

SPÉKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG DER CARBONATBILDUNG IN BLEI(II)-OXIDSCHICHTEN

M. JEDLIČKA^a, A. ŠRÁMKOVÁ^a und M. ZÁVĚTOVÁ^b

^a Tesla-Forschungsinstitut für Vakuumelektronik, 180 72 Prag und

^b Institut für Festkörperphysik,

Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, 162 53 Prag

Eingegangen am 26. November 1974

Auf Grund der Messungen der optischen Absorption im Bereich von 1000 cm^{-1} bis 1800 cm^{-1} wurde das Anwachsen von Carbonaten in Blei(II)-oxiddünnschichten untersucht.

Die durch Bedampfung hergestellten Blei(II)-oxidschichten mit einer Dicke von $20\text{ }\mu\text{m}$ wurden von einer Reihe von Autoren¹⁻⁴ im Zusammenhang mit ihrer technischen Verwertungsmöglichkeit für photoleitende Speicherelektroden in Fernseh-Kameraröhren geprüft. In der Arbeit⁵ wird die mit der Herstellung dieser Schichten zusammenhängende Problematik untersucht. Bei entsprechender Wahl sämtlicher Bedingungen können Schichten hergestellt werden, deren mittels des Rastermikroskops abgebildete Oberfläche in Abb. 1 veranschaulicht ist. Die Schichten mit diesem typischen Oberflächenbild sind für die Forschung der photoelektrischen Leitfähigkeit interessant.

Die für diesen Zweck bestimmten Blei(II)-oxidschichten sollen eine minimale Menge an Beimischungen enthalten und ihre Kristallanordnung soll eine poröse Struktur aufweisen; d.h. das Verhältnis der Oberfläche der Kristallformationen zu deren Volumen soll genügend groß sein. In einer solchen Anordnung kann nämlich ein Zustand erreicht werden, der in der ersten Näherung dem eigentlichen Halbleiter zugeschrieben werden kann, da durch den Oberflächenzustand das eventuelle Niveau der Beimischung so kompensiert wird, daß dann die Fermi-Niveaufäche im gesamten Volumen ungefähr in der Mitte des verbotenen Bandes liegt. Werden dann die Oberflächenbereiche der Schicht so präpariert, daß bei der einen Oberfläche die Leitfähigkeit P , bei der anderen die Leitfähigkeit N entsteht, stellt die Schicht den Übergang P - I - N vor, der für den in Betracht kommenden Verwertungsbereich vorteilhafte Eigenschaften aufweist⁶.

Durch experimentelle Erfahrungen bei der Messung der photoelektrischen Leitfähigkeit dieser Blei(II)-oxidschichten in Sandwich-Anordnung, in der der eine Kontakt aus einer durchsichtigen Zinn(IV)-oxidschicht, der andere aus einem Elektronenstrahl besteht, wird bewiesen, daß durch die Eigenschaften der Schichten ihre fallweise Aussetzung der Luftwirkung erheblich beeinflußt wird. Werden nämlich die bedampften Blei(II)-oxidschichten aus sehr reinem Ausgangsmaterial in einer guten Vakuumapparatur hergestellt und vor Luftzutritt geschützt, kann durch Struktur-Röntgenanalyse lediglich die rote und gelbe Blei(II)-oxidmodifikation mit hinreichender Präzision nachgewiesen werden. Durch die Analyse der auf gleiche Weise hergestellten Schichten, auf die jedoch während einer gewissen Zeit Luft einwirkte, wird aufgezeigt, daß in der Blei(II)-oxidschicht Carbonate entstehen. Die Gegenwart solcher Substanzen ist vom Gesichtspunkt der untersuchten Nutzenanwendung grundsätzlich unerwünscht und es drängte sich infolgedessen der Gedanke auf, namentlich die Frage der Geschwindigkeit des Entstehens in den porösen Blei(II)-oxidschichten näher zu erklären.

Wird die Blei(II)-oxidschicht der Einwirkung von Kohlendioxid ausgesetzt, das entweder aus der Luft stammt oder durch Verbrennen kohlenstoffhaltiger Verbindungen in der Pumpapparatur entsteht, zeigt sich in der Schicht die Bildung von Bleicarbonat⁷⁻¹². In Gegenwart von Wasser bildet sich unter Normalbedingungen¹³⁻¹⁵ das überwiegend basische Carbonat $2\text{PCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. Wie von einigen Autoren behauptet wird, handelt es sich beim Carbonat mit dieser Formel um die einzige Verbindung, die sich im gegebenen System bilden kann^{13,14,16,17}.

