

zur Zeit $t=0$, ineinander diffundieren. Als Ganzes sei das Gas in Ruhe ($\vec{u}=0$). Zur Zeit $t=\infty$ werden die Relativkonzentrationen $\gamma_{i,\infty}$ in beiden Kammern gleich sein. Die Temperatur der Wände habe den festen Wert T_0 und λ werde als unabhängig von γ angenommen. Integration von (5) nach der Zeit und Einsetzen von (4) gibt für das Temperaturzeitintegral $\Phi = \int_0^\infty (T - T_0) dt$ die „Poisson-Gleichung“

$$\Delta \Phi = R_T \cdot \frac{105}{118} \cdot \frac{p}{2 \lambda m} \sum_i m_i (\gamma_{i,0} - \gamma_{i,\infty}) = A. \quad (6)$$

Im Fall strömender Gase ($\vec{u} \neq 0$) gilt ein ähnlicher Ausdruck für das Temperaturlinienintegral (stationärer Diffusionsthermoeffekt⁶).

Die rechte Seite von (6), welche wir kurz mit A bezeichnen, ist innerhalb jeder Diffusionskammer konstant. Die in A vorkommende

⁶ L. Waldmann, Z. Physik, im Druck (s. a. die voranstehende Arbeit).

Summe bedeutet die Änderung der mittleren Molekülmasse durch die Diffusion für die jeweilige Kammer. Die Kenntnis der γ 's selbst ist gar nicht nötig. Dies ist für die Anwendung der wesentliche Punkt. (6) wurde schon früher für zylindrische Kammern ausgewertet². $|\Phi|$ erreicht sein Maximum, welches proportional A ist, in der Mitte jeder Kammer; der von der Geometrie abhängige Proportionalitätsfaktor wurde berechnet oder kann durch Eichung gefunden werden. So erhält man aus der Messung von Φ die Größe A und daraus sodann den gesuchten Wert von R_T . Das ganze Verfahren gestaltet sich wie folgt: man entnimmt einem Clusius-Dickelschen Trennrohr zwei Gasmengen verschiedener relativer Isotopenhäufigkeit und mißt, z. B. mit der Gaswaage, die Differenz ihrer mittleren Molgewichte; dann läßt man die Gase sich wieder vermischen und registriert den dabei auftretenden Temperatureffekt.

Über den Einfluß von Gasen, besonders von Sauerstoffspuren, auf die elektrischen Eigenschaften von aufgedampften PbS-Schichten¹

Von HEINRICH HINTENBERGER

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. 1, 13–17 [1946]; eingegangen am 31. August 1945)

Es wurde der Einfluß von Stickstoff, Argon, Luft, Sauerstoff und Wasserstoff auf elektrische Leitfähigkeit und Thermokraft von Bleisulfid untersucht. Während Stickstoff und Argon die elektrischen Eigenschaften in keiner Weise beeinflussen, zeigen Luft und besonders Sauerstoff schon in geringen Spuren eine starke Wirkung. Und zwar hat Sauerstoffeinwirkung qualitativ die gleichen Folgen wie eine Schwefelbehandlung. Die Überschußstörstellen bestehen wahrscheinlich aus Schwefellücken im Bleisulfidgitter, die bei einer Sauerstoffbehandlung von O^- Ionen ausgefüllt werden. Tempern in Wasserstoff erhöht die Leitfähigkeit überbleiter PbS-Schichten. Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Störstellenzahl wird angegeben.

In früheren Versuchen wurde festgestellt², daß sowohl ein geringer Bleiüberschuß als auch ein geringer Schwefelüberschuß die elektrische Leitfähigkeit des Bleisulfids um Größen-

ordnungen erhöht und daß bei Bleiüberschuß Thermokraft und Hall-Effekt negativ, bei Schwefelüberschuß dagegen positiv sind. Be-

¹ Die Arbeit wurde im Frühjahr 1942 im Forschungslaboratorium 2 der Siemens-Werke ausgeführt.

