

**2. Beitrag zur Kenntnis der Elektrizitätsleitung
in festen, elektronisch schlecht leitenden Körpern.
Versuche am Quecksilberjodid¹⁾;
von Felix Kämpf.**

Einleitung.

In einer früheren Arbeit²⁾ konnte ich zeigen, daß man in Selenpräparaten unter bestimmten Umständen Stromspannungskurven erhalten kann, die ganz das Aussehen der Kurven besitzen, die man bei Sättigungsströmen in Gasen erhält. Bedingung dafür waren sehr dünne, auch nach der Umwandlung rot durchscheinende Schichten von Selen, die sich durch hohen spez. Widerstand im Vergleich mit kompaktem Selen auszeichneten. Die auf Grund dieses optischen Verhaltens daselbst ausgesprochene Vermutung, daß die Umwandlung aus amorphem Selen bei diesen dünnen Schichten nicht bis zu demselben Betrage fortschreitet wie bei größeren Schichtdicken, ist nach Versuchen von Grippenbergs³⁾ nicht beweisend, da auch das kristallinische Selen in dünnen Schichten rot durchsichtig ist. Jedenfalls zeigten aber die Präparate den abnorm hohen Widerstand, welchen auch Grippenberg bei durch Kathodenzerstäubung hergestellten Selenschichten beobachtete.

Die Möglichkeit, einem Stromspannungsverlauf in ähnlicher Weise wie bei einem Sättigungsstrom in Gasen zu erhalten, wurde in jener Arbeit auf die Vorgänge an der Kathode zurückgeführt. Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Vorstellung konnte damals nicht beigebracht werden. Verschiedene Folgerungen, die sich aus dieser Hypothese ziehen ließen, wurden am Selen geprüft, sie gaben aber nicht genügend eindeutige

1) Vorliegende Arbeit ist in unveränderter Form am 13. Februar 1920 abgeschlossen und zwecks Habilitation, die im Herbst 1920 erfolgte, vorgelegt worden; hinzugefügt sind nur die wenigen Anmerkungen.

2) F. Kämpf, Physik. Zeitschr. 13. S. 689—694. 1912.

3) W. S. Grippenbergs, Physik. Zeitschr. 13. S. 161 u. 686. 1912.

Resultate, so daß ihre Veröffentlichung unterblieb. Neuerdings fand sich in dem roten Quecksilberjodid (HgJ_2), dessen Lichtempfindlichkeit von Volmer¹⁾ festgestellt war, ein Stoff, der für diese Untersuchungen geeigneter ist, als Selen. Im folgenden sollen die an diesem Körper vorgenommenen Messungen beschrieben und ihre Resultate diskutiert werden.

Herstellung und allgemeine Eigenschaften der Quecksilberjodidpräparate.

Die Art der Präparate war ganz analog den seinerzeit bei Selen verwendeten. Auf die Glasplatte wurde ein fast undurchsichtiger Platinspiegel eingebrannt, und dann mit dem Stichel der Teilmaschine ein Streif weggenommen. Die Breite des so entstehenden Spaltes konnte im Gegensatz zu der bei den Selenuntersuchungen (damals 0,025—0,06 mm) wesentlich größer gemacht werden, bis über 1 mm. Andere Formen von später benutzten Präparaten sollen an den betreffenden Stellen beschrieben werden.

Eine besondere Schwierigkeit bereitete das Aufbringen des HgJ_2 , welches durch Aufschmelzen geschah. HgJ_2 besitzt bereits vor seinem bei 253—254° C. liegenden Schmelzpunkt einen hohen Sublimationsdruck, bei 250° C. 55,3 mm Hg, so daß bei dieser Temperatur bei nicht sehr schnellem Erhitzen fast alles Jodid wegsublimiert. Schließlich führte folgende Methode zum Ziel. Zunächst wurde pulverförmiges HgJ_2 zwischen zwei Glasplatten schnell erhitzt und nach dem Schmelzen rasch abgekühlt und schließlich, wenn die Umwandlung von dem aus der geschmolzenen Masse zunächst entstehenden gelben Jodid ein rotes Jodid erfolgt ist, was bei 129° C. geschieht, in Wasser geworfen. Dadurch tritt (bei teilweisem Springen des Glases) eine Loslösung des HgJ_2 vom Glas ein, und man erhält dünne zusammenhängende Blättchen, die nach sorgfältigem Trocknen in der gleichen Weise auf den Platinspiegel unter einem Deckglas aufgeschmolzen wurden. Das Erhitzen wurde so ausgeführt, daß ein etwa 1 mm starkes Kupferblech rechtwinklig umgebogen wurde, auf den horizontal auf einer Asbestunterlage liegenden Teil wurde das anzufertigende Präparat gelegt und

1) Volmer, Zeitschr. f. wiss. Phot. 16. S. 152—154. 1916.

der nach abwärts gebogene Teil mit der Bunsenflamme erhitzt. Auf diese Weise konnte das Präparat, ohne zu zerspringen, sehr schnell erhitzt werden. Zur Abkühlung wurde dann der vertikale Schenkel des Kupferbleches in kaltes Wasser getaucht. Fig. 1 zeigt den Herstellungsprozeß des Präparates.

Trotz möglichst gleichmäßiger Herstellung der Präparate waren sie in ihrem Verhalten nicht gleich. Ein Teil derselben zeigte hohe Lichtempfindlichkeit bei hohem Dunkelwiderstand, während andere bereits im Dunkeln beträchtliche Leitfähigkeit aufwiesen und dann nur ganz geringe Lichtempfindlichkeit besaßen. Der Grund konnte nicht bestimmt festgestellt werden. Vermutlich tritt bei etwas zu hohem Erhitzen eine geringe Zersetzung mit Ausscheidung von Jod ein. Diese Zersetzung machte sich besonders geltend, als versucht wurde, dickere Schichten zwischen zwei durchscheinenden Platinspiegeln herzustellen, um den Stromdurchgang in Richtung der Lichtstrahlen zu untersuchen. Beim Auseinanderreißen dieser Präparate zeigte sich eine schwärzliche Ausscheidung auf den Platinspiegeln. Trotz mehrfacher Versuche ist es daher noch nicht gelungen, derartige Schichten in einwandfreier Weise herzustellen. Die hierbei gewonnene Erfahrung wurde für die zuerst beschriebenen Präparate dadurch verwendet, daß das zu schmelzende HgJ_2 -Plättchen nicht auf den weggeschabten Streifen, sondern seitlich davon aufgelegt wurde, so daß dann nur geschmolzene Masse auf die für die Untersuchung in Betracht kommenden Stellen floß. Die so erhaltenen Schichten sahen in der Durchsicht rein rot aus ohne schwärzliche Beimischung.

Die Haltbarkeit der Präparate war zeitlich beschränkt, da die Lichtempfindlichkeit allmählich nachließ. Dies ist nach den Erfahrungen bei Selen nicht zu verwundern. Lichtempfindlichkeit tritt wohl nur dann ein, wenn der betreffende Körper in mehreren Modifikationen existiert, wie z. B. Selen, Schwefel, Quecksilberjodid, so daß man bei den betreffenden Temperaturen ein instabiles Gebilde vor sich hat, das sich allmählich in den stabilen Zustand umwandelt. Äußere Einflüsse, wie hoher Stromdurchgang, scheinen diesen Vorgang zu beschleu-

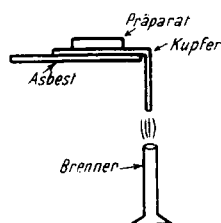


Fig. 1.

nigen. Gegen Ende der experimentellen Untersuchung konnte dann noch festgestellt werden, daß sich derart unbrauchbar gewordene Präparate wieder regenerieren lassen durch eine Erhitzung über den Umwandlungspunkt. Benutzt wurden für die Messungen meist Präparate von relativ hoher Lichtempfindlichkeit. Bei den höchsten Werten der relativen Lichtempfindlichkeit betrug der Lichtstrom für kleine Spannungen mehr als das Hundertfache des Dunkelstromes (bei starker Beleuchtung).

Der Dunkelwiderstand einer derartigen Zelle besitzt etwa die Größenordnung von 10^{10} bis 10^{11} Ohm, gemessen bei Anlegung einer Spannung von einigen hundert Volt. Ein Bruchteil der Stromleitung ist dabei auf die Leitung durch das Glas bzw. auf der Glasoberfläche zu setzen. Die Größe dieses Anteils ließ sich deshalb nicht feststellen, weil ja beim Aufbringen von HgJ_2 die Größe der freien Oberfläche des Glases verändert wurde, ferner auch durch das unvermeidbare Anfassen der Charakter der Oberfläche selbst eine Änderung erleiden kann.

Beobachtungsmethode.

Die Strommessung geschah mit einem Quadrantelektrometer, dem ein Jodcadmium-Amylalkoholwiderstand parallel geschaltet war. Die Jodcadmiumwiderstände, die zwischen

10 und 300 Megohm lagen, waren mit genügend großen Cadmiumelektroden versehen, so daß sich Polarisationserscheinungen nicht störend bemerkbar machten. Als Stromquelle stand eine Hochspannungsakkumulatorenbatterie, regulierbar bis 1000 Volt, zur Verfügung, die Spannung wurde mit einem Drehspulvoltmeter gemessen.

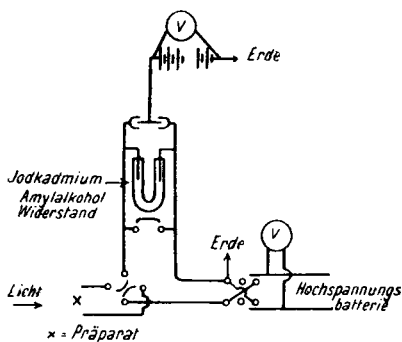


Fig. 2.

Die zur Bestrahlung der Versuchsobjekte dienende Nernstlampe lag an einer Akkumulatorenbatterie. Die Meßanordnung ist aus der Fig. 2 zu erkennen.

