

$$\frac{g_{IIA}}{g_K} = \frac{2 + 1}{2 + n_i^2} \cdot \frac{2 \epsilon + 1}{2 \epsilon + n_i^2} < 1. \quad (12)$$

Wenn die KP nach Kirkwood vorliegen, so kann man das Resultat einer eventuellen Berechnung nach Harris und Alder auf Grund von (10) abschätzen. Die Abschätzung ergibt die in Tab. 2 zusammen-

Gemisch		Unter Zugrundelegung der Theorie von Harris u. Alder		Kirkwood	
		( $K_A$ ) <sub>B</sub>	( $K_B$ ) <sub>A</sub>	( $K_A$ ) <sub>B</sub>	( $K_B$ ) <sub>A</sub>
A	B				
CHCl <sub>3</sub> — (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O		1,25	1,45	2,38	2,40
CHCl <sub>3</sub> — n-(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> O		1,04	1,21	2,08	2,34
CHCl <sub>3</sub> — (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO		0,78	0,57	1,35	1,72
CHCl <sub>3</sub> — CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>		0,42	1,04	0,95	1,275
CHCl <sub>3</sub> — (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		0,17	0,18	0,47	0,58

Tab. 2. RKP einiger Gemische unter Zugrundelegung der Theorie von Kirkwood und der von Harris und Alder.

gestellten Orientierungswerte der RKP für einige binäre Chloroformgemische. Wie wir schon wissen, kann für diese Gemische eine mittlere Koordinationszahl von höchstens  $z = 1$  angenommen werden. Die Theorie von Harris und Alder stellt also vom Standpunkte unserer Messungen und Berechnungen insofern einen gewissen Fortschritt verglichen mit Kirkwood dar, als sich für die RKP *kleinere* Werte ergeben, und wenn man jene im Sinne des Kirkwoodschen Vorschlags für die Annäherung als  $z \cos \gamma$  interpretieren will, so sind die Werte für die meisten Fälle schon diskutabel. Für die Gemische mit Äther sind die erhaltenen Beträge allerdings immer noch zu groß, als daß mit Rücksicht auf  $z \leq 1$  der Kirkwoodsche Vorschlag für die Annäherung acceptabel wäre. Eine genaue Durchrechnung der Meßresultate nach Harris und Alder für die hier diskutierten Gemische müßte zuverlässigere Resultate bringen.

## Höchstfrequenzleitfähigkeit von hexagonalem Selen<sup>1</sup>

Von H. REBSTOCK und K. SEILER

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart und dem Standard Laboratorium der Süddeutschen Apparate-Fabrik, Nürnberg

(Z. Naturforsch. 9a, 49—55 [1954]; eingegangen am 3. Dezember 1953)

Clemens Schaefer zum 75. Geburtstag

In einer konzentrischen Meßleitung werden bei etwa 40 cm Wellenlänge die Leitfähigkeiten verschieden lange bei 217° C getemperter Selen-Proben variablen Jodgehaltes gemessen. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Gleichstrommessungen zeigt sich, daß der Halogengehalt die Leitfähigkeit der Selen-Kristalle nicht wesentlich modifiziert. Dem Halogen kann demnach keine dotierende Wirkung zugeschrieben werden. Dagegen wird, wie auf Grund elektronenmikroskopischer Aufnahmen festgestellt wurde, die Keimbildung durch einen Jodzusatz gefördert. Das führt dazu, daß im anfänglichen Teil der Umwandlungskurve (kurze Temperzeiten) halogenierte Proben schneller in die hexagonale Modifikation umgewandelt werden als reines Material. Die mit der Rekristallisation innerhalb der Kristallite verbundene Ordnung, die etwa bei den Temperzeiten des Widerstandsminimums einsetzt, wird außerdem durch einen Jodzusatz begünstigt und damit die bei längeren Temperzeiten eintretende Widerstandszunahme erklärt.

### 1. Ziel dieser Arbeit

Bei dem umfangreichen Wissen über die halbleitenden Elemente Germanium und Silicium ist angesichts der Bedeutung des Selens die Frage berechtigt, warum die Kenntnisse der Halbleitereigenschaften dieses Stoffes noch sehr lückenhaft sind. Dabei hatte man sich bereits Jahrzehnte mit Selen

beschäftigt, ehe Germanium als Halbleiter überhaupt in Erscheinung trat und die Halbleiternatur des Siliciums noch heiß umstritten war<sup>2</sup>. Einer der Gründe ist, daß der elektrische Leitfähigkeitsmechanismus des Selens komplizierter als der von Germanium ist, das bei diesem Vergleich geradezu als ein Schulbeispiel bezeichnet werden kann. Außerdem haben auch bei Germanium meist nur die Un-

<sup>1</sup> Vorgetragen auf der Physikertagung in Innsbruck am 21. 9. 1953.

