

zu „reinem“ Selen mit $\kappa < 10^{-3} [\Omega \text{ cm}]^{-1}$ übergeht. Nicht durch Zufall scheinen alle früheren Versuche der Hall-Effektbestimmung an hochohmigerem Selenmaterial fehlgeschlagen zu sein; nimmt man im großen den Drehwinkel der Äquipotentialfläche, der der Beweglichkeit proportional ist, als Kriterium für die Meßbarkeit des Effektes an, so müßte man also aus dem negativen Ausgang früherer Versuche auf noch viel kleinere μ -Werte beim gewöhnlichen Se-Material schließen als sie aus den Diestelschen Messungen bestimmt wurden.

Man wird versucht sein, diese anscheinende Variation der Beweglichkeit, die mit einer Änderung der Leitfähigkeit, also doch wohl auch des Defektelektronen- und Störstellengehaltes Hand in Hand zu gehen scheint, formal durch das Auftreten noch höherer m_+ -Werte zu erklären und damit das Auftreten anomal hoher und variabler m_+ -Werte mit einem durch die Störstellendichte primär bedingten Mechanismus in Verbindung zu bringen. Mit allem Vorbehalt möchte ich daher die Vermutung aussprechen, daß die Defekthalbleitung im kristallinen Selen nicht von freien Defektelektronen getragen wird, sondern vom Typ der zuerst von G. Busch für SiC

diskutierten Störbandleitung ist (verwandt mit meiner früheren „Tunnelleitung“), wobei die Elektronen oder Defektelektronen unter Überwindung relativ breiter und hoher Potentialberge zwischen besetzten und unbesetzten Störstellenniveaus überzugehen in der Lage sind. Hierbei wird die effektive Masse automatisch groß gegen die freie Elektronenmasse und nimmt überdies in exponentieller Weise mit abnehmender Störstellendichte zu.

Natürlich ist die Basis für eine solche Vermutung bisher sowohl experimentell wie theoretisch in keiner Weise ausreichend; insbesondere fehlt zur Auswertung der zahlreich vorhandenen Thermokraftmessungen an Selenproben verschiedenster Leitfähigkeit vorläufig noch eine genauere Theorie der Thermokraft von Elektronen oder Defektelektronen eines Störleitungsbandes. Ich hätte mich auch zur Mitteilung einer solchen Vermutung nicht entschlossen, wenn nicht der Wunsch nach Veröffentlichung meines Korrespondenzbeitrages vorgelegen hätte; so kann ich nur hoffen, daß diese Mitteilung für die anderen Kollegen als Anregung in einer Richtung wirkt, die von dem geraden Weg zur Wahrheit nicht allzu sehr divergiert.

Negative Ionen bei Dissoziation von SeH_2 und SH_2 durch Elektronenstoß und die Elektronenaffinität des Schwefels und des Selen

Von H. NEUERT

Aus dem Physikalischen Staatsinstitut, Hamburg

(Z. Naturforsch. 8a, 459—462 [1953]; eingegangen am 26. Juni 1953)

Infolge von Dissoziation durch Elektronenstoß entstehen in H_2Se und H_2S zahlreiche negative Ionen, und zwar eindeutig fast nur Se^- - und S^- -Ionen. In beiden Fällen sind die Elektroneneinfangprozesse besonders ausgeprägt. Das *Appearance Potential* dieser Prozesse wird massenspektrometrisch für H_2Se zu $2,3 \pm 0,3$ eV, für H_2S zu $2,9 \pm 0,3$ eV gefunden. Nach der Energiebilanz dieser Prozesse ergibt sich für die Elektronenaffinität von S ein Wert von etwa 3,5 eV, für Se von etwa 2,9 eV. Bei H_2Se wird eine weitere schmale Gruppe von Se^- -Ionen gefunden, deren *Appearance Potential* von $5,5 \text{ eV} \pm 0,3 \text{ eV}$ gerade mit der zur Dissoziation von H_2Se in $\text{Se} + 2 \text{ H}$ benötigten Energie übereinstimmt. In Anlehnung an ähnliche Beobachtungen bei O⁻-Ionen wird diese Gruppe angeregten Se^- -Ionen zugeordnet, wobei die Anregungsenergie dem Betrag nach etwa so groß ist wie die Elektronenaffinität.

