ONDERZOEKINGEN VAN DE FOTOSPANNING AAN MERCURI-JODIDE

J. A. J. KLIJN

ONDERZOEKINGEN VAN DE FOTOSPANNING AAN MERCURI-JODIDE

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE UNIVERSITEIT VAN AMSTERDAM, OP GEZAG VAN DE RECTOR MAGNIFICUS Mr M. H. BREGSTEIN HOOGLERAAR IN DE FACULTEIT DER RECHTSGELEERDHEID, IN HET OPENBAAR TE VERDEDIGEN IN DE AULA DER UNIVERSITEIT OP WOENS-DAG 28 MEI 1952, 'S NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

JACOBUS ANTHONIUS JOHANNES KLIJN GEBOREN TE AMSTERDAM

DRUK : EXCELSIORS FOTO-OFFSET - 's-GRAVENHAGE

PROMOTOR: PROF. DR C.J.BAKKER

Aan mijn Ouders

| Hoofdstuk I. Inleiding | 7 |
|---|----|
| 1. Overzicht | 7 |
| 2. Het mechanisme van de fotospanningen | 11 |
| 3. De absolute waarde van de fotospanning | 16 |
| Hoofdstuk II. Apparatuur | |
| 1. De optiek | 22 |
| 2. De praeparaathouder | 26 |
| 3. De vervaardiging van de praeparaten | 28 |
| 4. Het electronisch apparatuur | 31 |
| 5. Het meten van de afgeleiden van de fotospannir | Ig |
| naar de tijd | 35 |
| Hoofdstuk III. Electronentoestanden in vaste stoffe | n |
| 1. Inleiding | 41 |
| 2. Atomic orbits | 41 |
| 3. Crystal orbits | 42 |
| 4. Het bandenmodel | 43 |
| 5. Electronen overgangen | 49 |
| 6. Recombinatie | 52 |
| 7. Electronenmassa | 54 |
| 8. Wisselwerking van electronen en kristalrooster | 57 |
| Hoofdstuk IV. Theorie voor fotospanningen ontwikkel | đ |
| door Gorter, Broer en Snoek | |
| 1. Overzicht | 59 |
| 2. Recombinatie | 61 |
| 3. De spanning als functie van de tijd | 63 |
| 4. Invloed donkerperiode | 68 |
| 5. Tijdsconstante van het concentratie-evenwicht | 69 |
| Hoofdstuk V. Experimenten | |
| 1. Het fotographisch effect | 74 |
| 2. Het meetprogramma | 75 |
| 3. De verzadigingsspanning | 76 |
| 4. De spanning als functie van de tijd gedurende | |
| belichting | 82 |
| 5. De spanningsdaling in de donkerperiode | 85 |
| | |

| Hoofdstuk VI. Conclusies | |
|---|-----|
| 1. Overzicht resultaten | 89 |
| 2. Correcties op de theorie van Gorter c.s. | 91 |
| 3. Invloed van de indringdiepte van het licht | 92 |
| 4. Surface States | 93 |
| 5. Kinetische energie van de foto-electronen | 96 |
| Slotwoord | 100 |
| Samenvatting | 101 |
| Summary | 103 |
| Literatuurlijst | 104 |

Hoofdstuk

INLEIDING

I§1. Overzicht: In 1931 vond Dember ^{al)} aan éénkristallen van cupro-oxyde, proustit en pyrargyrit een verschijnsel, dat onder de naam foto- of Demberspanningen bekend is. Dit effect bestaat hierin, dat bij belichting van een kristal tussen twee punten van dit kristal een potentiaalverschil ontstaat, waarvan de grootte van het verschil in lichtintensiteit in die twee punten afhangt. Stellen we ons het kristal voor als een planparallel plaatje, dat het loodrecht opvallend licht geheel absorbeert, dan zal tussen voor- en achtervlak een potentiaalverschil ontstaan, waarvan het teken voor een groot aantal stoffen overeenkomt met een verschuiving in de richting van het opvallende licht van de in het kristal aanwezige electronen, terwijl de grootte alleen bepaald wordt door de intensiteit van dit licht.

Hoewel een dergelijk verschijnsel reeds eerder door andere auteurs ^{a2}) vermeld werd, begon eerst met de publicatie van Dember ^{a3}) een stelselmatig onderzoek. Een van de belangrijkste conclusies was, dat het hier een geheel nieuw effect betrof en de verklaring van dit verschijnsel niet gezocht moest worden in de emissie van electronen door het kristal of in z.g. sperlaageffecten, welke verschijnselen bij het cupro-oxyde reeds bekend waren.

Ongeveer terzelfdertijd publiceerde Bergmann $a^{4)}$ een lijst van stoffen, welke in microkristallijne toestand een zelfde effect vertoonden. In een volgend artikel $a^{5)}$ van dezelfde schrijver werd het aantal stoffen tot 37 uitgebreid, terwijl tevens de invloed van de golflengte van het opvallend licht werd nagegaan. Dit werd ook gedaan door Barth en Dember $a^{6)}$ voor Cu₂O, waarbij bovendien de temperatuurafhankelijkheid werd onderzocht.

Alvorens het doel van dit proefschrift te bespreken, zal eerst een overzicht van de meetmethoden van Bergmann en Dember gegeven worden. Dember maakte voor zijn metingen gebruik van een opstelling zoals deze in fig. 1 wordt weergegeven. Het praeparaat werd continu met licht bestraald en de op de electroden geïnduceerde fotospanning met een electrometer gemeten. Door de traag-





8

heid van dit instrument kon het spanningsverloop als functie van de tijd niet worden waargenomen en moest volstaan worden met het meten van de verzadigingsspanning, dat wil zeggen het potentiaalverschil tussen voor- en achterkant van het kristal in evenwichtstoestand. Voor het verkrijgen van verschillende in-

Fig.1. Schema van de opstelling van Dember.

tensiteiten maakte Dember^{a7}) gebruik van een schijf voorzien van verstelbare sectoren, welke door een motor werd aangedreven, hetgeen een in de fotometrie veel gebruikte methode is. Met deze methode krijgt men echter o.i. een geheel onjuist beeld van de afhankelijkheid, welke er tussen de fotospanning en de intensiteit bestaat. Men kan dit aan de hand van het volgende voorbeeld inzien. Neemt men aan, dat bij belichting met intensiteit I de verzadigingsspanning V(I) zich zonder traagheid instelt en dat de duur van de belichting αT is, waarin $\alpha < 1$ is en T de tijd, welke voor een omwenteling van de sectorschijf nodig is, dan zal de gemiddelde spanning V_g naar de tijd voldoen aan

$$V_{g} = \frac{1}{T} \int_{o}^{T} V(I) dt = \alpha V(I)$$
 (I-1)

De gemiddelde intensiteit, welke men op het kristal werpt, bedraagt:

$$I_{\alpha} = \alpha I \qquad (I-2)$$

Hieruit volgt:

 $V_{g} = I_{g} \frac{V(I)}{I}$ (I-3)

Omdat V(I) en I constant gesteld zijn, zal V uitsluitend van α afhangen en dus niets zeggen over het verband tussen fotospanning en intensiteit van de belichting.

Dat Dember^{a7)} niet het lineaire verband (3) tussen I en V gevonden heeft, moet gezocht worden in de insteltijd van de fotospanning. Wordt α klein genomen, dus een laag gemiddelde van de intensiteit, dan zal de be-

lichtingstijd aT 1) zo klein worden, dat de spanning de verzadigingswaarde niet bereikt, waardoor voor V zeker een te lage waarde gemeten wordt. Hetzelfde treedt op bij grote waarde van α , waardoor de donkerperiode te kort is om de spanning weer nul te laten worden. Deze laatste opmerking vormt ook de reden, dat wij bijv. niet kunnen geloven, dat Bergmann aan HgJ2 de verzadigingsspanning gemeten heeft, want door gebruik van intermitterend licht met een belichtingstijd en donkerperiode van 0.5 msec kreeg zowel tijdens de belichting als in de donkerperiode de spanning niet de tijd de verzadigingswaarde en de waarde nul te bereiken. Bij de bespreking van onze resultaten komen we hier nog nader op terug. De wisselspanning, welke door dit intermitterende licht over de condensatorplaten, waartussen het praeparaat was aangebracht, komt te staan, werd door Bergmann versterkt en na gelijkrichting aan een galvanometer toegevoerd.

Buiten deze opmerking over het gebruik van intermitterend licht, kan men tegen deze metingen nog een ander bezwaar inbrengen. Bergmann gaf n.l. alleen relatieve waarden voor de fotospanning en bij de absolute waarden van Dember, die later ook door Teichmann^{a8)} werden gebruikt om een door hem ontworpen theorie voor de fotospanningen te toetsen, werd niet opgegeven op welke manier deze waarden waren verkregen. Aangenomen mag worden dat Dember volstaan heeft met alleen de electrometer te ijken, hetgeen, naar wij in §3 zullen aantonen, onjuist is.

Door het in bruikbare vorm in de handel komen van kathodestraalbuizen en hieraan aangepaste versterkers waren Gorter en Snoek^{a9)} in staat de eerste moeilijkheid ten dele te ontgaan, hoewel ook zij gebruik maakten van intermitterend licht. Het ten dele slaat op het feit, dat wisselspanningsversterkers niet in staat zijn zeer lage frequenties in dezelfde mate te versterken als hogere frequenties. Dit heeft tot gevolg, dat zeer langzame spanningstoenamen en -dalingen niet kunnen worden weergegeven, waardoor belichtingsduur en donkerperiode te kort genomen worden, hetgeen bij Gorter en Snoek dan ook het geval is geweest. Een voordeel van deze methode is echter, dat men onmiddellijk het teken van de verza-

¹⁾ Door de traagheid van het meetinstrument of van het proces in de fotocel wordt resp. de integratie (1) of (2) uitgevoerd. Men zal derhalve T in het algemeen klein kiezen.

I§1

digingsspanning kan bepalen zonder dat men in de weliswaar sierlijke, maar gecompliceerde methode van Bergmanna4,5) behoeft te vervallen. Een tweede voordeel is. dat men nu de afgeleiden van de spanning naar de tijd bij begin en einde van de belichting kon bepalen. Deze gegevens waren des te waardevoller, omdat men aan gegevens over de verzadigingsspænning alleen niet voldoende had om het mechanisme van de electronenexcitatie en -beweging te bepalen. Hiervoor was echter een uitbreiding van de theorie van Teichmann noodzakelijk, mede omdat in deze theorie alleen rekening werd gehouden met de toestandswijziging van de electronen tengevolge van de belichting van het kristal en de invloed der ionen buiten beschouwing bleef. De uitbreiding werd gegeven door Gorter, Broer en Snoeka 10). Met behulp van een in \$3 te bespreken methode was het Gorter en Snoek mogelijk ook de absolute waarde van de verzadigingsspanning te meten, waardoor een quantitatieve analyse mogelijk was.

Bij de in dit proefschrift beschreven metingen zullen we ons van een opstelling bedienen, welke in grote lijnen gelijk is aan die van Gorter en Snoek. Bovendien wordt, waar grote belichtingstijden gewenst zijn, gebruik gemaakt van een electrometer, welke dan evenals bij Dember uitsluitend zal dienen om de verzadigingsspanning te meten en waarbij we de boven besproken bezwaren tegen de methode van Dember hebben vermeden.

Het doel is de gegevens, welke door Gorter en Snoek gepubliceerd werden, aan te vullen met de afhankeltjkheid van de temperatuur, terwijl tevens de invloed van de donkerperiode en de golflengte van het opvallende licht nader is onderzocht.

Van de grote reeks stoffen, waarbij in microkristallijne toestand fotospanningen optreden, werd HgJ₂ gekozen omdat deze stof volgens een tabel van Bergmann en Hänsler^{a5)} in het gebied van het zichtbare licht het grootste effect vertoont, waardoor aan de versterkers minder zware eisen gesteld worden. Aan de theorie van Gorter c.s. worden tevens enige aanvullingen toegevoegd, welke voor het HgJ₂ van belang zijn.

Een deel van hoofdstuk V zal gewijd worden aan de fotografische eigenschappen van het HgJ_2 zoals deze tijdens dit onderzoek gevonden werden.

182. Het mechanisme van de fotospanningen: Onder een gat zullen we hier een ion verstaan, dat, vergeleken bij gelijksoortige ionen in het kristal, een electronentekort heeft, terwijl met electronen niet alleen de electronen zelf, maar ook de ionen, welke een overschot aan electronen bezitten, zullen worden aangeduid. Voorbeelden voor gaten in een NaCl-krsital, waarin Na⁺ en Cl⁻ de ionen zijn, zijn dus Na⁺⁺ en Cl, terwijl Na en Cl -- tot de electronen gerekend zullen worden. De gaten kunnen zich in het kristal verplaatsen zonder dat daardoor de kristalstructuur verbroken wordt. Beschouwen we als voorbeeld een lineaire keten Na⁺⁺-Na⁺- enz., dan kan door het overgaan van een electron van het tweede ion naar het eerste de volgorde Na⁺-Na⁺⁺- enz. ontstaan. hetgeen neerkomt op het zich verplaatsen van het gat Na⁺⁺. Een zelfde beschouwing geldt voor de "electronen" extra aan een ion gebonden.

Bij het vereenvoudigde beeld, dat in deze paragraaf van de fotospanning zal worden gegeven, veronderstellen we, dat de dikte van het kristalplaatje, waar een homogene lichtbundel loodrecht op valt, onbeperkt is. Het belichte voorvlak zullen we met x = 0 aangeven, terwijl het achtervlak de coordinaat $x = \infty$ heeft.

De intensiteit van het licht wordt in het kristal als functie van x gegeven door

$$I = I_o e^{-\mu x}$$
(I-4)

waarin I_o de intensiteit van het opvallende licht per cm² oppervlak en μ de absorptiecoëfficiënt is. De energie, welke per cm³ geabsorbeerd wordt, is

$$-\frac{d}{dx}I_{o}e^{-\mu x} = \mu I_{o}e^{-\mu x} \qquad (I-5)$$

De absorptie van de quanta kan nu de volgende aangemlagen toestanden veroorzaken:

- 1) electronenemissie van het kristal,
- 2) aangeslagen toestanden van de ionen zelf,
- 3) vorming van excitons,
- creatie van gaten en electronen, welke zich onafhankelijk van elkaar in het kristal kunnen bewegen.

Ad 1). Door de metingen van Dember werd deze mogelijkheid reeds uitgesloten. In het kristal zullen zich derhalve alleen ladingsverdelingen kunnen instellen, waarvoor geldt (I - 8)

 $\int_{-\infty}^{\infty} (N-n) dx = 0 \qquad (I-6)$

Hierin zijn N en n de concentraties van gaten resp. electronen. Zij F de electrische veldsterkte, dan geldt volgens Poisson

$$\frac{dF}{dx} = 4\pi e(N-n) \qquad (I-7)$$

of

Daar in $x = \infty$ de geabsorbeerde energie nul is, zal $F_{\infty} = 0$ zijn, waardoor zoals uit (8) volgt, hetzelfe voor F_{0} geldt.

 $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dF}{dx} = F_{\infty} - F_{0} = 0$

Ad 2). Door absorptie van een lichtquantum kan een electron van een ion in het kristal, klassiek gesproken, een grotere baan om dit ion gaan beschrijven. Indien de straal van deze baan klein is, vergeleken met de celafmetingen van het kristal, zal de frequentie van het geabsorbeerde licht gelijk zijn aan die voor het ion in gasphase, daar het geexciteerde electron weinig invloed van de omringende ionen ondervindt. Hier zal dus gemiddeld over de tijd exact aan N-n=0 voldaan zijn. Derhalve zal ook dF/dx = o zijn en kan er dus geen spanningsverschil tussen voor- en achterkant van het kristal optreden.

Ad 3). Excitons zijn aangeslagen toestanden, die veel op die, welke onder 2 genoemd zijn, gelijken. Zij werden door Frenkel^{all)} aangegeven om de discrete absorpties aan de langgolvige kant van het absorptiespectrum van een band te verklaren. Later werden deze excitons door Slater en Shockley^{a 12)} en Wannier^{a 13)} aan een nauwkeuriger onderzoek onderworpen. Wannier toonde aan, dat deze excitons overeenkomen met de discrete niveaux van het waterstofatoom in die zin, dat gat en electron in een gesloten baan om hun gemeenschappelijk zwaartepunt roteren. De straal van de baan van het electron is in tegenstelling tot die bij de aangeslagen toestanden van het ion van dezelfde orde als de roosterparameter van het kristal. De excitons kunnen derhalve ook het optreden van de fotospanningen niet verklaren om de onder 2 genoemde redenen. Uit andere experimenten blijkt echter, dat gat en electron door de temperatuurbeweging van het kristal van elkaar gescheiden kunnen worden, waardoor zij zich vrij door het kristal kunnen bewegen. Deze laatste mogelijkheid zal echter onder 4 besproken worden.

142

Ad 4). Daar het aantal electronen en gaten dat in een volume-eenheid wordt gecreëerd afhangt van de energie, die in deze volume-eenheid geabsorbeerd wordt, zullen in het kristal concentratieverschillen optreden, waardoor electronen en gaten door het kristal gaan diffunderen. Wanneer de beweeglijkheid van electronen en gaten verschilt, zal zich een ladingsverdeling instellen omdat de dichtheid van de gaten ongelijk is aan die van de electronen. Deze ladingsverdeling zal op zijn beurt potentiaalverschillen in het kristal veroorzaken.

Uit dit overzicht blijkt dus, dat alleen de onder 4 genoemde aangeslagen toestanden aanleiding kunnen geven tot fotospanningen. Wij zullen derhalve dit geval nader onderzoeken.

De electronen- en gatendichtheid wordt tijdens belichting bepaald door de hieronder genoemde concentratieveranderingen per seconde. N heeft betrekking op gaten en n op electronen.

 $\left(\frac{\delta n}{\delta t}\right)_{C}$, $\left(\frac{\delta n}{\delta t}\right)_{C}$ dichtheidsverandering per seconde t.g.v. de creatie van electronen en gaten door het geabsorbeerde licht.

 $\left(\frac{\delta n}{\delta t}\right)_{R}$, $\left(\frac{\delta N}{\delta t}\right)_{R}$ dichtheidsverandering per seconde door de recombinatie van gaten en electronen.

 $(\frac{\delta n}{\delta t})_D$, $(\frac{\delta N}{\delta t})_D$ dichtheidsverandering per seconde door diffusie.

 $\left(\frac{\delta n}{\delta t}\right)_{G}$, $\left(\frac{\delta N}{\delta t}\right)_{G}$ dichtheidsverandering per seconde door de geleiding van electronen en gaten, welke ontstaat door de potentiaalverschillen in het kristal, veroorzaakt door de diffusie.

In stationnaire toestand zal voldaan zijn aan:

 $\left(\frac{\delta n}{\delta t}\right)_{C} + \left(\frac{\delta n}{\delta t}\right)_{R} + \left(\frac{\delta n}{\delta t}\right)_{D} + \left(\frac{\delta n}{\delta t}\right)_{G} = 0 \qquad (I-9)$

terwijl voor de gaten een zelfde betrekking zal gelden

 $\left(\frac{\delta N}{\delta t}\right)_{C} + \left(\frac{\delta N}{\delta t}\right)_{R} + \left(\frac{\delta N}{\delta t}\right)_{D} + \left(\frac{\delta N}{\delta t}\right)_{G} = 0 \qquad (I-10)$

Om het mechanisme van de fotospanningen aan duidelijkheid te doen winnen, brengen we de volgende vereenvoudigings aan.

De beweeglijkheid van de gaten is gelijk nul, waardoor de gaten op hun plaats blijven, d.w.z.

$$\left(\frac{\delta N}{\delta t}\right)_{D} = \left(\frac{\delta N}{\delta t}\right)_{G} = 0$$

Hieruit volgt. $\left(\frac{\delta N}{\delta t}\right)_{C} + \left(\frac{\delta N}{\delta t}\right)_{R} = 0$

Daar $\left(\frac{\delta_{\rm R}}{\delta_{\rm t}}\right)_{\rm C} = \left(\frac{\delta_{\rm N}}{\delta_{\rm t}}\right)_{\rm C}$ en $\left(\frac{\delta_{\rm R}}{\delta_{\rm t}}\right)_{\rm R} = \left(\frac{\delta_{\rm N}}{\delta_{\rm t}}\right)_{\rm R}$ is kan vgl. (9) in twee delen worden gesplitst.n.l.

 $\left(\frac{\delta n}{\delta t}\right)_{C} + \left(\frac{\delta n}{\delta t}\right)_{R} = 0$ (I - 12a) en $\left(\frac{\delta n}{\delta t}\right)_{D} + \left(\frac{\delta n}{\delta t}\right)_{G} = 0$ (I - 12b)

Vergelijking (12a) bepaalt de dichtheid van de electronen en kan worden geïntegreerd na aannamen omtrent de vorm van de recombinatieterm. Het is niet de bedoeling hier thans reeds op in te gaan, hoewel het duidelijk is, dat de recombinatie een functie moet zijn van de electronendichtheid n en van de gatendichtheid N.

Het diffusie-evenwicht wordt door vgl. (12b) voorgesteld. Uit deze vergelijking volgt, dat de electronen zich niet gelijkmatig over het gehele kristal zullen verspreiden, maar dat de potentiaalverdeling, welke door de diffusie van de electronen ontstaat, electronengeleiding tengevolge heeft, die de diffusie zal tegenwerken. Vergelijking (12b) zal na substitutie van de electronendichtheid, zoals deze in afhankelijkheid van de intensiteit van het opvallende licht uit vgl. (12a) verkregen wordt, het potentiaalverschil tussen vooren achtervlak bepalen, daar de geleidingsterm dit potentiaalverschil bevat.

In niet-stationnaire toestand, bijv. bij het begin van de belichting, zal de fotospanning zich instellen in een tijd, die van de tijdsconstanten van (12a en b) afhangt. Veronderstellen we nu, dat de tijdsconstante van (12a) kleiner is dan die van (12b), dan zal het concentratie-evenwicht zich sneller instellen dan het diffusie-evenwicht en zal dus de insteltijd van de verzadigingsspanning voornamelijk door deze laatste constante bepaald worden. In dat geval zal op het tijdstip t_o, d.w.z. onmiddellijk na het begin van de belichtingsperiode, de dichtheid van de electronen en gaten als functie van x kunnen worden voorgesteld door fig. 2a. De kromme heeft voor toenemende waarden van xeen dalend karakter omdat volgens (5) de geabsorbeerde lichtenergie afneemt voor groter wordende waarden van x, terwijl door de grotere tijdsconstante van het diffusie-evenwicht de dichtheid van electronen en gaten nog gelijk is. Op een tijdstip t₁ na het begin van de belichting zal de gatenverdeling ongewijzigd gebleven zijn (wegens de onderstelde beweeglijkheid o), terwijl de electronen in deze tijd dieper het kristal in diffundeerden. Dit 142

152

(I - 11)

zal doorgaan tot de tijd to, waarop ook het evenwicht tussen diffusie en geleiding bereikt is. Hieruit laat



Fig. 2a), b) en c). Verloop concentratie resp. n en Nmet de afstand tot het belichte van het tijdstip t na het begin van de belichting. schil in gaten- en electronenconcentratie en de po-(fig. 2c) uitgezet.

ochter een deel van het geabsorbeerde quantum omgezet in kinetische energie van het electron, dan zal de snelheidsverdeling van thermische- en foto-electronen niet

a zich nu het verschil in dichtheden van gaten en electronen bepalen, waaruit met vgl. (7) de potentiaal in het kristal afgeleid kan worden. Deze laatste vier stadia zijn in fig. 2b, c, d en e weergegeven. Op soortgelijke manier kan men ook de dichtheid en potentiaal als functie van x, voor het geval, dat de insteltijd voor het bereiken van het diffusie-evenwicht het kleinste is, schetsen.

Uit deze Beschouwingen blijkt duidelijk, dat het langzaamste proces, hetzij het totstandkomen van het concentratie-evenwicht. hetzij het totstandkomen van het diffusie-evenwicht, de spanning als functie van de tijd zal bepalen.

Wanneer men het kristal nu in een gesloten keten aanbrengt zou men, bij belichting tengevolge van de foto E.M.K., stromen in deze e keten verwachten. Door de grote electronendichtheid van het metaal echter zal de contactpotentiaal tussen metaal en kristal bij be-C lichting van het kristal dusdanig gewijzigd worden, dat de foto-E.M.K. juist gecompenseerd wordt. De toegevoerde energie wordt hier van de electronen-en gaten- geheel verbruikt voor het in aangeslagen toestand brengen van de voorvlak in afhankelijkheid ionen, welke energie bij recombinatie in roostertrillingen van In fig. 2 d) en e) is het ver- het kristal wordt omgezet. In het kristal zal er dus een temperatentiaal van de eindtoestand tuurgradient ontstaan, die stromen in de keten kan veroorzaken. Wordt

工員3

meer gelijk zijn. Het verschil in kinetische energie tussen de thermische- en foto-electronen zal in de keten stromen veroorzaken, die de thermostromen verre overtreffen.

16

Deze beschouwing werd door Landau en Lifshitz^{al4}) gegeven om de waargenomen spontane fotostromen in Cu₂O te verklaren. In hoeverre dit mechanisme zijn invloed op de aan HgJ₂ gemeten fotospanningen zal doen gelden, wordt in hoofdstuk VI\$5 nagegaan.

183. De absolute waarde van de fotospanning: Alvorens op de gebruikte opstelling in te gaan, zullen we eerst het verband tussen de E.M.K., welke door de belichting in het kristal optreedt, en de spanning bespreken, die over de condensator ontstaat, waarin het kristal is opgesloten.

