

VERSAMMLUNGSBERICHTE**Kaiser Wilhelm-Institut
für medizinische Forschung, Heidelberg.**

Colloquium vom 8. November 1937.

Vorsitz: W. Bothe.

R. W. Pohl, Göttingen: „Neue Untersuchungen über primäre und sekundäre lichtelektrische Ströme in Kristallen.“¹⁾

Vortr. weist darauf hin, daß wie viele andere Eigenschaften des festen Körpers auch die der Leitfähigkeit von der chemischen Reinheit abhängig ist. Unter den absolut reinen Stoffen gibt es nur metallische Leiter, ausgezeichnet durch die Anwesenheit von Elektronen, und Isolatoren, ausgezeichnet durch die Abwesenheit von Elektronen; eine unterschiedliche „Beweglichkeit“ von Elektronen gibt es nicht. Die Halbleiter, die in ihrer Leitfähigkeit zwischen den Metallen und den Isolatoren stehen, sind chemisch uneinheitliche Stoffe, z. B. Mischkristalle, in ihnen werden die die Leitfähigkeit bedingenden Elektronen entweder durch thermische oder durch optische Dissoziation frei. Die Auswirkungen dieser Dissoziation sind dentisch, und die Bevorzugung der Photodissoziation bei den Messungen beruht nur auf der experimentell einfacheren Versuchsanordnung. Legt man an einen zwischen zwei Elektroden befindlichen photoelektrischen Halbleiter eine Spannung an, so resultiert beim Belichten infolge der Bewegung der gebildeten Elektronen zur Anode der „negative Primärstrom“, dessen Stärke dividiert durch die Äquivalentladung ψ (Meßstromausbeute) genannt wird.

Läßt man auf den zu untersuchenden Kristall das Licht als schmales Bündel parallel zu den Elektroden einfallen, so ist ψ von der Entfernung zwischen Lichtsonde und Anode abhängig; ψ steigt mit zunehmendem Abstand an, bis der Abstand gleich der mittleren Weglänge der Elektronen (w) ist, und bleibt bei weiterer Entfernung der Sonde von der Anode konstant. Bei homogener Belichtung des ganzen Kristalls nähert sich die Ausbeute mit wachsender Weglänge der Elektronen (bei konstantem Elektrodenabstand l) asymptotisch dem Wert von 0,5 für $\frac{\psi}{\eta}$ (η = Quantenausbeute, d. h. Zahl der gebildeten Elektronen pro absorbierte Quanten und Sekunde), der bei $\frac{w}{l} > 15$ praktisch erreicht wird. Es ist leicht einzusehen, daß $\frac{\psi}{\eta}$ nicht den Wert 1 erreichen kann, da der tatsächlich zurückgelegte Weg der gebildeten Elektronen 0 bis l , je nach dem Ort ihrer Entstehung, und damit im Mittel $\frac{l}{2}$ beträgt.

Die Messungen wurden an Alkalihalogeniden durchgeführt, die etwa 10^{17} Metallatome/cm³ als Beimengung enthielten und dadurch gefärbt waren. Zur Vermeidung von Polarisationserscheinungen ist die Verwendung kleiner Stromstärken (10^{-12} A) erforderlich. Bei hinreichend tiefen Temperaturen setzt der Strom „trägheitslos“ in voller Höhe sofort beim Belichten ein und verschwindet ebenso schnell und restlos wieder beim Verdunkeln. NaCl zeigt solches Verhalten bei Zimmertemperatur. Schon bei 80°, bei höherer Temperatur in noch stärkerem Maße, folgt aber auf den ersten Einsatzwert des Photostromes ein allmähliches weiteres Ansteigen, und nach dem Verdunkeln klingt der Strom nur langsam ab. Hier macht sich eine thermische Diffusion bemerkbar, die z. B. bei KCl erst bei -130° ausgeschaltet wird. -- Wichtig ist vor allem der trägheitslose Strom bei tiefen Temperaturen. Er entsteht durch die Bewegung der Elektronen zwischen ihrer optischen Abspaltung und ihrer ersten Wiederfestlegung. Der dabei zurückgelegte Weg wird der „Schubweg“ genannt. Seine Größe entspricht der spezifischen Leitfähigkeit der Metalle, und er hängt in gleicher Weise wie diese Leitfähigkeit von der Temperatur ab. Verfolgt man diese Abhängigkeit mit ständig sinkender Temperatur, so erreicht man ein Temperaturgebiet, in dem die Kaliumatome als optische Elektronen-

quelle versagen. Doch kann man sie dann durch eine andere lichtelektrische Elektronenquelle ersetzen, nämlich kolloidale Kaliumteilchen, (kenntlich durch ihr Absorptionspektrum), und die Parallelität zwischen der Elektronenleitung im Isolator und im Metall bis zu -235° herab verfolgen.