Bei früheren massenspektrometrischen Untersuchungen an H_2S und H_2Se ¹ wurde festgestellt, daß bei der Dissoziation dieser Gase durch Elektronenstoß auch negative Ionen entstehen. Das Auftreten solcher Ionen ist nun, nachdem gegenüber den früheren Versuchen durch Verbesserung der

Ionenquelle die Ionenintensität des zur Verfügung stehenden Massenspektrometers wesentlich gesteigert werden konnte, erneut untersucht worden. Es zeigte sich, daß die relative Ausbeute an negativen Ionen beim H_2Se am größten ist. Die Besonderheiten des Zusammenhanges zwischen Ionenintensität und Elektronenenergie kommen daher beim H_2Se am deutlichsten zum Ausdruck.

¹ H. Neuert u. H. Clasen, Z. Naturforsch. 7a, 410 [1952].



Bestimmung der Ionensorten

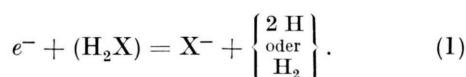
Zunächst wurde festgestellt, mit welcher Sorte von Ionen man es hier zu tun hatte. Man kann bei den Molekülen der vorliegenden Art H_2X negative Ionen sowohl von der Sorte HX^- als auch der Sorte X^- erwarten. Von Mann, Hustrulid und Tate² ist nun gezeigt worden, daß bei Elektronenstoß auf H_2O ganz überwiegend die Ionensorte O^- auftritt. Es mußte hier also zunächst untersucht werden, ob vorwiegend S^- und Se^- oder SH^- und SeH^- auftreten. Bei beiden Molekülarten wurde praktisch nur eine Ionensorte gefunden. In dem interessierenden Bereich standen in den negativen Ionen des Cl (Cl^{35-} und Cl^{37-}) 2 Eichwerte für die negative Massenskala zur Verfügung. Durch Extrapolation wurde gefunden, daß die größte negative Ionen-Intensität bei H_2S bei der Masse 32 auftritt, also dem S^- zuzuschreiben ist.

Durch Vergleich der Magnetfeldwerte (Massenskalenwerte) für die positiven und negativen Cl^{35-} und Cl^{37-} -Ionen wurde festgestellt, daß bei dem benutzten Massenspektrometer die positive und negative Massenskala nur unwesentlich voneinander abweichen. So wurde ebenfalls bestätigt, daß man es beim H_2S vorwiegend mit der Masse 32⁻ und beim H_2Se mit den den Se^- -Isotopen entsprechenden Massen zu tun hat. Dieser Befund steht voll im Einklang mit den früheren Beobachtungen² am H_2O .

Bei H_2Se konnten mit Sicherheit auch negative SeH^- -Ionen beobachtet werden. Bei einer Elektronenenergie von 50 eV war das Intensitätsverhältnis von (Se^-/SeH^-)-Ionen etwa 40. Für H_2S kann eine entsprechende Zahlenangabe nicht gemacht werden, da sich für das häufigste S-Isotop, S^{32} , die Linie ($S^{32}H^-$) der Massenlinie S^{33-} überlagert. Die Ionenintensität war zu gering, um das gesuchte Verhältnis etwa bei Isotop S^{34} messen zu können.

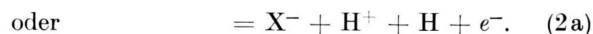
Bildung negativer Ionen

Für die Bildung negativer Ionen X^- kommen zwei Arten von Prozessen in Betracht. Beim ersten dissoziiert das Molekül H_2X bei Elektronenstoß in X und den Rest (H_2 oder 2 H). Das schwere Atom X hat dabei das stoßende Elektron eingefangen.



Ist $D(H_2X)$ die Dissoziationsenergie, $-EA$ die bei der Elektronenanlagerung freiwerdende Energie, so kann dieser Prozeß bei der Mindestenergie $D(H_2X) - EA(X)$ einsetzen. Können die Dissoziationsbruchstücke angeregt sein oder mit kinetischer Energie wegfliegen, so muß die Energie vom stoßenden Elektron zusätzlich mitgebracht werden. Da sich dieser Prozeß erfahrungsgemäß nur in einem engen Energiebereich abspielt, spricht man hier auch von Elektroneneinfangsresonanz.

Beim zweiten Prozeß tritt Dissoziation in ein negatives und mindestens ein positives Bruchstück auf gemäß



Ist $IP(\overset{H}{H}_2)$ das Ionisierungspotential von ($\overset{H}{H}_2$), dann ist die Mindestenergie für das Auftreten dieses Prozesses $= D(H_2X) + IP(\overset{H}{H}_2) - EA(X)$.