In der Literatur wurde von uns nur eine Angabe hinsichtlich der Geschwindigkeit des Entstehens des basischen Blei(II)-carbonats gefunden. Von Kohlschütter¹⁸ wurde die Umformung der gelben Modifikation des bei Gegenwart von Kohlendioxid in Wasser fein verteiltem Blei(II)-oxids untersucht und angeführt, daß sich im Verlauf einiger Minuten bei 20°C ein festes, farbloses Produkt bildet, das an jedem Korn des ursprünglichen Blei(II)-oxids eine ca. 10 µm dicke Schicht bildete, wodurch die Einstellung der Reaktion erfolgte.

Die Carbonatmenge, die sich bei der Berührung mit Kohlendioxid in der Schicht bildet, ist hauptsächlich von der Größe der Schichtoberfläche abhängig. Die porösen, auf 700 mm² Unterlagen hergestellten Blei(II)-oxidschichten, deren Oberfläche in Abb. 1* abgebildet ist, weisen eine Oberfläche von der Größe mehrerer Quadratmeter auf.

Zur Feststellung, welche Zeitdauer zur Bildung einer bestimmten Carbonatmenge in der Luft hinreicht, wurde die Infrarotspektroskopie gewählt. Von Hunt und Mitarbeitern¹⁹ werden Wellenlängen angeführt, bei denen Absorption der Infrarotstrahlung für am NaCl-Kristall aufgetragene anorganische Substanzen mit minimaler Korngröße erfolgt. Für die Verbindung $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ werden von ihnen die Werte 1739 cm⁻¹, 1370 cm⁻¹, 1047 cm⁻¹, 690, bzw. 678 cm⁻¹ angeführt.

EXPERIMENTELLER TEIL UND ERGEBNISSE

Als Material für die Unterlagsplättchen der bedampften Blei(II)-oxidschichten wurde Lithiumfluorid gewählt, da das vom Gesichtspunkt der Messungen geeignetere Natriumchlorid sich wegen seiner Hygroskopizität nicht eignet. Aus der Bedampfungsapparatur wurden die Schichten unter Stickstoff- und Heliumschutz in den Infrarotspektrophotometer „Perkin Elmer, Modell 325“ (Bodensee, BRD) übertragen, wo sich die Probe während der Messung in getrockneter Atmosphäre bei der Temperatur von 35°C befand. Die Wahl der Unterlage wurde von der entsprechenden Durchlässigkeit im Infrarotbereich und von der Bedingung der Beständigkeit gegen höhere, bei der Technologie der PbO-Schichtherstellung sich vorfindende Temperaturen beeinflusst. Es wurden von uns gespaltene Lithiumfluoridplättchen mit einer Dicke von einigen Zehntelmillimetern herangezogen.

In Abb. 2 ist ein typisches Meßergebnis der Blei(II)-oxidschichtdurchlässigkeit auf der Lithiumfluoridunterlage (freies Referenzbündel) angeführt. Die Kurve 1 wurde 0,5 min nach Herausnahme der Probe aus der Schutzatmosphäre gemessen, die Zeitdauer der Spektralregistration im Bereich von 1800–1000 cm⁻¹ beträgt 1,5 min. Weitere Kurven wurden in im Text unter der Abbildung spezifizierten Zeitintervallen gemessen. Wie aus Abb. 2 ersichtlich ist, wachsen zuerst die Banden bei 1440 cm⁻¹ und bei 1320 cm⁻¹, die sich schließlich in ein einziges sehr starkes Absorptionsband verbinden. Ungefähr nach einer Stunde beginnt ein weiteres Band

* Siehe Beilage nach dieser Seite.

M. JEDLIČKA, A. ŠRÁMKOVÁ, M. ZÁVĚTOVÁ:

Spektroskopische Untersuchung der Carbonatbildung in Blei(II)-oxidschichten

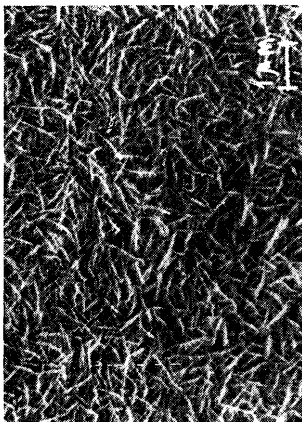


ABB. 1

Abbildung der PbO-Oberflächenschicht (Dicke 18 μm) mittels Rasterelektronenmikroskops unter dem Winkel von 45°

Die nadelförmigen Gebilde entsprechen den oberen Kanten der Plättchen, die überwiegend senkrecht zur Unterlage angeordnet sind. Die Plättchendicke beträgt 15–25 nm.

bei $\approx 1550 \text{ cm}^{-1}$ und ein schwaches Band bei 1735 cm^{-1} in Erscheinung zu treten.

