurzem angeregt^{2,3}, mindestens die „physikalische“ Ladung e^* (1949 von SZIGETI⁴ für schwingende Atome bestimmt) von der „chemischen“ Ladung q (eines ruhenden Atoms⁵), gegeben durch das „kristallchemische Modell“^{6,7}, zu unterscheiden.

Tab. 1 von¹ zeigt die völlige Abwesenheit von Beziehungen zwischen den nach der optischen Methode und den nach der Grenzstrukturmethode bestimmten Ladungen. In der hier folgenden Tabelle sieht man, daß die nach der Grenzstrukturmethode bestimmten Ladungen doch „chemische“ Ladungen zu sein scheinen, obwohl sie systematisch kleiner als die Ladungen q des kristallchemischen Modells sind⁶. Dies folgt aus

Substanz (Zinkblende- Struktur)	Physikalische Ladung e^*	Chemische Ladung q	
		kristall- chemisches Modell ^{6,7}	Grenz- struktur- methode ⁸
GaP		1,50	
GaAs	0,51	0,49	0,33
GaSb	0,33	−0,49	−0,15
InP	0,68	1,44	0,69
InAs	0,56	0,69	0,48
InSb	0,42	−0,04	0,08
ZnS	0,96	1,09	0,86
CdS		0,97	0,80
SiC		2,66	
CuCl	1,10	0,59	0,53
CuBr	0,995	0,38	0,44
Al ₂ S ₃		1,53 (Al)	
Al ₂ Se ₃		0,26 (Al)	

der negativen Ladung von Gallium in GaSb, die durch Lithium-Diffusionsexperimente (HROSTOWSKI und FULLER⁹) und die elektrostatische Anziehung zwischen Li^+ -Ionen und Sb-Fehlstellen bestätigt wurde. Es folgt auch aus dem niedrigen Wert der Ladungen in InSb, der von GUÉRON¹⁰ experimentell nachgewiesen wurde und die geringe Elektronenstreuung und die hohe Beweglichkeit in dieser Verbindung erklärt.

¹ H. GUTBIER, Z. Naturforsch. **19 a**, 1154 [1964].

² J. P. SUCHET, C. R. Acad. Sci., Paris **258**, 2305 [1964].

³ F. BAILLY, C. R. Acad. Sci., Paris **260**, 138 [1965].

⁴ B. SZIGETI, Trans. Faraday Soc. **45**, 155 [1949].

⁵ J. P. SUCHET, Proc. Intern. Conf. on Semiconductor Physics, Prag 1960, Czech. J. Phys. **11**, 904 [1961].

⁶ J. P. SUCHET, J. Phys. Chem. Solids **21**, 156 [1961].

⁷ J. P. SUCHET, Chemical Physics of Semiconductors, D. van Nostrand Co., London 1965.

⁸ H. KIMMEL, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Erlangen 1963; Physikal. Verhandl. **14**, 133 [1963].

⁹ H. J. HROSTOWSKI u. C. S. FULLER, J. Phys. Chem. Solids **4**, 155 [1958].

¹⁰ M. GUÉRON, Thèse d'Etat, Paris 1964.



Man sollte demnach erwarten, daß man dieselbe chemische Ladung auch aus der Bildungswärme bekommt. Das scheint jedoch für die III–V-Verbindungen, die die beweiskräftigsten wären, nicht zuzutreffen. Man wird sich daher fragen, ob der Autor nicht eine zu ein-

fache Beziehung gesucht hat, und ob die Bildungswärme nicht außer der COULOMB-Energie eine kovalente Energie enthält. Für InSb müßten z. B. die Formeln $\text{In}^{3+}\text{Sb}^{3-}$ und $\text{In}(\text{sp}^3)\text{Sb}(\text{sp}^3)$ (d. h. In^-Sb^+) berücksichtigt werden⁷.

**Stellungnahme zu den Anmerkungen von J. P. Suchet
über den Artikel von H. Gutbier:**

**„Über den Zusammenhang zwischen effektiver
Atomladung und Bildungswärme
einer Verbindung“**

H. GUTBIER

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG,
Erlangen

(Z. Naturforsch. **20 a**, 744 [1965]; eingegangen am 16. April 1965)

Aus der Tabelle der oben zitierten Arbeit¹ geht hervor, daß die aus der Bildungswärme ΔH_B ermittelten effektiven Atomladungen im allgemeinen in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten nach der Grenzstrukturmethode² sind. Bei einigen III–V-Verbindungen, wie InSb, GaSb und GaAs, ist die Übereinstimmung allerdings nicht gut. Wenn auch nicht einzusehen ist, weshalb nach SUCHETS³ Meinung speziell die III–V-Verbindungen ein besonders beweiskräftiger Prüfstein für die ΔH_B -Methode sein sollten, so ist diese Unstimmigkeit doch unbefriedigend.

