

Anwendung der von Straubel modifizierten Millikan-Anordnung zur Messung der Photo-Ionisationsschwellen von Kristallen

H. GERISCHER und W. RANKE

Institut für Physikal. Chemie und Elektrochemie der Techn. Hochschule München

(Z. Naturforsch. **24 a**, 463—464 [1969]; eingegangen am 27. Januar 1969)

An improved photoelectric method has been developed for determining the ionization potential of crystals. Results are reported for pyrene, perylene, 1,2-benz-anthracene and rhodamin-B.

Zur Bestimmung von Photo-Ionisationsschwellen wird meistens der Austrittsstrom einer bestrahlten Kristalloberfläche gemessen¹. Dazu sind ein hohes Vakuum und größere Einkristalle als Elektroden erforderlich.

Eine andere Methode, bei der man kein Vakuum braucht, wurde von POPE² entwickelt. Er verwendete die Millikan-Anordnung, um den Elektronenaustritt aus der Oberfläche kleiner Kriställchen über die Änderung von q/m (Ladung/Masse) verfolgen zu können. In der normalen Millikan-Anordnung ist es aber sehr mühsam, die Abgleichbedingung einzustellen, wodurch derartige Messungen sehr zeitraubend werden. Wir haben deshalb eine von Straubel angegebene Modifikation³ dieser Methode zum gleichen Zweck benutzt und damit in sehr viel einfacherer Weise den photoelektrischen Elektronenaustritt verfolgen können. Über diese Anordnung und einige damit erhaltenen Resultate wird hier berichtet.

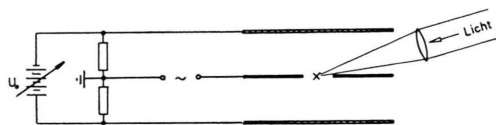


Abb. 1. Versuchsanordnung, schematisch; x = Sattelpunkt des inhomogenen Wechselfeldes; U_0 = Gleichspannung zum Einstellen der Abgleichbedingung.

Der wesentliche Unterschied der Straubel'schen Anordnung besteht in der Überlagerung des Gleichfeldes, das zur Einstellung der Schwebebedingung dient, mit einem inhomogenen Wechselfeld. Dieses wird durch die in Abb. 1 skizzierte Lochblendenanordnung erzeugt. Aus der Theorie folgt, daß geladene Teilchen in Richtung auf den Mittelpunkt der Lochplatte hin (Sattelpunkt des inhomogenen Feldes) beschleunigt werden, solange eine bestimmte Höhe der Wechselfeld-Amplitude nicht überschritten wird, oberhalb der eine Resonanzschwingung auftritt. Man kann auf diese Weise das Teilchen schon ohne Abgleich der überlagerten Gleichspannung festhalten und diesen Abgleich dann sehr bequem vornehmen.

Das Gleichfeld beschleunigt das Teilchen in der üblichen Weise, wie es für den Millikan-Versuch charakteristisch ist. Außerhalb des Sattelpunktes für das Wechselfeld überlagert sich die rücktreibende Kraft des Wechselfeldes den Komponenten von Gleichfeld und Schwerkraft. Bei Erfüllung der Abgleichbedingung befindet sich das Teilchen genau im Zentrum der Lochblende in Ruhe. Andernfalls bleibt das Teilchen ein Stück aus der Ruhelage ausgelenkt und vollführt dort kleine Schwingungen im Rhythmus des Wechselfeldes.

Eine Messung verläuft folgendermaßen. Mit einem geladenen Stab werden kleine Kriställchen aufgenommen und in den Kondensator geschüttelt, bis ein Teilchen mit geeignetem q/m in der Lochblende schweben bleibt. Danach wird der Abgleich vorgenommen und dann das Teilchen mit monochromatischem Licht bestrahlt. Als Schutzgas diente nachgereinigter Stickstoff.

Die durch Elektronenaustritt hervorgerufene Ladungsänderung wurde aus der Änderung der Abgleichbedingung bestimmt. Daraus wurde die Quantenausbeute der Photoemission für verschiedene Lichtfrequenzen in relativen Einheiten berechnet. Abb. 2 zeigt ein solches Resultat für Perylen.

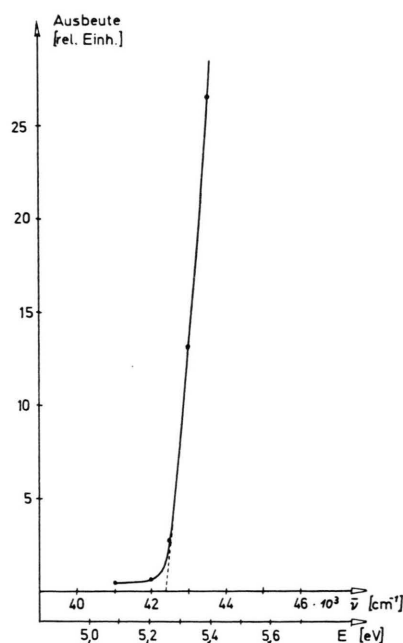


Abb. 2. Quantenausbeute des Elektronenaustritts für Perylen in rel. Einheiten.

¹ F. GUTMANN u. L. E. LYONS, *Organic Semiconductors*, Wiley & Sons, New York 1967, S. 99.

² M. POPE, *J. Chem. Phys.* **36**, 2810 [1962]. — *Sci. Amer.* **216**, 86 [1967].

³ H. STRAUBEL, *Acta Phys. Austr.* **13**, 265 [1960].

⁴ A. MÜLLER, *Ann. Physik*, 7. Folge **6**, 206 [1960].