Bij onze experimenten werd evenals bij die van Dember een plaatje van het te onderzoeken kristal tussen twee electroden aangebracht, welke een kleiner oppervlak hadden dan het praeparaat. Een van deze electroden bestond uit doorzichtig isolatiemateriaal, bijv. glas of mica, waarop door verstuiving een doorzichtig goudlaagje was aangebracht. De afstand tussen deze electroden werd klein gehouden vergeleken bij de andere afmetingen van de condensator, waardoor we het geheel kunnen opvatten als een vlakke condensator, welke gevuld is met verschillende diëlectrica. We nemen voorlopig aan, dat door de belichting van de voorkant, aan voor- en achterkant een oppervlaktelading met dichtheid ± o veroorzaakt wordt. De op de condensatorplaten geïnduceerde



dragen, waarin O het oppervlak van de platen en o' de hierop geïnduceerde ladingsdichtheid is. De electroden van de ingangscapaciteit (capaciteit C4 in fig. 3) zullen dezelfde lading krijgen, waardoor de spanning over deze con-

-V Fig. 3. Schets van de bij onze experimenten gebruikte opstelling. Voor details zie hfdst II.

doorzichtige isolator; 2 praeparaat de dikte en de dielectri-1 isolator; 4 lichtdoorlatend goudfolie met opperviak O; 5 electrode even- sche constante van de vereens met oppervlak O.

zal bedragen. Indien men schillende dielectrica op de in fig. 3 aangegeven

(I - 13)

0'0

C.

wijze van de indices 1, 2 en 3 voorziet, zal, omdat volgens Kirchhoff in een gesloten keten de som der spanningen nul is, gelden.

$$\frac{4\pi\sigma}{\epsilon_2} d_2 - \frac{4\pi\sigma!}{\epsilon_1} d_1 - \frac{4\pi\sigma!}{\epsilon_2} d_2 - \frac{4\pi\sigma!}{\epsilon_3} d_3 - V = 0 \quad (I-14)$$

Wit vgl. (14) blijkt, dat er in het praeparaat tijdens de belichting ook een constant electrisch veld 4πσ'/ε. ontstaat dat het door het fotoeffect veroorzaakte veld $4\pi\sigma/\epsilon_2$ tegenwerkt. In hoeverre dit electrische veld het potentiaalverschil tussen voor- en achterkant beinvloedt zullen we nu nagaan.

In de vorige paragraaf werd reeds uiteengezet, dat tijdens belichting de diffusie en de geleidingsstroom elkaar opheffen. Daar de diffusie wordt veroorzaakt door de verschillen in dichtheid van de electronen tengevolge van de belichting, zal deze onafhankelijk zijn van het feit of het praeparaat al dan niet tussen electroden geplaatst wordt. De electrische veldsterkte, die de geleidingsstroom bepaalt, zal dus ook niet beïnvloed worden door de lading σ' op de electroden. De integraal van de veldsterkte naar x of het potentiaalverschil tussen voor- en achterzijde zal dus door de aanwezigheid van de electroden niet veranderen. Dit kan niet gezegd worden van de ladingsverdeling, welke door het opvallende licht wordt veroorzaakt.

Bevindt het praeparaat zich niet tussen de electroden, dan wordt de fotospanning gegeven door $4\pi\sigma d_2/\epsilon_2$ terwijl de spanning in aanwezigheid van de electroden $4\pi(\sigma - \sigma') d_2/\epsilon_2$ bedraagt. Daar de verzadigingsspanning in beide gevallen gelijk is, volgt hieruit, dat de ladingsdichtheid o, die door het licht veroorzaakt wordt. groter is wanneer het praeparaat tussen electroden is geplaatst.

Het is evident. dat de geschetste compensatie van het veld van de op de electroden aanwezige lading alleen in dat deel van het kristal optreedt, waar de diffusiestroom een van nul verschillende waarde heeft. Bij onze berekeningen zullen we derhalve het kristal in twee delen splitsen, n.l. een deel, waar de diffusiestroom van nul verschilt en waar dus compensatie van de geïnduceerde velden optreedt en het resterende gedeelte, dat zich als een normaal diëlectricum zal gedragen. Daar op het praeparaat een homogene lichtbundel loodrecht invalt, kunnen we volstaan met de dikten van deze delen aan te geven. Het eerste deel, dat bepaald wordt

143

door de dikte αd_2 , waarin $\alpha \leq 1$ is, zal bij benadering gelijk zijn aan de laag, waarin het licht geabsorbeerd wordt. De dikte van de tweede laag zal derhalve $(1-\alpha) d_2$ bedragen, daar de totale dikte d_2 is.

Hierdoor moeten we vgl.(14) als volgt schrijven $\frac{4\pi(\sigma - \sigma^{\dagger})\alpha d_{2}}{\varepsilon_{2}} = \frac{4\pi\sigma^{\dagger} d_{1}}{\varepsilon_{1}} = \frac{(1-\alpha)4\pi\sigma^{\dagger} d_{2}}{\varepsilon_{2}} = \frac{4\pi\sigma^{\dagger} d_{3}}{\varepsilon_{3}} = V = 0 \quad (I-15)$ waarin $4\pi(\sigma - \sigma^{\dagger})\alpha d_{2}/\varepsilon_{2}$ gelijk is aan de verzadigings-

spanning V_s .

Stelt men $\frac{4\pi d_1}{\varepsilon_1 0} = \frac{1}{C_1}, \frac{4\pi d_2}{\varepsilon_2 0} = \frac{1}{C_2}, \frac{4\pi d_3}{\varepsilon_3 0} = \frac{1}{C_3}$

en elimineert men σ' met vgl.(13) dan verkrijgt men voor het verband tussen de door het meetinstrument gemeten spanning V en de verzadigingsspanning V_s

$$V = V_{s} \frac{\frac{1}{C_{4}}}{\frac{1}{C_{1}} + \frac{(1-\alpha)}{C_{2}} + \frac{1}{C_{3}} + \frac{1}{C_{4}}} \quad (I-16)$$

Vergelijken we hiermede de aan het meetinstrument toegevoerde spanning $V^{\,\text{T}}$

$$V' = V_{vgl} \frac{1/C_4}{1/C_1 + 1/C_2 + 1/C_3 + 1/C_4}$$
 (I-17)

die optreedt, indien tussen de klemmen A en B van fig.3 een bekende vergelijkingsspanning V_{vg1} wordt aangesloten, dan blijkt dat alleen, wanneer α ten opzichte van 1 verwaarloosbaar is, uit de verhouding V/V^{\dagger} de verzadigingsspanning V_s berekend kan worden.

De waarde van α laat zich, wat orde van grootte betreft, experimenteel bepalen door de invloed van een tussen de klemmen A en B aangebrachte gelijkspanning V₌ op de verzadigingsspanning na te gaan. Door tijdelijk de ingang van het meetinstrument, d.w.z. C₄ in fig.3 kort te sluiten komt deze spanning geheel over de condensator te staan, waarin het praeparaat is opgesloten. Uit het vervangingsschema voor de vergelijkingsspanning (fig. 4) laat zich de door deze spanning V₌ op de electroden veroorzaakte ladingsdichtheid $\sigma_{=}$ berekenen

$$\sigma_{\pm} = \frac{V_{\pm}}{0} \frac{1}{1/C_1 + 1/C_2 + 1/C_3}$$
(I-18)

Tijdens de belichting zal vgl. (14) nu de vorm

$$\frac{4\pi\sigma\alpha d_2}{\varepsilon_2} = \frac{4\pi(\sigma^{\dagger} + \sigma_{\pm})\alpha d_2}{\varepsilon_2} + \frac{4\pi(\sigma^{\dagger} + \sigma_{\pm})\alpha d_2}{\varepsilon_2} = \frac{4\pi(\sigma^{\dagger} + \sigma_{\pm})d_1}{\varepsilon_1}$$
$$= \frac{4\pi(\sigma^{\dagger} - \sigma_{\pm})d_2}{\varepsilon_2} + \frac{4\pi(\sigma^{\dagger} + \sigma_{\pm})d_3}{\varepsilon_3} + V_{\pm} = V = 0 \qquad (I-19)$$
aannemen.





Fig. 4. Vervangingsschema van de schakeling van fig. 3.

Eliminatie van $\sigma_{=}$ en σ^{\dagger} met vgl. (18) resp. (13) levert nu de betrekking

$$V = (V_{s} + \frac{4\pi(\sigma^{1} + \sigma_{\pi})\alpha d_{2}}{\varepsilon_{2}}) \frac{1/C_{4}}{1/C_{1} + 1/C_{2} + 1/C_{3} + 1/C_{4}}$$
(I-20)

Omdat V₌ zeer groot gekozen is vergeleken bij V mag in (20) ($\sigma^1 + \sigma_=$) vervangen worden door $\sigma_=$. Vergelijking (20) gaat dan over in

$$V = (V_2 + \frac{4\pi\sigma_{\pm}\alpha d_2}{\epsilon_2}) \frac{1/C_4}{1/C_4 + 1/C_2 + 1/C_3 + 1/C_4}$$
(I-20a)

Vergelijkt men dit resultaat met vgl. (17) dan laat $V_n + 4\pi\sigma_{\pi}\alpha d_2/\epsilon_2$ zich uit de waarnemingen eenvoudig berekenen. Duiden we deze term met V_s^1 aan, dan verkrijgt men na eliminatie van σ_{\pm} met behulp van (18)

$$V_{s}^{\dagger} = V_{s} + \frac{1/C_{2}}{1/C_{1} + 1/C_{2} + 1/C_{3}} V_{=}$$
 (I-21)

Uit deze lineaire betrekking laat zich α bepalen. Helaas is V_s^I ongeveer gelijk aan V_s zodat de verschillen van dezelfde grootte zijn als de meetfout. Bovendien is de factor $\frac{1/C_2}{1/C_1+1/C_2+1/C_3}$ slechts bij benadering bekend. Onze praeparaathouder was zo ingericht dat $1/C_3$ nul was, terwijl de gegevens van C_1 en C_2 zijn

$$d_1 = 10^{-1} \text{cm}$$
 $\epsilon_1 =$

 $d_2 = 10^{-2} \text{cm} \qquad \epsilon_2 = 5$ Substitutie van de waarde van de factor $\frac{1/C_2}{1/C_1 + 1/C_2 + 1/C_3}$ in vgl. (21) levert

$$V_{s}^{\dagger} = V_{s} + 2.10^{-2} \alpha V$$

Wit fig.5 blijkt dat $2.10^{-2}\alpha = 10^{-4}$ is, zodat $\alpha = 5.10^{-3}$ en $\alpha d_2 = 5.10^{-5}$ cm is. Bij onze metingen mogen we derhalve α verwaarlozen en kan de gemeten verzadigingsspanning direct vergeleken worden met de spanning, die tussen de klemmen A en B wordt aangesloten. 20



Fig. 5. Het verschil in verzadigingsspanning zonder en met polarisatiespanning resp. V en V_s uitgezet tegen de polarisatiespanning $V_{=s}$

de beperkingen, welke aan d_2 worden opgelegd, niet het geval behoeft te zijn. Bij het vervaardigen van praeparaten door opdampen bleek herhaaldelijk, dat bij overschrijden van een dikte van 10^{-2} cm de mechanische stabiliteit, door loslaten van het praeparaat van de onderlaag, gevaar liep. Dit is de beperking van d_2 , welke in de vorige zin bedoeld wordt.

Een poging de uit de electrische metingen gevonden waarde voor de indringdiepte langs optische weg te verifiëren mislukte omdat de dunne lagen, die voor het meten van de kleine indringdiepte nodig zijn, niet voldoende homogeen gemaakt konden worden. Anders gezegd, de diameter van een korrel uit het poederpraeparaat was groot vergeleken bij de indringdiepte van het licht. Het was dus niet mogelijk met een homogeen praeparaat het absorptiespectrum te meten. Om toch een indruk te krijgen van de golflengte-afhankelijkheid van de absorptie werd een reflectiespectrum opgenomen. Met 100% in fig. 6 komt de reflectie aan MgO overeen, die met dezelfde opstelling gemeten werd.



143

183



21

Fig. 6. Reflectie van een op mica gedampt HgJ₂ praeparaat in afhankelijkheid van de golflengte van het licht. De reflectie van MgO werd 100% gesteld. Hoofdstuk II

APPARATUUR

II§1. De optiek: Als lichtbron werd een watergekoelde superhogedruk kwiklamp (Philora SP 500 =) gebruikt, die bij een gelijkspanning van 500 V ca 1.4 A opnam, Door middel van een weerstand van 200 Ω , die in serie met de ontladingslamp was geschakeld, kon de intensiteit enigermate geregeld worden. Het spectrum^{b1)}, dat wordt uitgezonden, bestaat uit een continuum met intensiteitstoenamen voor de kwiklijnen. Door de bij deze hoge drukken in de lichtbron optredende lijnverbreding vallen de lijnen 4339 Å. 4348 Å samen. Hetzelfde geschiedt met de lijnen 5769 Å en 5790 Å, waardoor het in het vervolg eenvoudiger is van de kleuren blauwen geel te spreken. Daar filters geen gunstig resultaat gaven om golfgebieden van ca 50 Å te separeren, werd een tot monochromator omgebouwde constante deviatie spectroscoop gebruikt, die althans in het groen ca 5461 Å wegens de relatief hoge intensiteit van deze lijn een bevredigend resultaat opleverde. Ondanks het hoge rendement van deze lichtbron veroorzaakte de kleine opening van deze spectroscoop (f/10)een zo groot verlies in intensiteit. dat alleen in de gebieden 4320 - 4370 Å. 5430 - 5480 Å en 5750 - 5800 Å. welke gebieden met de meest intensieve kwiklijnen samenvallen, gewerkt kon worden. De reden voor deze beperking moet niet gezocht worden in de ongunstige verhouding van de fotospanning tot de intensiteit. maar in de lange insteltijd van de verzadigingsspanning voor lage intensiteiten, hetgeen voor een deel van de metingen, zoals in §4 besproken zal worden, tot moeilijkheden aanleiding gaf. Het spreekt vanzelf, dat deze beperking ook geldt voor het intensiteitsgebied dat onderzocht kan worden. Voor de kleuren geel en blauw moesten bovendien enkelvoudige filters worden toegevoegd om het licht, dat van verstrooiing aan prisma en lenzen afkomstig is, te onderdrukken, Voor het blauw werd het filter spectrum violet van Ilford gebruikt, terwijl voor het geel een vloeistoffilter^{b2)} uit oplossingen van chrysoïdine en eosine werd samengesteld. De effectiviteit van deze filters werd nagegaan uit de daling van



II§1

II§1

de fotospanning bij bestraling met groen licht, wanneer deze filters in de lichtweg geplaatst werden. Bij beide filters werd de fotospanning tot een niet meer waarneembare grootte teruggebracht. Daar slechts met drie kleuren licht gemeten kon worden, kon de langgolvige grens van het absorptiespectrum van HgJ₂ niet nader onderzocht worden. Bij de metingen in het geel bleken echter reeds indicaties aanwezig te zijn voor een wijziging in het mechanisme van het foto-effect.

Voor het verkrijgen van verschillende intensiteiten werden verzwakkers gebruikt, die uit een of meer lagen celluloid van een neutraal grijze kleur bestonden. Iedere laag verzwakte de intensiteit van het doorgelaten licht ongeveer met een factor 2, wat een bruikbare intensiteitsschaal gaf, daar de fotospanning evenredig is met de logarithme van de intensiteit van het opvallende licht. De ijking van de verzwakkers geschiedde met een vacuum fotocel met een K-oxyd kathode, die op dezelfde plaats als het praeparaat geplaatst werd. De compensatieschakeling, waarin deze fotocel was opgenomen wordt in fig. 8 gegeven. Als nulpuntsindicator werd een galvanometer type KC van de firma Kipp gebruikt. De span-



Fig. 8. Schakeling, waarin de fotocel 3510 was opgenomen voor het ijken van de verzwakkers. De fotocel werd met een lage spanning (70 V) gevoed om ionisatie van gasresten tegen te gaan.

ning, welke nodig was om de door de fotostroom over de weerstand R veroorzaakte spanningsval te compenseren, werd met een voltmeter afgelezen. De verzwakkers werden zowel bij deze ijking als bij de metingen stevig gefixeerd in een gleuf geschoven. Daar verder alleen de praeparaathouder voor de 10v fotocel werd verwisseld, wordt de nauwkeurigheid van deze ijking alleen bepaald door die van de voltmeter. Voor de gebruikte voltmeter kon de meetfout op 2% gesteld worden.

> Tijdens het meten van de fotospanning werd de maximale intensiteit op een waarde ingesteld, die in verband met de schommelingen van de netspanning tijdens de metingen kon worden aangehouden.

Deze intensiteit werd gecontroleerd met een fotocel, waarop via een omklapbare spiegel het door de roterende sectorschijf (11 in fig. 7) onderbroken licht viel. Van de hierdoor veroorzaakte wisselspanning werd na versterking met een gelijkrichtschakeling volgens Greinacher^{b3)} de amplitudo gemeten. Deze schakeling heeft het voordeel, dat ook van asymmetrische wisselspanningen de amplitudo gemeten kan worden, zodat de gemeten waarde binnen wijde grenzen onafhankelijk is van de duur van de belichtings- en donkerperiode.

Voor absolute intensiteitsmetingen werd het praeparaat vervangen door een in erg. sec."1 cm"2 geijkte thermozuil met een oppervlak, dat kleiner was dan het oppervlak van het praeparaat. Doordat slechts een deel van de homogene lichtbundel het oppervlak van de thermozuil geheel met licht vulde, werd de intensiteit onmiddellijk in erg. cm. 2 sec 1 verkregen. Tevens werd uit deze metingen de verhouding van de maximale intensiteit voor de verschillende kleuren licht verkregen. Daar deze metingen zeer tijdrovend waren, konden zij niet voor de continue controle van de intensiteit gebruikt worden, maar werd de zo juist besproken fotocelopstelling gebruikt. Bovendien moet door de onnauwkeurigheid van 10% in deze metingen enige reserve in acht genomen worden bij het vergelijken van de gegevens voor de verschillende kleuren licht. Dit geldt niet voor de metingen bij een kleur daar de ijking van de verzwakkers veel nauwkeuriger was.

Door de uittreespleet van de monochromator in het brandpunt van de lens L_2 te plaatsen, werd een zo goed mogelijk evenwijdige lichtbundel verkregen, die loodrecht op het praeparaat viel. De brandpuntsafstand en plaats van de lens werden zo gekozen, dat het praeparaat geheel verlicht werd. Deze oplossing is niet idenal, omdat men van een spleetvormige lichtbron zo geen zuiver evenwijdige lichtbundel kan verkrijgen. Lenzencombinaties bleken echter zo grote intensiteitsverliezen op te leveren, dat toch tot de aangegeven oplossing besloten werd. Door de kleine opening van de spectrograaf bedroeg de brandpuntsafstand van L_2 in fig. 7 60 cm wat bij een spleethoogte van 1 cm, een afwijking van een evenwijdige lichtbundel van 1/120 rad veroorzaakte. Deze afwijking werd verwaarloosd. II\$2. De praeparaathouder: Het praeparaat wordt bevestigd in de roodkoperen cylindrische koker (8) van fig.9, die in een geevacueerd vat (1) is ondergebracht. Deze koker bestaat uit twee in elkaar geschroefde delen, waardoor electroden en praeparaat worden vastgeklemd. Het licht valt volgens de as van deze koker in door het in de wand van het vat gekitte venster(16).

Het vacuum dient om de warmtegeleiding tussen koker en vat te verminderen en om het praeparaat en de isolatoren vochtvrij te houden. Door het vat van binnen en de koker van buiten te vernikkelen zijn de stralingsverliezen gering. De druk in het vat mag echter niet te laag gekozen worden daar er anders kans op sublimatie van het praeparaat bestaat. Een bruikbaar compromis wordt gevormd door een druk van 0,1 mm Hg, waarbij de maximaal te bereiken temperatuur 100° C bedraagt. Voor de dichting werden rubberringen (7) gebruikt, terwijl de doorvoeren op (5) na gemaakt waren van gemetaliseerde porceleinen kokers (23). Omdat aan de doorvoer (5), wat betreft de isolatie hoge eisen werden gesteld, daar deze met de electrometer is verbonden, werd als isolatiemateriaal barnsteen gebruikt. De doorvoeren (23) dienen om de leidingen (9 en 10) resp. voor de vergelijkingsen thermospanning door te voeren.

Aanvankelijk werden de praeparaten gemaakt op een mica onderlaag, die zo tussen de electroden bevestigd was, dat geen van beiden geraakt werd. Het warmtecontact tussen praeparaat en electroden was in dit geval zo slecht, dat wij de constructie later geheel hebben gewijzigd. De gemelde bezwaren vervielen door het praeparaat onmiddellijk op de achterelectrode aan te brengen.

Deze electrode (19), waarop zich het praeparaat (22) bevindt is met een aan ditplaatje gesoldeerde bout (12) aan de messing schijf (2) bevestigd. Deze messing schijf maakt contact met de koker (8). Met laagjes mica (20, en 21) en een pertinax bus (18) wordt de electrode geisoleerd van de schijf (2), zodat het mogelijk is op deze electrode de vergelijkingsspanning aan te brengen. Deze isolatie voldoet ruimschoots aan de gestelde eisen, daar de vergelijkingsspanning verkregen wordt uit een bron met een relatief lage inwendige weerstand van ca 1000 ohm. In de ring (17), welke in direct contact staat met de bout (12), is een thermokoppel aangebracht, dat wij,om de warmtegeleiding te verminderen, uit dunne koper en constantaan draden hebben gemaakt. Wegens de hoge weer-





(15)-



(5) (6) (7) (8)

(15)

(24) (25

(1)(2)(3)(4)-

(1)

(17) (18) (19

(21) (22



1183

stand van dit thermokoppel moet de spanning met een galvanometer worden gemeten. Door de verende ring(11) werden (2) en (19) stevig tegen elkaar getrokken, waardoor een redelijk warmtecontact ontstaat.

De andere electrode wordt gevormd door een glasplaatje (13) waarop door kathodeverstuiving een doorzichtig goudlaagje was aangebracht. Dit plaatje werd met de getekende veerconstructie (27) in de messing ring (14) bevestigd, welke op zijn beurt in een ring van barnsteen (15) gevat was. Van deze messing ring werd door het barnsteen een draad (4) naar buiten gevoerd, waarvoor in de koker een uitsparing was aangebracht. Na bevestiging van de koker (8) in het vat (1) wordt de draad in de doorvoer vastgesoldeerd. De koker is aan een roodkoperen staaf (24) bevestigd en wordt met een pertinax stop (25) en een rubberring geisoleerd door de deksel van het vat gevoerd. Buiten het vat is deze staaf omgebogen zodat hij in een Dewar geplaatst kan worden. Door de beperkte warmtegeleiding van deze staaf is het mogelijk door verwarmen van de praeparaathouder ook hogere temperaturen dan die van het koelmiddel in te stellen. Van deze mogelijkheid werd echter door het grote aantal metingen, dat bij één temperatuur nodig is om het mechanisme van de fotospanningen te bepalen, nog geen gebruik gemaakt. Wij beperkten ons tot metingen met koolzuursneeuw in aether en ijs als koelmiddel. Voor temperaturen hoger dan de temperatuur van de omgeving werd in de met water gevulde Dewar een met een contactthermometer geregeld verwarmingselement aangebracht. In de beginperiode van onze experimenten gebruikten wij i.p.v. barnsteen perspex, een acrylaat kunsthars, als isolator, hetgeen niet reproduceerbare waarnemingen veroorzaakte. Ook het gebruik van een contactstop en contactbus in de leiding van de doorzichtige electrode naar het rooster van de versterker, gaf aanleiding tot storingen.

II§3. De vervaardiging van de praeparaten: Aanvankelijk werden de praeparaten gemaakt volgens een methode, die door Bergmann^{a4)} was aangegeven. Deze bestaat hierin, dat een suspensie van HgJ₂ in een zaponlakoplossing op een plaatje mica wordt uitgegoten. Na drogen werd dit mica plaatje, waarvan de randen vrij waren gehouden, in zijn geheel in de praeparaathouder geklemd. Het door Bergmann aangehaalde voordeel, dat bij deze wijze van vervaardiging van de praeparaten slechts

geringe hoeveelheden van de te onderzoeken stof nodig waren, kan slechts als een technisch voordeel gezien worden, want de effecten, die geintroduceerd worden door de grensvlakken van de microkristallen en het bindmiddel zijn zeer moeilijk te interpreteren. Ons eerste idee was dan ook de microkristallen door gebruik van goede isolatoren als bindmiddel b.v. polystyreen zo goed mogelijk van elkaar te isoleren. Metingen van Jägers in het Zeeman-laboratorium tonen aan, dat bij pulserende belichting de verzadigingsspanning met de duur van de pulserende belichting toenam, tot na 15 minuten een evenwicht bereikt werd (fig. 10). De kromme bleek onafhankelijk te zijn van de intensiteit van het opvallende licht, terwijl dit effect ook bij zaponlak als bindmiddel werd waargenomen. By polystyreen echter droeg dit verschijnsel een duidelijker karakter. Ook PbJ,



Fig. 10. Een door Jägers opgenomen curve van de toename van de verzadigingsspanning met de duur van de intermitterende belichting aan een praeparaat met polystyreen als bindmiddel. De verzadigingsspanning, welke na een intermitterende belichting van een uur gemeten werd, is 100% gesteld. Het praeparaat werd eenmaal per seconde gedurende 40 msec belicht.

praeparaten, die op dezelfde manier gemaakt waren, vertonen dit effect. terwijl het bij praeparaten zonder bindmiddel ontbreekt. Hieruit werd de conclusie getrokken, dat het verschijnsel door het bindmiddel veroorzaakt werd. De praeparaten zonder bindmiddel werden verkregen met een techniek, welke

analoog is aan die welke voor het maken van dunne metaallaagjes gebruikt wordt n.l. opdampen in vacuum. Daar echter in de voor dit opdampen in het laboratorium aanwezige opstelling korrels HgJ_2 met de dampstroom werden meegevoerd, waardoor een onregelmatig praeparaat ontstond, werd een speciaal apparaat gebouwd. Dit bestond uit een glazen vat dat voorzien was van een aangesmolten glazen buis, zoals in fig.11 geschetst wordt. Het te verdampen HgJ_2 werd onder in deze buis gedaan en alvorens op het mica of metaal te worden gedampt, eerst in deze buis voorgesublimeerd. De verhitting geschiedde uitwendig met een gaavlam, terwijl een aluminiumscherm





Fig. 11. Constructie van het vacuumvat voor het sublimeren van HgJ_2 op mica of vanadium.