Messungen an Präparaten ohne Sonden.

Es wurde zuerst eine Stromspannungskurve aufgenommen, dabei wurde die Messung so ausgeführt daß zunächst der Strom im Dunklen und dann der bei Belichtung bestimmt wurde. Die Ablesung des Elektrometers geschah etwa $\frac{1}{2}$ Minute nach Einschalten der Spannung bzw. der Belichtung, da nach dieser Zeit das Elektrometer zur Ruhe kam. Zwischen je zwei Messungen lag eine Pause von etwa 5 Minuten. Die Breite der HgJ_2 -Schicht betrug bei diesem Präparat 0,72 mm. Belichtet wurde von der Seite, auf der sich das mit den eingebraunten Platinelektroden befindliche Glas befand, so daß nur der Teil des HgJ_2 von den Lichtstrahlen getroffen wurde, der zwischen den Platinelektroden lag. Die folgende Tab. I gibt die Werte des Dunkelstromes und des Lichtstromes (nach Abzug des Dunkelstromes). In Fig. 3 sind die Resultate graphisch dargestellt.

Tabelle I.

Angelegte Potential- differenz (in Volt)	Ausschlag in Skalenteilen	
	unbelichtet	belichtet – unbelichtet
8,3	1	10
18,5	4	21
27	6	29
39	9	40
72	20	72
105	29	99
204	59	141
300	92	175
455	150	185

Die so erhaltene Stromspannungskurve zeigt das typische Bild, wie wir es in ionisierten Gasen kennen. Wir haben zunächst im Bereich kleiner Potentialdifferenzen Ohmsches Gesetz, dann ein allmähliches Umbiegen der Stromkurve. Das Verhältnis Dunkelstrom : Lichtstrom steigt dabei von 1 : 10 bis nahezu 1 : 1. Der immerhin noch starke Dunkelstrom deutet wegen des nahezu geradlinigen Verlaufes von Strom mit steigender Spannung darauf hin, daß der Dunkelstrom von anderen Elementen (Ionen) getragen wird als der Lichtstrom.

Vermutlich rühren diese von irgendwelchen Verunreinigungen her (Feuchtigkeit? Alkalisalz?).

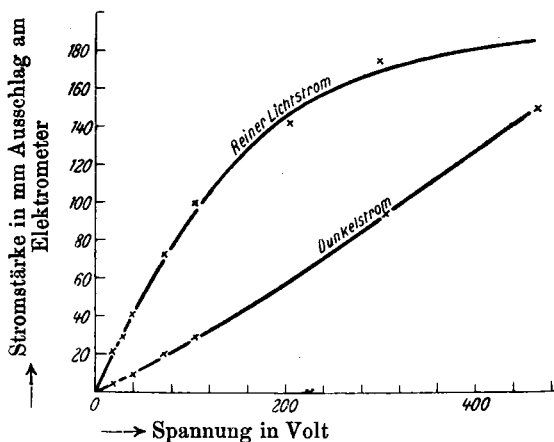


Fig. 3.

Die relativ große Schichtbreite der untersuchten Substanz gab die Aussicht, tiefer in das Wesen der Leitung einzudringen und Folgerungen aus der seinerzeit für Selen ausgesprochenen Hypothese, daß der Grund in dem Verhalten der Kathode liegt, zu prüfen. Ist dies nämlich der Fall, so muß sich, wenn im wesentlichen nur eine Elektrode stark beleuchtet wird, die andere dagegen dunkel bleibt bzw. nur schwache Beleuchtung erfährt, besonders bei hohen Spannungen eine ausgeprägt unipolare Leitung zeigen; bei sehr kleinen Potentialdifferenzen sollte eine solche nicht oder doch nur in wesentlich schwächerem Maße auftreten. Der Versuch wurde in der Weise angestellt, daß ein von einer Nernstlampe beleuchteter Spalt mittels eines Objektives scharf auf die eine Hälfte des Präparates abgebildet wurde, so daß das Platin der einen Elektrode bzw. der dieser anliegende Teil des HgJ_2 hell beleuchtet war, während die andere Elektrode bzw. der dieser anliegende Teil von HgJ_2 nur das schwache Licht erhielt, welches durch die Zerstreuung an der Glasoberfläche entstand. Die Messung wurde so ausgeführt, daß der positive Strom immer abwechselnd von der dunklen und der hellen Seite in das Präparat eintrat. Die Resultate sind in der Tab. II zusammengestellt, sowie in Fig. 4 graphisch dargestellt.

Tabelle II.

Spannung in Volt	Dunkelstrom	Lichtstrom $\times 4$ Kathode dunkel	Lichtstrom $\times 4$ ¹⁾ Kathode hell
20	150	196	268
40	312	216	480
82	612	360	1008
160	1260	576	1872
240	1800	720?	2448
320	2556	576	3024
400	3240	—	3664
500	4300	576	4032

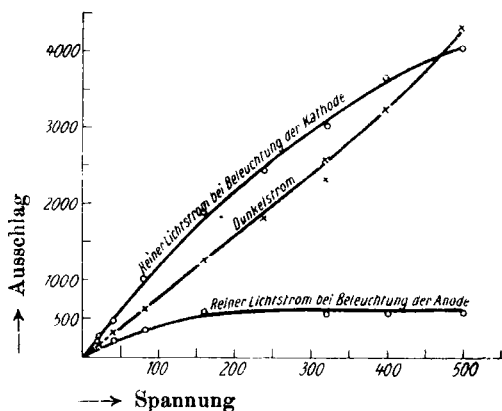


Fig. 4.

Man sieht aus den Kurven, daß der Lichtstrom bei einseitiger Beleuchtung eine starke, mit wachsender Stromstärke ansteigende Unipolarität aufweist. Um diese zu erklären, wird man zu dem zwingenden Schluß geführt, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der positiven und negativen Elektrizitätsträger sehr verschieden sein muß, und daß an der Elektrode, die das gleiche Vorzeichen wie die schneller wandernden Träger aufweist, eine Verarmung durch den Strom stattfinden muß. Diese wird um so leichter eintreten und einen um so stärkeren Einfluß auf den Gesamtwiderstand ausüben, je geringer die Zahl der Träger ohne Strom bereits war. Wie die Daten zeigen, ist dies dann der Fall, wenn die Kathode nur schwach beleuchtet ist, d. h. das Verarmungsgebiet muß an der Kathode

1) Gemessen in mm Ausschlag des Elektrometers.

liegen, woraus folgt, daß die negativen Träger die größere Geschwindigkeit haben. Die naheliegendste Annahme ist daher, daß die Stromleitung *nur* von negativen Trägern besorgt wird, und wir eine elektronische Leitung vor uns haben.

Die Art der Darstellung, den Lichtstrom einfach durch die Differenz des Dunkel- und Gesamtstromes zu ersetzen, ist nicht exakt. Sie wäre nur dann berechtigt, wenn die beiden Ströme in getrennten Bahnen vor sich gehen würden, oder wenn das Verhältnis von Licht- und Dunkelstrom an jeder Stelle das gleiche wäre. (Aber auch nur dann, wenn eine Reaktion zwischen Dunkel- und Lichtionen nicht stattfinden würde.) Dies trifft in dem eben betrachteten Fall natürlich nicht zu, weil die Leitfähigkeiten ohne und mit Licht wegen der von Ort zu Ort wechselnden Lichtintensität an den verschiedenen Stellen des Präparates nicht das gleiche Verhältnis haben.

Diese Erwägungen beeinflussen jedoch nicht den qualitativen Charakter der Kurven, aus denen die starke Unipolarität der Leitung hervorgeht.

Da die der Rechnung teilweise zugängliche Anordnung, eine zwischen zwei parallelen Platten befindliche Schicht,

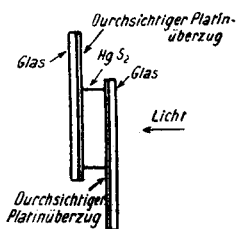


Fig. 5.

schärfer realisiert sein würde, wenn das Präparat die aus der Zeichnung, Fig. 5, zu ersehende Gestalt besitzen würde, so habe ich mehrfach versucht, derartige Präparate anzufertigen. Wie bereits erwähnt, könnten sie bisher nicht einwandfrei hergestellt werden. Die folgenden Messungen wurden an dem noch am besten gelungenen Stück hergestellt; sie sind in der Tab. III verzeichnet, sowie in der Fig. 6 veranschaulicht.

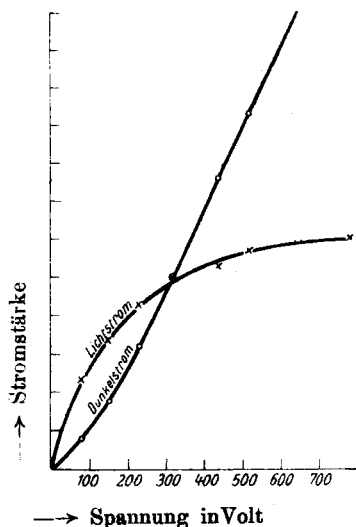
Wie man sieht, geben die Werte ein der Fig. 3 ganz analoges Bild. Doch ist im Gegensatz dazu folgendes zu bemerken. Einmal ist hier das Verhältnis von Dunkel- und Lichtstrom viel ungünstiger als dort. Die in der Tabelle angegebenen Zahlen sind gewonnen als Mittel der beim An- und Absteigen der angelegten Spannungen gemessenen Einzelwerte. Während diese aber bei guten anderen Präparaten bei den eingehaltenen Pausen von 4 bis 5 Minuten nur um einige

Tabelle III.

 Strom in Richtung der Lichtstrahlen,
Anode belichtet.

Spannung in Volt	Dunkel- strom	Reiner Lichtstrom
80	4	11,75
150	8,5	17
230	16	21,5
320	25	25
440	38	26,5
520	46,5	28,5
780	93	30

Prozente differieren, sind sie hier ca. 10 mal größer. Beim Auseinanderreißen der Platten zeigte das HgJ_2 die schon erwähnte schmutzige Farbe.