Nachdem nun die Arbeit von KIMMEL⁴ über die Grenzstrukturmethode in vollem Umfang vorliegt, ist auch die Ursache der Unstimmigkeit zu erkennen. Bei der Verknüpfung der Bildungswärme mit der effektiven Ladung ε gemäß

$$\Delta H_B/z' = (\varepsilon/z)^2 \cdot 1/d \quad (1)$$

wurde nur ein ionogener Bindungszustand berücksichtigt¹. Der Tab. 1 der Arbeit von KIMMEL ist zu entnehmen, daß im allgemeinen diese Vereinfachung zulässig ist. Bei einigen III–V-Verbindungen liefert jedoch nicht nur der ionogene Zustand $\text{A}^{3+}\text{B}^{3-}$, sondern auch der antiionogene Zustand $\text{A}^{3-}\text{B}^{3+}$ merkliche Beiträge zur effektiven Ladung⁴. In diesem Fall müßte obige Beziehung bei gleicher Grundkonzeption wie folgt erweitert werden:

$$\Delta H_B/z = (1/d) [(\varepsilon_1/z)^2 + (\varepsilon_2/z)^2], \quad (2)$$

wo ε_1 und ε_2 die den beiden Ionenzuständen zuzuordnenden Teilladungen darstellen.

Zur Überprüfung dieser Beziehung setzen wir sinngemäß $\varepsilon_1/z = e w_1$ und $\varepsilon_2/z = e w_2$, wo w_1 und w_2 nach KIMMEL die Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten

der Ionenzustände darstellen. Aus der Beziehung (2) erhält man dann mit den bei KIMMEL angegebenen Werten für w_1 und w_2 die in Abb. 1 aufgeführten Werte für ΔH_B , denen die gemessenen Werte gegenübergestellt sind.

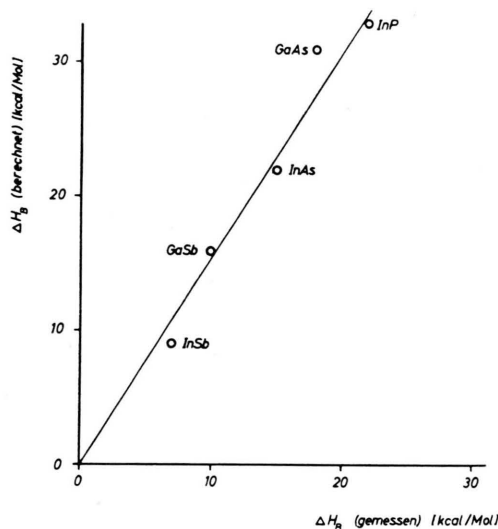


Abb. 1. Vergleich von gemessener und nach (2) berechneter Bildungswärme einiger III–V-Verbindungen.

Abgesehen von einem noch nicht geklärten systematischen Unterschied zwischen beiden Wertegruppen – eine Diskussion dieses Punktes würde hier zu weit führen – ist die Übereinstimmung in diesem Zusammenhang als befriedigend zu bezeichnen.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß die hier angegebene direkte Verknüpfung zwischen Bildungswärme und effektiver (chemischer) Atomladung im Prinzip auch bei den III–V-Verbindungen Gültigkeit hat. Bei der numerischen Anwendung ist die früher angegebene Beziehung (1) in dieser Form jedoch auf Verbindungen beschränkt, bei denen im wesentlichen nur ein ionogener Bindungszustand einen merklichen Beitrag zur Gesamtenergie des Systems liefert, was erfahrungsgemäß – mit Ausnahme einiger III–V-Verbindungen – auch der Fall zu sein scheint.

¹ H. GUTBIER, Z. Naturforsch. **19 a**, 1154 [1964].

² H. KIMMEL, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Erlangen 1963; Physikal. Verhandl. **14**, 133 [1963].

³ J. P. SUCHET, Z. Naturforsch. **20 a**, 743 [1965], voranstehend.

⁴ H. KIMMEL, Z. Naturforsch. **20 a**, 359 [1965].