<sup>2</sup> Vgl. z. B. B. Gudden, Ergebni. exakt. Naturwiss. 13 224 [1934].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

tersuchungen von Einkristallen einfache und eindeutige Zusammenhänge erkennen lassen. Soweit Selen-Einkristalle, die meist nur in kleinen Abmessungen hergestellt werden konnten, bisher untersucht wurden, haben sie zum Verständnis der mikrokristallinen Selenschichten nicht viel beitragen können; wohl deshalb, weil Fehlordnungsscheinungen an diesen Einkristallen nur selten untersucht wurden. Außerdem ist nicht auszuschließen – auch bei Germanium und Silicium nicht – daß sich das mikrokristalline Gefüge bezüglich der Einbaumöglichkeiten von Störstellen der verschiedensten Art anders verhält wie der Einkristall. Neben der Untersuchung der Einkristalle ist deshalb die der mikrokristallinen Modifikationen durchaus notwendig.

Die Deutung von Leitfähigkeitsmessungen an mikrokristallinem Selen ist allerdings schwierig, weil ein Mischkörper aus mindestens 2 Zuständen verschiedenen Ordnungsgrades vorliegt und weder Konzentrationsverhältnis noch Leitfähigkeit der Komponenten bekannt sind. Von verschiedenen Autoren wurde in letzter Zeit die Vermutung geäußert, daß zwischen den einzelnen Selen-Kristalliten Gebiete hohen Widerstandes liegen<sup>3</sup>. Demnach würden Gleichstrommessungen eher Aufschluß über die Zwischengebiete als über die Kristallite selbst bringen können. Über die Leitfähigkeit der Kristallite geben Hochfrequenzmessungen Auskunft. Die dafür erforderliche Frequenz ist von Volumen und Widerstand der interkristallinen Gebiete abhängig. Je kleiner beide sind, um so eher zeigt eine niedere Frequenz bereits die Leitfähigkeit des Kristallits. Bei Selen werden flächenhafte Sperrsichten und dünne Zwischengebiete schon im Bereich der dm-Wellen kapazitiv überbrückt. Wir haben deshalb unsere ersten Messungen zunächst bei etwa 40 cm Wellenlänge durchgeführt.

Als nächstliegendes Beispiel für eine solche Höchstfrequenz-Messung wurde im Dunkeln die Zimmertemperatur-Leitfähigkeit verschieden lange bei 217° C getemperter Selenproben variablen Jodgehaltes untersucht. Über diese Umwandlungskurven liegen von technischer Seite viele Gleichstrom-

<sup>3</sup> Vgl. z.B. K. W. Plessner, Proc. physic. Soc. Sect. B **64**, 671 [1951]; H. W. Henkels, J. appl. Physics **22**, 1265 [1951] und die in beiden Arbeiten angegebene ältere Literatur.

<sup>4</sup> H. Meinke, Meßgeräte und Meßverfahren für Dezimeter-Wellen, München 1948 (im Manuscript veröffentlicht).

<sup>5</sup> O. Schmidt, Hochfrequenztechn. u. Elektroakust. **41**, 2 [1933].

messungen vor, so daß letztere nicht wiederholt zu werden brauchen.

Seit 25 Jahren wird dem Selen bei der Gleichrichter-Herstellung Halogen zugefügt, ohne daß der Wirkungsmechanismus dieser Maßnahme bis heute klar erkannt wurde. Die vorliegenden Messungen sollen zunächst einen Beitrag zur Beantwortung der Frage liefern, inwiefern der Halogengehalt die Leitfähigkeit des Selen-Kristallits beeinflußt. Darüber hinaus wird an Hand elektronenmikroskopischer Aufnahmen die durch den Jodgehalt beeinflußbare Strukturumwandlung des hexagonalen Selens während der Temperung und ihr Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit studiert.

## 2. Meßmethode

a) Überblick und Aufbau des Meßplatzes. Einen Überblick über die einzelnen Meßverfahren im Dezimeter-Wellengebiet hat Meinke<sup>4</sup> gegeben. Hier wurde das wohl am häufigsten angewandte Verfahren benutzt, den unbekannten Widerstand als Abschluß einer konzentrischen Meßleitung zu messen. Diese Methode wurde erstmals von Schmidt<sup>5</sup> angegeben: Die ankommende elektromagnetische Welle wird in der Eingangsebene des Widerstandes reflektiert, wobei die reflektierte Komponente nach Betrag und Phase durch den Abschlußwiderstand bestimmt wird. Die infolge des Gegeneinanderlaufens der beiden Wellenzüge sich bildende stehende Welle wird mit einer Sonde ausgemessen, wobei man eine kapazitive Spannungsabtastung oder eine induktive Stromabtastung vornehmen kann. Bei der vorliegenden Untersuchung wird wegen der mit einfachen Hilfsmitteln erreichbaren definierten Ankopplung des Abtasters die erstere vorgezogen, jedoch hat Tischer<sup>6</sup> auch auf wesentliche Vorteile der induktiven Methode hingewiesen. Aus der Welligkeit der stehenden Welle, d. h. z. B. aus ihrem Spannungsverhältnis in den Minima und Maxima sowie aus dem Abstand des ersten Minimums von der Eingangsebene des Widerstandes ergibt sich der Abschlußwiderstand nach Betrag und Phase<sup>7,8</sup>.

