

len hinweist, so daß eher Zusammenhänge mit dem Gleichstromverhalten zu erwarten sind.

Trägt man dementsprechend die relative Kapazitätserhöhung im Strommaximum über der Exzeßstromdichte oder einer proportionalen Größe auf, so findet man in Abhängigkeit von der Dotierung der Kristalle das in Abb. 4 aufgezeigte Verhalten, wonach die Exzeßkapazität um so größer ist, je höher der Exzeßstrom ansteigt. Die Exzeßkapazität scheint demnach durch die gleichen Zusatzterme hervorgerufen zu werden, die den Exzeßstrom verursachen. Dies zeigte auch der Einbau von Kupfer, der eine besonders große Exzeßkapazität hervorrufen kann.

Bei den Proben entsprechend der oberen Kurve mit niedrigerer Dotierung, die besonders sorgfältig unter möglichst konstanten Bedingungen hergestellt sind, wurden die Untersuchungen auf das Alterungsverhalten ausgedehnt. Die Proben zeigen bei starker Strombelastung nur die bereits bekannte Abnahme des Strommaximums und damit parallel eine proportionale Abnahme der Exzeßkapazität.

Hieraus folgt jedoch nicht, daß die Exzeßkapazität allgemein durch die Größe des Tunnelstroms im Maxi-

mum bestimmt ist, da es Proben mit gleichen Maximumströmen gibt, die jedoch keine meßbaren Exzeßkapazitäten aufweisen. Altert man solche GaAs-Proben, dann findet man keine Änderung der Kapazität oder höchstens eine gleichmäßige Abnahme im gesamten Flußstrombereich.

Das beobachtete kapazitive Verhalten kann man – wie bereits angedeutet – vielleicht durch Terme im verbotenen Band erklären, die bei Veränderung des Potentialunterschiedes zwischen p- und n-Bereich (durch eine äußere angelegte Spannung) umgeladen werden müssen.

Nimmt man diese im Bereich der Bandaufbäumung des p-n-Übergangs an, so führt ihre Umladung bei geringer Spannung in Flußrichtung zu einer Exzeßkapazität oder Induktivität, je nachdem, ob nach Umladung der Tunnelstrom kleiner oder größer als vorher ist. Erhöht man hingegen die Flußspannung weiter, so können wegen der absinkenden Breite der Raumladungszone die Elektronen in diesen Termen mit Löchern im Valenzband rekombinieren, wodurch aus der Exzeßkapazität der bekannte Exzeßstrom im Bereich des Stromminimums resultiert.

Thermodynamic Properties of some Boron Trihalides - Part II

By G. NAGARAJAN

Department of Physics, Annamalai University,
Annamalainagar, South India

(Z. Naturforsch. **17 a**, 702–703 [1962]; eingeg. am 10. November 1961)

The molecules of the planar XY_3 type whose normal vibrations have been carried out by several investigators possess the D_{3h} symmetry and on the application of relevant selection rules¹ give rise to one nondegenerate A_1' type vibration which is active in RAMAN but inactive in the infrared, one nondegenerate A_2'' type vibration which is active in the infrared but inactive in RAMAN effect and two doubly degenerate E' type vibrations which are active both in RAMAN as well as infrared absorption spectra.

In the present investigation the observed fundamental frequencies in cm^{-1} for both isotopic species of boron trifluoride and boron trichloride from the recent vibrational studies have been taken for the calculation of molar thermodynamic properties such as heat content, free energy, entropy and heat capacity for the temperature range from 100 °K to 1600 °K. A rigid rotator, harmonic oscillator model was assumed and the values were calculated for the ideal gaseous state

at one atmospheric pressure. The nuclear spins and isotopic mixing were neglected. Using the molecular parameters given by WENTINK and TIENSUU² the moments of inertia have been calculated and they are given below:

For $B^{10}F_3$ and $B^{11}F_3$:

$$I_{xx} = I_{yy} = 55.062 \text{ AWU } \text{\AA}^2 \quad (91.465 \times 10^{-40} \text{ g cm}^2) \text{ and}$$

$$I_{zz} = 110.124 \text{ AWU } \text{\AA}^2 \quad (182.93 \times 10^{-40} \text{ g cm}^2);$$

for $B^{10}Cl_3$ and $B^{11}Cl_3$:

$$I_{xx} = I_{yy} = 159.166 \text{ AWU } \text{\AA}^2 \quad (264.395 \times 10^{-40} \text{ g cm}^2) \text{ and}$$

$$I_{zz} = 318.333 \text{ AWU } \text{\AA}^2 \quad (528.792 \times 10^{-40} \text{ g cm}^2).$$

The fundamental frequencies in cm^{-1} for these four molecules are given in Table 1. The symmetry number used for this calculation is 6. The obtained values for the thermodynamic properties are given in the Tables 2 and 3 respectively.

Molecule	$\nu_1(A_1')$	$\nu_2(A_2'')$	$\nu_3(E')$	$\nu_4(E')$	Reference
$B^{10}F_3$	888	718.23	1504.7	482	3, 4, 5
$B^{11}F_3$	888	691.45	1453.5	480.4	3, 4, 5
$B^{10}Cl_3$	471	480	995	244	2
$B^{11}Cl_3$	471	460	956	243	2

Table 1. Fundamental frequencies of Boron trihalides in cm^{-1} .

¹ G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Co., New York 1945.