- 1 koperen bovenstuk
- rubber ring voor sluiting
- 3 koperen plateau voor de bevestiging van plaatje mica of V2A.
- i plaatje mica of V2A staal.

- 5 masker 6 klemmen v
 - klemmen voor het bevestigen van 4 en 5 aan het plateau
- glazen vat
- 8 aluminium scherm

II§3

was aangebracht om de verwarming tot het onderste deel van de buis te beperken. Het HgJ2 sloeg dan in het bovenste gedeelte van de buis in een hechte laag neer, zonder dat merkbare hoeveelheden op het mica terecht kwamen. Daar bij dit voorsublimeren grote hoeveelheden gas vrij kwamen, kon tijdens de volgende sublimatie een druk van 10-4 à 10-5 mm Hg worden gehandhaafd. Het verdampen van deze laag gaf een egale en zeer consistente laag op het mica, dat met een masker en een paar klemmen aan het plateau bevestigd was. Er moet echter gezorgd worden voor een goed warmtecontact tussen mica en plateau, daar anders het HgJ2 weer verder gaat sublimeren naar koelere delen van het vacuumvat. Een weinig vacuumvet tussen mica en plateau voldeed uitstekend. Bij het verdampen van HgJ2 op een plaatje V2A staal behoefde deze voorzorg uit de aard der zaak niet genomen te worden. Daar het vat uit glas bestond, konden we voor dichting volstaan met een rubberring zonder dat de plaatselijke verhitting aanleiding tot moeilijkheden gaf.

In hoeverre deze praeparaten het éénkristal benaderen valt moeilijk te beoordelen. Daar echter een poging om voldoend grote éénkristallen te maken mislukte, moesten wij ons van deze opgedampte praeparaten blijven bedienen.

II§4. Het electronisch apparatuur: In het algemeen zal men de belichtingsperiode zo lang kiezen, dat de verzadigingsspanning wordt bereikt. Voor grote insteltijden van de verzadigingsspanning zal echter het meetapparatuur beperkingen opleggen en men zal derhalve een compromis moeten sluiten tussen de belichtingsduur en de meetnauwkeurigheid.

In het vervangingsschema van fig. 4 werd geen rekening gehouden met de lek van de electrometer. Indien de insteltijd van de verzadigingsspanning klein is vergeleken bij de EC tijd van de electrometer en de daaraan verbonden meetcondensator, zal men bij het meten van de spanning geen hinder ondervinden van de spanningsdaling t.g.v. het weglekken van lading.

Anders is het echter gesteld voor grote insteltijden van de verzadigingsspanning. Hier krijgt men de indruk, dat de verzadigingsspanning bereikt is, doordat de uitslag van de electrometer niet meer verandert in de tijd, terwijl in werkelijkheid de toename van de fotospanning en de daling tengevolge van het RC lid, waarvan de elec-

TT将4

trometer deel uitmaakt, elkaar opheffen. Het zal derhalve geen zin hebben de belichtingsduur gelijk of groter dan de RC tijd te kiezen. Met de mechanische converterende electrometer^{b4)}, welke ons door het Natuurkundig Laboratorium in Amsterdam in bruikleen werd afgestaan, kon de duur van de belichting tot 30 sec worden opgevoerd, zonder dat de door het RC lid geintroduceerde fout de andere meetfouten overtrof. Om de gewenste gevoeligheid te bereiken was de bandbreedte van dit instrument beperkt tot ca 0,2 Hz, zodat het onmogelijk was ook de afgeleiden van de spanning naar de tijd bij begin en einde van de belichting met dit instrument te meten. Hiervoor werd een oscillograaf. waaraan een voorversterker was toegevoegd, gebruikt. Daar de oscillograaf, type GM 3156 van Philips, speciaal voor laagfrequente verschijnselen ontwikkeld was, kon hiermede tevens de verzadigingsspanning bij benadering gemeten worden. Dat de voorversterker de laagfrequent karakteristiek niet nadelig mocht beïnvloeden, spreekt vanzelf. De RC tijd voor de afzonderlijke RC leden van de oscillograaf bedraagt 4 sec, een waarde, die met normale onderdelen verkregen kon worden. De koppeling in de voorversterker van de trappen onderling leverde dus geen moeilijkheden op. Voor de ingang van de versterker was dit echter anders. De ingangscapaciteit, n.l. de som van de waarde van meetcondensator en parasitaire capaciteiten, bedroeg 50 pf. De ingangsweerstand moest derhalve 10¹¹ Ohm zijn om de gewenste RC tijd te verkrijgen. Deze waarde werd bereikt door een EF6 in een voor electrometerbuizen gebruikelijke schakeling op te nemen. Op het doel van de in dit schema (fig. 12) opgenomen kathodevolgers zal in de volgende paragraaf nader worden teruggekomen. Door sprongsgewijze varierende spanningen tussen de punten A en B van fig.3 aan te leggen, werd de sprongkarakteristiek van voorversterker en oscillograaf opgenomen. De tijd, welke nodig was om de beeldhoogte tengevolge van de spanningssprong tot de helft te doen dalen, was 0.7 sec. Deze waarde kwam overeen met de waarde, die door berekening^{b6)} voor de versterkers werd verkregen. Hierbij moet echter opgemerkt worden, dat in deze berekeningen de invloed van het eerste RC lid, d.w.z. praeparaathouder en ingangsweerstand, was verwaarloosd. Dit resultaat werd echter eerst verkregen na zorgvuldig drogen van de isolatoren, welke in de toevoerleiding naar de versterker voorkomen. Wil



Fig. 12. Schema van de met de oscillograaf gebruikte voorversterker.

men derhalve bij deze metingen geen hinder ondervinden van de RC tijden van de versterkers, dan zal de belichtingsduur de 15 msec niet mogen overschrijden. Dat ons bij berekening van deze belichtingstijd een spanningsdaling van 1% t.g.v. de RCleden van de versterkers voor ogen stond wil nog niet zeggen, dat deze nauwkeurigheid voor het gehele apparatuur verwacht werd. Het gedurende de metingen weer vochtig worden van de isolatoren, wat met een verlaging van de RC tijd van de ingangsketen gepaard gaat, noodzaakte ons echter een veiligheidsmarge te nemen. De beelden op het scherm van de oscillograafbuis werden met een "Rolleicord" camera, die voor 35 mm film geschikt gemaakt en van voorzetlenzen voorzien was, vastgelegd.

Bij de electrometer werd de vergelijkingsspanning, die met een potentiometer uit een accu verkregen werd, gecontroleerd met een over de klemmen A en B van fig.3 aangesloten millivoltmeter. De onnauwkeurigheid bij deze opstelling werd hoofdzakelijk bepaald door de drift en de afleesfout van de electrometer. Bij onze metingen bedroeg de onnauwkeurigheid 4 à 5 mV.

Hoewel bij gebruik van oscillograaf en voorversterker de ijking op dezelfde manier verricht kon worden, werd de voorkeur gegeven aan de topwaarde van een uit het net afgeleide wisselspanning, omdat het gewenst was ook de frequentie van de tijdbasis te ijken. Daar de frequentie van 50 Hz in het rechte gedeelte van de frequentiekarakteristiek van de versterker lag, was hiertegen geen bezwaar. De wisselspanning werd verkregen uit een transformator, die aftakkingen bezat voor

2,4,6 en 8V. Door middel van een in trappen regelbare potentiometer kon de spanning vijf maal met een factor tien verlaagd worden. De aan de transformator gelegde



spanning kon met een regeltransformator op 220 V worden gehouden. Daar de netspanning vrij veel harmonischen bevatte, werd tussen de transformator en de potentiometer een laag doorlatend filter^{b6)} aangebracht met een karakteristieke weerstand van 1000 Ohm. Deze weerstand wordt door de potentiometer gevormd. Om inductie in de smoorspoelen van het filter en in de weerstanden van de po-

Fig. 13. Geijkte verzwakker voor het verkrijgen van vergelijkingsspanningen.

tentiometer te voorkomen, werden deze met 2 mm plaatijzer afgeschermd. Tevens bleek het noodzakelijk, de leiding, waarmede de spanning aan de praeparaathouder werd toegevoerd, van een ijzeren afscherming te voorzien. Daar de weerstanden inductievrij gewikkeld waren, konden deze met een met gelijkspanning gevoede brug van Wheatstone gemeten worden. De spanning over de potentiometer werd met een diode, die in een compensatieschakeling was opgenomen, gemeten. Deze buisvoltmeter werd op zijn beurt men een wisselspanning geijkt, die gecontroleerd werd met een thermokoppel instrument. Het spreekt vanzelf, dat ook in deze keten een T filter was opgenomen, want alleen bij zuivere sinusvormige wisselspanningen laten zich de piek- en effectieve waarde in elkaar omrekenen.

Van drift was bij deze metingen met de wisselspanningsversterkers geen sprake. De nauwkeurigheid werd echter bepaald door de lijnscherpte en de alineariteit van kathodestraalbuis terwijl ook de versterkers tot deze laatste factor het hunne bijdroegen. Gecombineerd met de fout van 2% in de ijking van de vergelijkingsspanning was de fout ± 8% van de gemeten waarde, 1145

.

11§5. Het meten van de afgeleiden van de fotospanning naar de tijd: Bij voorlopige metingen van de afgeleiden van de fotospanning naar de tijd bij begin en einde van de belichting was reeds komen vast te staan, dat de lichtonderbreking binnen 50 μ sec moest geschieden, daar anders de afgeleide van de intensiteit van het opvallend licht gemeten werd. Bij een spleetbreedte van 1 mm betekent dit, dat de omtreksnelheid van de sectorschijf 2.10³ cm/sec moet bedragen. Hieraan werd ruimschoots voldaan door een driephazen synchroonmotor met 3000 toeren per minuut, die een sectorschijf met een straal van 15 cm aandreef.

Daar de tijd nodig voor één omwenteling 20 msec bedroeg, werd de schijf met een sector van 90° uitgerust. Hierdoor werd tevens de donkerperiode bepaald op 5 msec. Voor het verkrijgen van donkerperioden van 105 msec en groter werd een tweede synchroonmotor met laag toerental (100 per minuut) gecombineerd met de reeds beschreven lichtonderbreker. Ook deze motor was voor-



Fig. 14. Lichtonderbreker voor het verkrijgen van een belichtingsduur van 15 msec en een donkerperiode van 105 msec. Door het huis van de synchroormotoren om hun as te draaien kan voorkomen worden, dat meerdere lichtflitsen per 120 msec optreden.

opening in de langzaam draaiende sectorschijf kon de donkerperiode tot 0,6 sec worden opgevoerd. Voor nog verdere vergroting van de donkerperiode werd eenzelfde systeem gevolgd, met dien verstande, dat nu bovendien

zien van een schijf met aan de omtrek een aantal rechthoekige openingen. De taak van deze onderbreker was nu zoveel lichtpulsen te onderscheppen tot de gewenste donkerperiode verkregen was en dan een lichtflits waarvan de duur en afgeleiden naar de tijd door de eerste motor bepaald werden. door te laten. Fig. 14 geeft een schetsje van de onderbreker. Daar beide motoren synchroonmotoren waren, bleken zij ook onderling synchroon en kon bovendien het signaal voor de synchronisatie van de oscillograaf uit het net verkregen worden. Met een

een sluiter met de hand bediend werd. Gelijktijdig met de belichting van het praeparaat werd ook de sluiter van de camera bediend, teneinde de belichting van de film door de continu oscillerende tijdbasis te voorkomen.

Met behulp van operatorenrekening^{b5,7}) kan men nagaan, dat de hoogste afgeleide naar de tijd, die een versterker natuurgetrouw weergeeft door de hoogste frequenties, die nog versterkt worden, bepaald is. De grensfrequentie van de voorversterker zonder kathodevolgers bedraagt slechts 3Hz, waarvoor twee oorzaken kunnen worden opgegeven.

a) Grote koppelcondensatoren, nodig voor het versterken van laagfrequente wisselspanningen, brengen grote parasitaire capaciteiten met zich mee. Deze capaciteiten kan men zich parallel geschakeld denken aan de plaatweerstand van de versterkerbuizen. Voor hoge frequenties zal derhalve de impedantie in de plaatketen en dus de versterking dalen. Hoge weerstanden in de plaatleiding zullen de grensfrequentie nog meer doen dalen.

b) Daar de buizen met verlaagde plaat- en gloeispanning bedreven werden om de stabiliteit van de versterker te verhogen, moesten de plaatweerstanden hoog gekozen worden om een redelijke versterking van tienmaal per buis te verkrijgen. Ook deze tweede oorzaak, hoewel niet geheel onafhankelijk van de eerste, had een ongunstige invloed op de frequentiekarakteristiek van de voorversterker. Door tussenvoeging van de kathodevolgers werden de parasitaire capaciteiten, ongeveer 150 pf groot, aan een punt van lage impedantie gekoppeld en speelden hierdoor voor de frequentiekarakteristiek geen rol meer. Nu bleven alleen nog over de plaat- en roostercapaciteiten van de gebruikte buizen. Schatten we deze samen op 15 pf dan kunnen we dus bij benadering een tienvoudige verhoging van de bovengrens van de versterking verwachten, wat ook zoals uit fig.15 blijkt.inderdaad het geval was. Nu kon het effect van deze verbetering op de afgeleide niet onmiddellijk worden waargenomen. Uit de frequentiekarakteristiek werd een vervangingsschema berekend, waaruit met operatorenrekening de afgeleide bepaald werd, die met een fout van 10% werd weergegeven. Deze afgeleide bedroeg 1500 V/sec, een waarde, die bij de metingen slechts zelden geevenaard werd.



TINS

Fig. 15. Frequentiekarakteristiek van oscillograaf en voorversterker met (1) en zonder (2) kathodevolgers in de voorversterker. Dat zonder verdere maatregelen de afgeleide niet kan worden waargenomen blijkt uit fig.16a. Voor het meten van de afgeleide werden drie methoden beproefd. Het ligt niet in de bedoeling deze uitvoerig te behandelen.

maar voor één geval moet een uitzondering gemaakt worden, wegens haar belang voor de gekozen methode. De eerste manier, een éénmalige tijdbasis, vereist een hiermede gekoppelde tijdijking, wat door het grote aantal waarnemingen automatisch zou moeten geschieden. Daar het echter bij donkerperioden van enige minuten ondoenlijk is de afgeleiden bij het begin en het einde van de belichting apart te meten, zou dit neerkomen op een vrij bewerkelijke schakeling, die door het verschijnsel of door de lichtflits gestart moet worden. Aan de hand van de formules van hoofdstuk IV\$3 voor de afgeleiden kunnen we verwachten, dat deze evenredig met de intensiteit of de wortel hiervan zullen zijn, afhankelijk van het mechanisme van het foto-effect. Bij het totale intensiteitsinterval van een factor 100 zal deze methode te bewerkelijk zijn.

Dit geldt ook voor het langs electrische weg verkrijgen en met een tweede oscillograaf opnemen van de afgeleide. Deze manier berust op het feit, dat in een keten bestaande uit een condensator en een kleine in eerste benadering verwaarloosbare weerstand de stroom gelijk is aan C $\frac{dV}{dt}$. De spanning over de weerstand is dus op een factor, die bepaald wordt door de waarde van de condensator en de weerstand na, gelijk aan de afgeleide van de over deze keten staande spanning. Het aansluiten van dit differentiërend RC lid aan de afbuigplaten van de oscillograaf had echter het bezwaar, dat gebruik van de 50 perioden vergelijkingsspanning zowel voor het bepalen van de beeldhoogte als voor de afgeleide van de fotospanning, oversturing van de eerste versterkertrap tengevolge had. Door het RC filter aan de ingang van de voorversterker te leggen is dit be-

intensiteit verkrijgen dan moet het aantal electronen per cm lichtspoor of I/v constant blijven. Dit wil zeggen, dat bij toename van v ook I moet toenemen, of anders uitgedrukt, met een toename van v moet ook de roosterspanning van de kathodestraalbuis toenemen, omdat i_a recht evenredig met deze spanning is.

Bij de messte toepassingen van de oscillograaf kan dV_v/dt verwaarloosd worden en kunnen de veranderingen in intensiteit, welke door wijziging van dV_h/dt ontstaan, bij wijziging van de frequentie van de tijdbasis, met de hand geregeld worden. In ons geval was dit door de hoge waarde van dV_v/dt niet mogelijk en werd als benadering voor de schrijfsnelheid aangenomen

 $v = \left| \frac{\mathrm{d} \mathbf{V}_{\mathbf{v}}}{\mathrm{d} \mathbf{t}} \right|$

De afgeleide dV_v/dt werd op de reeds aangegeven manier met een differentiërend RC lid van een van de afbuigplaten verkregen en na versterking, zoals fig. 18 laat zien, aan een phasedraaier toegevoerd. De twee



Fig. 18. Schakeling voor het verkrijgen van een lichtspoor op het scherm van een kathodestraalbuis met een van de schrijfsnelheid onafhankelijke intensiteit.

signalen, welke met elkaar in tegenphase waren, werden elk aan de plaat van een diode, waarvan de kathodes waren doorverbonden, toegevoerd. Het signaal aan de doorverbonden kathodes, dat de absolute waarde van de afgeleide is, werd aan het rooster van de kathodestraalbuis gelegd. De types DN 9-4 en DN 9-5 gaven, in tegenstelling tot een Amerikaanse 5BP1, bij modulatie op het rooster een enorme defocusering. Deze defocusering werd nagenoeg geheel opgeheven door aan de focuseringsanode een versterkt signaal met een teken, dat tegengesteld was aan het signaal op het rooster, toe te voeren. Het langs deze weg verkregen resultaat was voor het gebied, waarin wij werkten bevredigend, hoewel deze schakeling als voorlopig beschouwd dient te worden.

De intensiteit en focusering van de horizontale lijnen wordt op de normale manier ingesteld, terwijl met de controles R₁ en R₂ de intensiteit resp. de focusering van de verticale lijnen wordt geregeld. Als kathodestraalbuis werd een DN 9-5 gebruikt, omdat deze voorzien was van een versnellingsanode. De keuze werd niet alleen bepaald door het feit, dat we hier practisch met éénmalige verschijnselen te doen hadden, maar ook omdat deze buis een grote intensiteitsrange bezit waardoor, zonder dat roosterstromen optraden een effectieve intensiteitsmodulatie verkregen kon worden.

De verbetering kan men uit een vergelijking van de opnamen fig.17a en 17b zien, bij welke laatste intensiteitsmodulatie werd toegepast.

Hoofdstük III

ELECTRONENTOESTANDEN IN VASTE STOFFEN

III§1. Inleiding: Wanneer men zowel roostertrillingen als kristalfouten verwaarloosd, zal door de regelmatige rangschikking van de ionen in het kristal het potentiaalveld^{cl}, veroorzaakt door de lading van de ionen, dezelfde periodiciteit bezitten als het rooster.

De electronen, welke de meer naar binnen gelegen banen van een ion bezetten, zullen weinig invloed ondervinden van de naburige ionen en hun golffuncties zullen gelijk zijn aan die van het vrije atoom. Door de binding van deze electronen aan een speciaal atoom worden de banen van deze electronen ook wel "Atomic orbits" genoemd.

Electronen in hogere banen zullen daarentegen wel invloed ondervinden van naburige ionen. Men zal niet meer van aan een bepaald ion gebonden electronen kunnen spreken. De banen van deze electronen worden met de naam "crystal orbits" aangeduid.

In principe is het mogelijk met ieder der beide modellen als uitgangspunt de eigenschappen van de electronen in een kristal te beschrijven. In beide volgende paragrafen zal worden nagegaan welke van deze modellen de voorkeur voor het fotoëlectrisch effect verdient.

III§2. Atomic orbits: Indien men, zoals Heitler en London deden, aanneemt, dat het electron aan een bepaald ion van het kristal gebonden is, kan een aangeslagen toestand van een ion op een naburig gelijksoortig ion overgaan door de wisselwerking van de electronen onderling.

Bestaat deze storing uit een overschot of tekort aan electronen, dan kan dit overschot of tekort zich naar naburige ionen verplaatsen, doordat een electron zich door een potentiaalberg resp. van of naar een naburig ion beweegt. Daar zich in het eerste geval een negatieve lading verplaatst, spreekt men van electronengeleiding. In het tweede geval echter zijn het de electronen, die zich verplaatsen, maar het resultaat is dat een positieve lading zich door het kristal beweegt. Men spreekt dan van gatengeleiding. Onder een gat verstaat men in dit geval een ion, dat minder electronen bezit dan de normale bezetting.

Wanneer de afstand tussen gat en electron klein is, Zal de Coulombwisselwerking t.o.v. het kristalveld, waaronder we het periodieke potentiaalverloop in het kristal verstaan, niet verwaarloosd kunnen worden. De binding tussen gat en electron veroorzaakt, dat zij gezamenlijk door het kristal bewegen. Deze aangeslagen toestanden, welke door Frenkel^{all}) excitons werden genoemd, kunnen derhalve niet aan de geleiding deelnemen, hoewel bij het meten van de diëlectrische constante hun invloed merkbaar moet zijn, daar zij zich als dipolen gedragen.

Electron en gat zullen zich alleen dan onafhankelijk van elkaar kunnen bewegen, d.w.z. aan de geleiding kunnen deelnemen, indien de Coulombwisselwerking verwaarloosbaar is ten opzichte van het kristalveld. Onder deze omstandigheden is het gedrag van electronen en gaten eenvoudiger met de theorie van Bloch te beschrijven.

III§3. Grystal orbits: De theorie van Bloch gaat uit van de veronderstelling dat de electronen niet aan een bepaald ion gebonden zijn en zich derhalve vrij in het kristal kunnen bewegen. Het effect van het periodieke potentiaalveld in het kristal wordt door storingsrekening tot uitdrukking gebracht.

Een bezwaar vormt het verwaarlozen van de botsingen tussen electronen en ionen. Voor zover we deze botsingen elastisch veronderstellen, kunnen we, door gebruik te maken van de door Lorentz⁽²⁾ gegeven oplossing van Boltzmann's vergelijking, begrippen als vrije weglengte en beweeglijkheid invoeren. Met behulp van deze grootheden kan men de gevolgen van de botsingen tussen electronen en ionen in rekening brengen. Indien echter een deel van het geabsorbeerde lichtquantum omgezet wordt in kinetische energie van het electron, zal deze energie zo groot kunnen worden, dat de botsingen niet meer elastisch zijn en de roostertrillingen aangeslagen worden. Deze vorm van wisselwerking, waarop in VI§5 wordt teruggekomen, werd door Landau en Lifshitz behandeld.

Daar uit het voorgaande blijkt, dat de theorie van Bloch in ons geval een geschikt uitgangspunt vormt om de eigenschappen van electronen in een kristal te beschrijven, wordt in de volgende paragraaf nader op deze theorie ingegaan. III§4. *Het Bandenmodel:* Beschouwen we een eendimensionaal kristal, dan zal bij afwezigheid van een potentiaalveld de stationnaire Schrödinger vgl. de volgende vorm hebben

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}z^2} + \frac{2\mathrm{m}}{\mathrm{t}z^2} \mathrm{E}\psi = 0$$

met als golffuncties en eigenwaarden

$$\mathbf{i} \mathbf{k} \mathbf{x} \qquad \mathbf{E} = \frac{\mathbf{\pi}^2 \mathbf{k}^2}{2 \mathbf{m}}$$

$$\mathbf{k} = \frac{2 \pi}{\lambda}$$

waarin

In aanwezigheid van een periodiek potentiaalveld V(x) = V(x+a)waarin a de roosterconstante is, luidt de Schrödinger vgl.

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x))\psi = 0$$
 (III-1)

Door Bloch^{c3)} is aangetoond, dat voor de golffuncties nu oplossingen te vinden zijn van de vorm

$$\Psi = e^{ikx} U(x) \qquad (III=2)$$

waarin U(x) wederom periodiek is n.l. U(x) = U(x+a). Wegens de periodiciteit kan U(x) ontwikkeld worden in een Fourierreeks.

$$U(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n e^{-2\pi i n x/a}$$
(III-3)

Door substitutie van (2) en (3) in vgl. (1) verkrijgt men 2m

$$\sum \left[-k_{n}^{2} + \frac{2\pi}{\pi^{2}} (E - V(x))\right] A_{n} e^{-2\pi i n x/a} = 0 \quad (III-4)$$

met

$$k_n = k - 2\pi n/a \qquad (III-5)$$

Indien V << E zal U(x) bij benadering constant zijn en is het voldoende Σ V(x) $A_n e^{-2\pi i n x/a}$ te schrijven als V(x) A_0

$$\Sigma \left(\frac{2mE}{\pi^2} - k_n^2\right) A_n e^{-2\pi i n x/a} = \frac{2m}{\pi^2} V(x) A_0 \qquad (III-6)$$

Vermenigvuldigen met $e^{2\pi i n x/a}$ en integreren over de roosterconstante a levert

$$\left(\frac{2mE}{\pi^{2}} - k_{n}^{2}\right)A_{n} = \frac{2m}{\pi^{2}} \cdot \frac{A_{o}}{a} \int_{o}^{a} V(x)e^{2\pi i n x/a} dx \quad (III-7)$$

Voor n = o verkrijgt men voor vgl.(7)

$$\frac{2mE}{\hbar^2} - k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{a} \int_0^a V(x) dx \qquad (III-8)$$

De energie neemt derhalve op de constante $\frac{1}{a} \int_{a}^{b} V(x) dx$ na de waarde $\hbar^{2}k^{2}/2m$ aan. In de eerste orde benadering blijft de continuiteit van E(k) behouden. Kiezen we het nulpunt van de potentiele energie zo, dat $\int_{a}^{b} V(x) dx=0$ is, dan zal men voor de coëfficiënten A_{n} de uitdrukking krijgen

$$A_{n} = \frac{2m V_{n}}{\hbar^{2}} \frac{A_{o}}{k^{2} - (k - 2\pi n x/a)^{2}}$$
(III-9)

waarin

44

$$V_{n} = \frac{1}{a} \int_{0}^{a} V(x) e^{-2\pi i n x / a} \qquad (III-10)$$

Tweede orde storingsrekening levert op de bekende wijze

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\mathbf{o}} + \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{o}} \frac{|\mathbf{V}_{\mathbf{n}}|^{\times}}{\mathbf{E}_{\mathbf{o}} - \mathbf{E}_{\mathbf{n}}}$$
(III-11)

waarin

$$E_{o} = \frac{\pi^{2}k^{2}}{2m} \quad \text{en} \quad E_{n} = \frac{\pi^{2}k_{n}^{2}}{2m}$$

Daar het probleem ontaard is, gaat tweede orde storingsrekening niet op en worden voor $k=n\pi/a$ de noemers van (9) en (11) nul. Het nul worden van de noemer in vgl.(9) is aanleiding om de veronderstelling $A_n << A_0$ te corrigeren.