² H. Hintenberger, Naturwiss. 29, 79 [1941]; Z. Physik 119, 1 [1942]; L. Eisenmann, Ann. Physik [5] 36, 121 [1940]; W. Schottky, Schweizer Archiv, Heft 1, S. 6 [1941].



kanntlich gibt das Vorzeichen der Thermokraft und des Hall-Effekts darüber Auskunft, ob elektronische Überschuß- oder Defektleitung vorliegt. Bei Überschußleitung befinden sich die Leitungselektronen in einem fast leeren Energieband und erzeugen normalen (negativen) Hall-Effekt. Sie gehorchen in diesem Zustand den idealen Gasgesetzen, und der Halbleiter zeigt gegen ein Metall normale (negative) Thermokraft, d. h. die Elektronen fließen im Halbleiter, wenn ein Temperaturgefälle herrscht, von Stellen höherer zu Stellen tieferer Temperatur. Bei Defektleitern beruht die Leitfähigkeit auf unbesetzten Stellen in einem fast vollen Elektronenenergieband. Solche „Löcher“ verhalten sich nach Heisenberg wie Positronen. Daher zeigen Defektleiter anomales (positives) Vorzeichen für Hall-Effekt und Thermokraft.

Aus den Versuchen über Bleisulfid war zu schließen, daß bei Bleiüberschuß elektronische Überschußleitung, bei Schwefelüberschuß elektronische Defektleitung vorliegt. Die Messungen wurden konsequent im Vakuum durchgeführt, ohne daß die Versuchsproben jemals mit Luft in Berührung kommen konnten.

Der Einfluß von Gasen auf die elektrischen Eigenschaften des Bleisulfids ist der Gegenstand vorliegender Arbeit. Die Versuchsmethode war im wesentlichen die gleiche, wie sie schon früher beschrieben wurde. Es wurde Bleisulfid auf die Innenwand evakuierter, aus-

geheizter Glasgefäße aufgedampft, die mit Glanzgoldelektroden und Platindurchführungen versehen waren. Länge und Breite der so entstehenden Schichten betrugen einige cm, ihre Dicke größenordnungsmäßig 1 μ . Die spezifische Leitfähigkeit war daher ungefähr um den Faktor 10^4 größer als die in den Tabellen dieser Arbeit angegebenen Leitfähigkeiten selbst. Stickstoff wurde aus Natriumazid, Sauerstoff aus Kaliumpermanganat durch Erhitzen im Vakuum hergestellt. Wasserstoff wurde durch Elektrolyse erzeugt und durch ein erhitztes Palladiumrohr in das Versuchsgefäß eingelassen. Die Gase wurden vor dem Einlassen in das Versuchsgefäß mit flüssiger Luft getrocknet, außerdem war stets eine Kühlfalle an das Versuchsgefäß angeschlossen.

1. Einfluß von Stickstoff und Argon auf Bleisulfidschichten mit Bleiüberschuß

Überbleite PbS-Schichten wurden bis zu Drucken von 28 Torr. und bis zu Temperaturen von 360° jeweils 30 Min. lang in Stickstoff und Argon getempert. Die Thermokräfte änderten sich dabei in keinem Falle um mehr als 5%. Auch die Leitfähigkeit änderte sich durch Stickstoffeinwirkung im Höchstfall um 5%, durch Argoneinwirkung im Höchstfall um 15%. Diese Änderungen dürften von kleinen

	Vor Lufttritt		In Luft	
	Leitfähigkeit in Ω^{-1}	Hall-Konstante $\text{cm}^3/\text{Coul.}$	Leitfähigkeit in Ω^{-1}	Hall-Konstante $\text{cm}^3/\text{Coul.}$
überbleite Schichten	{ $6,06 \cdot 10^{-2}$ $3,79 \cdot 10^{-3}$	— —	$7,5 \cdot 10^{-6}$ $1,6 \cdot 10^{-5}$	— —
ungefähr stöchiometrische Schichten	{ $8,94 \cdot 10^{-7}$ $1,27 \cdot 10^{-5}$ $7,5 \cdot 10^{-9}$	+ 137 — —	$3,55 \cdot 10^{-6}$ $8,3 \cdot 10^{-5}$ $9,7 \cdot 10^{-8}$	+ 29 — —
überschwefelte Schichten . .	$1,67 \cdot 10^{-4}$	—	$1,76 \cdot 10^{-4}$	—

Tab. 1. Einfluß von Luft auf PbS-Schichten von verschiedener stöchiometrischer Zusammensetzung bei Zimmertemperatur. Die Leitfähigkeit überbleiter Schichten sinkt stark ab, während schlechtleitende Schichten von ungefähr stöchiometrischer Zusammensetzung eine Zunahme der Leitfähigkeit erfahren. Überschwefelte Schichten werden kaum beeinflusst.

Verunreinigungen in den verwendeten Gasen herrühren. Im Vergleich zum Einfluß von Luft und Sauerstoff, die Veränderungen um Größenordnungen bewirken, waren Stickstoff und Argon wirkungslos.