 Fig. 6. Strom in Richtung
der Lichtstrahlen.

Die Abhängigkeit des Widerstandes von der Stärke des auffallenden Lichtes.

Für die Lichtempfindlichkeit von Selen- und Antimon-sulfidzellen sind von den verschiedenen Forschern verschiedene Beziehungen aufgestellt worden. Dies ist bei der wesentlich verschiedenen Form der Zellen, selbst wenn man den aller-einfachsten Zusammenhang zwischen Stärke des Lichtes und der erzeugten Leitfähigkeit annimmt, nicht zu verwundern. Macht man die wahrscheinliche Annahme, daß das Licht eine seiner Stärke proportionale Zahl von Teilchen in Ionen zer-spaltet, ferner, daß die durchstrahlte Schicht so dünn ist, daß das erregende Licht überall merklich die gleiche Intensität besitzt und die Träger der Leitfähigkeit im Dunklen und im Licht von der gleichen Art sind, so ist die einfache Beziehung zu erwarten, daß das Quadrat der Leitfähigkeit linear von der Lichtstärke abhängt.¹⁾ Dies ist aber nur der Fall, wenn an

1) Denn es ist

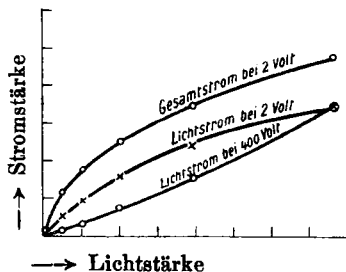
$$n = \sqrt{\frac{q}{\alpha}}$$

und die Leitfähigkeit proportional $n/2$ (da nur die negativen Träger beweglich sind), also:

den Elektroden keine Verarmungsgebiete vorhanden sind. Ich erwartete daher bei geringen Potentialdifferenzen ein solches Verhalten zu finden im Gegensatz zu hohen Spannungen, bei denen man ja sicher an der Kathode solche Verarmungsgebiete nach unseren vorhergehenden Messungen voraussetzen muß. Nimmt man keinerlei Reaktion zwischen Dunkel- und Lichtionen an, so müßte die vorher erwähnte Beziehung für den reinen Lichtstrom gelten. Tab. IV und Kurven Fig. 7 geben die Resultate.

Tabelle IV.

Lichtstärke	2 Volt		400 Volt	
	Lichtstrom	Gesamtstrom	Lichtstrom	Gesamtstrom
1	23	34	102	195
2,03	31	42	146	231
4	40	50	228	310
7,91	49	59	325	420
15,3	59	69	491	572

Fig. 7¹⁾.

Die in den Kurven veranschaulichten Werte der Tabelle für die Spannung von zwei Volt, für die obige Betrachtungen gelten, weichen, wie besonders die Krümmung bei kleinen

$$x = \frac{Cn}{2} = \frac{C}{2} \sqrt{\frac{q}{\alpha}}, \quad x^2 = \frac{C'q}{\alpha}$$

und da q proportional L (der Lichtstärke) nach Voraussetzung sein soll, so ist $x^2 = C''L$.

1) Die Kurven der Fig. 7 sind so gewonnen, daß die Stromwerte für den Lichtstrom quadriert wurden und die Werte bei 400 Volt dann in dem Verhältnis verkleinert wurden, daß bei 15,3 Volt sich für 2 und 400 Volt die gleiche Zahl ergab.

Lichtstärken zeigt, ganz beträchtlich von den zu erwartenden Beziehungen ab. Will man also die bis jetzt überall bestätigte Annahme, daß der primäre Vorgang, hier die Spaltung der Atome bzw. die Abspaltung der Elektronen aus den Atomen, proportional der Lichtintensität ist, nicht aufgeben, so bleibt als wahrscheinlichste Hypothese die, daß auch bei ganz geringen Potentialdifferenzen, also auch dementsprechend kleinen Strömen besondere Übergangswiderstände an den Elektroden bestehen, welche mit abnehmender Leitfähigkeit (d. h. abnehmender Lichtstärke) stark anwachsen. Im theoretischen Teil wird nachgewiesen werden, daß diese Hypothese eine notwendige Folge der Diffusion ist. Die Diskussion der bei 400 Volt erhaltenen Kurve soll in dieser Arbeit unterbleiben, es ist beabsichtigt, die Grenzbedingungen Metallschlechter Leiter im Zusammenhang zu behandeln und hierzu erst umfangreicheres Beobachtungsmaterial zu sammeln.

Messungen an Präparaten mit Sonden.

Um die bisherigen Messungen zu erklären, waren wir zu dem Schluß gekommen, daß die an den Elektroden angrenzenden Teile des belichteten HgJ_2 eine andere Leitfähigkeit haben mußten als die mittleren Teile der Schichten. Ferner, daß bei hohen elektrischen Feldstärken Kathode und Anode sich wahrscheinlich verschieden verhalten, mit anderen Worten, daß man in der Schicht einen nicht linearen Potentialverlauf annehmen muß. Ich versuchte daher, denselben mit Hilfe von Sonden der Messung zugänglich zu machen. Sondenmessungen sind beim Stromdurchgang durch Gase vielfach benutzt worden. Es hat sich dabei herausgestellt, daß sie zuverlässige Angaben nur dann zu liefern imstande sind, wenn sie sich im linearen Teile des Potentialgefälles befinden, ferner wenn Ionen beiderlei Vorzeichens vorhanden sind. Ist letzteres nicht der Fall, so können sie nur Elektrizität von dem Vorzeichen der vorhandenen Ionenart aufnehmen, also nur in diesem Sinne im Potential wachsen. Man muß daher dafür Sorge tragen, daß sie nicht von vornherein einen Überschuß der betreffenden Elektrizität besitzen. Was diesen zweiten Fall betrifft, so ist zwar ohne weiteres zu erwarten, daß in der HgJ_2 -Masse beide Elektrizitäten vorhanden sind, doch

habe ich mich auch experimentell davon überzeugt, daß man immer zu den gleichen Potentialangaben gelangt, gleichgültig von welchem Sondenpotential man ausgeht.

Zum ersten Fall ist folgendes zu sagen: Die Sonden werden, ebenso wie die aus dem gleichen Material bestehenden Elektroden, vermöge der Kontaktpotentialdifferenz das gleiche, von der Schicht verschiedene Potential annehmen. Dies ist ja der Grund für die Unmöglichkeit, Kontaktpotentialdifferenzen experimentell festzustellen. Diese Kontaktpotentialdifferenz ist nach der Elektronentheorie von der chemischen Natur und von der verschiedenen Elektronendichte in den sich berührenden Materialien abhängig. Soweit es sich hierbei um gute Leiter handelt, wird eine elektrische Ladung keine merkliche Änderung der Elektronendichte und damit auch keine Änderung der Kontaktpotentialdifferenz hervorrufen. Dies gilt jedoch nicht mehr, wenn es sich um so schlechte Leiter handelt, daß bei ihnen durch Ladungen die Elektronendichten geändert werden, denn dann wird auch die Kontaktpotentialdifferenz geändert. Man kann deshalb zusammenfassend über die Sondenangaben sagen: Die Sonden messen nicht das wahre Potential an der betreffenden Stelle der Schicht, sondern das um die Kontaktpotentialdifferenz vermehrte oder verminderte Potential. Da diese, sofern an der betreffenden Stelle keine von der Eigenwirkung der Sonden und Elektroden unabhängige Ladung ist (also im linearen Teil des Feldes), immer die gleiche ist, so gibt die Angabe der Sonde die durch die äußere Potentialdifferenz hervorgerufene Potentialänderung richtig wieder im linearen Teil des Feldes, sonst ist sie modifiziert durch die von der Ladung bedingte Änderung der Kontaktkraft.

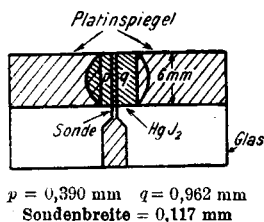


Fig. 8.

Fig. 8 zu ersehen. Die Dicke der Schicht betrug 0,045 mm, die Gesamtbreite 1,47 mm.

Das für die Messung benutzte Präparat besaß eine nicht in der Mitte liegende Sonde, die so hergestellt war, daß beim Wegschaben der Platinschicht das Platin an der betreffenden Stelle stehen gelassen wurde. Die Gestalt und die Dimensionen sind aus der

Die Potentialmessung der Sonde geschah mit einem Wulfschen Einfadenelektrometer, die verschiedenen nötigen Meßbereiche wurden teils durch Variieren der Entfernung der Seitenelektroden, teils durch Änderung der an diese angelegten Spannung in bekannter Weise hergestellt. Für jeden Meßbereich wurde dann eine Eichkurve aufgenommen und aus dieser die Potentiale abgelesen. Das Einfadenelektrometer besitzt für derartige Sondenmessungen außer seiner im Verhältnis zum Quadrantelektrometer sehr kleinen Kapazität den Vorteil der momentanen Einstellung. Diese erlaubte gewisse Vorgänge bei höheren Potentialdifferenzen wahrzunehmen, welche beim Messen mit dem Quadrantelektrometer nicht bemerkbar waren. Auf diese Erscheinungen wird noch hingewiesen werden. Da das Präparat zwecks Strommessung mit dem Jodcadmiumwiderstand hintereinander geschaltet war, so lag nicht die gesamte an dem Voltmeter abgelesene Spannung an dem Präparat, sondern es wurde ein Teil, dessen Größe sich aus dem Ausschlag des Quadrantelektrometers ergab, in diesem Widerstand vernichtet. Dieser Betrag war insbesondere bei der Messung im Licht nicht zu vernachlässigen. Er wurde deshalb entweder rechnerisch ermittelt und an der betreffenden Stelle abgezogen, oder es wurden mit dem Wulfschen Elektrometer die Potentiale der Sonden und die Potentiale der Elektroden einzelnen gemessen. Aus diesem Grunde sind Dunkel und Lichtströme zum Teil bei verschiedenen Spannungen beobachtet und deshalb in getrennten Tabellen wiedergegeben. Der Lichtstrom betrug für das vorliegende Präparat bei einer Potentialdifferenz von 2 Volt etwa das 110 fache des Dunkelstromes, bei 300 Volt noch über das 30 fache. Da die Stromempfindlichkeit des Elektrometers immer so eingestellt war, daß die Strommessung gut für den Lichtstrom abzulesen war, war die Messung des Dunkelstromes wenig genau, sie ist deshalb in der Tabelle nicht mitverzeichnet. Diese im Verhältnis zur Lichtleitfähigkeit sehr geringe Dunkelleitfähigkeit bewirkt auch, daß eine geringe durch die vorhergehende Belichtung zurückgebliebene Leitfähigkeit sich in Unregelmäßigkeiten der Potentialverteilung im Dunklen ausdrückt. Um hiervon unabhängig zu sein, wurde zunächst die Potentialverteilung in Abhängigkeit von Spannung und Stromrichtung

festgestellt, ohne daß zwischendurch belichtet wurde. Tab. V gibt die Werte.