² T. WENTINK and V. TIENSUU, *J. Chem. Phys.* **28**, 826 [1958].

³ J. VANDERRYN, *J. Chem. Phys.* **30**, 331 [1959].

⁴ A. H. NIELSEN, *J. Chem. Phys.* **22**, 659 [1954].

⁵ L. P. LINDEMAN and M. K. WILSON, *J. Chem. Phys.* **24**, 242 [1956].



$T(^{\circ}\text{K})$	$(H_0 - E_0^{\circ})/T$		$-(F_0 - E_0^{\circ})/T$		S°		C_p°	
	B^{10}F_3	B^{11}F_3	B^{10}F_3	B^{11}F_3	B^{10}F_3	B^{11}F_3	B^{10}F_3	B^{11}F_3
100	7.97	7.97	42.56	42.60	50.53	50.57	8.15	8.15
150	8.15	8.15	45.82	45.86	53.96	54.01	8.93	8.96
200	8.47	8.48	48.21	48.25	56.68	56.73	9.99	10.04
273.16	9.08	9.11	50.93	50.98	60.01	60.10	11.51	11.58
298.16	9.31	9.34	51.74	51.79	61.05	61.13	11.98	12.07
300	9.33	9.36	51.79	51.85	61.12	61.21	12.03	12.11
400	10.21	10.26	54.59	54.66	64.80	64.92	13.66	13.76
500	11.02	11.10	56.96	57.05	67.98	68.14	14.92	15.05
600	11.77	11.84	59.01	59.12	70.78	70.96	15.96	16.04
700	12.41	12.50	60.90	61.01	73.32	73.50	16.67	16.79
800	12.98	13.08	62.59	62.74	75.58	75.82	17.25	17.37
900	13.49	13.58	64.16	64.29	77.65	77.87	17.70	17.80
1000	13.90	14.02	65.63	65.75	79.53	79.77	18.06	18.13
1100	14.32	14.40	66.96	67.10	81.27	81.50	18.32	18.40
1200	14.66	14.74	68.21	68.35	82.88	83.09	18.55	18.61
1300	14.98	15.05	69.44	69.56	84.42	84.61	18.73	18.77
1400	15.23	15.33	70.49	70.72	85.72	86.05	18.86	18.92
1500	15.49	15.57	71.60	71.77	87.09	87.34	18.99	19.03
1600	15.71	15.78	72.60	72.78	88.32	88.56	19.08	19.12

Table 2. Heat content, free energy, entropy and heat capacity of B^{10}F_3 , and B^{11}F_3 for the ideal gaseous state at one atmospheric pressure. T is the temperature in degrees Kelvin; the other quantities are in $\text{cal}\cdot\text{deg}^{-1}\cdot\text{mole}^{-1}$ and E_0° is the energy of one mole of perfect gas at absolute zero temperature.

$T(^{\circ}\text{K})$	$(H_0 - E_0^{\circ})/T$		$-(F_0 - E_0^{\circ})/T$		S°		C_p°	
	B^{10}Cl_3	B^{11}Cl_3	B^{10}Cl_3	B^{11}Cl_3	B^{10}Cl_3	B^{11}Cl_3	B^{10}Cl_3	B^{11}Cl_3
100	8.40	8.41	47.48	47.51	55.89	55.92	9.70	9.73
150	9.13	9.16	51.03	51.06	60.16	60.22	10.71	11.50
200	9.88	9.92	53.75	53.80	63.63	63.72	12.81	12.92
273.16	10.90	10.95	57.00	57.05	67.90	68.00	14.42	14.54
298.16	11.21	11.28	57.96	58.03	69.17	69.31	14.87	15.01
300	11.24	11.29	58.03	59.08	69.26	69.37	14.91	15.02
400	12.55	12.43	61.89	62.52	74.45	74.95	16.38	16.45
500	13.24	13.33	64.28	64.37	77.51	77.70	17.26	17.38
600	13.95	14.07	66.70	66.87	80.65	80.93	17.90	18.01
700	14.55	14.64	68.95	69.07	83.50	83.71	18.34	18.43
800	15.05	15.14	70.90	71.06	85.97	86.20	18.66	18.73
900	15.47	15.55	72.72	72.86	88.19	88.42	18.89	18.95
1000	15.82	15.90	74.38	74.53	90.20	90.43	19.06	19.11
1100	16.11	16.20	75.87	76.04	91.99	92.24	19.19	19.23
1200	16.38	16.45	77.32	77.50	93.70	93.95	19.30	19.33
1300	16.61	16.68	78.63	78.80	95.25	95.48	19.38	19.41
1400	16.82	16.89	79.90	80.08	96.72	96.97	19.44	19.47
1500	17.00	17.06	81.11	81.28	98.11	98.34	19.51	19.52
1600	17.15	17.21	82.15	82.34	99.31	99.55	19.54	19.56

Table 3. Heat content, free energy, entropy and heat capacity of B^{10}Cl_3 and B^{11}Cl_3 for the ideal gaseous state at one atmospheric pressure. T is the temperature in degrees Kelvin; the other quantities are in $\text{cal}\cdot\text{deg}^{-1}\cdot\text{mole}^{-1}$ and E_0° is the energy of one mole of perfect gas at absolute zero temperature.

The author expresses his grateful thanks to Dr. K. VENKATESWARLU for his encouragement during the progress of this work and to the U.G.C., Government of India for award of a Post-Graduate Research scholarship.