Sowohl im ersten wie im zweiten Falle können in entsprechender Weise auch negative Wasserstoffatomionen entstehen. Diese sind beim H_2O von Mann, Hustrulid und Tate² nachgewiesen worden. Bei den Vorgängen an H_2S und H_2Se ist die Bildung von H^- -Ionen seltener, so daß hier keine näheren Untersuchungen vorgenommen wurden.

Meßresultate

a) H_2Se . Es wurde mit dem Massenspektrometer die Intensität der negativen Ionen als Funktion der Elektronenenergie gemessen. Die Messungen wurden an der Linie Se^{80} vorgenommen. Wie schon von Mann, Hustrulid und Tate² bei den O^- -Ionen am H_2O beobachtet, tritt auch hier bei kleinen Elektronenenergien ein schmales Intensitätsmaximum auf, das den Ionen aus Prozeß (1) zuzuschreiben ist. Das Intensitätsmaximum wurde bei $3,4 \pm 0,3$ eV gefunden, das erste Auftreten der Se^- -Ionen (Appearance Potential) wurde bei $2,2 \pm 0,3$ eV beobachtet. Diese Werte für die kritischen Elektronenenergien sind bereits in der üblichen Weise bezüglich des Volta-Potentials korrigiert.

Als Eichwerte werden dazu die Elektronenenergien gemessen, bei denen die Cl^- -Ionen aus HCl bzw. die NH_2^- -Ionen aus NH_3 auftreten. Die kritischen Werte der Einfangsresonanzen dieser Ionen sind bereits von Nier und Hansen³ bzw. von

² M. Mann, A. Hustrulid u. J. Tate, *Physic. Rev.* **58**, 340 [1949].

³ A. O. Nier u. E. E. Hanson, *Physic. Rev.* **50**, 722 [1936].

Mann, Hustrulid und Tate² bestimmt worden. Die sich aus den beiden Eichmessungen ergebenden Korrekturen an den hier vorliegenden Elektronenenergiewerten stimmten auf 0,2 eV überein.

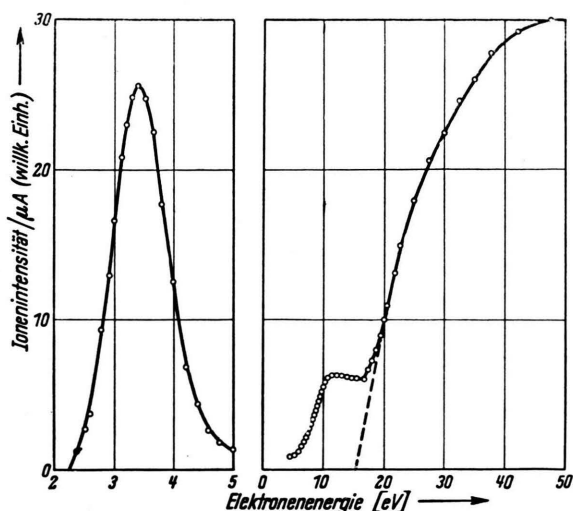


Abb. 1. Se^- -Ionen aus H_2Se bei Elektronenstoß.

In Abb. 1 ist die gemessene Abhängigkeit der Ionenintensität von der Elektronenenergie aufgetragen. Bei den größeren Elektronenenergien treten zahlreiche negative Se^- -Ionen auf, die dem Prozeß (2) oder (2a) entstammen. Die größte Häufigkeit dieses Prozesses liegt bei 50–80 eV. Der Mindestwert der Elektronenenergie für diesen Prozeß (Appearance Potential) kann durch Extrapolation der Werte bei den höheren Energien (gestrichelte Gerade in Abb. 1) bestimmt werden. Der so gefundene Wert von $15,5 \pm 1$ eV ist allerdings ungenau.

Aus dem Kurvenverlauf ist ersichtlich, daß bei etwas niedrigerer Elektronenenergie noch eine zweite intensitätsschwächere schmale Gruppe von

Ionen auftritt, deren Appearance Potential bei etwa $5,5 \pm 0,3$ eV liegt. Der Kurvenverlauf im Bereich dieser Gruppe war gut reproduzierbar. Das Verhältnis der Maxima dieser und der ersten Gruppe der Ionen aus Einfangsresonanz schien allerdings noch etwas vom Gasdruck in der Ionenquelle abzuhängen.

b) H_2S . Beim H_2S sind die Ionenintensitäten im ganzen im Vergleich zum H_2Se erheblich geringer. Die meisten S^- -Ionen entstammen hier dem Prozeß (1) bei geringen Elektronenenergien (vgl. Abb. 2).