Tabelle V.

Angelegte Spannung	Stromeintritt bei p			Stromeintritt bei q			Stromstärke J
	Potential- differenz v.		Ver- hältnis	Potential- differenz v.		Ver- hältnis	
	p	q		q/p	p		
22	7	15	2,15	5,5	16,5	3,00	15 ($J_p = J_q$)
46	17	29	1,70	13	23	1,77	26,5 ($J_p < J_q$)
72	22	50	2,27	22	50	2,27	45,5 ($J_p > J_q$)
106	38	68	1,80	35	71	2,02	63,5 ($J_p < J_q$)
204	53	151	3,02	61	143	2,34	120 ($J_p > J_q$)
380	128	252	2,13	127	253	2,0	216 ($J_p < J_q$)
520	179	341	1,90	173	347	2,0	282 ($J_p > J_q$)
	Mittel 2,14			Mittel 2,20			

Die Beobachtung wurde so ausgeführt, daß der positiv Strom einmal bei p (die Bedeutung von p und q ist ersichtlich aus Fig. 8) eintrat, dann bei q , alsdann wurde die Spannung

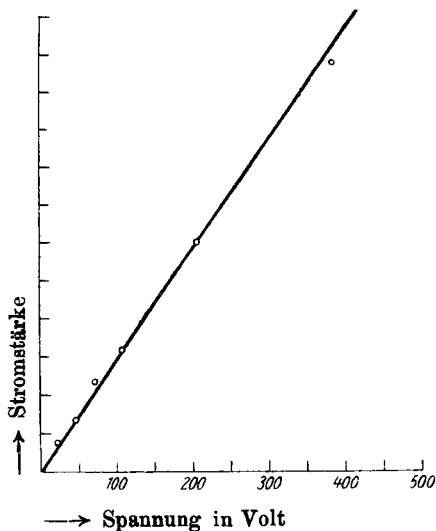


Fig. 9.

erhöht, der Stromeintritt fand wieder bei q statt und wurde hierauf kommutiert usw. Die verzeichneten Stromstärken sind die Mittel der in beiden Richtungen durchgehenden Ströme, sie weichen 8 bis 10 Proz. voneinander ab und zwar ganz gleichmäßig in der Art, daß derjenige Strom den höheren Wert besaß, der bei einer bestimmten Spannung als zweiter, dem ersten entgegengesetzt fließender gemessen wurde (in der Tabelle angedeutet durch $Jp \geq Jq$). Das Ver-

halten gleicht also dem einer elektrolytischen Zelle mit Polarisation. Die graphische Darstellung (Fig. 9) zeigt, daß das Ohmsche Gesetz für die Dunkelleitfähigkeit gilt.

Die Mittelwerte der Verhältnisse der Potentialdifferenzen von q und p sind identisch, die Abweichungen der Einzelwerte hängen augenscheinlich so mit den Stromwerten zusammen, daß eine anodische Polarisierung (Ausscheidung von Jod?) einen etwas höheren Widerstand auf dieser Seite hervorruft. Das Längenverhältnis q/p ist 2,25, wenn man jeweils bis zur Mitte der Sonde rechnet.

Aus der Übereinstimmung des Längenverhältnisses von $q:p$ mit dem Verhältnis der Potentialdifferenzen ziehe ich den Schluß, daß die geringe Dunkelleitfähigkeit durch langsame Träger — Ionen — verursacht wird, deren Wanderungsgeschwindigkeit entweder nicht allzuviel voneinander verschieden ist, oder deren Zahl relativ groß sein muß (keine durch den Strom hervorgerufene Verarmungsgebiete).

Tab. 6 gibt die Meßergebnisse im Dunklen und bei Belichtung.

Tabelle VI.

Spannung	Stromeintritt bei p				Stromeintritt bei q			
	Potentialdifferenz v.		Verhältnis	Stromstärke	Potentialdifferenz v.		Verhältnis	Stromstärke
	p	q			p	q	p/q	
2,1	0,60	1,5	2,5	—	0,48	1,62	3,36	—
6,3	1,75	4,55	2,6	—	1,64	4,66	3,03	—
12,6	3,4	9,2	2,8	—	3,39	9,21	2,72	—
25	7,2	17,7	2,45	—	6,9	18,1	2,62	—
50	15,2	34,8	2,29	—	13,7	36,3	2,65	—
101,5	26,5	75,5	2,85	—	28,3	73,3	2,60	—
206	46	160	3,48	—	28	178	6,35	—
308	66	242	3,66	—	32	276	8,55	—
1,47	0,65	0,82	1,26	2,8	0,85	0,63	0,724	2,8
4,44	2,0	2,44	1,22	8,3	2,64	1,93	0,760	7,7
9	3,94	5,06	1,46	15,8	5,40	3,85	0,712	15,0
25	10,1	14,9	1,49	37,5	13,45	11,55	0,851	29
50	16,6	32,4	1,95	68	34,3	15,7	0,457	48
101,5	33	69	2,10	91	75,3	26,3	0,348	67
206	53	153	2,96	141	162	44	0,272	95,5
308	68	230	2,95	149	246	62	0,252	103

Aus den ziemlich unregelmäßig liegenden Werten, die im Dunklen beobachtet wurden, ist nur zu ersehen, daß die Potentialdifferenzen von q im Durchschnitt etwas größer sind, wenn q anodisch liegt, so daß höchstens auf eine anodische

Polarisation zu schließen ist. Die im Licht erhaltenen Resultate zeigen ein gänzlich anderes Verhalten, die Längenunterschiede von p und q sind für die Widerstände, die ja den Potentialdifferenzen proportional sind, nicht mehr maßgebend. Man kann die Messungsergebnisse qualitativ so deuten, daß an beiden Elektroden Übergangswiderstände auftreten, die abhängig sind von der Stromrichtung und Stromstärke. Der auf der Kathodenseite liegende Widerstand ist größer als der auf

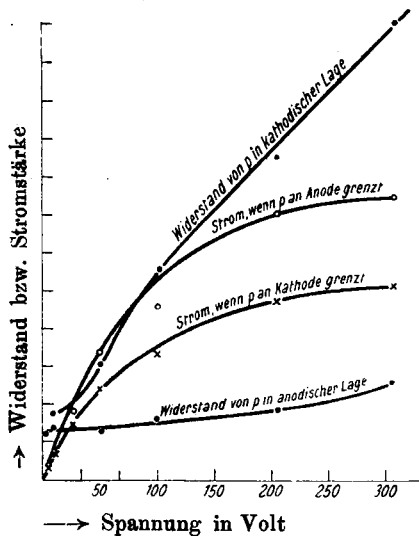


Fig. 10.

der Fig. 10 sind die Stromstärken und die Widerstände von p bei anodischer und kathodischer Lage von p in ihrer Abhängigkeit von der Spannung dargestellt. Insbesondere kommt der sehr viel stärkere Anstieg des Widerstandes zum Ausdruck, wenn p auf der Kathodenseite liegt.

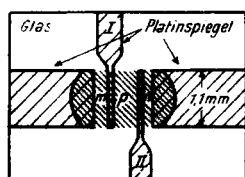
Die in der Tab. VI angegebenen Werte sind die End-einstellungen des Quadrantelektrometers, die nach ungefähr $1\frac{1}{2}$ Minute erreicht waren, genau wie bei früheren Tabellen. Nach dieser Zeit war das Elektrometer zur Ruhe gekommen. Die außerordentlich schnelle Einstellung des Wulfelektrometers ließ während dieser Zeit bei hohen Spannungen Änderungen erkennen, die in den ersten Sekunden eine starke, dann all-

der Anodenseite liegende, und das Widerstandsverhältnis vergrößert sich immer mehr mit steigender Stromstärke. Quantitative Schlüsse lassen sich deshalb nicht ziehen, weil die Übergangswiderstände auf beiden Seiten der Schicht an sich verschiedene Werte haben, die wohl von einer Ungleichmäßigkeit der Schicht herühren. Man sieht dies aus der bei gleicher Spannung verschiedenen Stromstärke bei verschiedener Richtung des Stromes. Auch diese Verschiedenheit nimmt mit wachsender Spannung zu. In

mählich abklingende Verschiebung des Potentials der Sonde erkennen ließen. Die Richtung war so, daß die Potentialdifferenz auf der Kathodenseite von kleineren zu größeren Beträgen anstieg, d. h. die Ausbildung des höheren Widerstandes an der Kathode bei Belichtung ist ein zeitlicher Vorgang.

Ganz analoge Messungen wurden auch mit variabler Lichtstärke ausgeführt, und die Abhängigkeit von der Lichtstärke zusammen zu untersuchen. Da hierbei einfarbiges Licht verwendet worden war, war die Leitfähigkeitserhöhung wegen der geringen Lichtstärke nicht sehr groß, so daß die Dunkelleitfähigkeit einen beträchtlichen Teil der Gesamtleitfähigkeit ausmachte. Durch Übereinanderlagerung der zwei Wirkungen trat eine klare Gesetzmäßigkeit nicht hervor, weshalb auf eine Wiedergabe der Messungen verzichtet werden soll.