2. Einfluß von Luft

Bringt man eine gutleitende, im Vakuum aufgedampft überbleite PbS-Schicht bei Zimmertemperaturen an atmosphärische Luft, so sinkt die Leitfähigkeit stark ab, während eine schlechtleitende Schicht von ungefähr stöchiometrischer Zusammensetzung eine geringe Zunahme der Leitfähigkeit erfährt. Die Eigenschaften überschwefelter Schichten ändern sich durch Luft nur wenig. Beispiele dafür sind in Tab. 1 zusammengestellt. Es wurde über eine mit flüssiger Luft gefüllte Falle Luft von Atmosphärendruck in die Versuchsgefäße eingelassen und die Leitfähigkeit, einmal auch die Hall-Konstante vor und nach dem Luftzutritt gemessen.

3. Einfluß von Sauerstoff

Leitfähigkeit und Thermokraft ließen sich schon durch sehr kleine Sauerstoffmengen außerordentlich stark verändern. Läßt man auf überbleites, also überschulleitendes PbS, eine geringe Sauerstoffmenge einwirken und temperiert bei etwa 200°, so wird Sauerstoff dabei verbraucht. Die bei Zimmertemperatur gemessene Leitfähigkeit sinkt dadurch auf einen Minimalwert, ohne daß sich das negative Vorzeichen der Thermokraft zunächst verändert. Läßt man weiter Sauerstoff zu, so steigt die Leitfähigkeit wieder langsam an und die Thermokraft wird positiv. Pumpt man den Sauerstoff wieder ab, so geht die Leitfähigkeit ins Minimum zurück, ohne daß sich die früher vorhandene Anfangsleitfähigkeit wieder einstellt. Erst wenn man die so behandelte PbS-Probe bei höheren Temperaturen (350°) oder sehr viel länger im Vakuum temperiert (ungefähr 10 Stdn.), tritt wieder die frühere elektrische Überschulleitung auf. Der die Defektleitung erzeugende Sauerstoff kann also leicht wieder abgepumpt werden, während der die ursprünglich vorhandene

Überschulleitung vernichtende Sauerstoff wesentlich fester gebunden ist. Abb. 1 zeigt ein Beispiel für einen solchen Versuch. Als Ordinate ist die bei Zimmertemperatur gemessene Leitfähigkeit σ , bzw. die Thermokraft Θ aufgetragen, als Abszisse der Sauerstoffdruck, der

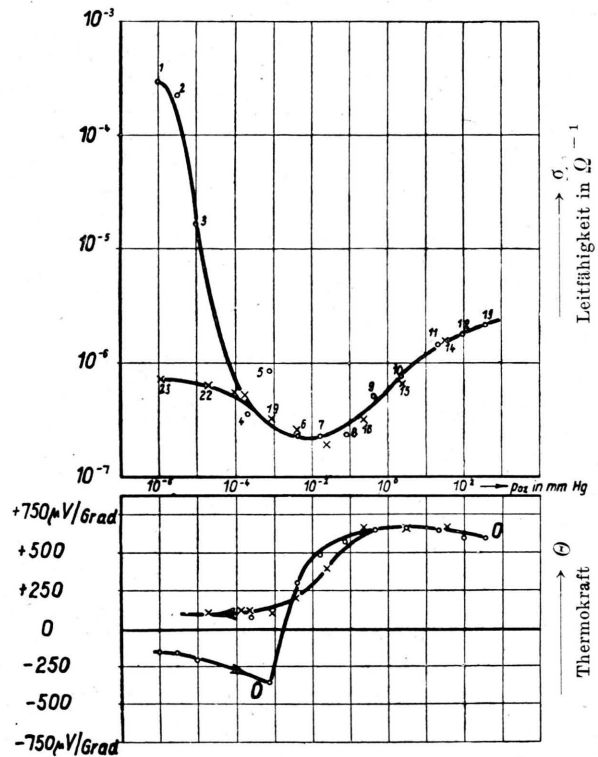


Abb. 1. Änderung von Leitfähigkeit σ und Thermokraft Θ einer überbleiten PbS-Schicht bei Zimmertemperatur durch Sauerstoffaufnahme (o) und Abgabe (x). Die durch Tempern im Vakuum bei 400° überbleite PbS-Schicht wurde dabei je 30 Min. in Sauerstoff von verschiedenem Druck bei 225° getempert und nach Abkühlen auf Zimmertemperatur gemessen.

sich nach 30 Min. langem Tempern bei 225° eingestellt hatte, nachdem Sauerstoff eingelassen wurde. Zuerst wurde stufenweise Sauerstoff in das Versuchsgefäß eingelassen (Punkte 1–13), dann wieder abgepumpt (Punkte 14–23) und jedesmal Leitfähigkeit und Thermokraft der Schicht nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur gemessen.