Da der Elektronenaustritt nicht scharf an der Ionisationsschwelle J_c einsetzt, wurde J_c hier durch Extrapolation des steilen Kurvenastes bis zur Abszissenachse gewonnen. Auf der Willkür dieser Bestimmungsmethode beruht hauptsächlich die Unsicherheit der J_c -Werte, die in der Tabelle 1 für eine Reihe der von uns untersuchten Substanzen zusammengefaßt sind. Die zum Vergleich angegebenen Literaturwerte, die mit der üblichen Methode erhalten wurden, zeigen recht gute Übereinstimmung mit unseren Werten. Dieses neue Verfahren hat aber den Vorzug wesentlich größerer Einfachheit und Bequemlichkeit.

Wir sind Herrn Prof. H. STRAUBEL für seine freundliche Beratung beim Aufbau der Apparatur sehr zu Dank verpflichtet.

Stoff	Photo-Ionisationsschwelle [eV]	
	Literaturwert ⁵	hier gemessener Wert
Pyren	5,81	5,78 ± 0,07
Perylen	4,76	5,26 ± 0,07
	5,35	
1.2-Benzanthracen	5,68	5,63 ± 0,07
Rhodamin B	5,1	5,10 ± 0,07

Tab. 1. Mit der Lochblenden-Anordnung gemessene Photo-Ionisationsschwellen.

⁵ F. GUTMANN u. L. E. LYONS, Organic Semiconductors, Wiley & Sons, New York 1967, S. 693.

Self-Diffusion in Molten Rubidium Nitrate

ANDERS BEHN and CARL-AXEL SJÖBLOM

Department of Physics, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden

(Z. Naturforsch. **24 a**, 464—465 [1969]; eingegangen am 2. Januar 1969)

The self-diffusion coefficient of the rubidium ion in molten rubidium nitrate has been measured with the porous-frit technique¹. The result is well described with an Arrhenius equation

$$D_{\text{Rb}} = 1.57 \times 10^{-3} \exp - \left(\frac{5670}{RT} \right) \quad (318-499^\circ\text{C})$$

where D_{Rb} is expressed in cm^2s^{-1} , R in $\text{cal mole}^{-1}\text{degree}^{-1}$, and T in degrees Kelvin. It is found that D_+ varies inversely with cation radius in all molten alkali nitrates. D_- has been calculated from the semi-empirical correlation equation between self-diffusion coefficients, equivalent conductivity, and external transport number in a pure molten salt developed by LAITY². D_- is within experimental accuracy equal to D_+ within the whole temperature interval.

The self-diffusion coefficient of the cation in molten rubidium nitrate has been measured with the porous-frit technique¹ in order to complete the picture of transport properties in molten alkali nitrates. With the exception of rubidium nitrate these liquids have been extensively studied and thus it has been possible to draw conclusions about the species present in these melts. The present investigation is also intended to test the applicability of a simple model which describes a melt as composed of three ionic species, one cation, one anion, and one tagged ion^{3,4}.

Experimental

The experimental procedure has been described elsewhere in detail⁵. Its general features are as follows: A porous glass disc filled with a radioactive melt is suspended in a well-stirred inactive melt for a suitable time (of the order of

10 minutes). If a γ -active isotope is available the total radioactivity of the disc is measured with a scintillation counter before and after it has been immersed in the melt. The diffusion coefficient of the tagged ion can be calculated from these data, the immersion time, and the effective thickness of the disc (which has to be determined in a separate calibration experiment).

The experiments were not extended above 500°C due to the onset of thermal decomposition of the melt. The experimental temperatures were measured with a calibrated thermocouple connected to a potentiometric bridge and they were kept constant within 1°C with a temperature controller. The exchange of cations between the melt and the porous glass frit was investigated after each experiment but it was found to be insignificant below 500°C .

Results and discussion

The results are given in Fig. 1 and they can be summarized in an Arrhenius equation obtained by least squares

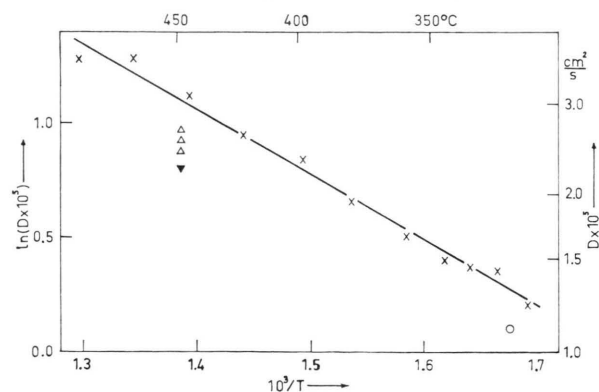


Fig. 1. D_{Rb} in molten RbNO_3 according to the present investigation (\times), HONIG⁷ (\blacktriangledown), KWAK⁸ (\triangle), and FORCHERI et. al.⁹ (\circ). The line corresponds to the equation

$$D_{\text{Rb}} = 1.57 \times 10^{-3} \exp - (5670/RT) \text{ cm}^2\text{s}^{-1}.$$

¹ C.-A. SJÖBLOM, Transport Studies in Molten Salts, Abstr. Goth. Diss. Sci. **8**, 6 [1968].

² R. W. LAITY, Disc. Faraday Soc. **32**, 172 [1962].

³ A. KLEMM, Z. Naturforsch. **15 a**, 173 [1960].

⁴ R. W. LAITY, J. Chem. Phys. **30**, 682 [1959].

⁵ C.-A. SJÖBLOM and J. ANDERSSON, Z. Naturforsch. **23 a**, 239 [1968].

⁶ A. HALD, Statistical Theory with Engineering Applications. John Wiley & Sons, New York 1952, p. 522.