Die Sondenmessung hatte also das Bestehen eines Übergangswiderstandes an den Elektroden festgestellt, die Größe desselben ließ sich jedoch nicht angeben, vor allem ließ sich über die Schichtdicke, welche der Sitz des erhöhten Widerstandes war, nichts aussagen. Um diesen Zusatzwiderstand zu bestimmen um wenigstens eine Schichtdicke, innerhalb deren sich der Zusatzwiderstand befinden muß, festzustellen, wurden Präparate mit zwei Sonden hergestellt. An dem am besten



Sondenbreite I	= 0,063 mm
„ II	= 0,055 „
„ m	= 0,202 „
„ p	= 0,446 „
„ n	= 0,127 „

Fig. 11.

gelungenen Präparat (in dem Sinn gemeint, daß das Verhältnis von Licht- und Dunkelstrom bei gleichen Verhältnissen ein Maximum ist) wurden dann die folgenden, in Tab. VII wiedergegebenen Beobachtungen ausgeführt. Die Form und die Dimensionen dieses Präparates sind wieder aus der beistehenden Fig. 11 zu ersehen.

Tabelle VII.

Gesamtspannung	Potentialdifferenz von			Stromstärke	
	<i>m</i>	<i>p</i>	<i>n</i>		
Stromeintritt bei <i>m</i>					
0,974	0,444	0,346	0,184	1,3	} unbelichtet
2,97	1,26	1,067	0,640	4	
5,95	2,30	2,22	1,42	6	
12,0	4,6	3,5	3,9	?	
24,0	9	8,8	6,2	?	
35,0	11	13	11	?	
0,372	0,085	0,145	0,142	85	} belichtet
1,26	0,26	0,46	0,54	243	
2,90	0,60	0,75	1,55	436	
11,75	2,0	2,3	7,55	1310	
23,6	4,0	3,8	15,8	2040	
34,5	5,7	5,2	23,6	2580	
Stromeintritt bei <i>n</i>					
0,974	0,333	0,331	0,310	1,3	} unbelichtet
2,97	1,03	1,10	0,84	4	
5,95	1,66	2,28	1,80	6	
12,0	4,6	3,5	3,9	?	
23,3	11,7	3,5	8,1	?	
0,384	0,164	0,120	0,10	83	
1,32	0,56	0,48	0,28	235	
2,93	1,33	1,08	0,52	430	
11,75	6,85	2,9	2,0	1310	
22,9	13,5	5,4	4,0	2060	
33,5	20,9	6,8	5,8	2600	

Um den Potentialverlauf im Präparat übersehen und graphisch darstellen zu können, habe ich die Resultate so umgerechnet, daß jede der angelegten Potentialdifferenzen den Wert 6 (Volt) erhielt, und die Teilspannungen von *m*, *p*, *n* in gleichem Verhältnis vergrößert bzw. verkleinert wurden. Diese Werte sind dann in der Fig. 12 aufgetragen und zwar für den Lichtstrom in größerer Anzahl, wenn der positive Strom bei *m* eintritt; für die entgegengesetzte Stromrichtung sind, um die Figur nicht allzusehr zu belasten, nur die Werte für die kleinste und größte Spannung eingezeichnet, ebenso sind für den Dunkelstrom für beide Stromrichtungen nur je ein Wert genommen.

Man sieht an den Kurven zunächst, daß beim Lichtstrom der Hauptpotentialabfall an der Kathode stattfindet, und daß

dieser Potentialabfall mit steigender Spannung immer mehr zunimmt, ein Resultat, das vollständig mit den vorhergehenden Ergebnissen übereinstimmt. Der relative Potentialfall an der

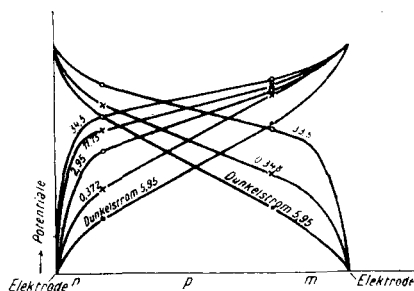


Fig. 12.

Anode nimmt dagegen mit steigender Belastung ab, indes sind die Änderungen sehr viel kleiner als auf der Kathodenseite. Die beiden Seiten des Präparates weisen ebenso wie bei dem vorhergehenden Präparat etwas verschiedene Werte des Widerstandes auf, die Potentiallinien verlaufen deshalb für die gleichen Spannungen nicht vollständig symmetrisch. Die mit eingezeichneten Potentiallinien für den Dunkelstrom haben in bezug auf Kathoden- und Anodenseite das entgegengesetzte Verhalten, doch ist die Erscheinung hier sehr wenig ausgeprägt, man ersieht nur, daß auch hier an der Grenzschicht ein gewisser Übergangswiderstand vorhanden sein muß. Zur Charakterisierung der Mittelschicht, sowie der Widerstandsverhältnisse auf Anoden- und Kathodenseite, seien die aus e/i berechneten Widerstände für den Fall angegeben, daß der Strom bei m eintritt.

Tabelle VIII.

Spannung	Widerstand von			
	m	p	n	
0,372	1,00	1,70	1,67	} belichtet, Stromeintritt bei m
1,26	1,05	1,89	2,22	
2,90	1,29	1,72	3,56	
11,75	1,52	1,76	5,75	
23,6	1,96	1,87	9,10	

Für die Mittelschicht p bleibt der Widerstand, soweit es die Konstanz der lichtempfindlichen Schicht zuläßt, bei variabler

Spannung konstant, wir können daher schließen, daß wir uns hier im Bereich des linearen Potentialfalles befinden. Dieses Resultat werden wir später zur Bestimmung einer Grenze für die Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen verwenden. Der Widerstand dieser Mittelschicht stellt demnach den wahren Widerstand der Substanz dar; aus den Dimensionen (Dicke 0,0105, Länge 0,0202, Breite 1,1 cm) der Empfindlichkeit des Elektrometers sowie der Größe des diesem parallel geschalteten Widerstandes berechnet sich die Leitfähigkeit, auf den Zentimeter-Würfel bezogen, zu ca. $2 \cdot 10^{-8}$. An der Kathode finden wir die schon aus dem Potentialverlauf ersichtliche beträchtliche Widerstandserhöhung mit steigender Spannung bzw. Stromstärke, an der Anodenseite (*m*) bekommen wir ebenfalls eine, wenn auch kleinere Widerstandserhöhung mit dem Anwachsen des Stromes. Dies war aus der Potentialverteilung nicht zu ersehen, da relativ zum Kathodenfall sich der Anodenfall vermindert.

Zum Schluß soll noch eine Tab. IX gegeben werden von Messungen, bei denen vorwiegend eine Elektrode belichtet war. Der für den Strom und den Potentialverlauf maßgebende Widerstand liegt natürlich in der nur schwach beleuchteten Schicht, auch hier zeigt diese bei kathodischer Lage einen wesentlich

Tabelle IX.

m belichtet.

Spannung	Stromstärke	Widerstand von			
		<i>m</i>	<i>p</i>	<i>n</i>	
5	11	31	95	301	} der positive Strom tritt bei <i>n</i> ein
10,1	20	38,5	106	360	
20	40	42	102	356	
30	49	49	113	448	
5	5,5	32,5	134	705	} der positive Strom tritt bei <i>m</i> ein
10,1	10	35	135	840	
20	11,5	35	137	980	
30	23	53	142	1100	

höheren Widerstand als bei anodischer. Hierdurch wird abermals bewiesen, daß das Verarmungsgebiet an der Kathode beträchtlicher ist als an der Anode. Die schon gegebene Erklärung liegt darin, daß der Strom hauptsächlich von nega-

tiven Elektrizitätsträgern besorgt wird. Da gegenteilige Beobachtungen, die auch auf einen Transport durch positive Träger schließen ließen, nicht vorliegen, nehme ich für HgJ_2 ebenso wie dies für Selen wohl als sicher gilt, an, daß die durch das Licht erzeugte Elektrizitätsleitung eine elektronische ist. Diese Voraussetzung liegt also der folgenden theoretischen Betrachtung zugrunde.

Theoretischer Teil.

Der Grundgedanke der Elektronentheorie in Metallen besteht in der Annahme, daß die Elektrizitätsleitung nur durch die negativen Elektronen besorgt wird, während die positive Elektrizität an die Metallatome gebunden ist und daher keine fortschreitende Bewegung ausführen kann. Die Elektronen sollen in ihrer unregelmäßigen Wärmebewegung denselben Gesetzen unterworfen sein wie die Gasmolekeln, d. h. die gleiche mit der Temperatur in derselben Weise veränderliche kinetische Energie besitzen wie jene. Da sich unsere Betrachtungen zunächst nur auf Zimmertemperatur beziehen, kann die Frage von einer etwaigen Abweichung der Energie nach irgendwelchen Regeln der Quantentheorie unberücksichtigt bleiben. Ich will auch von den durch das Licht ausgelösten Elektronen annehmen, daß sie sich in Temperaturgleichgewicht mit der Umgebung befinden, bzw. daß ihre Lebensdauer lang genug ist, um durch Zusammenstöße mit den Atomen die gaskinetische Geschwindigkeit zu erlangen und diese während des größten Teiles ihres Bestehens beizubehalten. Diese Voraussetzung ist natürlich von Willkür nicht frei, es ist aber zu hoffen, daß sich unter geeigneten Versuchsbedingungen durch lichtelektrische Messungen eine Entscheidung darüber wird gewinnen lassen. Für den Zerfall der Atome in positive Atomionen und Elektronen, sowie für die Wiedervereinigung derselben, sollen dieselben Gesetze als gültig vorausgesetzt werden, wie sie bei dichten Gasen gelten, mit der Einschränkung, daß eine Vereinigung von Elektronen mit neutralen Atomen nicht stattfindet, d. h. also, daß unbewegliche negative Ladungen nicht vorhanden sein sollen. Über die Berechtigung dieser Annahme können allerdings Zweifel bestehen, denn für Gase ist sicher eine derartige Vereinigung von Elektronen und Ionen mit mehr

oder weniger Gasmolekeln nachgewiesen, und auch für die Ionen in wässrigen Lösungen ist eine solche Beladung mit neutralen Molekeln (z. B. beim Cadmiumjodid) festgestellt worden. Die Überlegungen von Mie¹⁾ führen sogar zu dem Schluß, daß eine Wasserbeladung die Regel ist und diese sich mit der Lebensdauer des Ions ändert. Für Metalle würde eine derartige Verbindung der Elektronen mit den Metallatomen aus den Betrachtungen von Jaffé²⁾ folgen, doch ist sie hier noch keineswegs sichergestellt. Alle Annahmen, die der Rechnung zugrunde gelegt werden, seien hier nochmals zusammengestellt.