Wird die Leitfähigkeit nicht bei Zimmertem-

peratur sondern bei Temperaturen über 150° gemessen, so wird durch die ersten geringen Sauerstoffmengen die vorhandene Überschußleitung vernichtet, eine weitere Sauerstoffbehandlung hat aber auf die Leitfähigkeit keinen wesentlichen Einfluß mehr. Auch das vollständige Abpumpen des eingelassenen Sauerstoffs verursacht innerhalb der Versuchszeiten (30 Min.) keine wesentlichen Leitfähigkeitsände-

sichtlich wird der die Defektleitung verursachende Sauerstoff bei Vers. 1 erst während des Abkühlens auf Zimmertemperatur von der PbS-Schicht aufgenommen.

Die in den Beispielen angeführten Zahlenwerte sind keinen Gleichgewichtszuständen zugeordnet, sondern hängen noch etwas von der Zeit des Temperns ab. Gleichgewichtszustände sind auch bei längerem Tempern nicht erreicht worden, sondern es überlagern sich den hier beschriebenen Vorgängen noch langsame Veränderungen der elektrischen Eigenschaften, die in einer chemischen Veränderung der Schicht durch Sauerstoff ihre Ursache haben dürfte³ und zunächst noch nicht genauer untersucht wurden.

4. Deutung und Auswertung der Meßergebnisse mit Sauerstoff

Die Sauerstoffbehandlung wirkt ähnlich auf die PbS-Schicht wie eine Schwefelbehandlung. Wahrscheinlich kommt der Bleiüberschuß durch Schwefellücken im PbS-Gitter zustande. Die ersten Sauerstoffspuren können dann in die Schwefellücken eingebaut werden und können erst bei höheren Temperaturen (350°) daraus wieder entfernt werden. Und zwar erfolgt der Einbau offenbar ganz analog dem des Schwefels als O^- , wodurch die in der Umgebung der Schwefellücke befindlichen Pb^+ -Ionen in Pb^{++} -Ionen übergeführt werden und als Elektronenspender für die Überschußleitung verloren gehen. Bei niedrigen Temperaturen (unter 150°) kann noch auf andere Weise Sauerstoff im PbS untergebracht werden, vielleicht auf Zwischengitterplätzen, der wesentlich weniger stark gebunden ist und elektronische Defektleitung verursacht. Er kann schon durch Erwärmen auf 170° wieder aus dem PbS entfernt werden.

Eine Messung der von der PbS-Schicht aufgenommenen Sauerstoffmengen aus der Druckabnahme beim Tempern, läßt — wenn unsere Deutung richtig ist — eine Bestimmung der im überschußleitenden PbS ursprünglich vorhandenen Störstellenzahl zu. Solche Messungen

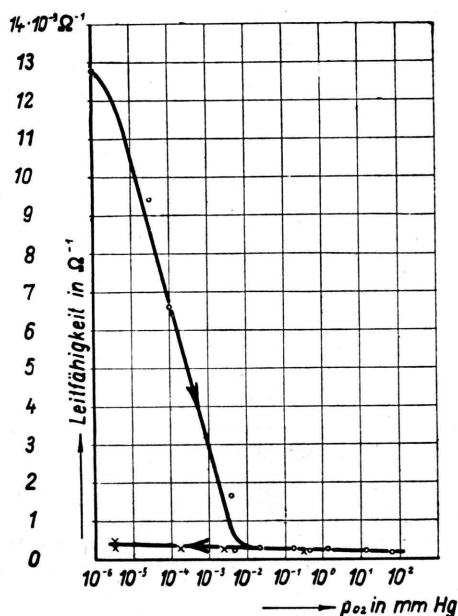


Abb. 2. Leitfähigkeit einer überbleiten PbS-Schicht als Funktion des Sauerstoffdrucks bei 170°.