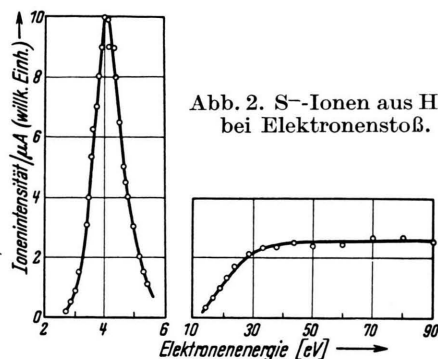


Abb. 2. S^- -Ionen aus H_2S bei Elektronenstoß.

Das Appearance Potential für diese Ionen liegt bei $2,9 \pm 0,3$ eV, das Intensitätsmaximum bei $4,0 \pm 0,3$ eV. Das Auftreten einer zweiten schwächeren Ionen-Gruppe wie im Falle des H_2Se konnte infolge der nur geringen Ionenströme nicht mit Sicherheit gefunden werden. Aus demselben Grunde konnte auch das Appearance Potential der Ionen aus Prozeß (2) nicht genauer bestimmt werden.

Diskussion der Meßresultate

In Tab. 1 sind die gemessenen und die sonst bekannten kritischen Potentiale sowie andere, für die Diskussion erforderliche Moleküldaten zusammengestellt. Wie bereits angegeben, können die X^- -

	H_2O^2	H_2S	H_2Se
Dissoziationsenergie D_1 ($\text{H}_2\text{X} \rightarrow \text{X} + 2 \text{H}$)	9,5	6,5	5,3
Dissoziationsenergie D_2 ($\text{H}_2\text{X} \rightarrow \text{X} + \text{H}_2$)	5,0	2,0	0,8
Appearance Potential des Prozesses (1), gemessen	7,5	$2,9 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,3$
Intensitätsmaximum des Prozesses (1)	mehrere	$4,0 \pm 0,3$	$3,4 \pm 0,3$
Appearance Potential der 2. Ionengruppe	—	—	$5,5 \pm 0,3$
Elektronenaffinität EA (X)	$2,2-2,3$	geschätzt 2,5 gemessen ca. 3,5	— ca. 3,0
Appearance Potential des Prozesses (2), erwartet	20,9	etwa 14,1	etwa 13,4
Appearance Potential des Prozesses (2a), erwartet	18,3	„ 16,6	„ 15,9
Appearance Potential der Prozesse (2 u. 2a), gemessen	23,7	—	$15,2 \pm 1$

Tab. 1. Kritische Potentiale (in eV) für das Auftreten negativer Ionen durch Elektronenstoß bei H_2S und H_2Se .

Ionen aus dem Prozeß (1) bei einer Mindestenergie $D - EA$ auftreten. Die Elektronenaffinität ist nur bei S^- (zu 2,5 eV) abgeschätzt worden⁴, bei Se^- gar nicht bekannt. Findet bei dem Elektronenstoß eine Dissoziation zu $\text{X} + \text{H}_2$ statt, dann wäre für das H_2S der Wert von D_2 (2,0 eV) $- EA$ (2,5 eV) negativ, es müßten also günstigenfalls schon negative Ionen bei den niedrigsten Elektronenenergien auftreten. Das gleiche müßte man für H_2Se erwarten, wenn man annimmt, daß EA (Se) nicht sehr von EA (S) verschieden ist. Es werden aber in den beiden Fällen Ionen erst ab 2,2 eV bei Se^- und ab 2,8 eV bei S^- beobachtet. Diese entstammen daher vermutlich, wie auch schon bei H_2O beobachtet worden ist, den Dissoziationen in $\text{X} + 2\text{H}$. Mit den bekannten Dissoziationsenergien von D_1 (H_2S) = 6,5 eV und D_1 (H_2Se) = 5,3 eV und den geschätzten Werten für EA müßten die Appearance Potentiale der beiden Vorgänge bei 4,0 eV bzw. etwa 2,8 eV liegen. Die gefundenen AP -Werte liegen in beiden Fällen niedriger als erwartet. Aus den hiesigen Messungen würden für die Elektronenaffinitäten daher etwas höhere Werte folgen als die geschätzten, nämlich ca. 3,5 eV für S^- und ca. 3,0 eV für Se^- .