I. Die positiven Teilchen haben alle die Beweglichkeit Null.

II. Die negativen Teilchen sind Elektronen und haben alle die gleiche, der Temperatur entsprechende, ungeordnete, mittlere Geschwindigkeit und folglich auch dieselbe Beweglichkeit.

III. Die Zahl der in der Volum- und Zeiteinheit zerfallenden Atome, also der gebildeten Elektronen und positiven Atomionen, ist unabhängig von der Nähe der Metallelektroden und unabhängig von einer etwa vorhandenen positiven oder negativen Ladung des Volumens, sowie von dem Potentialgefälle.

IV. Der Wiedervereinigungskoeffizient ist konstant, d. h. unabhängig von der Nähe der Metallelektroden, von der Konzentration, dem Potentialgefälle und etwaigen Ladungen.

Betrachtet man den Fall, daß sich der zu untersuchende Körper zwischen zwei parallelen, ebenen Platten befindet, so lauten, wenn man die x -Richtung senkrecht zu diesen Platten wählt und die positive Richtung der X -Achse mit der Richtung des elektrischen Feldes h zusammenfallen läßt, für unseren Fall (positive Ladung unbeweglich) die Differentialgleichungen bei gleichmäßiger Volumdissoziation³⁾

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} 0 = \alpha p n - q, \\ D \frac{d^2 n}{dx^2} + h \frac{d}{dx} (h n) = \alpha p n - q, \\ \frac{dh}{dx} = \frac{4\pi}{K} (p - n). \end{array} \right.$$

1) G. Mie, Ann. d. Phys. 33. S. 381. 1910.

2) G. Jaffé, Physik. Zeitschr. 13. S. 284. 1911.

3) Vgl. G. Jaffé, Ann. d. Phys. 43. S. 249. 1914.

Hier bedeuten p und n die Dichte der positiven bzw. negativen Volumladung, q die pro Zeit- und Volumeinheit erzeugte Elektrizitätsmenge jeden Zeichens, k und D die Beweglichkeit und den Diffusionskoeffizient, α den Wiedervereinigungskoeffizient (bezogen auf Ladungsdichte) und K die Dielektrizitätskonstante des ionisierten Mediums.

Subtraktion der ersten von der zweiten Gleichung und Integration ergibt

$$(2) \quad i = D \frac{dn}{dx} + k h n,$$

es bleiben bestehen

$$p n = \frac{q}{\alpha}, \quad \frac{dh}{dx} = \frac{4\pi}{K} (p - n).$$

Die Integrationskonstante i der ersten Gleichung stellt die Stromdichte dar.

Die Kombination dieses Gleichungstripels liefert bei Elimination von x die Gleichung

$$(2a) \quad \frac{dn}{dh} \left(\frac{4\pi q}{K\alpha n} - \frac{4\pi}{K} n \right) + \frac{k}{D} n h = \frac{i}{D}.$$

Da sich diese Gleichung nicht allgemein integrieren läßt, so soll der Spezialfall $i = 0$ behandelt werden.

Für diesen Fall ist, wenn eine der beiden Kontaktplatten den Nullpunkt der X -Achse bildet, die frühere Voraussetzung, daß die Richtung der X -Achse mit der Richtung des Feldes zusammenfallen soll, nicht möglich, weil an beiden Platten die elektrische Feldrichtung gegen dieselben gerichtet ist. Deshalb ist die negative Feldrichtung, die mit h' bezeichnet werde, als positive X -Achse zu wählen. Führen wir noch die Abkürzungen ein: $\frac{k}{D} = A$, $\frac{4\pi}{K} = F$, $\frac{q}{\alpha} = E$, so gehen unsere Gleichungen (2) über in

$$(3) \quad \frac{dn}{dx} - A h' n = 0, \quad p n = E, \quad \frac{dh'}{dx} = F(n - p).$$

Die zweite und dritte Gleichung liefert

$$n \frac{dh'}{dx} = F n^2 - F E$$

und da

$$\frac{dh'}{dx} = \frac{dh'}{dn} \cdot \frac{dn}{dx} = \frac{dh'}{dn} A h' n$$

ist, so wird

$$A h' d h' = F d n - F E \frac{d n}{n^2},$$

oder integriert

$$(4) \quad h'^2 = \frac{2}{A} \left(F n + \frac{F E}{n} + C \right).$$

Zur Bestimmung der Integrationskonstanten C ist zu bedenken, daß die Feldstärke in einem Abstand von der Kontaktplatte, in dem die Wirkung der Diffusion nicht mehr merkbar ist, gleich Null sein muß. Hier ist also die Zahl der positiven gleich der Zahl der negativen Ladung, demgemäß

$$(5) \quad n = \sqrt{\frac{q}{\alpha}} = \sqrt{E}.$$

Gl. (5) in Gl. (4) eingesetzt liefert

$$F \sqrt{E} + F \sqrt{E} + C = 0 \quad \text{oder}$$

$$(6) \quad C = -2 F \sqrt{E} = -\frac{8\pi}{K} \sqrt{\frac{q}{\alpha}}$$

und Gl. (4) geht über in

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{oder} \\ h'^2 = \frac{2F}{A} \frac{(n - \sqrt{E})^2}{n} \\ h' = \pm \sqrt{\frac{2F}{A} \frac{(n - \sqrt{E})^2}{n}} = \pm \sqrt{\frac{8\pi}{KA} \frac{n - \sqrt{E}}{\sqrt{n}}} \end{array} \right.$$

Da die Elektronen in der Nähe der Elektrode an diese vermöge der elektrischen Spiegelbildwirkung gezogen und damit absorbiert werden, so muß in der Schicht n immer kleiner oder gleich \sqrt{E} sein. h' fällt aber mit der Richtung der positiven X -Achse zusammen, wenn $n < \sqrt{E}$ ist. In diesem Fall muß der ganze Ausdruck rechts positiv sein. Da aber $n - \sqrt{E}$ negativ ist, so gilt demnach das negative Vorzeichen oder es ist

$$(8) \quad h' = \sqrt{\frac{2F}{A} \frac{\sqrt{E} - n}{\sqrt{n}}}.$$

Führen wir Gl. (8) in (3) ein, so kommt

$$\frac{d n}{d x} = \sqrt{2 A F} \sqrt{n} (\sqrt{E} - n).$$

Substitution von

$$\sqrt{n} = z, \quad \frac{dz}{\sqrt{n}} = 2 dz$$

liefert

$$(9) \quad \int \sqrt{2AF} dx = \frac{2d\lambda}{\sqrt{E} - \lambda^2}.$$

Setzen wir noch $\sqrt{2AF} \sqrt[4]{E} = p$ und integrieren, so ist

$$px + a = \ln \frac{\sqrt[4]{E} + \sqrt{n}}{\sqrt[4]{E} - \sqrt{n}},$$

wo a eine Integrationskonstante ist, oder

$$(10) \quad e^{px+a} = \frac{\sqrt[4]{E} + \sqrt{n}}{\sqrt[4]{E} - \sqrt{n}},$$

$$(11) \quad \sqrt{n} = \sqrt[4]{E} \frac{e^{px+a} - 1}{e^{px+a} + 1} = \sqrt[4]{E} Tg \frac{px+a}{2},$$

$$(12) \quad n = \sqrt[4]{E} Tg^2 \frac{px+a}{2}.$$

Setze ich in Gl. (12) $x = 0$ und dividiere durch $\sqrt[4]{E}$, so wird

$$(12a) \quad \frac{n}{\sqrt[4]{E}} = Tg^2 \frac{a}{2} \text{ für } x = 0.$$

$Tg^2 a/2$ gibt mir also an, wie groß das Verhältnis der Konzentration der Elektronen an der Elektrode und der von der Diffusion unbeeinflussten Schicht ist.

Machen wir dagegen die bei der Ionisation in Gasen übliche Annahme, daß am Metall, also für $x = 0$ $n = 0$ ist, so ist Gl. (12) nur erfüllt, wenn $a = 0$ wird. Es gilt dann

$$(13a) \quad n = \sqrt[4]{E} Tg^2 \frac{px}{2} \quad \text{bzw.} \quad (13b) \quad \sqrt{n} = \sqrt[4]{E} Tg \frac{px}{2}.$$

Diese Formel können wir benutzen, um zur Schätzung einer oberen Grenze der Beweglichkeiten von unseren Elektronen zu gelangen. Wir hatten in dem letzten Präparat aus der Unabhängigkeit des Widerstandes der mittleren Schicht von der Stromstärke geschlossen, daß wir uns im linearen Teil der Strombahn befinden. Da die Entfernung der Elektrode am nächsten stehenden Sonde daselbst 0,0127 cm

beträgt, dürfen also in dieser Entfernung keine Ladungen mehr vorhanden sein, und n muß demnach seinen maximalen Wert $\sqrt{\frac{q}{a}} = \sqrt{E}$ erreicht haben. Zur Durchführung der Rechnung soll angenommen werden, daß für $x = 0,0127$ dieser Wert bis auf 1 Proz. erreicht ist. Wir haben also

$$\text{für } x = 0,0127 \quad n = 0,990 \sqrt{E} \quad \text{bzw.} \quad \sqrt{n} = 0,995 \sqrt[4]{E}.$$

Dieser Wert in Gl. (13b) eingesetzt, liefert für

$$p = \sqrt[4]{2 A F} \sqrt[4]{E} = \frac{6}{x}.$$

Aus Annahme II folgt für $A = \frac{k}{D}$, wenn n als Ladungsdichte (in elektrometrischen Einheiten) genommen wird, bei Zimmertemperatur der Wert 43. In $F = \frac{4\pi}{K}$ ist $K = 3 \cdot 1,11 \cdot 10^{-12}$, wenn wir als Dielektrizitätskonstante schätzungsweise 3 annehmen. (Eine Bestimmung der Dielektrizitätskonstante habe ich in der Literatur nicht gefunden, PbJ_2 hat 2,35.)