Onderstellen we dat bij k = $n\pi/a$ de coëfficiënten A_o en A_n groot zijn vergeleken met de overige coëfficiënten dan worden de golffuncties

 $\Psi = e^{ikx} (A_0 + A_n e^{-2\pi inx/a})$

of

 $\Psi = A_{o}e^{ikx} + A_{n}e^{ik_{n}x}$

Substitutie in vgl. (1) levert

$$A_{o}e^{ikx} \{ -k^{2} + \frac{2m}{\pi^{2}} (E-V) \} + A_{n}e^{ik_{n}x} \{ -k_{n}^{2} + \frac{2m}{\pi^{2}} (E-V) \} = 0$$

Door vermenigvuldigen met e^{-ikx}resp. e^{-iknx} en integreren van o tot a, krijgen we tot resultaat

$$A_{o} (E=E_{o}) = A_{n} V_{n}^{*} = 0$$
(III=13)

waarin met V^{*} de complex geconjugeerde van V_n wordt aangegeven. Na eliminatie van A_o en A_n volgt

$$E - E_o) (E - E_n) - V_n V_n^* = 0$$
 (III-14)

Deze kwadratische vergelijking heeft tot wortels

 $E = \frac{1}{2} \{E_{o} + E_{n} \pm \sqrt{(E_{o} - E_{n})^{2} + 4V_{n}V_{n}^{*}}\}(III-15)$ Daar V << E, kan men ook $|V_{n}|$ t.o.v. $|E_{o} - E_{n}|$ verwaarlozen, indien $|E_{o} - E_{n}| \neq 0$ d.w.z. indien $k \neq n\pi/a$ is. In dit geval zijn de wortels van (13)

$$E = E_{o} = \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m}$$
 en $E = E_{n} = \frac{\hbar^{2}(k-2\pi n/a)^{2}}{2m}$

Zet men E tegen k uit dan krijgt men parabolen met dien verstande, dat E_n over een afstand $2\pi n/a$ t.o.v. E_o verschoven is, zoals men in fig. 19 kan zien.

Indien echter $k = n\pi/a$, is $E_o = E_n$ en wordt de oplossing gegeven door

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\mathbf{o}} \pm |\mathbf{V}_{\mathbf{n}}| \qquad (\mathbf{III} - \mathbf{16})$$

waar het minteken geldt voor $k < n\pi/a$ en het plusteken voor $k > n\pi/a$, zoals in fig. 20 is aangegeven. Hier treedt dus een discontinuïteit in de energie op

$$= 2 |V_n| \qquad (III-17)$$

Voor het gebied $|V_n| > |E_o - E_n| \neq o$ kan men (15) als volgt benaderen

$$\mathbf{E} \approx \frac{1}{2} (\mathbf{E}_{o} + \mathbf{E}_{n}) + \frac{1}{2} \{ \Delta \mathbf{E} + \frac{(\mathbf{E}_{o} - \mathbf{E}_{n})}{2\Delta \mathbf{E}}^{2} \} \approx \mathbf{E}_{o} + \frac{1}{2} \Delta \mathbf{E} + \frac{(\mathbf{E}_{o} - \mathbf{E}_{n})^{2}}{4\Delta \mathbf{E}}^{2}$$

waarin \[E aan de betrekking (17) voldoet.

 ΔE

Daar
$$E_o = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$
 en $E_n = \frac{\hbar^2 (k - 2\pi n x/a)^2}{2m}$ verkrijgt men

$$(E_o - E_n)^2 = \frac{4\pi^2 \hbar^4}{a^2 m^2} k^{1/2}$$

waarin $k'' = k - n\pi/a$ Hieruit volgt: $E \approx E_0 + \frac{1}{2}\Delta E + \frac{\pi^2 \hbar^4}{a^2 \pi^2} \cdot \frac{k''^2}{\Delta E}$ (III-18)

11184

E verloopt dus in de buurt van de discontinuïteiten, waar k = n π/a is, parabolisch met E₀ + $\frac{1}{2}$ \triangle E als minimum voor k \geq n π/a en E₀ - $\frac{1}{2}$ \triangle E als maximum voor k \leq n π/a

Fig.20 geldt niet uitsluitend voor E_o , maar voor alle E_n , daar deze door translatie uit E_o verkregen kunnen worden.

Vat men nu fig. 19 en 20 samen in fig.21, waarinde benaderingen elkaar aanvullen, dan ziet men dat het in het gebied – $\pi/a \leq k \leq +\pi/a$ geschetste verloop zich periodiek herhaalt. Men kan derhalve volstaan met alleen dit gebied te beschouwen. Indien men zich evenals in fig. 22a gedaan is tot deze waarden van k beperkt, wordt $k/2\pi$ ook wel de gereduceerde golfvector genoemd. Deze naam wordt begrijpelijk indien men bedenkt, dat fig.22a uit fig.20 is af te leiden. Men kan immers elk deel uit fig. 20, waarvoor (n-1/2). $2\pi/a \leq k \leq (n+1/2)$. $2\pi/a$ geldt, door k met een geschikt aantal maal $2\pi/a$ te verminderen of te vermeerderen, terugbrengen tot het gebied – $\pi/a \leq k \leq +\pi/a$, waardoor men fig.22a verkrijgt.

Enerzijds zien we dat het continue karakter van E(k), zoals we dit kennen voor vrije electronen bewaard gebleven is, terwijl anderzijds het discontinue karakter van het termenschema voor gebonden electronen optreedt. Wanneer men afziet van de waarde van k, geven de gearceerde banden in fig.22b de energieën aan, welke voor een electron in het kristal zijn toegestaan.

Zoals reeds besproken werd, is de waarde van A_n/A_o klein behalve voor k = $n\pi/a$.

Dan volgt n. l. uit vgl. (13)

 $|A_{o}| |V_{n}| = |A_{n}| |V_{n}^{*}|$

zodat $|A_n| \approx |A_0|$. Hierdoor wordt vgl.(12) van de vorm

 $\psi = A \cos (n\pi x/a + \alpha)$ (III-19)

Inplaats van lopende golven treden nu staande golven op en het electron kan zich in het kristal niet voortbewegen.

Dat er door het optreden van de staande, golven een nauw verband moet bestaan tussen de discontinuïteiten in de energie en de Bragg-reflecties is niet verwonderlijk, het ligt echter buiten de opzet van dit proefschrift hier nader op in te gaan.

Het continue verloop van E(k) geldt alleen wanneer men aan de afmetingen van het kristal geen beperking oplegt. Wanneer men echter de afmetingen van het kristal





beperktof, anders gezegd, de golffuncties aan randwaarden moeten voldoen zal iedere band, mits de energietoestanden van het electron niet ontaard zijn, uit 2 N discrete niveaux bestaan. N is hier het aantal cellen, waaruit het kristal is opgebouwd en de factor 2 wordt veroorzaakt door de twee spinoriëntaties van het electron.

We bekommeren ons hierbij niet om de extra energie niveaux z.g. "Surface levels", welke door deze beperking optreden. Een overzicht van deze toestanden werd gegeven door Bardeen^{c4}, die hiermede de afwijking tussen het gevonden verschil in contactpotentiaal en de uit het verschil in uittree-arbeid te verwachten waarde verklaarde.

In de practijk zal men van de discrete toestanden weinig bemerken, daar voor een kristal van bruikbare afmetingen N reeds een zeer grote waarde aangenomen zal hebben, waardoor men toch weer van een continuum zal spreken, Belangrijk is echter, dat niet alle electronen van een cel zich in een band kunnen bevinden, maar over verschillende banden verdeeld zijn. In een kristal zal men dus naar de bezetting van de banden onderscheid kunnen maken tussen geheel bezette, ten dele bezette en geheel lege banden. De eerste soort wordt ook wel aangeduid met volle banden en de laatste soort met geleidingsbanden.

III§5. Electronen overgangen: Door absorptie van lichtquanta zullen electronenovergangen van banden met lagere energie naar die met hogere energie plaats hebben, indien in de hoger gelegen band nog onbezette niveaux nanwezig zijn. Overgangen tussen volle banden zijn dus onmogelijk. De electronenovergangen zijn bovendien onderworpen aan een verbodsregel. De algemene formule voor de overgangswaarschijnlijkheid per tijdseenheid van de begintoestand gekarakteriseerd door de golffunctie Ψ_{α} , naar de eindtoestand gekarakteriseerd door Ψ_{α} is

$$P(\nu) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int \Psi_{\alpha}^* H \Psi_{\beta} d\tau \right|^2 \rho(\nu)$$

waarin $\rho(v)$ de dichtheid van de eindtoestanden van het systeem per eenheid van het frequentie-interval voorstelt. H is het plaatsafhankelijke gedeelte van de storingsterm van de Hamiltoniaan in aanwezigheid van electromagnetische straling. In het eendimensionale geval



1

ctie

fun

als

[1]

energie

De

Fig.21.

heeft deze operator, als q/2 π de golfvector en $F_{\rm o}$ de amplitude van het electrische veld van de straling is, de vorm

$$H = \frac{eF_o}{2\pi i my} \sum_{i} \frac{\pi}{i} \frac{d}{dx_i} e^{-iqx_i}$$
 (III-21)

Het matrixelement $\int \Psi_{\alpha}^{*}$ H Ψ_{β} dt kan nu als volgt geschreven worden

$$M_{\alpha\beta} = \frac{e \ Fo}{2\pi i m \nu} \int \Psi_{\alpha}^* \Sigma \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx_i} e^{i q x_i} \Psi_{\beta} dx (III-22)$$

waarin Ψ_{α} en ψ_{β} Slater-determinanten zijn met als elementen de Bloch-functies voor één electron.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_{k_1}(x_1) & \psi_{k_1}(x_2) - \dots - \psi_{k_1}(x_n) \\ \psi_{k_2}(x_1) & \psi_{k_2}(x_2) - \dots - \psi_{k_2}(x_n) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_{k_n}(x_1) & \psi_{k_n}(x_2) - \dots - \psi_{k_n}(x_n) \end{vmatrix}$$

Daar de momentoperator slechts werkzaam is op de golffunctie van het i-de electron, zal de integraal (22) slechts dan een van nul verschillende waarde aannemen, indien de golffuncties Ψ_{α} en Ψ_{β} slechts in één Blochfunctie verschillen. Hieraan dient, indien men bij de golffuncties ook die van de electronenspins betrekt, te worden toegevoegd, dat de spins niet mogen verschillen.

Zoals men aan formule (20) ziet, valt het nul worden van de overgangswaarschijnlijkheid P(v) samen met het nul worden van (22). Derhalve kan volstaan worden met alleen integraal

$$\int \psi_{k_1}^*(x) \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} e^{iqx} \psi_{k_n}(x) dx \qquad (III-24)$$

aan een nader onderzoek te onderwerpen. Na substitutie van de golffuncties

$$\psi_{k_1}(x) = U(x)e^{ik_1x}$$
$$\psi_{k_n}(x) = U(x)e^{ik_nx}$$

neemt (24) de volgende vorm aan:

$$\int e^{i(k_n+q-k_1)x} U^* \left\{ \frac{\hbar}{i} \frac{dU}{dx} - h(q+k_n)U \right\} dx \quad (III-25)$$

TITES

Deze integraal kan men ook als een som van integralen schrijven

$$\sum_{\mathbf{p}=0}^{N} e^{i(k_{n}+q-k_{1})x_{p}} \int_{x_{p}}^{x_{p}+1} e^{i(k_{n}+q-k_{1})(x-x_{p})} fd(x-x_{p})$$

waarin f = U*{ $\frac{\hbar}{1} \frac{dU}{dx}$ - $\hbar (q+k_n)U$ }

en x_i de coördinaten van de roosterpunten zijn.

A ∠ e

Omdat f evenals U de periodiciteit van het kristalrooster bezit, kunnen de integralen ook van O tot a genomen worden, waardoor deze integralen niet meer van i afhankelijk zijn.

$$\sum_{\mathbf{p}=0}^{N} e^{i(\mathbf{k}_{n}+\mathbf{q}-\mathbf{k}_{1})\mathbf{x}_{\mathbf{p}}} \int_{0}^{a} e^{i(\mathbf{k}_{n}+\mathbf{q}-\mathbf{k}_{1})\mathbf{x}} f d\mathbf{x}$$

$$(III-26)$$

met

of

$$A = \int_{0}^{a} e^{i(k_{n}+q-k_{1})x} f dx$$

Wil de som (26) en daarmede integraal (24) van een nul verschillende waarde aannemen, dan zal de exponent in (26) een veelvoud moeten zijn van $2\pi i$ voor elke waarde van p.

Daar $x_p = pa \ zal \ (k_n + q - k_1)a = 2\pi m$ waarin m een geheel getal is. Omdat de golflengte van een lichtquant groot is, vergeleken met de Broglie golflengte van een electron met vergelijkbare energie kan q ten opzichte van k_n en k_1 verwaarloosd worden.

Derhalve moeten k_n en k_l voldoen aan

$$k_n - k_1 = \frac{2\pi}{a}m$$

Voor de gereduceerde golfvectoren k_n en k₁ geldt

$$\frac{\pi}{a} \leq \frac{k_n}{k_1} \leq \frac{\pi}{a}$$

Er blijft in dit geval voor m uitsluitend de waarde m=0 over. De overgangswaarschijnlijkheid is derhalve ongelijk nul, wanneer bij een overgang de gereduceerde golfvector ongewijzigd blijft, hetgeen in fig.23 wordt verduidelijkt.

52



III@6





Fig. 23. De bij de toegestane overgangen betrokken energie in afhankelijkheid van de gereduceerde golfvector.

III.6. Recombinatie: Wanneer atomen in gasphase door absorptie van een lichtquantum in aangeslagen toestand verkeren, kunnen zij door emissie van het geabsorbeerde quantum in hun oorspronkelijke toestand terugkeren. Bij vaste stoffen verschilt de situatie aanmerkelijk, daar bij terugkeer tot de oorspronkelijke toestand niets of slechts een gedeelte van het geabsorbeerde quantum wordt uitgestraald. Men moet derhalve aannemen dat de energie van het quantum geheel of gedeeltelijk in vibratie-energie van het rooster wordt omgezet. Seitz^{c5)} maakte voor het verklaren van ditverschijnsel gebruik van het feit, dat de roosterconstante in de omgeving van aangeslagen ionen een verandering ondergaat. Deze beschouwing is alleen qualitatief daar quantitatieve gegevens over de verandering van de roosterconstante ontbreken.

De gang van zaken kan men zich met behulp van fig.24 voorstellen. Electron en gat treden, na zich enige tijd vrij in het kristal bewogen te hebben, met elkaar in wisselwerking, waardoor in eerste instantie een exciton gevormd wordt, dat zich door het kristal beweegt. De energietoestanden van een bewegend exciton worden door het gearceerde deel van fig.24 gegeven, terwijl het discrete niveau aan de onderkant van dit continuum de toestand van het exciton in rust voorstelt bij verwaarlozing van de polarisatie van het kristal. De laagste energie echter, welke het exciton kan aannemen wordt echter niet gegeven door A', maar door B', daar door de polarisatie van het kristal, welke bij lage kinetische energie van het exciton kan optreden; het minimum van



Fig. 24. De wisselwerking van ion en exciton met de buren zal in het algemeen verschillend zijn. Wanneer we veronderstellen, dat de potentiele energie voor een niet aangeslagen ion op de door de onderste curve gegeven wijze en voor een exciton in rust volgens de curve A'B! van de roosterconstante afhangt, dan wordt, bij overgang naar de niet aangeslagen toestand de energie B'B geëmiteerd. Indien echter het exciton voldoende snel door het kristal beweegt zal zich de evenwichtstoestand A'B' niet kunnen instellen en wordt de energie door het continuum weergegeven.

de potentiaal-curve verschoven wordt ten opzichte van de normale waarde van de kristalparameters. Nu kan de volgende phase n.l. de emissie, welke met B'B is aangegeven, plaats hebben, waarna de energie AB door het ion als vibratie-energie wordt opgenomen. Deze energie kan zich later eventueel over meerdere roosterpunten verdelen.

Door verschuiving naar rechts van het minimum B' zal het uitgestraalde quantum steeds kleiner worden en het merendeel van de energie omgezet worden in vibratie-energie. We kunnen nu het door Seitz voorgestelde mechanisme in twee figuren 25a en b samenvatten, waarvan 25a geldt voor luminescerende en 25b voor absorberende stoffen. Daar echter door recente onderzoekingenc6) de mening heeft postgevat, dat alle stoffen luminophoren zijn, heeft dit tweede beeld mede door de critiek van Mott en Gurney^{c7)} veel van zijn waarde verloren. Wanneer stoffen



Fig. 25. Wanneer het minimum van het exciton binnen de onderste curve blijft, zal na de overgang A A' bij terugkeer fluorescentie optreden. Hierbij wordt de energie B'B uitgestraald. In b) ligt het minimum buiten de onderste curve en zal de overgang maar de prondtoestand zonder straling plaats hebben. aan, dat de overgang C'C een grotere waarschijnlijkheid heeft dan de overgang B'B, waardoor de terugkeer tot de oorspronkelijke toestand stralingsloos verloopt.

Het mechanisme van de recombinatie zal echter voor de fotospanningen van weinig belang zijn, daar de vorming van een exciton reeds de onafhankelijke beweging van gat en electron onmogelijk maakt. In het vervolg zullen recombinatie en vorming van excitons voor ons identiek zijn.

In tweede benadering zal men de levensduur van deze excitons niet kunnen verwaarlozen, daar er in de evenwichtstoestand evenveel electronen resp. gaten als excitons gevormd worden. Is de levensduur van een exciton groot vergeleken bij die van een electron in ongebonden toestand, dan zal door het grote aantal excitons de polariseerbaarheid toenemen, waardoor de fotospanning op haar beurt verlaagd wordt.

III§7. Electronenmassd: Laat men op electronen een electrisch veld werken, dan zal de snelheid van deze electronen niet beperkt blijven, indien men aanneemt, dat de electronen niet door botsing verstrooid worden. Doordat de electronen echter elastische botsingen uitvoeren zullen zij verstrooid worden en zal hun snelheid beperkt blijven. Lorentz heeft aangetoond, dat de snelheid evenredig is met de heersende veldsterkte.

$$\bar{v} = uF$$
 (III-27)

waarin u de beweeglijkheid genoemd wordt, d.w.z. de gemiddelde snelheid, welke een geladen deeltje zal hebben tengevolge van een eenheid van veldsterkte.

Substitueren we in de door Lorentz^{c2)} verkregen oplossing van Boltzmann's integraalvergelijking de energieverdeling voor electronen van Fermi-Dirac, dan verkrijgen we voor de beweeglijkheid de formule:

$$\mathbf{u} = \frac{\mathbf{e}}{\mathbf{m}} \cdot \frac{1}{\overline{\mathbf{v}}} \qquad (\text{III}-28)$$

waarin 1 de gemiddelde vrije weglengte en \bar{v} de gemiddelde snelheid voor electronen is.

Dat men voor de massa m* niet de werkelijke electronenmassa moet substitueren, maar de z.g. effectieve massa, zal in het volgende gedeelte aangetoond worden.

Wanneer men een electron beschrijft als een golfpakket, vindt men voor de groepsnelheid de betrekking III47

$$(k) = \frac{1}{h} \cdot \operatorname{grad}_{k} E(k) \qquad (III-29)$$

of, indien men uitsluitend de snelheid in de x richting voor een isotroop-medium beschouwt,

$$V(k) = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{dE(k)}{dk}$$

Bij een veldsterkte F bedraagt de energiewinst per seconde voor een electron

$$- eFv(k) = \frac{dE(k)}{dt}$$

Men verkrijgt hieruit voor de versnelling

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{v}}{\mathrm{d}\mathbf{t}} = -\frac{\mathrm{eF}}{\mathrm{h}^2} \quad \frac{\mathrm{d}^2 \mathrm{E}(\mathrm{k})}{\mathrm{d}\mathrm{k}^2}$$

Vergelijkt men dit resultaat met Newtons vergelijking

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{v}}{\mathrm{d}\mathbf{t}} = -\frac{\mathrm{e}F}{\mathrm{m}^*}$$

dan volgt hieruit voor m*

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \quad \frac{d^2 E(k)}{dk^2}$$

Neemt men om tot eenvoudiger figuren te komen aan, dat fig.26 uitsluitend uit parabolen is opgebouwd, dan zal dE(k)/dk op de in fig.27 aangegeven wijze van k afhangen. Tevens werd verondersteld, dat $|V_n|$ constant was.

Uit fig.28 blijkt, dat $d^2E(k)/dk^2$ en dus ook m* negatieve waarden kan aannemen. Daar in vgl.(28) het quotient van lading en massa voorkomt, kan men ook de lading van teken laten veranderen. De massa behoudt dan het normale teken. Spraken we derhalve eerst van negatieve massa's, dan spreken we voortaan van positieve ladingen, welke zich door het kristal bewegen. Dit is niets anders dan de reeds besproken gatengeleiding, welke aan de top van een niet geheel gevulde band kan optreden.

Aan de voorwaarde, dat $|V_n|$ constant is, zal in het nlgemeen niet voldaan zijn, maar wel, indien men alleen de overgangen aan de langgolvige kant tussen twee opeenvolgende banden beziet. Zet men in dit geval (fig. 29) de waarden van $\frac{1}{m^*}$ uit tegen de gereduceerde golfvector of de frequentie v, dan kan men, daar bij optische overgangen de gereduceerde golfvector een constante waarde behoudt, hieruit onmiddellijk de waarde van $\frac{1}{m^*}$ voor electronen en gaten aflezen, welke bij een bepaalde waarde van k en dus van v behoort. Ligt v tussen v_o , de grensfrequentie aan de langgolvige kant



11187

m

1 m* E3

-E2

Kred

Kred

van de absorptieband, en v_1 dan is de waarde van $\frac{1}{m^*}$ constant en gelijk voor gaten en electronen. Dit volgt,

zoals men eenvoudig kan inzien, uit het op het teken na gelijk zijn van d²E/dk² bij deze overgangen, daar aan de voorwaarde $|V_n| = c$ voldaan is. Dit wil nog niet zeggen, dat ook de beweeglijkheid van gaten en electronen gelijk is, het verschil in beweeglijkheid, kan echter alleen veroorzaakt worden door de factor 1/v. Is de waarde van v gelegen tussen v. en V2, dan verkrijgt men in beide banden electronengeleiding evenals in het gebied $v_2 - v_3$, echter met dit verschil, dat in het eerste geval de waarde van $\frac{1}{m*}$ in de bovenste band groter is dan in de onderste band. In het laatste geval zijn de waarden voor $\frac{1}{m^*}$ in beide banden wederom gelijk.

Fig. 29. Daar E(k) periodiek is met de periode 277/a zal het zelfde voor v en $1/m^*$ als functie van k gelden. Daar bij optische overgangen k_{red} constant blijft zal v en $1/m^*$ voor electronen en gaten bepaald zijn. In deze figuur is $1/m^*$ voor electronen (boven) en gaten (beneden) tegen k_{red} uitgezet.

III§8. Wisselwerking van electronen en kristalrooster: In isolatoren, waartoe ook het HgJ_2 in onbelichte toestand gerekend kan worden, kan het energieschema alleen uit lege en volle banden bestaan, terwijl bovendien de afstand Δ E tussen deze verschillende banden moet voldoen aan

$\triangle E >> kT$

Dat in een lege band geen geleiding kan optreden spreekt vanzelf. In een volle band geldt het Pauli principe, zodat voor ieder bewegend electron zich een ander electron in tegenovergestelde richting zal moeten bewegen, hetgeen neerkomt op een stroom nul. Wanneer echter

electronen optisch of thermisch van de volle in de lege band gebracht worden, kan er zowel in de lege als in de volle band resp. electronen- en gatengeleiding optreden. De laatste voorwaarde $\Delta E >> kT$ belet dan electronen thermisch bij gewone temperatuur in de geleidsband gebracht worden. Voor HgJ₂ is $\Delta E \approx 2eV$ zodat ook aan de voorwaarde $\Delta E >> kT$ is voldaan.

Voor de beschrijving van de fotospanning van HgJ₂ zullen we ons beperken tot beschouwing van een volle en een lege band, welke op elkaar volgen. Behalve de koppeling tussen de waarden van e/m* voor gat en electron heeft het constant blijven van de gereduceerde golfvector bij optische overgangen nog tot gevolg, dat gat en electron een kinetische energie krijgen, welke bij absorptie van monochromatisch licht voor beide nauw-



keurig bepaald is, zoals in fig.30 is geschetst.