- (o) Nach stufenweiser O_2 -Zufuhr und 30 Min. langem Tempern gemessen.
- (x) Nach stufenweisem Abpumpen und Tempern gemessen.

rungen. Erst sehr viel längeres Tempern oder Tempern bei höherer Temperatur stellt wieder die ursprünglich vorhandene hohe Leitfähigkeit her. Ein Beispiel zeigt Abb. 2. Hier ist die Leitfähigkeit bei 170°, die sich an einer überbleiten PbS-Schicht nach je 30 Min. langem Tempren in Sauerstoff von verschiedenem Druck bei der gleichen Temperatur eingestellt hat, als Funktion des Sauerstoffdrucks aufgetragen. Man sieht, daß der Wiederanstieg der Leitfähigkeit nach Erreichen des Leitfähigkeitsminimums durch weitere Sauerstoffzufuhr bei höheren Temperaturen unterbleibt. Offen-

³ Schenk u. Albers, Z. anorg. allg. Chem. 105, 164 [1919].

sollen noch durchgeführt werden. Einen groben Anhaltspunkt gibt bereits Tab. 2, in der die bis zu den verschiedenen Versuchspunkten der Abb. 1 insgesamt in das Versuchsgefäß einge-

schichten zwischen den Pulverkörnern zurückzuführen sind. Das läßt sich auf Grund unserer Versuche sehr gut als Wirkung des Luftsauerstoffs verstehen.

P u n k t N r. :	1	2	3	4	5	6	7
g O ₂ pro g PbS:	0	$8 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$

Tab. 2. Die bis zu den verschiedenen Versuchspunkten der Abb. 1 insgesamt in das Versuchsgefäß eingelassenen Sauerstoffmengen, bezogen auf 1 g PbS. Gesamtgewicht der Schicht 25 mg, Schichtdicke $0,9 \mu$.

lassenen Sauerstoffmengen angegeben sind. Diese Werte sind obere Grenzen für die von der PbS-Schicht aufgenommenen Sauerstoffmengen, die aber besonders bei den größeren Werten bei weitem nicht erreicht wurden. Man sieht aus Abb. 1 und Tab. 2, daß eine Sauerstoffaufnahme von höchstens $8 \cdot 10^{-6}$ g Sauerstoff auf 1 g PbS bereits eine Leitfähigkeitsänderung von 20% verursacht. Die bis zum Erreichen des Leitfähigkeitsminimums in Punkt 6 bzw. Punkt 7 der Abb. 1 überhaupt in das Versuchsgefäß eingelassene Sauerstoffmenge beträgt $6,8 \cdot 10^{-4}$ bzw. $1,9 \cdot 10^{-3}$ g Sauerstoff, bezogen auf 1 g der Schicht. Wäre dieser Sauerstoff vollkommen dazu verbraucht worden, um Schwefelfehlstellen auszufüllen, so wäre in der durch Tempern im Vakuum absichtlich stark überbleiten PbS-Schicht ein Fehlbetrag von $1,36 \times 10^{-3}$ bzw. von $3,8 \times 10^{-3}$ g Schwefel pro 1 g PbS vorhanden gewesen. Das ist eine obere Grenze, die aber bestimmt nicht erreicht wurde. Durch eine chemische Analyse sind solche Schwefelfehlbeträge im PbS kaum mehr feststellbar.

Es ist bekannt, daß trotz der hohen Leitfähigkeit des Bleisulfids, Preßkörper von PbS-Pulver hohe Widerstände zeigen, die auf Sperr-

Die Besetzung der Schwefellöcher durch Sauerstoff dürfte aber nur der Anfangszustand einer komplizierteren chemischen Reaktion zwischen Sauerstoff und festem Bleisulfid sein, die sich bei 200° schon mit merklicher Geschwindigkeit abspielt. Die Versuche zeigen, daß in der Beobachtung der elektrischen Eigenschaften des reagierenden Körpers ein Mittel gegeben ist, das über die Rolle der Störstellen beim Ablauf chemischer Reaktionen in festen Stoffen Aufklärung bringen kann.

5. Einfluß von Wasserstoff auf überschußleitendes PbS

Unter gleichen Bedingungen wie in Sauerstoff wurden überbleite PbS-Schichten auch in Wasserstoff getempert. Es ergab sich dabei eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit, die auch nach Abpumpen des Wasserstoffs erhalten blieb, wie das bei fortgesetzter Reduktion eines Überschuß-Halbleiters zu erwarten war. Die PbS-Schichten sind aber gegenüber einer Wasserstoffbehandlung verhältnismäßig unempfindlich im Vergleich zu der starken Empfindlichkeit, die gegenüber Sauerstoffspuren vorhanden ist.