Unter Zugrundelegung dieser Daten ergibt sich schließlich, wenn noch die Ladungsdichte auf Coulomb bezogen wird,

$$n = \sqrt{\frac{q}{a}} = 7 \cdot 10^{-9}.$$

Nach S. 482 war die Leitfähigkeit $\kappa = k n = 2 \cdot 10^{-8}$. Also ist

$$k = \frac{\kappa}{n} = 2,86 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \quad \text{für} \quad \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}.$$

Als Vergleich zu dieser Zahl sei hinzugefügt, daß sich für die Elektronen in Silber nach der Elektronentheorie die Beweglichkeit k zu etwa 70 cm/sec berechnet, wenn man die Zahl der Elektronen mit der Atomzahl gleichsetzt.

Ob die gefundene kleinere Beweglichkeit etwa dem Umstand zuzuschreiben ist, daß ein Teil der Elektronen sich entgegen unserer Voraussetzung doch mit den Atomen verbindet und dadurch unbeweglich wird, so daß sich im Mittel eine kleinere Beweglichkeit ergeben muß, darüber kann vorläufig noch nichts ausgesagt werden. Auf einen Fehler in unserer Bestimmung, der durch die Grenzbedingung $n = 0$ für $x = 0$ hereingebracht wird, komme ich noch zurück.

Man kann sich noch die Frage vorlegen, wie man eine genauere Bestimmung der Schichtdicke erzielen kann, als es hier geschehen ist. Da es schwer halten dürfte, mit den Sonden wesentlich näher an die Elektrode heranzukommen, so müßte man versuchen, die variable Grenzsicht größer zu machen, um eventuell mit den Sonden in die Schicht selbst hineinzukommen. Dies ist dadurch möglich, daß man die Leitfähigkeit der Schicht verringert. Ich habe nach der Formel (13a)

für verschiedene Werte von $\sqrt{\frac{q}{\alpha}} = \sqrt{E}$ die Abhängigkeit von n nach x ausgerechnet, für einige derselben ist sie aus der

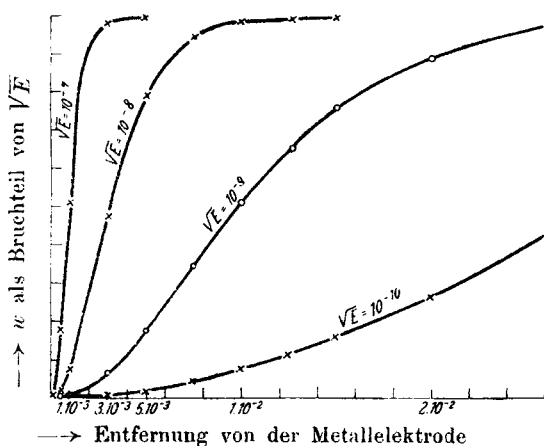


Fig. 13.

Fig. 13 zu entnehmen. Als Ordinaten sind die n in Bruchteilen von \sqrt{E} aufgetragen, als Abszissen die Entfernungen von der Metallelektrode. Man sieht, daß bei einer Verringerung der Leitfähigkeit um 1 bis 2 Zehnerpotenzen die variable Schichtdicke so wesentlich zugenommen hat, daß die Möglichkeit gegeben ist, mit Hilfe von Sonden die Veränderung der Leitfähigkeit in der Schicht selbst angenähert festzustellen. Kleinere Leitfähigkeiten lassen sich durch geringere Lichtstärken zwar ohne weiteres erreichen, doch ist es für die Messung alsdann nötig, daß die Dunkelleitfähigkeit, wenigstens soweit es sich um elektrolytische handelt, um die gleiche

Größenordnung herabgedrückt wird, da sonst wegen der Über-einanderlagerung von beiden Effekten die Sondenmessung nichts mehr aussagen könnte. Es soll versucht werden, auf diesem Wege weiterzukommen.

Bei der Formel (13a) war im Anschluß an die Theorie der Elektrizitätsleitung in dichten Gasen die Voraussetzung gemacht worden, daß für $x = 0$ $n = 0$ ist. Diese Annahme kann jedoch nicht streng erfüllt sein, denn dann müßte ja wegen der Bedingung $pn = \frac{q}{\alpha} = \text{konst.}$ p an dieser Stelle unendlich werden, was nicht möglich ist. Letzteres sieht man auch, wenn man versucht, den Widerstand des Teiles der Schicht zu berechnen, in der n und damit x bzw. w variabel ist. Dieser so berechnete Widerstand ist nur gültig für eine so kleine Stromstärke, daß der Stromdurchgang keine Änderung in der Verteilung von n hervorruft. Da wegen der großen Dichte die Reibung, welche die Elektronen bei ihrer Bewegung erfahren, so groß ist, daß nirgends Beschleunigungen auftreten können, so läßt sich für jede unendlich kleine Schicht das Ohmsche Gesetz ansetzen. Durch Summieren der hintereinander geschalteten Einzelwiderstände erhalten wir den Gesamtwiderstand.

Bezeichnen wir den spez. Widerstand im Abstände x von der Metallelektrode mit σ_x , die entsprechende Leitfähigkeit mit κ_x , so ist der Widerstand w_x einer Schicht von der Länge dx gegeben durch

$$w_x = \frac{\sigma_x dx}{q} = \frac{1}{\kappa_x} \frac{dx}{q} = \frac{1}{kq} \frac{dx}{n},$$

wo n_x die Dichte der negativen Ladung an der Stelle x ist.

Der Gesamtwiderstand W der betrachteten Schicht bei konstantem Querschnitt ist

$$(14) \quad W = \frac{1}{kq} \int_0^{x_1} \frac{dx}{n_x} = \frac{1}{k\sqrt{E}q} \int_{x=0}^{x=x_1} \frac{dx}{Tg^2 \frac{px}{2}} = \frac{2}{k\sqrt{E}qp} \int_{x=0}^{x=x_1} \frac{dz}{Tg^2 z},$$

wenn $\frac{px}{2} = z$ gesetzt ist. Die Integration liefert

$$(15) \quad \left\{ \begin{aligned} W &= \frac{2}{k \sqrt{E} q p} \left[z - \frac{1}{Tg x} \right]_{x=0}^{x=x_1} \\ &= \frac{2}{k \sqrt{E} p} \left(\frac{p x_1}{2} - \frac{1}{Tg x_1} \right) \quad Tg 0 \end{aligned} \right.$$

Da $Tg 0 = 0$, so wird der Ausdruck rechts und damit der Widerstand W unendlich, d. h. $n = 0$ für $x = 0$ ist unzulässig.

Führen wir die Integrationskonstante a in der Rechnung mit und setzen

$$p x + a = z$$

so lautet die Integration

$$\begin{aligned} W &= \frac{2}{k \sqrt{E} q p} \left[z - \frac{1}{Tg x} \right]_{x=0}^{x=x_1} \\ &= \frac{2}{k \sqrt{E} q p} \left(\frac{p x_1 + a}{2} - \frac{1}{Tg \frac{p x_1 + a}{2}} \right) \end{aligned}$$

oder

$$(16) \quad W = \frac{2}{k \sqrt{E} q p} \left(\frac{p x_1}{2} - \frac{1}{Tg \frac{p x_1 + a}{2}} + \frac{1}{Tg \frac{a}{2}} \right).$$

Da in dieser Gleichung sowohl \sqrt{E} als a unbekannt sind, kann sie nicht zur Ermittlung einer der beiden Unbekannten dienen. Wohl aber kann man z. B. den nach der ersten Methode gefundenen Wert von \sqrt{E} einführen und die Größe a bzw. die uns interessierende Größe $Tg^2 a/2$ ausrechnen.

Die Ausführung der Rechnung liefert für $Tg^2 a/2 = 0,145$, d. h. die Konzentration der Elektronen würde an der Elektrode etwa 15 Proz. der maximalen sein.

Dieses Resultat könnte wieder umgekehrt zur Verbesserung der ersten Methode verwendet werden usw., so daß man sich dem wahren Werte von \sqrt{E} und damit der Beweglichkeit annähern könnte. Auf die Durchführung der Korrekturenrechnung soll hier verzichtet werden 1. wegen der geringen Genauigkeit

der Schichtdickenbestimmung, 2. weil der Widerstand W der Schicht nach den Voraussetzungen der Rechnung nur für unendlich schwachen Strom gilt. Daß auch der schwächste Strom meiner Messung diese Bedingung noch nicht ganz erfüllt, ersieht man daraus, daß auch für diesen der Widerstand an Anode und Kathode noch verschieden ist. Dies läßt erkennen, daß die im stromlosen Zustand bestehenden Symmetrieverhältnisse in der Verteilung von n schon gestört sein müssen. Da jedoch die Bestimmung der Grenzkonzentration für das ganze Verhalten der Substanz gegenüber dem Stromübergang von ganz erheblicher Bedeutung ist, muß bei späteren experimentellen Untersuchungen eine genauere Bestimmung angestrebt werden.