Is de recombinatietijd van het electron klein t.o.v. de tijd, die nodig is om in temperatuurevenwicht met het kristal te geraken, dan zal men met deze kinetische energie, welke overeenkomt met een verhoogde gaten- en electronentemperatuur, terdege rekening moeten houden. Komt het electron echter spoedig in temperatuurevenwicht met het kristalrooster, dan zal men uitsluitend

Fig. 30. Wanneer bekend is op welke wijze E van k_{red} afhangt, zal bij absorptie van een quantum hv de gereduceerde golfvector k_{red} bepaald zijn. Zo zal de kinetische energie van het electron ΔE_1 bedragen terwijl die van het gat ΔE_0 is.

met thermische electronen te maken hebben. Voor v geldt dan

$$\frac{m*\sqrt{2}}{2} = \frac{3}{2} kT$$

Hoewel de theorie van Gorter c.s.^{a10)} hoofdzakelijk voor dit laatste geval ontwikkeld is, kan hiermede ook het eerste geval beschreven worden. Door de ingevoerde vereenvoudiging is deze theorie zeer bruikbaar om een aantal mogelijkheden te berekenen en op die manier tot een klassificatie te komen.

Landau en Lifshitz^{a14)} geven een theorie voor fotospanningen, waarin de kinetische energie van het electron en de wisselwerking met het kristal niet verwaarloosd zijn. Na klassificatie kunnen met hun resultaten de door Gorter gegeven waarden gecorrigeerd worden.

Hoofdstuk IV

THEORIE VOOR FOTOSPANNINGEN ONTWIKKELD DOOR GORTER, BROER EN SNOEK

IV\$1. Overzicht: In de inleiding I\$2 werd reeds opgemerkt, dat onder uitsluiting van electronenemissie in het kristal de concentratieverandering per tijdseenheid moet voldoen aan:

$$\frac{\delta n}{\delta t} C + \left(\frac{\delta n}{\delta t}\right) R = \frac{dn}{dt}$$
(IV-1)

Hierin is $(\delta n/\delta t)_C$ het aantal electronen, dat per volume- en tijdseenheid door absorptie van het licht in de geleidingsband gebracht wordt, $(\delta n/\delta t)_D$ en $(\delta n/\delta t)_G$ de concentratieveranderingen, welke per seconde door diffusie resp. geleiding optreden en tenslotte $-(\delta n/\delta t)_R$ het aantal, dat per volume- en tijdseenheid door recombinatie uit de geleidingsband verdwijnt. Voor de gaten kan men eenzelfde betrekking opstellen. Wanneer men bedenkt, dat het totale aantal electronen en gaten aan elkaar gelijk moet zijn en dat bovendien voldaan moet zijn aan div $F = 4\pi\rho/\varepsilon$, heeft men hiermede vier vergelijkingen verkregen, waaruit men de veldsterkte F kan oplossen. Integreert men deze grootheid naar x, dan heeft men een uitdrukking voor het potentiaalverschil tussen voor- en achtervlak van het kristal verkregen.

Nemen we een kristal, waarvan voor- en achtervlak evenwijdig zijn en belichten we dit met een homogene lichtbundel met intensiteit I per cm², dan kunnen we volstaan met de diffusie en geleiding in de richting van het opvallende licht te beschouwen. Geven we deze richting de coordinaat x en duiden we de electronenconcentratie aan met n en die van de gaten met N, dan verkrijgt men voor de in vgl.(1) aangegeven grootheden de volgende betrekkingen

Bij het afleiden van deze betrekkingen is er rekening

mee gehouden, dat behalve door optische excitatie ook door thermische excitatie een aantal electronen in de geleidingsband gebracht wordt. Ter vereenvoudiging werd echter voor deze thermische electronen een optisch aequivalent I*, welke dit aantal electronen in de geleidingsband zou brengen, ingevoerd. Tevens werden de reeds door Gorter c. 5. ^{a10} gemaakte veronderstellingen, dat de electronen en gaten geen andere dan hun thermische energie zouden bezitten en dat alle botsingen elastisch zouden zijn gebruikt.

De uitdrukking R(N,n) bedoelt alleen aan te geven, dat de recombinatie van de concentratie van electronen respectievelijk gaten of van beide afhangt. In de volgende paragraaf komen we op deze term nader terug.

De vier genoemde vergelijkingen, waardoor de veldsterkte bepaald wordt, zijn nu:

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = a(I+I^*) - R(N,n) + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \left(\frac{\mathrm{k}T}{\mathrm{e}} u_{-} \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x} + nFu_{-}\right) \qquad (IV-2)$$

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = a(I+I^*) - R(N,n) + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \left(\frac{\mathrm{k}T}{\mathrm{e}} u_{+} \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}x} - NFu_{+}\right) \qquad (IV-3)$$

$$\frac{dF}{dv} = \frac{4\pi e}{c} \quad (N-n) \tag{IV-4}$$

$$\int (N-n)dx = 0 \qquad (IV-5)$$

Door de hoge specifieke lading van de electronen zullen reeds geringe verschillen in de concentratie van electronen en gaten grote velden veroorzaken. Uit de grootte van het effect mag worden aangenomen dat |N-n| klein is t.o.v. zowel N als n.

Door aftrekking van (2) en (3) ontstaat dan:

$$\frac{d}{dx} \left\{ \frac{kT}{e} (u_{-} - u_{+}) \frac{dn}{dx} + nF(u_{-} + u_{+}) \right\} + \frac{d(N-n)}{dt} = 0 \quad (IV-6)$$

Daar volgens (4)

 $\frac{d(N-n)}{dt} = \frac{\varepsilon}{4\pi e} \frac{d}{dx} \frac{dF}{dt}$ is kan (6) na integratie naar

x vereenvoudigd worden tot

 $\frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{dF}{d\tau} + en (u_+u_+)F + kT(u_-u_+) \frac{dn}{dx} + C = 0$

In stationnaire toestand zal het spanningsverschil tussen voor- en achterkant, met de coordinaten x_1 en x_2 , gegeven worden door:

$$V_{s} = -\int_{x_{2}}^{x_{1}} F dx = \frac{kT}{e} \frac{u_{-} - u_{+}}{u_{-} + u_{+}} \ln \frac{n_{1}}{n_{2}} + C (x_{1} - x_{2})$$

In onbelichte toestand zullen zowel V_s als ln n_1/n_2 nul zijn, waaruit volgt, dat C eveneens nul is.

Het veld als functie van de tijd wordt derhalve bepaald door:

$$\frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{dF}{dt} + en (u_+u_+)F + kT(u_-u_+) \frac{dn}{dx} = 0 \qquad (IV-7)$$

terwijl de spanning in de evenwichtstoestand wordt gegeven door:

$$V_{s} = \frac{kT}{e} \frac{u_{-} - u_{+}}{u_{+} + u_{+}} \ln \frac{n_{1}}{n_{2}}$$
(IV-8)

Nemen we in analogie met Gorter c.s. aan, dat de electronenconcentratie door de intensiteit en de recombinatie wordt bepaald en de diffusie en geleiding hier van geen belang zijn, dan laat (2) zich vereenvoudigen tot

$$\frac{dn}{dt} = a (I+I^*) - R(N,n)$$
 (IV-9)

of in evenwichtstoestand

$$(I+I^*) - R(N,n) = 0$$
 (IV-10)

De concentraties aan de electronen van voor- en achterkant kan men, wanneer de intensiteit ter plaatse en de vorm van R(N,n) bekend zijn, uit (10) berekenen en substitutie hiervan in (8) levert de verzadigingsspanning.

IV§2. Recombinatie: Uit het mechanisme van de recombinatie, zoals dit in hoofdstuk III§6 werd besproken, werd geconcludeerd, dat, indien men zich tot fotogeleiding en fotospanningen beperkt, onder recombinatie verstaan moest worden de vorming van een exciton uit een gat en een electron. De recombinatie zal derhalve evenredig zijn met het product van de concentraties van gaten en electronen. Daar echter næN gesteld werd, zal de recombinatie evenredig zijn met n².

In een ideaal kristalrooster zullen alleen de aangeslagen ionen een electron kunnen opnemen, in een rooster, dat gestoord wordt door roosterfouten of onzuiverheden, kan echter een gedeelte van deze storingen, ook wel "traps" genaamd, electronen invangen. Is de concentratie van deze "traps" veel groter dan die van de aangeslagen ionen, dan wordt de recombinatie evenredig met n.

Het eerste geval, naar het chemisch analogon bimoleculaire recombinatie genaamd, treft men veelal bij luminiscentie aan, terwijl het tweede geval, bekend als monomoleculaire recombinatie, vaak bij fotogeleiding

optreedt. Met beide mogelijkheden zal hier rekening worden gehouden.

In de evenwichtstoestand krijgt men nu voor vgl. (10) gedurende belichting

$$a(I+I^*) - \beta n = 0$$
 (IV-11a)
 $a(I+I^*) - bn^2 = 0$ (IV-11b)

en in onbelichte toestand

$$aI^* - \beta n^* = 0$$
 (IV-12a)
 $aI^* - bn^{*2} = 0$ (IV-12b)

$$* = bn^{*2} = 0$$
 (IV-12b)

Lost men hieruit n en n* op, dan geeft substitutie in (8) de verzadigingsspanning voor een praeparaat, dat dik is vergeleken bij de indringdiepte van het licht.

$$V_{s} = \frac{kT}{e} \frac{u_{-}u_{+}}{u_{+}+u_{+}} \ln (1 + \frac{I}{I^{*}})$$
 (IV-13a)

$$V_{s} = \frac{kT}{2e} \frac{u_{-}^{-u_{+}}}{u_{-}^{+u_{+}}} \ln (1 + \frac{I}{I^{*}})$$
 (IV-13b)

Indien wegens geringe dikte van het praeparaat de intensiteit in het achtervlak niet nul, maar nI bedraagt, kan de concentratie van de electronen in dit vlak berekend worden door in (11) in plaats van I*, nI+I* in te vullen. Substitutie van deze concentratie in vgl. (8) levert nu:

$$V_{s} = \frac{kT}{e} \frac{u_{-}^{-u_{+}}}{u_{-}^{+u_{+}}} \ln \frac{(1+I/I^{*})}{(1+\eta)I/I^{*}}$$
(IV-14a)

$$V_{s} = \frac{kT}{2e} \frac{u_{-}^{-u_{+}}}{u_{+}^{+u_{+}}} \ln \frac{(1+I/I^{*})}{(1+\eta I/I^{*})}$$
(IV-14b)

De grote invloed van n op de verzadigingsspanning wordt in fig. 31 gedemonstreerd, waar V, tegen ln I is uitgezet voor η=0 en η=0,01. ..



Fig. 31. Uit deze figuur blijkt de grote invloed van n op het te verwachten verband tussen de intensiteit en de verzadigingsspanning. Voor de getrokken lijn is n=0, terwijl voor de gestippelde curve 7)=0,01

IV\$3

IV\$3. De spanning als functie van de tijd: Zoals reeds afgeleid, hebben de tijdsafhankelijke vergelijkingen de vorm

$$\frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{dF}{dt} + en \ (u_+ + u_+)F + kT \ (u_- - u_+) \ \frac{dn}{dx} = 0 \qquad (IV-7)$$

$$\frac{dn}{dt} - a(I+I^*) + R (N,n) = 0$$

De oplossing van (7) zal, wanneer we

en

en

$$- \frac{4\pi kT}{\varepsilon} (u_{-} - u_{+}) \frac{dn}{dx} = g$$

 $\frac{4\pi en}{n}(u_{-}+u_{+})=f$

stellen, de vorm hebben

F

$$= (F_o + \int_o^t g(\tau) e^{\int_o^t f(\xi) d\xi} d\tau) e^{-\int_o^t f(\tau) d\tau} (IV - 15)$$

Tijdens de belichting zal F. = O zijn, want op het tijdstip t = 0, waarop de belichting begint, zal F = 0zijn. Substitueren we in deze integraal de waarden. welke men uit (9) voor mono- of bimoleculaire recombinatie voor n vindt, dan is deze integraal niet in elementaire functies uit te drukken. Ontwikkelen we f en g in een machtreeks naar t

$$f = f_0 + f_1 t + f_2 t^2 + \dots$$

$$g = g_0 + g_1 t + g_0 t^2 + \dots$$

dan verkregen we voor F het resultaat

$$F = \frac{1}{2} g_1 t^2 - \frac{1}{6} (f_0 g_1 - 2g_2) t^3 + \dots$$
 (IV-16)

Daar op het ogenblik t = 0 ook dn/dx nul is, zal go niet in de machtreeks en dus ook niet in (16) voorkomen. Het parabolische verloop van de veldsterkte en dus ook van de spanning, zoals (16) aangeeft, is door ons niet waargenomen. De spanning neemt veeleer lineair met de tijd toe. Een dergelijk resultaat kan men verkrijgen wanneer men de tijdafhankelijkheid van (7) of (9) verwaarloost, dat wil zeggen de tijdconstanten van het diffusie- en concentratie-evenwicht verschillen zo aanmerkelijk, dat slechts met het langzaamste proces rekening behoeft te worden gehouden.

We kunnen nu dus twee gevallen onderscheiden:

I. De tijdconstante van het concentratie-evenwicht bepaalt het spanningsverloop, daar het diffusie-evenwicht verondersteld wordt zich sneller in te stellen. De span-

62

(IV-9)

IV§3

ning als functie van de tijd wordt verkregen door in de stationnaire oplossing (8) van de diffusie vergelijking (7) de electronen-concentratie n(t) te substitueren.

II. Heeft echter de concentratie in korter tijd de evenwichtswaarde bereikt dan de diffusie, dan wordt het tot stand komen van de spanning door de diffusie bepaald. Men kan onmiddellijk na het begin van de belichting f en g als constanten beschouwen en de oplossing wordt gegeven door (15), nadat in deze vergelijking de waarden van n, zoals men die uit (12) kan berekenen, gesubstitueerd zijn.

We hebben nu de beschikking gekregen over vier beschrijvingswijzen van de fotospanning. Inplaats van het spanningsverloop in zijn geheel te beschouwen, hetgeen voor klassificatie zeer onoverzichtelijk is, werden de afgeleiden van de spanning naar de tijd bij het begin en einde van de belichtingsperiode gemeten. Ter onderscheiding worden de afgeleiden bij de berekeningen van een index b en e voorzien resp. voor begin en einde van de belichting. Een samenvatting van de resultaten kan men vinden in tabel I.

I. Gedurende belichting wordt de oplossing van

$$\frac{dn}{dt} = a(I+I^*) - \beta n \qquad (IV-18a)$$

$$\frac{dn}{dt} = a(I+I^*) - bn^2 \qquad (IV-18b)$$

gegeven door

$$n = \frac{a(I+I^*)}{\beta} - \frac{aI}{\beta} e^{-\beta t} \qquad (IV-19a)$$

$$n = \sqrt{\frac{a(I+I^*)}{b}} tgh (t \sqrt{ab(I+I^*)} + \delta) \qquad (IV-19b)$$

$$tgh\delta = \sqrt{\frac{I^*}{I+I^*}}$$

waarin

Voor de spanning krijgen we dus, wanneer de afmeting in de x richting groot is t.o.v. de indringdiepte.

$$V = \frac{kT}{e} \frac{u_{-}^{-u_{+}}}{u_{-}^{+u_{+}}} \ln \left\{ 1 + \frac{I}{I^{*}} \left(1 - e^{-\beta t} \right) \right\}$$
 (IV-20a)

$$V = \frac{kT}{e} \frac{u_{-}^{u_{+}}u_{+}}{u_{-}^{u_{+}}u_{+}} \ln \sqrt{\frac{I+I^{*}}{I^{*}}} tgh(t \sqrt{ab(I+I^{*})} + \delta) (IV-20b)$$

en voor de afgeleiden naar de tijd op het tijdstip t = 0 d.w.z. bij het begin van de belichting.

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{b}} = \frac{\mathrm{k}T}{\mathrm{e}} \frac{\mathrm{u}_{-} \mathrm{u}_{+}}{\mathrm{u}_{-} \mathrm{u}_{+}} \beta \frac{\mathrm{I}}{\mathrm{I}^{*}} \qquad (\mathrm{IV-21a})$$

Na beëindiging van de belichting met een intensiteit I wordt de oplossing van (18a,b) gegeven door:

$$n = \frac{aI}{\beta} e^{-\beta t} + \frac{aI^*}{\beta}$$
 (IV-22a)

$$n = \sqrt{aI^*} \operatorname{coth} (t \sqrt{abI^*} + \delta) \qquad (IV-22b)$$

De spanning in de donkerperiode wordt gegeven door

$$V = \frac{kT}{e} \frac{u_{-} u_{+}}{u_{-} u_{+}} \ln (1 + \frac{I}{I_{*}} e^{-\beta t})$$
 (IV-23a)

$$V = \frac{kT}{e} \frac{u_{-}u_{+}}{u_{+}+u_{+}} \ln \coth (t \sqrt{abI^{*}} + \delta) \quad (IV-23b)$$

en de afgeleiden juist na beëindiging van de belichting

$$\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{e}} = -\frac{\mathrm{k}T}{\mathrm{e}} \frac{\mathrm{u}_{-} - \mathrm{u}_{+}}{\mathrm{u}_{-} + \mathrm{u}_{+}} \frac{\mathrm{\beta}I}{\mathrm{I} + \mathrm{I}^{*}} \qquad (\mathrm{I}V - 24\mathrm{a})$$

$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_{e} = -\frac{kT}{e} \frac{u_{-}u_{+}}{u_{-}u_{+}} I \sqrt{\frac{ab}{I+I*}} \qquad (IV-24b)$$

II. De oplossing van vgl. (7) wordt gegeven door

$$\mathbf{F} = (\mathbf{F}_{o} + \int_{o}^{t} \mathbf{g}(\tau) e^{\int_{o}^{\tau} \mathbf{f}(\xi) d\xi} d\tau e^{-\int_{o}^{t} \mathbf{f}(\tau) d\tau}$$

In het algemeen zijn f en g geen constanten, daar de concentratie n van de electronen met de tijd verandert. In het onderhavige geval echter kan n als constant beschouwd worden, doordat het concentratie-evenwicht zich aneller instelt dan het diffusie-evenwicht. F heeft derhalve na integratie de vorm

$$r = F_o e^{-ft} - \frac{kT}{e} \frac{u_- - u_+}{u_- + u_+} (1 - e^{-ft})n^{-1} \frac{dn}{dx}$$

en het bijbehorende potentiaalverschil tussen de punten X, en X, bedraagt

$$V = -\int_{x_2}^{x_1} F dx = -\int_{x_2}^{x_1} F_o e^{-ft} dx + \frac{kT}{e} \frac{u_- u_+}{u_- u_+} \int_{n_2}^{n_1} n^{-1} (1 - e^{-nt}) dn$$

wharin $1 = f/n = \frac{4\pi e}{e} (u_- + u_+)$.

Daar de integraal $\int x^{-1}e^{ax}dx$ niet in gesloten vorm gegeven kan worden, ontwikkelen we de e-macht in een machtreeks en integreren

66

| | | | | | 10 A A A A A A A A A A A A A A A A A A A | 1. | |
|----------------|--|----------------------------|--|---|--|--|--|
| culair | $\ln\left(1+\frac{I}{I^{2}}\right)$ (13b) | IT Diff evenwicht | $\frac{4\pi kT}{\varepsilon} (u u_+) \sqrt{\frac{b}{2}} \cdot \frac{\sqrt{1+I^*} - \sqrt{I_*}}{\sqrt{1+I^*} - \sqrt{I_*}}$ | $\frac{2\pi kT(u-u_{s})\sqrt{aI^{*}}}{\varepsilon} \cdot \ln\left(1 + \frac{I}{I^{*}}\right)^{(32b)}$ | Machtreeks | $\frac{kTu-u}{2e}e^{\frac{4\pi e}{E}(\mu,u_{i})}V\frac{\overline{a}^{1}}{b}$ $\cdot \ln\left(1+\frac{1}{T}\right)$ (31b) | ijkingen 2.s. ver- |
| Bimole | $V = \frac{kT}{2e} \frac{U-U_{\bullet}}{U+U_{+}}$ | Ⅲ Conc. evenwicht | $\frac{k\Gamma}{e} \cdot \frac{u - u_{+}}{u + u_{+}} \cdot I \sqrt{\frac{ab}{\Gamma^{*}}}$ (21b) | $\frac{kI}{\theta} \cdot \frac{u - u_{\star}}{u + u_{\star}} I \sqrt{\frac{ab}{1 + I^{\star}}}$ (24b) | $\frac{kT}{e} \cdot \frac{u - u_*}{u + u_*}.$ $(h \left(\sqrt{\frac{1 + 1}{T}} i g h \left(\frac{h (1 + 1)}{2} \right) \right)$ $(20 b)$ | $\frac{kT}{\theta} \cdot \frac{u-u_{4}}{u+u_{4}}.$ $-\ln \coth(tVabT+d)$ (23b) | jdsafhankelijke vergel idigingen van Gorter o |
| Monomoleculair | $V = \frac{kT}{e} \frac{u - u_{+}}{u_{-} u_{+}} \ln \left(1 + \frac{I}{I}\right) $ (13a) | I Diff. evenwicht | $\frac{4\pi k I}{\varepsilon} (u_{-}u_{+}) \frac{a}{\beta} I$ (30a) | $\frac{4\pi kT(v_{L}-v_{\frac{1}{2}})}{\varepsilon} \frac{aT^{*}}{\beta}$ $\cdot \ln\left(1 + \frac{T}{T^{*}}\right)$ (32a) | Machtreeks (26a) | $\frac{kT}{e} \frac{v_{\tau} v_{\tau}}{v_{\tau} v_{t}} \frac{-4\pi e}{e} (v_{\tau} u_{t}) \frac{aT}{\beta} t.$ $\cdot \ln \left(1 + \frac{I}{T}\right)$ $(31a)$ | de stationnaire – en ti leze met de vereenvou |
| | | I Conc. evenwicht | $\frac{kT}{e}, \frac{u u_+}{u_+ u_+}, \frac{\beta I}{T^*}$ (21a) | $-\frac{k\overline{I}}{\theta}\cdot\frac{u-u_{4}}{u+u_{4}}\cdot\frac{\beta I}{I+I^{*}}$ (24a) | $\frac{kT}{e} \frac{u-u_{\star}}{u+u_{\star}}$ $\cdot \ln\left(1 + \frac{T}{J_{\star}}\left(1 - e^{-\beta A}\right)\right)$ (20a) | $\frac{kT}{e} \frac{u-u_{\star}}{u+u_{\star}} \cdot \frac{1}{e^{-\beta t}} \cdot \frac{1}{e^{-\beta t}} \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{T} \cdot e^{-\beta t}\right) $ | . De oplossingen van fotospanning, zoals o |
| Recombinatie | Verzadigings- spanning | Instelligd bepaald door | $\left(\frac{dV}{dt}\right)_b$ | $\left(\frac{dV}{dt}\right)_{\theta}$ | V(t) gedurende belichting | V(t) na belichting met intensiteit I | Tabel I van de |

IV§3

IV§3

67

 $V = -\int_{x_2}^{x_1} F_0 e^{-ft} dx + \frac{kT}{e} \frac{u_- - u_+}{u_- + u_+} (nlt - \frac{n^2 l^2 t^2}{2 \cdot 2!} + \frac{n^3 l^3 t^3}{3 \cdot 3!} -) \Big/_{n_2}^{n_1}$ (IV-25)

Reeds werd aangegeven dat gedurende de belichting $F_0=0$ is, zodat

$$V = \frac{kT}{e} \frac{u_{-}^{-u} + u_{+}}{u_{+}^{+} + u_{+}} (nlt - \frac{n^{2}l^{2}t^{2}}{2 \cdot 2!} + \frac{n^{3}l^{3}t^{3}}{3 \cdot 3!} - \cdots) \int_{n_{2}}^{n_{1}} (IV - 26)$$

Wegens het constant zijn in de tijd van de grenzen verkrijgt men voor de afgeleide bij het begin van de belichting

$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_{t=0} = \frac{kT}{e} \frac{u_{-}^{-u_{+}}}{u_{-}^{+u_{+}}} n1 \bigwedge_{n_{2}}^{n_{1}}$$
 (IV-27)

De waarden, welke de concentratie in stationnaire toestand aan voor- en achterkant aanneemt zijn:

$$n = \frac{a(I+I^*)}{\beta}$$
 (IV-28a) $n^* = \frac{aI^*}{\beta}$ (IV-29a)

$$n = \sqrt{\frac{a(I+I^*)}{b}}$$
 (IV-28b) $n^* = \sqrt{\frac{aI^*}{b}}$ (IV-29b)

Substitutie in vgl. (27) levert

$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_{b} = \frac{4\pi kT}{\varepsilon} (u_{-} - u_{+}) \frac{a}{\beta} I$$
 (IV-30a)

 $\frac{\left(\frac{dV}{dt}\right)_{b}}{\epsilon} = \frac{4\pi kT}{\epsilon} (u_{-} - u_{+}) \sqrt{\frac{a}{b}} \left(\sqrt{1+1^{*}} - \sqrt{1^{*}}\right)$ (IV-30b) Beëindigtimen op t = o de belichting, dan zal de concen-

tratie onmiddellijk de waarde n* aannemen, waardoor n₁ gelijk n₂ wordt. In de donkerperiode zal (25) derhalve de vorm krijgen:

waarin

en

$$V = -e^{-ft} \int F_o dx = V_o e^{-ft}$$
$$V_o = \frac{kT}{e} \frac{u_- - u_+}{u_- + u_+} \ln \frac{n}{n^*}$$

Substitueert men hierin n en f dan zal

$$V = \frac{kT}{e} \frac{u_{-} u_{+}}{u_{-} + u_{+}} e^{-\frac{4\pi e}{\epsilon}(u_{-} + u_{+})\frac{aI^{*}}{\beta}t} \ln(1 + \frac{I}{I^{*}}) \quad (IV-31a)$$

$$V = \frac{kT}{2e} \frac{u_{-}u_{+}}{u_{-}+u_{+}} e^{-\frac{4\pi e}{\epsilon}(u_{-}+u_{+}) \sqrt{\frac{aI^{*}}{b}t}} \ln(1 + \frac{I}{I^{*}})(IV-31b)$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}\mathbf{V}}{\mathrm{d}\mathbf{t}}\right)_{\mathrm{e}} = -\frac{4\pi k T (\mathbf{u}_{-} \cdot \mathbf{u}_{+})}{\varepsilon} \frac{\mathbf{a}\mathbf{I}^{*}}{\beta} \ln\left(1 + \frac{\mathbf{I}}{\mathbf{I}^{*}}\right) \qquad (\mathrm{IV} \cdot 32a)$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}\mathbf{V}}{\mathrm{d}\mathbf{t}}\right)_{\mathrm{e}} = -\frac{2\pi k T (\mathbf{u}_{-} \cdot \mathbf{u}_{+})}{\varepsilon} \sqrt{\frac{\mathbf{a}\mathbf{I}^{*}}{b}} \ln\left(1 + \frac{\mathbf{I}}{\mathbf{I}^{*}}\right) \qquad (\mathrm{IV} \cdot 32b)$$

IV84

IV§4. Invloed donkerperiode: Bij het meten van de verzadigingsspanning viel de grote invloed op van de duur van de donkerperiode. Zonder reeds op de details in te gaan, kan men zich van dit verschijnsel het volgende beeld vormen.