Die maximalen Intensitäten der X^- -Ionen aus (1) werden in beiden Fällen, wie auch bei O^- aus H_2O , bei etwas höheren Elektronenenergien gefunden. Der Grund hierfür ist wohl darin zu suchen, daß bei derartigen Dissoziationsvorgängen häufig den Bruchstücken noch kinetische Energie (von wenigen eV) erteilt wird. Dies ist für eine Reihe von Fällen von Hagstrum⁵ experimentell gezeigt worden. Daß dies auch hier der Fall sein mag, geht aus der Form der Kurven für die Einfangsresonanz hervor, die beide nach der Seite der größeren Energien hin verbreitert sind.

Würde man die erste Gruppe der Dissoziation in $\text{X} + \text{H}_2$ zuordnen müssen, dann würden die obigen Werte bedeuten, daß solche Dissoziationen überhaupt nur mit kinetischen Energien von einigen eV stattfinden. Dies widerspricht aber der Erfahrung bei ähnlichen Prozessen, bei denen immer auch Dissoziationen mit kinetischer Energie Null gefunden worden sind.

Die zur Bildung von X^- -Ionen nach (2) erforderliche Mindestelektronenenergie würde bei H_2S 14,1 eV, bei H_2Se etwa 13,4 eV betragen. Nach Prozeß (2a) wäre bei H_2S die Mindestenergie 16,6 eV, bei

H_2Se etwa 15,9 eV erforderlich. Bei H_2Se ist ein Appearance Potential von $15,2 \pm 1$ eV gemessen worden, das gerade zwischen den beiden theoretisch erwarteten Werten liegt. Die Meßgenauigkeit ist allerdings zu gering, um etwa eine genaue Bestimmung von EA aus dieser Messung zu ermöglichen.

Für das Appearance Potential des zweiten, schwächeren Maximums bei H_2Se ist ein Wert von $5,5 \pm 0,3$ eV gefunden worden. Dieser Wert stimmt auffallenderweise recht genau mit der Dissoziationsenergie von $\text{H}_2\text{Se} \rightarrow \text{Se} + 2\text{H}$ (5,3 eV) überein. Nach Massey⁶ ist es nun möglich, daß negative Ionen in einem angeregten Zustand entstehen. Als Anregungsenergie kommt dabei nur eine Energie in Betracht, die etwa gerade so groß ist wie die Elektronenaffinität; d. h. in diesem Falle ist das Elektron nun sehr locker an das Atom gebunden. Solche angeregten negativen Ionen sind im Falle des O^- aus CO , NO oder O_2 ⁴ beobachtet worden. Die Anregungsenergie betrug dort etwa 2,2 eV, während die Elektronenaffinität von O zu 2,3 eV bekannt ist. Bei Elektroneneinfangsprozessen würde damit die aus der Elektronenaffinität gewonnene Energie wieder durch die fast gleiche Anregungsenergie verbraucht werden. Die Mindestenergie für solche Prozesse wäre damit gerade etwa gleich der Dissoziationsenergie. Infolge der guten Übereinstimmung des für die zweite Ionengruppe gefundenen Appearance Potentials mit der Dissoziationsenergie des H_2Se liegt es nahe zu vermuten, daß es sich hierbei um die genannte Erscheinung der Bildung angeregter negativer Ionen bei Dissoziation durch Elektronenstoß handelt. Es ist nicht ersichtlich, auf welche andere Weise noch die von den Elektronen gegenüber dem ersten Intensitätsmaximum zusätzlich eingebrachten Energien von einigen 3–5 eV verbraucht werden könnten. Die zur möglichen Anregung von H benötigte Mindestenergie beträgt 10,1 eV; das ist erheblich mehr, als beim Auftreten des beobachteten zweiten Maximums zur Verfügung steht. Es käme höchstens in Betracht, daß der Dissoziationsprozeß auch noch gerade mit der kinetischen Energie von 4–ca. 11 eV der Bruchstücke besonders häufig auftritt.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr. Fleischmann, danke ich für die Bereitstellung von Institutsmitteln, den Herren H. Gutbier und O. Rosenbaum für Hilfeleistung bei den Messungen.

⁴ J. E. Mayer u. H. Maltbie, Z. Physik **75**, 748 [1932].

⁵ H. D. Hagstrum, Rev. mod. Physics **23**, 185 [1951].

⁶ H. S. Massey, Negative Ions, Cambridge Univ. Press, London 1950.