Es soll noch versucht werden, einen qualitativen Einblick über die Änderung der Verteilung der Elektronendichte, die ein äußeres Feld hervorruft, zu gewinnen. Legen wir an das Präparat eine Spannung an, so wird sie sich im ersten Moment so verteilen, daß die elektrische Feldstärke an jeder Stelle gegeben ist durch: $h = i\sigma = \frac{i}{kn}$, wo i die Stromdichte — positiv in Richtung x — bedeutet. h ist positiv in Richtung von i , n ist in der variablen Schicht eine Funktion von x , daher wird

$$\frac{dh}{dx} = \frac{i}{k} \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{n} \right) = \frac{4n}{K} (p' - n'),$$

wo unter p' und n' die durch den Strom verursachte Ladung zu verstehen ist.

An Stellen, wo n mit x wächst, ist $\frac{d}{dx} \frac{1}{n}$ negativ, demnach $p' - n'$ negativ, d. h. wir bekommen eine negative Ladung oder eine Anhäufung von Elektronen. Dies ist der Fall an der Anodenseite. Umgekehrt liegen die Verhältnisse an der Kathodenseite; hier muß eine Anhäufung von positiver Elektrizität vorhanden sein. Wenn nun auch die Ladungen wegen der Bedingung $pn = \frac{q}{\alpha}$ sowie wegen der mit der Verteilungsänderung von n bedingten Änderung der Diffusion nicht voll zur Wirkung kommen können, so ist es doch unmöglich, daß jene sekundären Effekte auf das Vorzeichen der Ladungen einen Einfluß haben könnten.

Wir müssen also an der Anodenseite eine von der Stromdichte abhängige negative Ladung und damit eine Widerstandsverminderung, an der Kathodenseite eine positive Ladung und wegen der damit verbundenen Verringerung der Elektronen wegen $pn = C$) eine mit der Stromdichte steigende Widerstandsvermehrung erwarten.

Wie steht es nun mit dem experimentellen Befund? An der Kathodenseite finden wir die volle Bestätigung unserer Schlüsse, nämlich ein starkes Anwachsen des Widerstandes mit der Stromdichte. Es erklärt sich auch die zunächst geringe, aber mit wachsender Spannung zunehmende unipolare Leitung an den Präparaten aus den bei der Herstellung schwer zu umgehenden verschieden großen Kontaktflächen an den Elektroden. Es ist dann je nach der Stromrichtung die Kathodenstromdichte und damit der spez. Widerstand verschieden. Es müssen also immer bei elektronisch schlechtleitenden Körpern unipolare, mit der Stromstärke sich ändernde Effekte auftreten, wenn die Elektroden nicht völlig gleichwertig sind. Derartige Effekte sind schon vor langer Zeit von Braun¹⁾ am Selen entdeckt worden und heute bei den Kontaktdektoren allgemein benutzt.

Beim ersten Anblick der Potentialverteilungskurven der Fig. 11 sieht es auch so aus, als ob die Resultate an der Anodenseite ebenfalls eine Bestätigung der Überlegungen lieferten. Aber die Tab. VIII zeigt, daß auch hier eine, wenn auch wesentlich kleinere Zunahme des Widerstandes vorhanden ist. Eine völlige Klärung dieses Befundes (ein Beobachtungsfehler ist, wie wiederholte hier nicht mitgeteilte Messungen ergaben, ausgeschlossen) ist noch nicht erfolgt. Doch kann das Folgende wahrscheinlich den Fingerzeig geben, in welcher Richtung die Erklärung zu suchen ist.

Wir haben bisher bei unseren theoretischen Ableitungen lediglich die Schicht selbst ins Auge gefaßt und willkürliche Grenzbedingungen (z. B. $n = 0$ für $x = 0$) gefordert. Betrachten wir jedoch zunächst die Metallelektrode, angrenzend z. B. an Vakuum, so ist dieser nach Debye²⁾ eine Elektronenwolke

1) F. Braun, Pogg. Ann. 153. S. 556. 1874; Wied. Ann. 1. S. 95. 1877.

2) P. Debye, Ann. d. Phys. 33. S. 441. 1910.

vorgelagert, deren Dichte proportional $e^{\frac{e^2}{4z} \frac{1}{kT}}$ (e im Exponenten bedeutet die Elektronenladung, z den Abstand von der Metalloberfläche) ist. Im Vakuum ist für $z = 1,4 \cdot 10^{-4}$ cm die Elektronendichte auf 1 Proz. der im Metall vorhandenen gesunken, in einem festen angrenzenden Isolator dürfte trotz der höheren Dielektrizitätskonstante, wegen der mit der hohen Dichte verbundenen Reibung, diese Elektronenwolkschichtdicke geringer sein. Ist die angrenzende Schicht nicht ein voller Isolator, sondern ein elektronisch schlecht leitender Körper, so werden Teile der variablen Schicht und Elektronenwolke sich teilweise überdecken. Die Kurven der beistehenden Fig. 14 sollen das

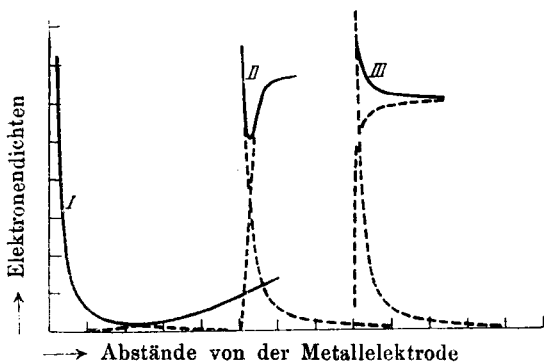


Fig. 14.

Resultat dieser Übereinanderlagerung versinnbildlichen. Und zwar betrifft I sehr schlecht leitende, II schlecht leitende, III weniger schlecht leitende Körper. Die Ordinaten, welche die Zahl der Elektronen darstellen, haben hierbei einen von I bis III steigenden Wert. Beim Stromdurchgang würden auf dem auf- und absteigenden Ast der Kurven Ladungen verschiedenen Vorzeichens auftreten, wodurch je nach der Neigung der Aste die Gesamtwirkung auf den Widerstand modifiziert werden kann. Dazu kommt, daß das Minimum der Elektronendichte etwas verschoben und in seiner absoluten Größe geändert wird. Kurve III wird bei Stromdurchgang ein ganz anderes Resultat zeitigen als unser untersuchter Fall, hier muß der Widerstand an der Kathode abnehmen, an der Anode nur ganz minimal sich ändern, d. h. bei zunehmendem Strom muß

der Gesamtwiderstand abnehmen, eine Erscheinung, die man bei Selen in normalen Schichtdicken, sowie bei vielen schlecht-leitenden Substanzen wahrnimmt. Voraussetzung für die Widerstandszunahme bei Stromdurchgang ist also ein Minimum der Elektronendichte in Nähe der Elektroden.

Dieser Punkt ist auch wichtig für die Möglichkeit eines Sättigungsstromes. Wir haben ja gesehen, daß ein dauernder Stromdurchgang mit den Bedingungen $n = 0$ für $x = 0$ nicht verträglich ist. Die mögliche Stromstärke ist vielmehr gegeben durch die Zahl der Elektronen, welche das Elektrodenbereich verlassen können, also gewissermaßen bedingt durch eine Art Richardseffekt, der aber von der Zerfallsgeschwindigkeit der Atome im Bereich der Spiegelbildwirkung abhängig ist.

Zusammenfassung der Resultate.

Für die durch das Licht bedingte Leitfähigkeit von HgJ_2 haben sich folgende Gesetzmäßigkeiten feststellen lassen:

1. Beim Stromdurchgang nimmt die Leitfähigkeit mit wachsender Stromstärke immer mehr ab, so daß die Stromspannungskurve dasselbe Bild bietet, wie wir es bei dichten Gasen mit der Annäherung an den Sättigungsstrom erhalten.

2. Wird die Leitfähigkeit an den beiden Elektroden durch verschieden starke Belichtung verschieden gemacht, so erhält man starke, mit wachsender angelegter Spannung steigende unipolare Leitung.

3. Aus dem Zusammenhang der Stromstärke mit der Stromrichtung und dem Verhältnis der Leitfähigkeit an der Anode und Kathode folgt, daß der Strom im wesentlichen von negativen Teilchen (Elektronen) getragen wird.

4. Sondenmessungen erlaubten im großen den Potentialverlauf in der Schicht festzustellen. Aus diesem folgt

5. daß sowohl an der Kathode als an der Anode ein Übergangswiderstand zwischen Schicht und Elektrode besteht: der Kathodenwiderstand wächst stark, der Anodenwiderstand weniger stark mit der Stromdichte;

6. daß die geringe Dunkelleitfähigkeit hauptsächlich elektrolytischer Natur (vielleicht aus Verunreinigungen) ist.

7. Theoretisch ist gezeigt, daß nach den Annahmen der Elektronentheorie bei Berücksichtigung der Diffusion an der

Grenzschicht Metall—schlechter Leiter in dem letzteren eine Zone vorhanden sein muß, die einen höheren Widerstand als die von Diffusion freie Schicht, also einen sogenannten Übergangswiderstand darbietet.

8. Aus der Dicke dieser Grenzschicht ließ sich durch Vergleich mit dem experimentellen Befund schließen, daß die Beweglichkeit der Elektronen in dem HgJ_2 etwa 2,9 cm/sec für Volt/cm sein muß.

9. Nach Überlegungen mehr qualitativen Charakters muß der Übergangswiderstand an der Kathode mit wachsender Stromdichte ansteigen, ein Resultat, das das Experiment bestätigt hat. Das Verhalten an der Anode bedarf noch weiterer Klärung.

10. Es ist darauf hingewiesen worden, daß wegen der Abhängigkeit des Schichtwiderstandes von der Stromdichte bei verschieden großen Elektroden unipolare Effekte auftreten müssen (Kontaktdektoren usw.).

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 19. Dezember 1921.)