Indien de belichtingsperiode voldoende lang duurt zal altijd de verzadigingsspanning bereikt worden. Dit zal ook het geval zijn wanneer de belichting begint op een ogenblik, dat nog niet alle electronen gerecombineerd zijn. De spanningsdaling in de donkerperiode is dus alleen afhankelijk van de evenwichtstoestand gedurende belichting.

In fig. 32 wordt schematisch voorgesteld, dat op het tijdstip t = 0 de belichting eindigt. Belicht men na t_1 seconden opnieuw, dan zal de spanning wederom toenemen tot de verzadigingswaarde. Zodra deze waarde bereikt is, kan men de cyclus herhalen. Bij een periodieke belichting met donkerperiode t_1 , t_2 enz. zal men door gebruikmaking van wisselspanningsversterking de spanningen V_{gt_1} , V_{gt_2} enz. kunnen meten. Op deze wijze is het derhalve mogelijk het spanningsverloop in de donkerperiode te meten, daar een directe meting van de spanningsdaling na de belichting door de tijdconstante van de versterkers onmogelijk was. Vergroting van de donker-



Fig. 32. Schematische voorstelling van de invloed van de donkerperiode op de piekwaarde van de wisselspanning zoals deze met een wisselspanningsversterker gemeten wordt. Indien tijdens belichting de verzadigingswaarde bereikt wordt haat zich uit deze metingen het verloop van de spanning na de belichting bepalen.

periode heeft tenslotte tot gevolg, dat met een wisselspanningsversterker de verzadigingsspanning gemeten wordt.

Zoals men uit fig.32 kan zien is

 $V_{gt} = V_s - V_t$

Hierin is V_s de verzadigingsspanning en V_t het spanningsverschil dat t seconden na de belichting tussen vooren achterkant van het praeparaat nog aanwezig is. De waarden van V_a en V_t kunnen we aan de vorige paragraaf ontlenen.

I. Voor monomoleculaire reactie, waarbij de insteltijd wordt bepaald door het concentratie-evenwicht vinden we

$$V_{gt} = \frac{kT}{e} \frac{u_{-}u_{+}}{u_{+}u_{+}} \{ \ln (1 + \frac{I}{I*}) - \ln(1 + \frac{I}{I*} e^{-\beta t}L \}$$
(IV-33a)

terwijl voor het geval, dat de diffusie de insteltijd bepaalt V_{et} voldoet aan:

 $V_{gt} = \frac{kT}{2e} \frac{u_{-} - u_{+}}{u_{-} + u_{+}} \left\{ \ln \left(1 + \frac{I}{I^{*}} \right) - 2 \operatorname{coth}(t\sqrt{abI^{*}} + \delta) \right\} (IV-33b)$

II. Indien de recombinatie bimoleculair is, zullen de formules voor V_{gt}, wanneer de recombinatie resp. de diffusie de spanningsdaling in de donkerperiode beheerst, luiden:

$$V_{gt} = \frac{kT}{e} \frac{u_{-}u_{+}}{u_{-}+u_{+}} (1 - e^{-\frac{4\pi e}{E}(u_{-}+u_{+})\frac{aI^{*}}{\beta}t}) \ln(1 + \frac{I}{I^{*}}) (IV-34a)$$

$$V_{gt} = \frac{kT}{2e} \frac{u_{-}u_{+}}{u_{-}+u_{+}} (1 - e^{-\frac{4\pi e}{E}(u_{-}+u_{+})\sqrt{aI^{*}}t}) \ln(1 + \frac{I}{I^{*}}) (IV-34b)$$

Formule (33a) is gelijk aan (14a), wanneer daar η gelijk aan exp - β t wordt verondersteld. Hieruit volgt, dat verkorting van de duur van de donkerperiode het praeparaat dunner zal doen schijnen dan het werkelijk is. Indien men I* t.o.v. I kan verwaarkozen en β t << 1 onderstelt, zal V_{gt} zelfs onafhankelijk van de opvallende intensiteit I zijn en lineair met t verlopen.

$$V_{gt} = \frac{kT}{e} \frac{u_{-}u_{+}}{u_{-}+u_{+}} \beta t$$
 (IV-35)

Wanneer men V_{gt} grafisch tegen $ln(1+I/I^*)$ uitzet met t als parameter, zal men de door de formules (34a en b) bepaalde gevallen eenvoudig kunnen herkennen. Grotere donkerperioden zullen zich bij (34a en b) kenmerken door een vergroting van de helling der rechten, terwijl men volgens (33b) voor verschillende donkerperioden een aantal evenwijdige rechten kan verwachten.

IV§5. Tijdconstante van het concentratie-evenwicht: Door Gorter c.s. werd reeds opgemerkt, dat alleen de tijdconstante van de monomoleculaire recombinatie onafhankelijk was van het aantal electronen, dat in de geleidingsband aanwezig is. De tijdconstante van de bimoleculaire recombinatie bn daarentegen is wel afhankelijk van de electronenconcentratie.

IV §5

We bespreken nu iets nader de bimoleculaire recombinatie. Tijdens belichting zal de waarde van n en dus ook de tijdconstante groot zijn en het evenwicht zal zich snel instellen. Veronderstellen we, dat de insteltijd van de diffusie kleiner is dan die van de recombinatie, dan zal $(dV/dt)_b$ door de diffusie bepaald worden.

Na de belichting zal het aantal electronen en daarmede de recombinatiesnelheid snel verminderen. Wordt deze snelheid lager dan de diffusiesnelheid, dan zal de spanningsdaling na de belichting bepaald worden door de recombinatie. Straks zal blijken, dat dit voorbeeld het enige geval is, waarbij diffusie en recombinatie beurtelings het langzaamst verlopen. Dat dit wisselen op de verzadigingsspanning geen invloed heeft is vanzelfsprekend, daar deze onafhankelijk van de tijd is.

Ter vereenvoudiging beperken we ons in dit overzicht tot de afgeleiden van de spanning naar de tijd. De formules voor de afgeleiden zelf maken echter door het grote aantal constanten, dat er in voorkomt, een analyse onmogelijk. Beter is het gesteld met het quotiënt $(dV/dt)_b/(dV/dt)_e$, dat in het geval, dat het spanningsverloop door diffusie resp. recombinatie bepaald wordt,

| | | 1 | 2 | 3 | 4 | |
|--|----------------------------------|----------|--------------|--------------|--------------|--|
| | $\left(\frac{dV}{dt}\right)_{b}$ | diffusie | diffusie | concentratie | concentratie | |
| | $\left(\frac{dV}{dt}\right)_{c}$ | diffusie | concentratie | diffusie | concentratie | |

Tabel II. Schematisch overzicht van de mogelijkheden, welke er voor $(dV/dt)_b$ en $(dV/dt)_b$ bestaan, en van de combinaties, die hieruit voortvloeien.

uitsluitend van I en I* blijkt af te hangen, Met het oog op nog uit te voeren berekeningen zullen we inplaats van het quotient zelf de logarithme hiervan beschouwen. Indien beide afgeleiden door de bimoleculaire recombinatie bepaald worden, is

$$\ln \frac{(dV/dt)_{b}}{(dV/dt)_{e}} = \frac{1}{2} \ln I/I^{*}$$
 (IV-36a)

en als beide door de diffusie bepaald worden is

$$\ln \frac{(dV/dt)_{b}}{(dV/dt)_{a}} = \frac{1}{2} \ln I/I^{*} + \ln 2 - \ln \ln I/I^{*}$$
(IV-36b)

In beide formules is I* t.o.v. I verwaarloosd, hetgeen in overeenstemming met de metingen is, daar de waarde van ln I/I* voor verschillende intensiteiten lag tussen 9 en 14. Omdat hierdoor ook het laatste quotient een kleinere waarde heeft dan het eerste ontstaan er drie mogelijkheden, welke men schematisch geschetst in fig.33 aantreft.

Hier werd schematisch ln dV/dt bij een waarde van ln I/I* uitgezet, terwijl de toevoeging conc. en diff.



Fig. 33. Schets van de mogelijke ligging van de waarde van $\ln(dV/dt)_b$ en $\ln(dV/dt)_e$. Bij een bepaalde waarde I/I*.

aan de afgeleiden aangeeft welk proces in het spel is onder verwaarlozing van het andere.

De waarden van $(dV/dt)_{e}$ conc. en $(dV/dt)_{e}$ diff. werden willekeurig gekozen, waardoor de waarden van $(dV/dt)_{b}$ conc. en $(dV/dt)_{b}$ diff. door (36a en b) werden vastgelegd. Hierbij is ervan gebruik gemaakt, dat het quotient volgens (36b) kleiner is dan dat van (36a).

Omdat voor begin en einde van de belichting de kleinste waarde van dV/dt het proces bepaalt, geven fig 33a en c de gevallen 1 en 4 van tabel II weer.

Daar $\ln(dV/dt)_b$ conc. $\ln(dV/dt)_e$ conc. groter is dan $\ln(dV/dt)_b$ diff. $-\ln(dV/dt)_e$ diff., blijft er naast geval 1 en 4 alleen geval 2 over.

Wanneer men van de formules (21b), (24b), (30b) en (32b) de logarithmen neemt en de additieve constanten resp. $c_1...c_4$ noemt vinden we:

| $\ln(dV/dt)_{L} = \ln I/I^{*} + C_{1}$ | (IV-37a) |
|--|----------|
| $\ln(dV/dt)_{p}^{D} = \frac{1}{2} \ln I/I^{*} + c_{3}$ | (IV-37b) |
| $\ln(dV/dt)_{L} = \frac{1}{2} \ln I/I^{*} + C_{2}$ | (IV-38a) |
| $\ln(dV/dt)_{e} = \ln \ln I/I^{*} + c_{4}$ | (IV-38b) |

In fig.34 zijn deze resultaten verwerkt, waarbij de

IV§5

waarde van J* aan het experiment en de additieve constanten aan fig.33b zijn ontleend.

Voor $I>I_1$ (zie fig.34) worden zowel $(dV/dt)_b$ als $(dV/dt)_e$ door de recombinatie bepaald, terwijl deze afgeleiden voor $I>I_2$ door de diffusie worden bepaald. De vermenging treedt dus slechts in een beperkt gebied, $I_1 < I < I_2$ op, Benaderen we ln ln I/I* door een rechte



Fig. 34. Het verloop van In dV/dt tegen I/I* zoals dat door de formules 37a, b, 38a en b gegeven wordt. Voor de berekeningen werd 38b door FG benaderd, terwijl voor de intensiteit I = 10^{51*} de constanten c₁ t/m c₄ aan fig. 33b werden ontleend. Daar het langzaamste proces het werkelijke spanningsverloop bepaald, wordt het in interval I₁ \leq I \leq I₂, de spanningstoename door de diffusie en de spanningsdaling door de recombinatie bepaald.

evenwijdig aan de horizontale as, dan is dit gebied de som van de afstanden AD en FG. Daar AD = 2 CD = BD en FG = 2 FE is zal AD + FG = 2 BC + 2 FE = 2 (BE - CF)zijn.

```
Nu is BE \pm \frac{1}{2} \ln I/I^*

CF = \frac{1}{2} \ln I/I^* + \ln 2 - \ln \ln I/I^*

en AD + FG = \ln I_2/I_1.

Hieruit volgt \ln I_2/I_1 = 2(\ln \ln I/I^* - \ln 2).
```

Kiest men voor $1/1^*$ de gebruikelijke waarde van 10^5 dan is $1_2/1_1 = 30$.

Wanneer we in $\ln I/I^*$ door een rechte evenwijdig aan de horizontale as mogen benaderen is I_2/I_1 onafhankelijk van FE.



gen zijn echter twee bezwaren aan te voeren. Ten eerste gaat een donkergekleurd praeparaat bij verwarmen boven 126° C in een gele modificatie over. Nimmer werd echter een afdruk waargenomen, waarbij de belichte delen lichter gekleurd waren dan de niet belichte delen. Ten tweede bleef de zwarting, welke bij contactafdrukken optrad, enige dagen bestaan, terwijl de zwarting door temperatuurverhoging na afkoelen in \pm 15 min. weer verdwenen was. Dit onderscheid werd nog eens duidelijk door het volgende experiment gedemonstreerd. Op een laagje HgJ, werd een contactafdruk gemaakt, waarbij zo lang belicht werd tot de zwarting zichtbaar werd. Hierna werd het praeparaat verwarmd tot het egaal donker gekleurd was en men de afdruk niet meer kon onderscheiden. Na afkoelen werd de afdruk wederom zichtbaar daar die delen, die alleen door verwarming donkerder gekleurd waren, hun oorspronkelijke kleur waar aannamen. Hierdoor is wel zeer duidelijk aangetoond dat de zwarting door belichting niet verklaard kan worden door een verkleuring tengevolge van een plaatselijke verwarming.

Hoewel door ons niet werd nagegaan waaruit het beeld bestaat, is het toch naar alle waarschijnlijkheid uit vrij kwik opgebouwd.

V§2. Het meetprogramma: Dat men de wijzigingen van het kristal t.g.v. de belichting niet kan verwaarlozen is begrijpelijk. Bij de electrische metingen was van een vermoeidheidsverschijnsel onder gebruik van intermitterend licht eerst na een totale belichtingstijd van enige uren, verdeeld over een tijd van ± 50 uur, merkbaar, waarbij dan de reeds besproken zwarting zichtbaar werd. Daar wij ons bij deze experimenten ten doel hadden gesteld die vergelijkingen uit tabel I Hfdst. IV te selecteren, welke representatief waren voor de fotospanning hebben wij het verband tussen de electrisch gemeten vermoeidheid en de zwarting niet nagegaan.

Om de vermoeidheidsverschijnselen te vermijden, werd aan één praeparaat steeds een beperkt aantal metingen verricht. Het bleek echter onmogelijk de experimenten zo in te richten, dat de metingen aan verschillende praeparaten gedaan, elkaar door de grote verschillen in resultatem aanvulden. Deze verschillen moeten geweten worden aan het verschil in homogeniteit en in zuiverheid zoals die door het moeilijk controleerbare proces van vacuumsublimatie wordt veroorzaakt. Om een indruk

te krijgen van de gevolgen van de inhomogeniteit werd bij onze eerste praeparaten, waarbij polystyreen als bindmiddel diende, uit eenzelfde suspensie een groot aantal vervaardigd. De gevonden spreiding in de verzadigingsspanning, onder gelijke omstandigheden gemeten, was ongeveer 30% ten opzichte van de gemiddelde waarde.

Om de invloed van de zwarting te ontgaan werd aan één praeparaat slechts de intensiteitsafhankelijkheid van de verzadigingsspanning en de afgeleide van de spanning naar de tijd bij begin en einde van de belichting voor één bepaalde temperatuur en kleur van het opvallende licht gemeten. De tijd die nodig was voor een dergelijke reeks bedroeg ± 8 uur overeenkomende met een belichtingsduur van ± 45 min. Deze metingen werden aan andere praeparaten voor andere temperaturen en kleuren van het opvallende licht herhaald. Uit deze metingen bleek, dat overeenkomstige grootheden steeds met dezelfde vergelijkingen konden worden beschreven. Toen eenmaal deze vergelijkingen bepaald waren, konden de metingen dusdanig beperkt worden dat nog juist de gewenste constanten konden worden bepaald. Nu eerst was het mogelijk de afhankelijkheid van de verzadigingsspanning en afgeleiden van de intensiteit, de temperatuur en de kleur van het opvallende licht aan één praeparaat na te gaan.

Door het grote aantal constanten dat in de formules van tab.I, Hfdst. IV voorkomt moet men niet verwachten, dat men elk van deze constanten uit de experimenten zal kunnen bepalen. Het zal slechts gelukken bepaalde combinaties van constanten te berekenen.

V§3. De verzadigingsspanning: In fig. 36 is de waarde van de verzadigingsspanning tegen de logarithme van de intensiteit van het opvallende licht uitgezet. De intensiteit is hier in verhouding tot de maximale intensiteit aangegeven, omdat, zoals reeds in II§1 is opgemerkt de onderlinge verhoudingen van de intensiteiten bij één kleur licht nauwkeuriger bekend waren dan de absolute waarde van de intensiteit.

De curve (1) is de verzadigingsspanning zoals deze bij een belichtingstijd van 30 sec en een donkerperiode van 10 min werd verkregen. Naar uit deze figuur blijkt, geldt voor een groot deel van de curve de vergelijking: $V_s = p \ln I - p \ln I^*$ (V-1) waarin I* een in IV§2 besproken constante is. Door het





77

V§ 2

V§3 ...

rechte gedeelte van deze curve te verlengen tot de as $V_s = 0$ vindt men de verhouding van I* tot de maximale intensiteit I_m , welke laatste 1 gesteld is. De waarde van p kan uit de helling van dit rechte deel bepaald worden. In het onderhavige geval bedroeg I* het 3,5.10⁻⁷ deel van I_m terwijl p = 19,7 mV was.

Zolang I >> I* is, is (1) acquivalent met (IV-13a) en (IV-13b), die resp. luiden:

$$V_{s} = \frac{kT}{e} \frac{u_{*} u_{+}}{u_{*} + u_{+}} \ln (1 + I/I^{*}) \text{ en } V_{s} = \frac{kT}{2e} \frac{u_{*} u_{+}}{u_{*} + u_{+}} \ln (1 + I/I^{*})$$

zodat p op een mogelijkefactor 1/2 na gelijk is aan kT/e . $(u_-u_+)/(u_+u_+)$. Substitueert men de gevonden waarde van I* in de algemene formule:

$$V_s = p \ln (1 + I/I^*)$$
 (V~2)

dan blijkt, dat tussen de gevonden waarden voor de verzadigingsspanning en ln(1+I/I*) inderdaad een lineaire betrekking bestaat, zoals uit fig.37 blijkt. Ter vergelijking is ook de verzadigingsspanning tegen ln I uitgezet.

De afwijking van de gemeten waarden van de rechte(1) voor hoge intensiteiten is geheel analoog aan het in fig.31 getekende geval. Deze afwijking wordt volgens Gorter c.s. veroorzaakt door de verhoging van de electronenconcentratie in het achtervlak tengevolge van de belichting. Stelt men in de voor dit geval in Hfdst.IV afgeleide formule (IV-14)

$$V_{s} = p \ln \frac{1+I/I^{*}}{1+\eta I/I^{*}}$$
 (V-3)

 $\eta = 3,5!$. 10⁻⁶ dan krijgt men de getekende kromme, welke de meetpunten goed benadert.

In het algemeen kan men dus zeggen, dat de verzadigingsspanning op de door (IV-14) gegeven wijze van de intensiteit afhangt.

Wanneer de in het achtervlak geabsorbeerde energie η I klein is t.o.v. I* zal de afwijking voor hoge intensiteiten niet merkbaar optreden. Bij lage temperaturen echter zal het aantal electronen dat door thermische excitatie in de geleidingsband gebracht wordt verminderen en daarmede I*. Het verschijnsel zal derhalve bij lage temperaturen het duidelijkst optreden, zoals ook inderdaad gevonden werd.

Bij kortere belichtingsperioden treedt geen afwijking van de door vgl. (IV-13) gegeven rechte op, ook onder omstandigheden, waar dit bij een grotere belichtings-



Fig. 37. De verzadigingsspanning als functie van ln(1+I/I*).

duur wel het geval is. De verklaring hiervoor wordt gevonden in de grotere insteltijd van het concentratieevenwicht voor lage intensiteiten, zodat de concentratieverandering in 15 msec in het achtervlak t.g.v. de belichting nog niet merkbaar is.

Vergelijken wij nu de gevonden waarde van η met de langs electrische weg (I§3) bepaalde indringdiepte, dan blijkt tussen deze waarden een ernstige discrepantie te



Fig. 38. De afhanhelijkheid van de verzadigingsspanning van de logarithme van de intensiteit.

V§3

bestaan. Daar werd n.l. gevonden dat de indringdiepte met $1/\alpha d_2$ kon worden benaderd, zodat de verhouding tussen de aan het voor- en achtervlak geabsorbeerde energie

$$\frac{I_a}{T} = e^{-\frac{d_2}{\alpha d_2}} = e^{-\frac{1}{\alpha}}$$

bedroeg. Substitueert men de voor α gevonden waarde (5.10⁻²) dan verkrijgt men voor

$$\frac{1}{1} = e^{-\frac{1}{5 \cdot 10^{-2}}} = e^{-2}$$

Hoewel door η dezelfde verhouding gegeven wordt was $\eta = 3, 5.10^{-6}$, hetgeen een discrepantie van ca 10^3 inhoudt. Daar van de indringdiepte geen optische verificatie verkregen kon worden, mag dit argument tegen de optische excitatie van electronen aan de achterkant bij belichting van de voorzijde niet doorslaggevend zijn.

Een ander argument is, dat de in fig. 36 getekende meetpunten eerst na herhaalde belichting met een donkerperiode van 10 min werden gevonden. De waarden van de verzadigingsspanning tijdens de eerste belichtingen waren verspreid over het oppervlak dat door de curven (1) en (1[†]) van fig. 36 wordt beperkt. Dat dit veroorzaakt zou worden door optredende storingen bij het tot stand komen van het concentratie-evenwicht in het achtervlak is niet waarschijnlijk.

Men kan n.l. vgl. (V-3) ook schrijven als

 $V_s = p \ln (1+I/I^*) - p \ln (1+\eta I/I^*)$ (V-4) d.w.z. de verzadigingsspanning van een praeparaat waarbij de intensiteit van het opvallende licht I en van het doorgelaten licht ηI is, is gelijk aan het verschil van de verzadigingsspanningen gemeten met de intensiteit I en ηI aan een dik praeparaat. Daar het aantal quanta, dat geabsorbeerd wordt, laag is, kan niet aangenomen worden, dat de gebruikte intensiteiten tot moeilijkheden aanleiding zouden geven. Blijft dus over, dat de intensiteit ηI in het achtervlak voor de gemelde onregelmatigheden verantwoordelijk moet zijn. Bij metingen aan hetzelfde dunne praeparaat met intensiteiten gelijk aan ηI was echter geen sprake van een toename van de verzadigingsspanning bij herhaalde belichting.

Hieruit moet dus wel geconcludeerd worden dat de afwijking van de verzadigingsspanning van de door vgl. (V-3) gegeven waarde niet veroorzaakt kan worden door het zgn. optisch dun zijn van het praeparaat. Er is evenwel saast de optische verklaring een geheel ander mechanisme mogelijk.

In IV word bewezen, dat in het geval van monomoleculaire recombinatie door een te korte donkerperiode een aan vgl. (IV-14) soortgelijk verloop kan worden verkregen waarin η nu van de duur van de donkerperiode afhangt. Hoewel, zoals in de volgende paragrafen aangetoond zal worden, verwacht mag worden, dat de recombibatie bimoleculair is, willen wij dit laatste mechanisme toch even onder de loupe nemen, daar dit mechanisme veel analogie vertoont met dat, wat als beschrijving voor het fotografisch effect wordt aangenomen.

Nemen wij aan dat naar achteren gediffundeerde electronen op stoorplaatsen worden ingevangen dan zal, indien de recombinatie in het voorvlak een kleinere tijdsconstante bezit dan de emissie van de ingevangen electronen uit deze "traps", dit laatste monomoleculaire proces de spanningsdaling als functie van de tijd bepalen.

Tijdens de belichting zal het concentratie-evenwicht nog altijd door de bimoleculaire recombinatie bepaald kunnen worden, zodat dit laatste proces niet in tegenspraak is met hetgeen reeds van de recombinatie gezegd is.

Het feit, dat een vergroting van de donkerperiode tot 60 min de verzadigingsspanning niet tot de oorspronkelijke waarde meer deed stijgen, doet vermoeden, dat de "traps" zeer diep zijn.

Daar deze laatste conclusie essentieel is voor een fotografisch effect werd hieraan enige aandacht geschonken.

Wanneer wij afzien van deze laatste opmerking kunnen wij concluderen dat de verzadigingsspanning inderdaad aan de formule

$$V_{s} = p \ln \frac{(1+I/I^{*})}{(1+\eta I/I^{*})}$$

voldoet. Het is echter onwaarschijnlijk, dat η de verhouding is tussen de intensiteit van het opvallende en het doorgelaten licht. Uit de waarde van p laat zich niet bepalen of de recombinatie mono- of bimoleculair is, daar de waarde van de beweeglijkheidsterm $(u_-u_+)/(u_+u_+)$ onbekend is.