Bei der Auswertung der Absorption bei 1440 cm^{-1} (nach Volkmann²⁰ Gitterschwingung V_3) wurde von uns das Ergebnis mit Bezug auf den Verlauf der Durchlässigkeit der Lithiumfluoridunterlage korrigiert. Wir gelangten daher zu der einfachen Beziehung

$$T = -0,17 \log t + 0,66,$$

wo T die Durchlässigkeit der untersuchten Schicht und t die Zeit in Minuten bedeutet, die als Charakteristik des Carbonatanwachsens aufgefaßt werden kann. Bei verschiedenen Proben unterscheiden sich die Koeffizienten mäßig. Zur quantitativen Auswertung genügt die Bestimmung der Beziehung zwischen der Durchlässigkeit und Menge der Carbonate mit Hilfe einer weiteren unabhängigen Methode.

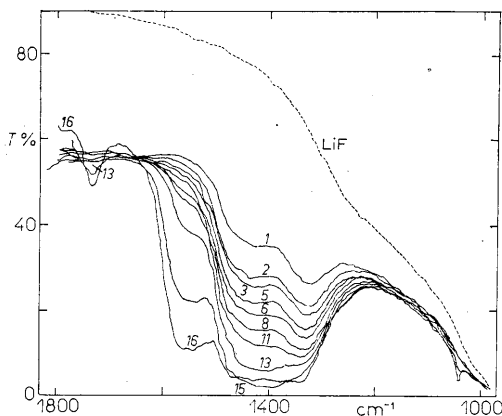


ABB. 2

Änderung der optischen Durchlässigkeit der PbO-Schicht auf LiF durch Anwachsen der Carbonate

Kurve 1: 0,5 min nach Herausnehmen aus der Schutzatmosphäre, 2 2 min, 3 5 min, 5 15 min, 6 30 min, 8 90 min, 11 240 min, 13 1280 min, 15 5600 min, 16, 17 240 min, LiF: Durchlässigkeit der Unterlage.

Wie die Ergebnisse unserer Messungen beweisen, entstehen die Carbonate an den der Luft einwirkung ausgesetzten Blei(II)-oxidschichten verhältnismäßig sehr schnell. Bei der Untersuchung der Eigenschaften der Blei(II)-oxidschicht ist offensichtlich als einziger praktischer Schutz der Schichten ein gut evakuierter Umgebungsraum oder ein Schutz mittels sehr reinen Inertgases anzusehen.

LITERATUR

1. Heijne L.: Philips Res. Rep. Supl. 4, 1 (1961).
2. van der Drift A., Horsman A., Langereis C.: Philips Res. Rep. 23, 48 (1968).
3. van der Drift A.: Philips Res. Rep. 21 (1966).
4. Tomsette J., Noble J. S.: Thin Solid Films 5, 81 (1970).
5. Jedlička M., Cuřin M., Kulhánek P.: Proc. of the 5. Czech. Conf. on Electronics and Vacuum Phys. S. IIa-12, Brno 1972.

6. Jedlička M.: Slaboproudý obzor 33, 21 (1972).
7. Hofmann W., Maatsch J.: Z. Metallk. 47, 231 (1956).
8. Centnerszwer M., Falk G., Awerbusch A.: Z. Phys. Chem. (Leipzig) 115, 29 (1925).
9. Peretti E. A.: J. Amer. Ceram. Soc. 40, 171 (1957).
10. Grisafe D. A., White W. B.: Am. Mineralogist 49, 1184 (1964).
11. Adler H. A., Kerr P. F.: Amer. Mineral. 48, 124 (1963).
12. Ross S. D., Goldschmidt J.: Spectrochim. Acta 20, 781 (1964).
13. Kohlschütter V.: Helv. Chim. Acta 15, 1425 (1932).
14. Parry E.: Nature 202, 386 (1964).
15. Garrels R. M.: Amer. Mineral. 42, 780 (1957).
16. Todd G., Parry E.: Nature 196, 25P (1962).
17. Pleissner N.: Mitt. K. Gesundheitsamt 26, 3 (1907).
18. Kohlschütter H. W., Nuss H.: Kolloid.-Z. Polym. 151, 136 (1957).
19. Hunt J. M., Wishered M. D., Bonham L. C.: Anal. Chem. 22, 1478 (1950).
20. Volkmann H.: *Handbuch der Infrarot-Spektroskopie*, S. 279. Verlag Chemie, Weinheim 1972.

Übersetzt von K. Grundfest.