Bei der Benutzung von Kaliumatomen als optische Elektronenquelle wurde die überraschende Feststellung gemacht, daß unter optimalen Bedingungen pro absorbiertes Lichtquant 2 Metallatome (Farbzentren) Elektronen ausscheiden. Da sich umgekehrte Proportionalität zwischen Weglänge der Elektronen und der Konzentration der Farbzentren nachweisen läßt, kommt Vortr. zu der Annahme, daß ein wanderndes Elektron seinen Weg stets in der Nähe eines Metallatoms beschließt und daß dieses Atom zum 2. Elektronen-aussender wird.

Die untersuchten Halbleiter befinden sich nicht im thermischen Gleichgewicht, ein Umstand, der den abnormalen Temperaturgang der photoelektrischen Erscheinungen erklärt. Diese Schwierigkeit läßt sich umgehen, wenn man die erforderlichen Metallatome auf andere Weise in den Kristallein entstehen läßt, z. B. durch Photodissoziation der Alkalihydride. In diesem Fall tritt allerdings eine Ionenleitung (Dunkelleitung) hinzu, doch läßt sich der photoelektrische Effekt sehr einfach durch Subtraktion des Dunkelstromes vom „Lichtstrom“ ermitteln. Man vermeidet bei dieser Anordnung günstigerweise auch die Polarisation. — Der in der Technik verwendete photoelektrische Effekt der Halbleiter beruht jedoch nicht auf dem bisher behandelten negativen Primärstrom, sondern auf der viel stärkeren sekundären Stromleitung. In Halbleitern wie Selen verursacht der Primärstrom nämlich relaisartig die Auslösung eines Sekundärstromes. Ein derartiger Sekundärstrom läßt sich auch in dem mit K-Atomen (gebildet durch Photodissoziation von KH) durchsetzten Kaliumhalogenidkristall erzeugen, wenn eine Elektronenleitung im Dunkeln geschaffen wird, beispielsweise durch Verwendung von Calciummetall als Kathode, da dieses eine sehr kleine Elektronenaustrittsarbeit besitzt. Die durch Photodissoziation aus den K-Atomen unter Freigabe eines Elektrons gebildeten „farblosen“ K⁺-Ionen vereinigen sich in diesem Fall bald wieder mit einem Elektron der Dunkelleitung unter Bildung eines neuen, thermisch dissoziierbaren Farbzentrums (eines K-Atoms), und so setzt sich das Spiel fort, bis das K-Atom durch Vereinigung mit H zu KH verschwindet. Durch diesen sekundären Effekt steigt sich $\frac{\psi}{\eta}$ weit über 1 hinaus und wird, wenn wesentlich größer als l ist, und der Idealfall eines reinen Elektronenleiters vorläge, unendlich.

Die Arbeiten wurden gemeinsam mit Hilsch unter Mitarbeit von Pick und Glaser durchgeführt.

**Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie
und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.**

Colloquium vom 16. November 1937.

Dr. W. Kirsch: „Gleichgewichte zwischen Kristallen und Schmelze im Kautschuk und deren Abhängigkeit von Temperatur und Druck.“²⁾

Die Tatsache, daß im gedehnten Kautschuk von einem bestimmten Dehnungsbetrage an gittermäßige Ordnung, Kristallisation, einsetzt, ist durch Röntgenfaserdiagramm, optische Anisotropie, Jcule-Effekt und Dichte-Zunahme bewiesen.

Welches das wirksame Prinzip, ob Druck oder richtungsbedingende Dehnung, für eine derartige Kristallisation darstellt, war bisher nicht experimentell bestätigt. Aus der Annahme heraus, daß der durch die Dehnung wirkende Druck die Kristallisation, die Dehnung selbst aber zunächst nur eine Ausrichtung der Moleküle bewirkt, wurden Versuche unter allseitigem Druck an Rohkautschuk (Latexfilm) vorgenommen. Es wurde festgestellt, daß Rohkautschuk beim Lagern bei Temperaturen von $+7^{\circ}$ und darunter nach einer gewissen Zeit ohne mechanische Beeinflussung kristallin wird. Die Einstellzeit ist temperaturabhängig. Mit steigenden

¹⁾ Vgl. dazu auch Hilsch, diese Ztschr. 49, 69 [1936]; sowie ebenda 49, 669 [1936] und 50, 714 [1937].

²⁾ Dissertation, Berlin 1937.