De voor p en I* aan drie praeparaten gevonden waarden zijn in tabel III in de rijen I en II vermeld. De rijen III en IV geven dezelfde grootheden, zoals deze

V 84

 $\left(\frac{dV}{dt}\right)_{b}$

V/sec

- 0

door metingen met de oscillograaf verkregen werden. Het verschil tussen deze metingen is dus alleen gelegen in de belichtingsduur. Bij I en II bedroeg deze 30 sec en bij III en IV 15 msec, terwijl de donkerperiode (10 min) voor allen gelijk was.

Vooruitlopend op de resultaten van volgende paragrafen werd reeds voor p geschreven

$$p = \frac{kT}{2e} \frac{u_{-} u_{+}}{u_{-} u_{+}}$$

M.a.w. het concentratie-evenwicht wordt door bimoleculaire recombinatie bepaald.

V§4. De spanning als functie van de tijd gedurende be-

lichting: Vergelijken wij de curven voor de verzadigingsspanning met een belichtingsduur van 30 sec en 15 msec, resp. (1) en (2) van fig.36 dan neemt de helling met de duur van de belichting toe, terwijl de waarde van I* slechts weinig verandert. Dit kan niet worden verklaard met vgl. (20a) van Tabel I, omdat hier een vergroting van de belichtingstijd slechts een parallelverschuiving van de curve zou veroorzaken.

Van een nader onderzoek van de resterende mogelijkheden, de vgls. (26a), (20b) en (26b), van hfdst. IV, is weinig resultaat te verwachten, daar grove benaderingen moeten worden toegepast om de oplossingen, (26a en b) in gesloten vorm te krijgen. Bovendien vertonen deze benaderingen en (20b) een zelfde karakter n.l. een toename van de helling en een afname van I* voor toenemende belichtingstijd.

Een aanvulling wordt echter verkregen uit de waarden van de afgeleide van de spanning naar de tijd bij het begin van de belichting $(dV/dt)_b$. Uit de formules voor $(dV/dt)_b$, welke in tab. I zijn vermeld volgt dat de afgeleide evenredig is met de wortel uit de intensiteit of met de intensiteit zelf, wanneer I* t.o.v. I kan worden verwaarloosd.

In fig.39 is (dV/dt)_b, voor verschillende donkerperioden, tegen de intensiteit uitgezet. Bij grote donkerperioden wordt door het ontbreken van storing door de voorafgaande belichting de juiste waarde van de afgeleide gemeten. Zoals men echter uit fig.39 kan zien wijken de gevonden curven bij toename van de donkerperiode steeds meer van een rechte af. Hoewel de nauwkeurigheid van deze metingen niet groot is, lijkt ons deze conclusie wel gerechtvaardigd, gezien de regelmatige ligging van de curven.



Groen . Im = 200 erg/cm2sec T=291°K

donkerperiode 600 sec.

Fig. 39. De voor (dV/dt)b gemeten waarden tegen de intensiteit van het licht uitgezet. Zoals uit deze figuur blijkt, wijkt voor grote donkerperioden in tegenstelling tot fig. 40 de verkregen curve steeds meer van de theoretisch verwachte rechte af.

Zet men daarentegen dezelfde metingen tegen de wortel van de intensiteit (fig.40) uit, dan naderen de curven voor grotere donkerperioden steeds meer tot een rechte. Een volkomen rechte werd echter nooit gevonden, hoewel ook nooit curven gevonden werden met een negatieve tweede afgeleide. Binnen de meetfout kan de kromme door

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}\Big)_{\mathrm{b}} \approx \frac{4\pi \mathrm{k}T}{\varepsilon} (\mathbf{u}_{-} - \mathbf{u}_{+}) \sqrt{\frac{\mathrm{a}}{\mathrm{b}}} (\sqrt{\mathrm{I} + \mathrm{I}^{*}} - \sqrt{\mathrm{I}^{*}}) \qquad (\mathrm{V} - 5)$$

worden voorgesteld.

84



Fig. 40. De voor (dV/dt)b gemeten waarden uitgezet tegen de wortel van de intensiteit voor verschillende donkerperioden.

De waarde van I* die nodig was om de experimentele en theoretische curve te laten samenvallen kwam in het geheel niet overeen met de voor I* uit de metingen van de verzadigingsspanning gevonden waarde. Uit de helling kan $4\pi kT/\epsilon$. $(u_-u_+)\sqrt{a/b}$ worden bepaald. In de rij V zijn de waarde van deze constante gegeven, terwijl de voor I* gevonden waarden in VI vermeld zijn.

HIERUIT VOLGT DAT HET CONCENTRATIE EVENWICHT BIMO-LECULAIR MOET ZIJN, TERWIJL DE DIFFUSIE HET LANG-ZAAMSTE PROCES BIJ HET TOT STAND KOMEN VAN DE VER-ZADIGINGSSPANNING IS. V§5. .

V 長 4

V§5. De spanningsdaling in de donkerperiode: Wanneer wij fig.36 bezien valt de parallelverschuiving van de curven (2 t/m 7) voor verschillende donkerperioden op. Dit moet het gevolg zijn van een onvolledige afbraak van de ladingsverdeling tengevolge van een te korte donkerperiode na belichting.

Naast een onbelangrijk verschil in donkerperiode onderscheiden zich de curven (1) en (2) in hun belichtingstijd van 30 sec en 15 msec. Hierdoor kunnen wij bij de bedoelde curven (2 t/m 7) niet van de verzadigingsspanning spreken, daar de belichtingsduur te kort is om de evenwichtstoestand te bereiken. Dit heeft tot gevolg, dat naarmate de afbraak van de ladingsverdeling door verkorten van de donkerperiode onvollediger geweest is, de opbouw van de verdeling tijdens een belichting van 15 msec vollediger zal zijn. M.a.w., de maximale spanning, welke in 15 msec bereikt wordt, is bij een donkerperiode van 0,6 sec groter dan bij een donkerperiode van b.v. 60 sec.

Hierdoor zou een exacte toepassing van de in IV§4 ontwikkelde theorie - vooral bij lage intensiteiten, waar de spanning tijdens de belichting langzaam toeneemt - onmogelijk zijn.

Hier werd n.l. van de veronderstelling uitgegaan, dat tijdens belichting altijd de evenwichtstoestand en dus ook de verzadigingsspanning bereikt werd. De spanningsverandering tijdens belichting wordt dan het verschil tussen de verzadigingsspanning en de spanning, welke na de donkerperiode, dus juist voor de belichting nog aanwezig is. Daar echter na 15 msec de spanning zeer langzaam toeneemt, om eerst bij een belichtingstijd van 30 sec zijn maximum te bereiken, kunnen wij veilig aannemen dat na 15 msec, ongeacht de tijd tussen twee belichtingen, een quasi-stationnaire toestand bereikt wordt.

Daar bij deze metingen niet van de verzadigingsspanning gesproken kan worden, werd de spanningsdaling, zoals deze voor I_m gemeten is, in fig.41 tegen de tijd uitgezet.

Omdat alleen vgl. (IV-33b) in staat is de parallelverschuiving van de curven voor verschillende donkerperioden te verklaren, moet verwacht worden dat de spanningsdaling door vgl. (IV-23b)

 $V = \frac{kT}{e} \frac{u_{-} u_{+}}{u_{-} u_{+}} \ln tgh (t \sqrt{abI^{*}} + \delta)$

V85.

V 85 ·





wordt gegeven. Gezien het rechte stuk dat in de grafiek van V tegen de logarithme van de tijd optreedt mag worden aangenomen dat δ verwaarloosd kan worden en dat tvabt* zo klein is, dat de tangenshyperbolicus door Liabt* vervangen mag worden.

De uit deze metingen voor kT/e. (u_-u_+)/(u_+u_+) gevonden waarden (rij VIII tabel III) bleken niet in overeenstemming te zijn met de reeds uit de metingen van de verzadigingsspanning bekende waarde. De verklaring hiervoor zal moeten gezocht worden in het verschil in energieverdeling van de optische en thermische electronen in de geleidingsband. Daar voor tijden van 5 msec na de belichting dezelfde benadering - vgl. IV-23b geldt als voor 600 sec na de belichting moet geconcludeerd worden dat de wisselwerking van foto-electronen en kristalrooster gedurende 5 msec voldoende is om de kinetische energie, welke de electronen van het geabsorbeerde quantum hebben gekregen, te verliezen. Het omgekeerde, dat de electronen na 600 sec de Boltzmannverdeling nog niet hebben aangenomen, is ondenkbaar. Gezien de gemiddelde levensduur van de electronen van 10⁻⁹ sec, naar uit latere berekeningen blijkt, is deze waarde van 5 msec nog aan de ruime kant. Daar wij in de donkerperiode dus uitsluitend met thermische electronen te maken hebben, kunnen wij dus van de theorie van Gorter c.s. quantitatief goede resultaten verwachten.

Door de lage waarde van I* treden in fig. 41 nog geen

moeilijkheden op tengevolge van het vervangen van de tangenshyperbolicus door zijn argument. Voor de gewoonlijk grotere waarden van I* gaat de kromme van fig.39 in een horizontale rechte over. Of dit horizontale deel tijdens de metingen bereikt werd, was een goede controle op het feit of de donkerperiode groot genoeg gekozen was. Een donkerperiode van 10 min bleek vrijwel altijd aan deze eis te voldoen.

Zoals men uit de oscillomogrammen fig. 16a, b en 17a, b kan zien, is de kromming bij de spanningsdaling na het beëindigen van de belichting zeer groot. Dit liet niet toe de waarde van $(dV/dt)_e$ nauwkeurig te meten. We kunnen alleen zeggen dat een vergelijking van de beschikbare formules - zie tabel I - in het voordeel uitvalt van vgl. (IV-24b)

$$\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{e}} = \frac{\mathrm{k}T}{\mathrm{e}} \frac{(\mathrm{u}-\mathrm{u}_{+})}{(\mathrm{u}+\mathrm{u}_{+})} \mathrm{I} \sqrt{\frac{\mathrm{a}b}{\mathrm{I}+\mathrm{I}^{*}}}$$

Door de lage waarde van I* is de door (IV-24a) voor de afgeleide gegeven waarde onafhankelijk van de intensiteit van het opvallende licht. Door het verwaarlozen van I* in (IV-32a en b) zou $(dV/dt)_e$ evenredig met de logarithme van de intensiteit moeten zijn, terwijl (IV-24b) onder dezelfde omstandigheid evenredig met de wortel uit de intensiteit is. De beide laatste gevallen zijn in fig.42a en b uitgezet.

Hieruit volgt dus dat de spanningsdaling welke na de belichting volgt, door de bimoleculaire recombinatie bepaald wordt.

De constante $\frac{kT\sqrt{ab}}{e}$. $(u_-u_+)/(u_+u_+)$ is in rij VII tabel III vermeld.

8.8



. V∯5



| | | Praeparaat 1 | | | | | | | |
|------|---|---|--|----------------------|---|--|--|--|--|
| | Kleur opvallend temp licht | -23 °C | 10,5°C | 19 ⁰ C | 47 ⁰ 0 | | | | |
| | Geel | 2,8 | 4,8 | 8,2 | 8,0 | | | | |
| I | Groen $\frac{kT}{2e} = \frac{u u_+}{u + u_+} mV$ | 14,5 | 14,3 | 12,5 | 11,5 | | | | |
| | Blauw | 15,0 | 15,0 | 13,2 | 13,0 | | | | |
| | Geel | 4, 5. 10 ⁻⁴ | 5, 4. 10 ⁻³ | 5,0.10-3 | 3,6 | | | | |
| II | Groen I* erg/cm ² sec | 1,6.10-4 | 2,0.10-2 | 3,2.10-2 | 0,9 | | | | |
| | Blauw | 2;0.10-4 | 2,0.10-2 | 4,8.10 ⁻² | 1,0 | | | | |
| 2 | Gee1 | 2,6 | 6,0 | 4,5 | 7,6 | | | | |
| III | Groen $\frac{kT}{2e} \frac{u u_+}{u + u_+} mV$ | 13,0 | 11,9 | 12,7 | 11,3 | | | | |
| | Blauw | 13,6 | 13,5 | | 7,0 | | | | |
| | Gee1 | 2, 7. 10 ⁻² | 1,2.10-1 | 6,3,10 ⁻¹ | 1,4 | | | | |
| IV | Groen I* erg/cm ² sec | 2, 5. 10 ⁻² | 1,0.10 ⁻¹ | 7,0.10-1 | 1,4 | | | | |
| | Blauw | 4,5.10-2 | 1,3,10-1 | | 9, 0, 1 | | | | |
| | Geel . | 3,4 | 7,6 | 21,5 | 22,0 | | | | |
| v | Groen $\frac{4\pi kT}{\epsilon} \sqrt{\frac{a}{b}} (uu_+)$ | 25,6 | 21,2 | 24,2 | 22,3 | | | | |
| | Blauw V.cm/erg [%] .sec [%] | 19,4 | 17,1 | 19,7 | 21, 1 | | | | |
| | Geel | 14,4 | 1,8 | 5,2 | 7, 1 | | | | |
| VI | Groen I* erg/cm ² sec | 5,2 | 2,9 | 1,0 | 6,5 | | | | |
| | Blauw | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 1,4 | | | | |
| | Geel | 0,9 | 1,3 | 1, 3 | 1,8 | | | | |
| VII | Groen $\frac{kT\sqrt{ab}}{e} \frac{u_{-}u_{+}}{u_{-}u_{+}}$ | 7,1 | 5,0 | 4,9 | 3,1 | | | | |
| | Blauw V.cm/erg ^{5,} sec ⁶ | 3,6 | | 3,4 | 4,4 | | | | |
| | Geel | 1,3 | 3,3 | 4,3 | 1,0 | | | | |
| VIII | Groen $\frac{kT}{e} \frac{u u_+}{u + u_+} mV$ | 5,9 | 6,1 | 5,9 | 2,0 | | | | |
| | Blanw | 8,7 | 6,7 | 5,2 | laws. | | | | |
| | | the second day of the | And and a second s | | and the second se | | | | |

Tabel III, Oversicht van de waarden, zoals deze bij verschillende temperatu

| | | Praeparaat 1 | | | | Praeparaat 2 | | | | Praeparaat 3 | | | |
|------|---|---------------------|------------------------|------------------------|-------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|--------------------------|----------------------|-------------------|----------------------|
| | Kleur opvallend temp licht | - 23 ^o C | 10,5 ⁰ C | 19 ⁰ C | 47 ⁰ 0 | -25 °C | 10 ⁰ C | .17, 5 ⁰ C | 50 ⁰ C | -27, 5 ⁰ C | 11 ⁰ C | 16 ⁰ C | 49 °C |
| | Geel | 2,8 | 4,8 | 8, 2 | 8,0 | 5,0 | 7,8 | 9,3 | 13,0 | 2,6 | 6,7 | 5,6 | 6,3 |
| I | Green $\frac{kT}{2e} = \frac{u u_+}{u + u_+} mV$ | 14,5 | 14,3 | 12,5 | 11,5 | 8,5 | 14,7 | 13,0 | 15,3 | 12,5 | 10,6 | 8, 9 | 12,1 |
| | Blauw | 15,0 | 15,0 | 13,2 | 13,0 | 9,1 | 15,8 | 17,3 | 26,0 | 15,1 | 11,0 | 9,5 | 19,0 |
| - | Geel | 4, 5. 10-4 | 5, 4. 10 ⁻³ | 5, 0. 10 ⁻³ | 3,6 | $4, 9. 10^{-6}$ | 9,8.10-5 | 8, 9. 10-4 | 2,4.10-1 | 2,0.10- 5 | 1,4.10" 3 | 1,1.10-3 | 1,2,10-1 |
| 11 | Groen I* erg/cm ² sec | 1,6,10-4 | 2, 0. 10 ⁻² | 3,2.10-2 | 0,9 | 1,7.10-6 | 2,0.10-4 | 2,5.10-4 | 1,0.10" 1 | 7,5.10- 5 | 1, 3. 10- 3 | 6,1,10-4 | 1,1.10-1 |
| | Blauw | 2,0.10-4 | 2,0,10-2 | 4, 8, 10 ⁻² | 1,0 | 3,0.10-6 | 4,6.10-4 | 1,3.10-3 | 6,1.10-1 | 2,6.10-4 | 2,6.10"3 | 4, 9, 10" 3 | 7,2,10-1 |
| | Gee1 | 2,6 | 6,0 | 4, 5 | 7,6 | 6,5 | 9,1 | 11,3 | 13,4 | 2,6 | 5,2 | 8,0 | 7,6 |
| ш | Green $\frac{kT}{2e} \frac{u u_+}{u + u_+} mV$ | 13,0 | 11,9 | 12,7 | 11,3 | 13,8 | 11,0 | 12,3 | 16, 6 | 12,3 | 11,3 | 11,3 | 8,4 |
| | Blauw | 13,6 | 13,5 | | 7,0 | 11,0 | 12,5 | 15,2 | 18,2 | 11,5 | 11,5 | 10,8 | 8,7 |
| | Gee1 | 2, 7. 10 - 2 | 1,2.10-1 | 6,3.10-1 | 1,4 | 1,5.10-2 | 2,1.10-2 | 2,6.10-2 | 7, 9, 10 ⁻¹ | 3,9.10" 5 | 1,7.10-3 | 8, 8, 10" 3 | 4,9.10 1 |
| IV | Groen I* erg/cm ² sec | 2, 5. 10 - 2 | 1,0.10-1 | 7,0,10-1 | 1,4 | 2,2.10 ⁻² | 3, 1. 10 ⁻³ | 1,6.10-3 | 3,1.10-1 | 2,5.10-2 | 6,7.10-3 | 1,4.10-2 | 2,5.10-1 |
| | Blauw | 4,5.10-2 | 1,3.10-1 | | 9,0,10-1 | 2, 6, 10 ⁻² | 2,3.10-2 | 2,4.10*2 | 5,1.10 ⁻¹ | , 3, 8. 10 ⁻² | 1,8.10 ⁻² | 1,9.10"2 | 2,7.10 ⁻¹ |
| | Geel | 3,4 | 7,6 | 21,5 | 22,0 | 5,2 | 12,7 | 15,7 | 19,7 | 7,3 | 9,0 | 12,3 | 22,2 |
| ٧ | Green $\frac{4\pi kT}{E} \sqrt{\frac{a}{b}} (u_{-}u_{+})$ | 25,6 | 21,2 | 24,2 | 22,3 | 25,6 | 27, 8 | 32,5 | 43,2 | 24,8 | 28,8 | 27,0 | 28,0 |
| | Blauw V.cm/erg [%] .sec [%] | 19,4 | 17,1 | 19,7 | 21,1 | 16,3 | 21,8 | 33,4 | 40,5 | 30,4 | 27,5 | 23,5 | 28,1 |
| | Gee 1 | 14,4 | 1,8 | 5,2 | 7,1 | 2,2 | 1,5 | 1,2 | 1,0 | 1,9 : | 0,3 | 3,2 | 3,2 |
| VI | Groen I* erg/cm ² sec | 5,2 | 2,9 | 1,0 | 6,5 | 1,0 | 0,3 | 0,1 | 0,7 | 2,5 | 0,5 | 0,3 | 2,5 |
| | Blauw | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 1,4 | 0,5 | 0,3 | 0,5 | 1,2 | 0,6 | 0,4 | 0,3 | 0,7 |
| | Geel | 0,9 | 1,3 | 1, 3 | 1,8 | | 2,5 | | 4,3 | | 1,6 | 1,3 | 2,3 |
| VII | Groen $\frac{kT\sqrt{ab}}{e} \frac{u_{-}u_{+}}{u_{-}u_{+}}$ | 7,1 | 5,0 | 4,9 | 3,1 | 8,6 | | 7, 5 | 6,3 | 5,4 | 5,6 | 4,2 | 3,8 |
| | Blauw V.cm/erg [%] .sec [%] | 3,6 | | 3, 4 | 4,4 | | | 3,9 | 5,0 | | | 2,9 | |
| | Gee1 | 1,3 | 3,3 | 4,3 | 1,3 | 3,9 | 5,9 | 6,9 | 2,4 | 4,1 | 5,9 | 5,4 | 2,4 |
| VIII | Groen $\frac{kT}{e} \frac{u_{-} \cdot u_{+}}{u_{-} + u_{+}} mV$ | 5,9 , | 6,1 | 5,9 | 2,0 | 8,4 | 9, 8 | 12,8 | 5,8 | 6,9 | 10,2 | 9,3 | 3,3 |
| | Blauw | 8,7 | 6,7 | 5,2 | | 2,6 | 7,8 | 8,4 | 7,5 | 4,5 | 8, 0 | 7,6 | 3,0 |

Tabel III. Overzicht van de waarden, zoals deze bij verschillende temperaturen en kleuren van het opvallende licht gevonden worden voor de in de kantlijn vermelde grootheden.

Hoofdstuk VI

CONCLUSIES

VI§1. Overzicht resultaten: Daar I* klein is vergeleken bij de intensiteit I van het opvallende licht, zoals uit de metingen van de verzadigingsspanning blijkt, zal ook de verhouding van het aantal electronen, welke tengevolge van thermische excitatie in de geleidingsband aanwezig zijn, tot het aantal dat door optische excitatie in de band gebracht worden, klein zijn.

Er is dus geen reden om te veronderstellen, dat de optisch gecreëerde electronen overheerst zouden worden door de thermische electronen. Hieruit volgt dat de recombinatie bimoleculair moet zijn, zoals ook werd gevonden.

Uit de in rij II tab.III gegeven waarden voor I* laat zich de afstand tussen donors en geleidingsband bepalen.

Daar

$$n^* = n_0 e^{-\frac{E}{k}}$$

en

 $aI^* = bn^*^2$

is, kan hieruit de volgende betrekking tussen I* en de temperatuur T worden afgeleid

 $I^* = \frac{bn_0^2}{a} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$

of

$\ln I^* = -\frac{\varepsilon}{kT} + \ln \frac{bn_0^2}{a}$

Met deze betrekking liet zich ε voor de drie praeparaten berekenen. Gevonden werd resp. 1 eV,1 eV en 0,8 eV. Aan de constante bn_0^2/a werd geen aandacht besteed omdat b/a onbekend is.

Voor de hogere waarden van I* (rij IV tab.III) is reeds een uitgebreide verklaring in IV§4 gegeven. Wij weten echter geen reden aan te geven voor de discrepantie, welke er voor I* tussen rij II en rij IV bestaat.

De waarden van kT/e. $(u_-u_+)/(u_+u_+)$ zoals dezen uit de spanningsdaling na de belichting gevonden worden, zijn bepaald bij een intensiteit van 10 erg/cm^2 sec,daar dit de maximale intensiteit was, die bij belichting met blauw licht bereikt kon worden. Een vergelijking van de

VI号1

constanten is echter zinloos, daar deze bij belichting met geel en blauw licht afhankelijk waren van de intensiteit van dit licht. Op deze mogelijkheid werd reeds gewezen in het vorige hoofdstuk, waar als reden voor deze afhankelijkheid werd opgegeven het niet bereiken van de quasi-stationnaire toestand bij deze lage intensiteiten.

Een uitzondering hierop wordt gevormd door de voor groen licht gemeten waarden, daar hier hogere intensiteiten beschikbaar waren. Van deze resultaten mag derhalve wel gebruik gemaakt worden, zoals in het voorgaande dan ook is geschied.

Tijdens de belichting verloopt de diffusie langzamer dan de opbouw van het concentratie-evenwicht, terwijl na de belichting de afbraak van de electronenconcentratie langzamer is dan de duffusie. Bij onze metingen werd nooit gevonden, dat de diffusie of recombinatie zowel gedurende als na de belichting het langzaamste proces waren, hetgeen uit de waarden, die I* bij hoge temperaturen aanneemt, verwacht mocht worden. De waarde van I* bepaalt immers, zoals in IV§5 werd aangetoond, het intensiteitsinterval, waarin verwisseling van mechanisme kan optreden.

Wanneer we ter oriëntatie het foto-electrisch effect van groen en blauw licht gelijkschakelen kunnen we zeggen dat door ons een energie-interval van 10³ onderzocht is. In dit interval bleek de spanningstoename door de diffusie en de spanningsdaling door de recombinatie bepaald te worden. Uit de voor I* bij praeparaat 1 gevonden waarde volgt echter, dat dit interval slechts een factor 20 kan bedragen, zodat ook hier theorie en experiment elkaar niet geheel dekken.

Dat temperatuurverhoging van het praeparaat door belichting de oorzaak zou zijn van de onregelmatigheden in de temperatuur afhankelijkheid van de constanten in de rijen I, V, VII en VIII is onmogelijk. Nemen wij n.l. aan, dat de laag waarin het licht geabsorbeerd wordt 10⁻⁴ cm dik is (zie I§5) dan zal bij een belichting van 200 erg/cm²sec onder verwaarlozing van warmtegeleiding 20 sec nodig zijn om de voorkant 1⁰ C te verwarmen. Voor lagere intensiteiten zal de temperatuurstijging van het oppervlak bij een belichtingsduur van 30 sec slechts een fractie van een graad zijn. Deze bedragen zijn te klein om hun invloed te doen gelden.

Daar de beweeglijkheid der electronen van de tempe-

ratuur en de concentratie van de in het kristal aanwezige verontreinigingen afhangt, moet naar onze mening het grillige verloop van de verschillende hellingen hieraan geweten worden. Als voorbeeld hiervoor kan men de door Shockley^{f1)} gegeven temperatuurs- en verontreinigings-afhankelijkheid van de beweeglijkheid nemen, zoals deze aan Ge en Si gevonden is. Gezien het feit, dat de concentratie van de onzuiverheid bij het vervaardigen van onze praeparaten niet beheerst kon worden, zullen voor de aan Ge gelijke curven van de electronen beweeglijkheid in HgJ₂ altijd in een beperkte temperatuurinterval een monotoon toe- of afnemen van deze constante met de temperatuur te verkrijgen zijn, terwijl het ook mogelijk is dat $\frac{kT}{2e} = \frac{u_e - u_+}{u_e + u_+}$ in dit gebied een minimum vertoont.

Door het ontbreken van gegevens over het verband tussen beweeglijkheid, temperatuur en verontreiniging voor HgJ₂ kan op de temperatuur-afhankelijkheid van deze constante niet nader worden ingegaan.

Daar de metingen van de verzadigingsspanning de grootste nauwkeurigheid hebben, zullen wij ons beperken tot het bepalen van het verband tussen de in rij I van tabel III vermelde constanten en de kleur van het opvallende licht.

VI§2. Correcties op de theorie van Gorter c.s.: De afhankelijkheid van de kleur van het opvallende licht van $p = \frac{kT}{2e} \frac{u_-u_+}{u_-u_+}$ en het aannemen van een lagere waarde van deze grootheid na de belichting, terwijl juist een grotere waarde van p, n.l. $\frac{kT}{e} \frac{u_-u_+}{u_+u_+}$ verwacht werd, kan met de theorie van Gorter c.s. door de aangebrachte vereenvoudiging niet verklaard worden.

De hier terzake doende vereenvoudigingen zijn de volgenden:

a) Verwaarlozing van de verschillen in indringdiepte voor de verschillende kleuren licht.

b) Verwaarlozing van de energietoestanden welke ontstaan door het verbreken van de kristalstructuur aan de grensvlakken van het kristal.

c) De aanname, dat thermische- en foto-electronen een identieke energie verdeling bezitten. Voor een eerste benadering zal in de volgende paragrafen elk van deze correcties onafhankelijk van de anderen berekend worden. Tevens zal $u_+ = 0$ gesteld worden.

VI§3. Invloed van de indringdiepte van het licht: Door de toename van de diffusiesnelheid met toenemende frequentie van het opvallende licht, naar uit de metingen van $(dV/dt)_b$ blijkt, doet vermoeden, dat hier de indringdiepte een grote rol speelt. Immers met toenemende frequentie van het licht zal de indringdiepte afnemen omdat wij bij onze metingen aan de langgolvige kant van de absorbtieband werkten. Daarentegen zal dn/dx en hiermede de diffúsiesnelheid toenemen, wat in overeenstemming zou zijn met onze experimenten.

Het physische probleem werd teruggebracht tot de volgende vergelijkingen

a I* + a I e<sup>-
$$\mu x$$</sup> - bnN = 0
kTu₋ $\frac{dn}{dx}$ = n e u₋F = 0
 $\frac{dF}{dx}$ = $4\pi e(N-n)$

Door Dr. J. Kemperman^{f2)} werd bewezen, dat het onmogelijk was, de oplossing van deze vergelijkingen in gesloten vorm te geven. Met successieve approximatie werd door Drs. R. v. Lieshout de volgende derde benaderde oplossing verkregen

$$\begin{split} V_{s} &= \frac{kT}{e} \ln \sqrt{1 + \frac{1}{1^{*}}} \left[1 - \Lambda \frac{1}{1^{*}} \left(1 + \frac{1}{1^{*}} \right)^{-5/2} + \\ &+ \frac{1}{2} \Lambda^{2} \frac{1}{1^{*}} \left(1 + \frac{1}{1^{*}} \right)^{-5} \left\{ 4 - 27 \frac{1}{1^{*}} + 9 \left(\frac{1}{1^{*}} \right)^{2} \right\} - \\ &- \frac{1}{2} \Lambda^{3} \frac{1}{1^{*}} \left(1 + \frac{1}{1^{*}} \right)^{-15/2} \left\{ 8 - 276 \frac{1}{1^{*}} + 1010 \left(\frac{1}{1^{*}} \right)^{2} \right\} - \\ &- 693 \left(\frac{1}{1^{*}} \right)^{3} + 72 \left(\frac{1}{1^{*}} \right)^{4} \right\} \end{split}$$

Hierin is

$$= \frac{kT}{16\pi e^2} \cdot \frac{1}{n^*} \mu^2$$

 μ de absorptiecoefficient en n° de electronendichtheid in de geleidingsband in onbelichte toestand. Stellen wij μ = 10⁴ en n° = 10¹² dan zal

$$\Lambda = 0,35$$
 zijn

VI83

Daar onze resultaten betrekking hebben op een gebied waar $I/I^* >> 1$ is kan 1 t.o.v. I/I^* verwaarloosd worden evenals $(I/I^*)^n$ t.o.v. $(I/I^*)^{n+1}$. Hieruit volgt, dat de berekende correctie in het door ons beschouwde gebied verwaarloosd kan worden. In dat gebied, waar deze term van belang wordt, d.w.z. wanneer $I=I^*$ is, bestaat er, gezien de nauwkeurigheid van de waarnemingen, zoals in het vorige hoofdstuk behandeld werd, geen behoefte aan een dergelijke correctie.

Hieruit mogen wij dus concluderen, dat, hoe ook de indringdiepte voor de verschillende kleuren van het licht verschilt, deze altijd nog klein is t.o.v. het gebied, waar de fotospanning gegenereerd wordt onder invloed van de diffusie.

Dit werd ook bevestigd door metingen als in I§3 beschreven, waar gevonden werd dat αd_2 onafhankelijk was van de kleur van het opvallende licht.

Om verwarring te vermijden dient opgemerkt te worden dat n* alleen van de temperatuur afhangt. Voor grote indringdiepten zal het quantum-rendement per eenheid van volume dalen en dus zal I* volgens definitie stijgen omdat n* constant blijft. Deze verandering van het quantumrendement heeft echter alleen een parallelverschuiving van de curven in de grafieken, waar V_s tegen ln I wordt uitgezet tengevolge.

Hierdoor kunnen dus de wijzigingen in de helling p met de kleur van het opvallende licht niet verklaard worden.

VI§4. Surface States: Door ons werd aan een contact tussen HgJ₂ en een platina punt karakteristieken waargenomen, gelijk aan die van kristaldiodes. De weerstand in de doorlaatrichting bedroeg ca $10^{10} \Omega$ terwijl deze in de sperrichting $10^{11} \Omega$ was.

De algemeen aangenomen waarde voor de dikte van de sperlaag van 10⁻⁴ à 10⁻⁶ cm komt ongeveer overeen met de waarde welke wij gevonden hebben voor de dikte van de laag, waarin de fotospanning gegenereerd wordt.

De oudere theorieën over de gelijkrichting door kristaldiodes, waarbij aangenomen wordt dat de sperlaag ontstaat, door het in contact brengen van metaal en halfgeleider, zullen voor het door ons beschreven fotoeffect van geen belang zijn, daar er bij onze experimenten althans aan het belichte oppervlak geen contact tussen metaal en halfgeleider bestaat.

en

VI§4

Bardeen^{c4)} verklaarde de gelijkrichting door de aanwezigheid van extra energietoestanden aan het kristaloppervlak. Volgens deze theorie zal de sperlaag in eerste benadering onafhankelijk zijn van het al dan niet bestaan van contact tussen metaal en halfgeleider. Deze theorie kan bovendien een elegante verklaring geven voor de polariteit van de fotospanning, zoals deze bij verschillende stoffen optreedt.

Van de Surface States wordt aangenomen dat zij continu verspreid tussen de volle- en de geleidingsband aan het oppervlak van het kristal gelegen zijn. Wanneer de niveaux voor de helft bezet zijn, is de ladingsbijdrage van deze Surface States gelijk nul, Deze toestanden zullen echter alleen met electronen bezet zijn, voor zover zij lager dan het Fermi-niveau gelegen zijn. Indien hierdoor de Surface States voor meer dan de helft kunnen worden gevuld, wordt dit tekort door donors van het kristal geleverd. Hierdoor wordt naast de negatieve oppervlaktelading een evengrote positieve ruimtelading gevormd. Het hierdoor veroorzaakte potentiaalverloop wordt in fig.43a gegeven. Voor het geval dat het kristal geen donors maar acceptors bevat, geeft fig.43b het potentiaalverloop.

Wanneer door belichting electronen en gaten gecreëerd worden, zullen in het eerste geval de gaten door de negatieve oppervlaktelading gebonden worden, zodat hun beweeglijkheid gering is. In het tweede geval van fig.43b zullen echter de electronen gebonden worden door de positieve oppervlaktelading, welke ontstaan is door de electronen die aan de surface states onttrokken zijn door de in het kristal aanwezige acceptors. Uit vgl. (IV-13) blijkt, dat voor deze gevallen de polariteit van de fotospanning verschilt, daar in het eerste geval $u_{+} < u_{-}$ en in het tweede geval $u_{-} < u_{+}$ is.

Er zijn echter twee redenen om het belang van deze theorie voor onze metingen te betwijfelen.

Wanneer n.l. in fig. 43a de afstand tussen de geleidingsband en de donors toeneemt, zal ook het Fermi-niveau dalen. Dit heeft tot gevolg, dat ook de negatieve oppervlaktelading, de positieve ruimtelading en dus ook de potentiaalberg dalen. Door ons werd voor de afstand tussen donors en geleidingsband een waarde van 1 eV gevonden, welke een orde groter is dan bij Ge. Hieruit volgt, dat de potentiaalberg een minder uitgesproken karakter zal hebben dan dit bij Ge het geval is. Bovendien is het geleidingsvermogen van HgJ_2 zeer laag. Dit kan men niet alleen opmaken uit de gelijkrichtkarakteristiek, maar het wordt ook bevestigd door de meting van de verliesfactor van een condensator, welke HgJ_2 als diëlectricum bevat. Bij een capaciteit van 250 pf. en een frequentie van 2000 Hz. was tg $\delta = 10^{-3}$. De soortelijke weerstand is dus ongeveer $10^{12}\Omega$. Als de beweeglijkheid van de electronen 100 cm/Volt/cm bedraagt, zijn in de geleidingsband ongeveer 10^5 electronen aanwezig. Dit komt bij de gevonden afstand van 1 eV tussen donors en geleidingsband neer op een donorconcentratie van ca. 10^{15} donors/cm³. Bij deze lage concentratie zal de potentiaalberg een vlak verloop hebben.

Uit deze en de vorige redenen menen wij te mogen concluderen, dat de dikte van de sperlaag bij HgJ_2 groter is dan de doorgaans aangenomen waarde bij Ge en dus ook groter zal zijn dan de dikte van de laag, waarin de fotospanning gegenereerd wordt. De invloed van de surface states zal derhalve van geen belang zijn.

Dit is ook in overeenstemming met de resultaten van Brattain^{f3)}, die bij meting van contactpotentiaal-veranderingen onder invloed van licht aan Ge eerst bij een donorconcentratie groter dan 10¹⁷ verschijnselen vond. die aan deze donorconcentratie moesten worden toegeschreven.



Fig.43. Schematische voorstelling van het potentiaal verloop aan het kristaloppervlak tengevolge van de Surface States. Daar in fig.43a het Ferminiveau tengevolge van de aanwezigheid van donors, gelegen is boven de halve afstand van de volle- en de geleidingsband zullen electronen afkomstig van donors deze Surface States tot het Ferminiveau bezetten. Hierdoor wordt een negatieve oppervlaktelading en een positieve ruimtelading veroorzaakt. Het omgekeerde zal in geval b) plaats hebben.Electronen uit de Surface States gaan op de acceptors over en veroorzaken een positieve oppervlaktelading en een negatieve ruimtelading. VI§5. Kinetische energie van de foto-electronen: Shockley^{f1)} gaf een quantummechanische behandeling voor de wisselwerking tussen electronen en kristalrooster. Hij berekende, onder verwaarlozing van de bezettingsgraad van de andere energietoestanden in de geleidingsband, de verandering in de tijd van het aantal electronen in een bepaalde energietoestand door wisselwerking van deze electronen met het rooster. Het zal derhalve noodzakelijk zijn, om met storingsrekening een groot aantal successieve benaderingen uit te voeren om de werkelijke energieverdeling van de electronen in de geleidingsband te bepalen, hetgeen deze theorie moeilijk te hanteren maakt.

De klassieke theorie van Landau en Lifshitz^{a 14)} geeft meer concrete resultaten en zal door ons met het experiment vergeleken worden. Na berekenen van de energieverdeling van de electronen, zoals deze ontstaat door creatie van electronen met een bepaalde kinetische energie enerzijds en wisselwerking van deze electronen met het rooster en recombinatie anderzijds, bepaalden zij op een soortgelijke manier als Gorter c.s. met deze verdelingsfunctie de verzadigingsspanning.

Om dit resultaat in ons geval te kunnen toepassen moesten echter een aantal wijzigingen worden aangebracht.

1) Daar bij onze metingen geen verandering van contactpotentiaal kon optreden, omdat het belichte deel van het kristal en de lichtdoorlatende electrode geen contact maakten, werd het deel van de berekeningen van Landau en Lifshitz, dat hierop betrekking had, achterwege gelaten.

2) De aanname, dat het geabsorbeerde lichtquantum geheel in kinetische energie van het electron wordt omgezet, is zeker in ons geval niet van toepassing, daar een groot deel van de geabsorbeerde energie, ca 2 eV nodig is, om het electron in de geleidingsband te brengen. Het overschot van deze 2 eV zal echter in kinetische energie worden omgezet. Dit energie overschot is echter aanmerkelijk kleiner dan de door Landau en Lifshitz veronderstelde 100 kT. Hun benaderingen zijn derhalve hier niet van toepassing en de correctieterm moest door numerieke integratie bepaald worden.

Voor de verzadigingsspanning werd, wanneer de recombinatie monomoleculair is, als resultaat verkregen

 $V_s = \frac{kT}{e} \left(1 + \frac{k(x_0)}{g(x_0)}\right) \ln\left(1 + \frac{I}{I^*}\right)$

VI§5

waarin xo het door het opvallende licht bepaalde maximum is van x = ε_{kin}/kT . Hierin is ε_{kin} de kinetische energie van het electron en werd I* analoog aan onze vroegere beschouwingen gedefinieerd. In fig.44 werd $(1+k(x_0)/g(x_0))$ uitgezet tegen x_0 in afhankelijkheid van de parameter µ. Deze parameter

$$\mu = 2.10^3 \frac{1}{l_s} \text{ voor } T = 300^\circ \text{ K}$$

wordt bepaald door de verhouding van de gemiddelde vrije weglengte 1 en 1, de weg, welke het electron tussen creatie en recombinatie in het kristal aflegt.

Voor $x_0 >> 1$ en $\mu << 1$ gaat deze vergelijking over in

$$= \frac{kT}{1+0.887} \ln x_0 \ln (1+I/I^*)$$



Fig.44. De afhankelijkheid van de correctieterm voor de frequentie van het opvallende licht in V_s = $\frac{kT}{e}$ (1 + $\frac{k(x_0)}{g(x_0)}$) ln(1 + $\frac{I}{I^*}$) van x₀.

Deze x neemt lineair met de frequentie van het opvallende licht toe.

Daar

een resultaat dat gelijk is aan dat door Landau en Lifshitz verkregen.

Berekening van de verzadigingsspanning bij bimoleculaire recombinatie stuit op de moeilijkheid van een niet-lineaire differentiaalvergelijking welke zich niet tot een bekend type laat reduceren.

Wordt de beweeglijkheid van de gaten ongelijk nul gesteld, dan wijkt het resultaat, mits men de beweeglijkheidsterm

(u_-u_+)/(u_+u_+) toevoegt niet belangrijk af van het berekende.

is, bedragen de energie overschotten voor geel, groen en

VI§5

blauw resp. 0,2.10⁻¹², 0,3.10⁻¹² en 4,2.10⁻¹² erg. Nemen wij aan, dat dit overschot gelijk over electronen en gaten verdeeld wordt, dan bedraagt x_0 resp. 2,5, 4 en 15.

Om geen hinder van de beweeglijkheidsterm te ondervinden werden de waarden van p, voor groen 1 gesteld, terwijl hetzelfde met de curven van fig.44 gedaan is. Uit vergelijking van de waarden van p, bij 300° K met de curvenschaar, zie fig.45, blijkt dat, gezien de spreiding van de meetpunten, hieruit geen waarde van μ is te bepalen. Een betere aanpassing kan worden verkregen door x_0 groter te kiezen. Deze toename van de kinetische energie van de electronen moet dan tenkoste van die van de gaten gaan.

Omdat $I^{x} \approx 10^{-2} \text{ erg/cm}^{2}$ is, bedraagt de creatie van de thermische electronen ongeveer 10^{14} electronen/sec. cm³. Bij een concentratie van 10^{5} electronen in de geleidingsband komt dit neer op een gemiddelde levensduur van 10^{-9} sec. Voor een thermisch electron zou l_{s} dan 10^{-3} cm zijn. Neemt men voor de gemiddelde vrije weglengte een waarde van 10^{-6} cm dan volgt hieruit, dat $\mu = 2$ is.



Fig.45. Vergelijking van de voor $\{1+k(x_0)/g(x_0)\}/\{1+k(x_0)/g(x_0)\}$ groen gemeten waarden en de op theoretische gronden voor deze grootheid verkregen curven.

Daar de afhankelijkheid van p van de kleur van het opvallende licht onder grote beperkingen, n.l. u <<1 en monomoleculaire recombinatie, werd berekend, lijkt het ons gezien de resultaten gewenst, dat het idee van Landau en Lifshitz ook zonder deze beperkingen wordt toegepast. Dat echter deze uitbreiding gekoppeld wordt aan metingen van het foto-electrisch effect van HgJ₂ lijkt ons niet wenselijk, daar moeilijk valt te zeggen in hoeverre de metingen worden beinvloed door de microkristallijne structuur van onze praeparaten. Bovendien laat zich de temperatuur afhankelijkheid van het foto-electrisch effect aan HgJ₂ zeer moeilijk onderzoeken door de grote beperking, die het fotografisch effect het aantal toelaatbare metingen oplegt, zodat wij hier tot de conclusie komen, dat het wenselijk is de theorie van Landau en Lifshitz aan meer stabiele preparaten te onderzoeken.

SLOTWOORD

Bij het afsluiten van dit proefschrift is het mij een behoefte mijn erkentelijkheid te betuigen aan allen, die direct of indirect aan het totstand komen ervan hebben bijgedragen. Wanneer ik mij onthoud van het noemen van namen, dan vloeit dit voort uit het diepgewortelde besef, dat het vermelden van enkelen een onrecht voor velen zou betekenen. Dit proefachrift handelt over het spanningsverschil, dat in een HgJ₂ kristal ontstaat door belichting. Dit verschil kan men bepalen uit de spanning, die op electroden, waartussen zich het praeparaat bevindt, geinduceerd wordt. Het gebruik van intermitterend licht stelde ons in staat de fotospanning met een wisselspanningsversterker te meten. Voor korte belichtingsperioden was onze opstelling gelijk aan die van Snoek en Gorter. Bij een belichtingstijd van 30 sec werd de fotospanning met een trilplaatelectrometer gemeten.

Naar aanleiding van deze experimenten ontwikkelden Gorter, Broer en Snoek een theorie, die wij bij onze onderzoekingen als leiddraad gebruikten. Zij nemen aan, dat in het kristal tengevolge van de belichting vrij beweeglijke electronen en gaten ontstaan. Daar de hoeveelheid geabsorbeerd licht afhangt van de diepte, waartoe het licht doordringt, zal dit ook met de concentratie van de electronen en gaten het geval zijn. Door diffusie ontstaat hier uit wegens het verschil in beweeglijkheid een potentiaalverschil.

Gorter c.s. gaan er van uit dat het spanningsverloop bepaald wordt door de insteltijd hetzij van het diffusie-evenwicht hetzij van het concentratie-evenwicht, terwijl tevens onderscheid wordt gemaakt tussen monoen bimoleculaire recombinatie. Met deze aannamen laat zich de spanning als functie van de tijd gedurende en na de belichting berekenen.

De metingen voor dit proefschrift tonen aan dat de recombinatie bimoleculair is, terwijl de waargenomen spanningstoename tijdens de belichting door de insteltijd van het diffusie-evenwicht bepaald wordt. De spanningsdaling daarentegen hangt van de tijdsconstante van het concentratie-evenwicht af.

Qualitatief is de overeenstemming tussen theorie en experiment goed, maar het is niet mogelijk gebleken de quantitatieve gegevens van één praeparaat volledig met elkaar in overeenstemming te brengen.

Met een door Landau en Lifshitz ontwikkelde theorie werden de resultaten van Gorter c.s. aangevuld teneinde de afhankelijkheid van de fotospanning van de frequentie van het opvallende licht te verklaren. Met de gebruikte benaderingen is het mogelijk gebleken de frequentie-afhankelijkheid te beschrijven. Naast het foto-electrisch effect werd ook een fotografisch effect geconstateerd, dat echter door zijn geringe gevoeligheid weinig invloed op de electrische verschijnselen heeft.

A STATE OF S

SUMMARY

This thesis deals with the potential difference, which arises in a HgJ_2 crystal through illumination. This difference can be determined from the voltage induced on the electrodes between which the sample is enclosed. The use of intermittent light enabled us to measure the photo voltage with an a-c amplifier. For short exposures our apparatus was the same as that of Snoek and Gorter. In the case of the 30 sec exposure the photo voltage was measured with a mechanically converting electrometer.

In connection with these experiments Gorter, Broer and Snoek developed a theory, which served as a guide for our experiments. They assumed, that in the crystal free electrons and holes are created. As the amount of light absorbed depends on the depth of penetration, the concentration of the electrons and holes also varies with the depth. Diffusion of these electrons and holes results in a potential difference because of the difference in mobility.

Gorter et al. started form the principle, that the time dependence of the voltage is determined by the time constant either of the concentration equilibrium or of the diffusion equilibrium, while they also distinguished between mono- and bimolecular recombination. On these assumptions they calculated the voltage as a function of the time during and after the illumination.

The measurements described in this thesis prove, that the recombination is bimolecular, while the increase of the voltage observed during the exposure is determined by the time constant of the diffusion equilibrium. The decrease of the voltage after the illumination, on the other hand, depends on the time constant of the concentration equilibrium.

Qualitatively the agreement between theory and experiment is good, but we found it impossible to obtain complete agreement between the quantitative data of our measurements on a single sample.

We extended the results of Gorter et al. with a theory developed by Landau and Lifshitz in order to explain the dependence of the photo voltage on the frequency of the incident light. With the approximations used we found it possible to describe the frequency-dependence.

During our experiments on HgJ_2 we found, that this material was photosensitive, but the low sensitivity did not influence our electrical measurements.

STELLINGEN

De interpretatie, die Cotton geeft van zijn metingen, betreffende het kernmoment van ²²⁷Ac, is onjuist. E.Cotton Ann. de Phys. **12**, 481,1951

Bagge berekent de voorkeursaantallen (magie numberm) zonder van de spin-baan koppeling gebruik te maken. Hij gebruikt hierbij echter niet toelaatbare golffuncties.

E.Bagge Naturwiss. 38, 473, 1951

III

De toevoeging van de beengeleider aan de audiometer wekt ten onrechte de indruk, dat op deze wijze beter bruikbare gegevens verkregen worden dan met stemvorken.

IV

Het gebruik van de definitie gI K.M. naast de quantummechanisch verantwoorde $g\sqrt{T(I+1)}$ K.M. schept niet alleen verwarring, maar geeft ook aanleiding tot verkeerde conclusies bij het berekenen van de susceptibiliteit.

> H.Kopfermann Kernmomente Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1940

V

Bij het bepalen van integrale spectra bij verschillende laagdikten in de cosmische straling dient meer de nadruk gelegd te worden op het gelijktijdig meten bij verschillende laagdikten. Hierdoor wordt de in een bepaalde tijd bereikbare nauwkeurigheid groter.

VI

Een gevoelig fotografisch effect sluit een gevoelig foto-electrisch effect bij dezelfde golflengte van het opvallende licht uit en omgekeerd.

VII

Voor het constanthouden van de versterking van electronische versterkers verdient tegenkoppeling de voorkeur boven de door Zaalberg van Zeist aanbevolen schakeling.

J.J.Zaalberg van Zelst Philips Techn.T. 9, 24, 1947

VIII

Het phaseverband, dat bestaat tussen de potentialen. welke in de cochlea worden opgewekt, en de pulsen, die door de nervus cochlearis worden afgegeven, geeft een mogelijkheid de gewaarwording van de toonhoogte te verklaren.

E.G. Wever Theory of Hearing, Wiley New York 1949

TX

De metingen. die Bergmann c.s. met intermitterend licht heeft verricht om de fotospanning aan een aantal stoffen te bepalen, zijn onjuist, daar de belichtingsduur en de donkerperiode te kort genomen zijn.

> L.Bergmann - J.Hänsler Phys.Z. 33, 209, 1932 Phys.Z. 100, 50, 1936 L. Bergmann - F. Ronge Z. Phys. 41, 349, 1940 Dit proefschrift IV\$3 en 4

Dat sommige waarnemers een kleinere absorptie coëfficient voor de y straling in materialen rapporteren, dan theoretisch uit de berekeningen van Heitler volgt, moet gezocht worden in het optreden van secundaire effecten.

XI

De schakeling volgens Puckle voor het opwekken van tijdasspanningen verdient de voorkeur boven die, welke door Miller wordt aangegeven.

O.S.Puckle J. Television Soc. (Brit) 2, 147, 1936 J.M.Miller Nat. Bur. Standards Sci. Paper 351

XII

Het door Jørgensen gevonden verschijnsel, dat een zweving wordt waargenomen tussen zuivere tonen, waarvan er één een intensiteit lager dan de drempelwaarde van het oor bezit, kan alleen worden verklaard door de niet-lineaire eigenschappen van het binnenoor.

H. Jørgensen Acto oto-laryng Suppl. 74, 117, 1948