Abb. 1 zeigt eine Skizze der Meßanordnung. Verwendet wurde eine lineare, konzentrische Meßleitung mit versilbertem Innenleiter und dem Wellenwiderstand von 70 Ω. Die Abtastsonde gibt die Wechselspannung über einen abstimmbaren Resonanzkreis auf eine Silicium-Diode. Nach HF-Siebung gelangt die gleichgerichtete Spannung an das Anzeige-Galvano-

<sup>6</sup> F. Tischer, Genauigkeit der Impedanzmessungen bei Mikrowellen, Kungl. Techniska Högskolans Handlingar; Trans. Roy. Inst. Techn., [Stockholm] Nr. 36 [1950]. F. Tischer, Die induktive Sonde f. Meßleitungen b. Mikrowellen, ebd. Nr. 45 [1951].

<sup>7</sup> F. W. Gundlach, Grundlagen der Höchstfrequenztechnik, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1950.

<sup>8</sup> H. Meinke, Theorie der HF-Schaltungen, Oldenbourg, München 1951.

meter. Als Sender diente ein solcher älteren Typs von Rohde & Schwarz für den Bereich von 170–800 MHz, der ein sorgfältig geregelter Netz benötigte. Sender und Meßleitung wurden mit einem angepaßten Dämpfungsglied entkoppelt, um Rückwirkungen der Meßleitung auf den Sender auszuschließen. Die gesamte Apparatur war gut abgeschirmt, Isolierstützen und Durchmessersprünge der Meßleitung nach der Knotenverschiebungsmethode<sup>8</sup> kompensiert.

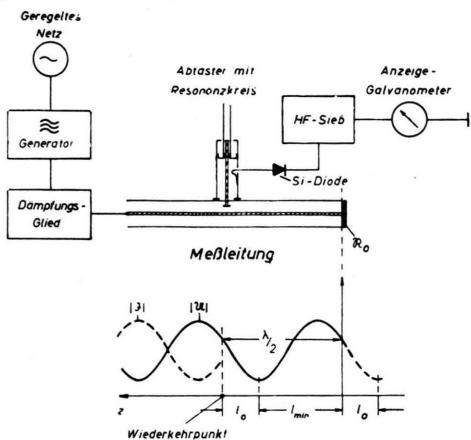


Abb. 1. Blockschaltbild zur Messung der Hochfrequenzleitfähigkeit des Selen.

b) Zur Auswertung. Aus dem nach dem oben skizzierten Verfahren bestimmten Abschlußwiderstand sind Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante des zunächst als homogen angenommenen Materials zu berechnen. Der Einfluß der geometrischen Anordnung, der bei diesen hohen Frequenzen wesentlich wird, läßt sich abtrennen, wenn man sich auf möglichst einfache Formen beschränkt. Die Selen-Messungen wurden deshalb so durchgeführt, daß die Probe in Ringform zwischen Außen- und Innenleiter in der offenen Leitung (d. h.  $\lambda/4$  von dem kurzgeschlossenen Ende entfernt) gemessen wurde. Lediglich ein Teil der Kontrollmessungen mit Germanium wurde wegen der anfänglichen Schwierigkeiten bei der Herstellung genügend großer durchbohrter Germanium-Einkristalle durch Einbau eines zylinderförmigen Germanium-Einkristalls an Stelle des Innenleiters der jetzt kurzgeschlossenen Leitung ausgeführt. Da in unserem Fall die Permeabilität  $\mu$  reell und gleich 1 ist<sup>9</sup>, konnte auf die im allgemeinen Fall bei 4 unbekannten Material-Konstanten notwendige 2. Messung oder die Durchführung einer Vierpolmessung verzichtet werden.

Die Auswertung der Scheibenmessung erfolgte in Anlehnung an eine Arbeit von Untermann<sup>10</sup>, wobei jedoch in Übereinstimmung mit einer schriftlichen Mitteilung des Verfassers diese Arbeit ab Gleichung (51) geändert werden muß [statt  $\Psi = 4 l \pi / \lambda$  muß es dort heißen:  $\Psi = (4 l \pi / \lambda) - \pi$ ]. Ein Teil der Auswertung wird bei Untermann graphisch ausgeführt; diese Dia-

gramme mußten für unsere Zwecke wesentlich verfeinert werden.

Für die ebenfalls benutzte Stäbchenmethode wurde zur Auswertung die gewöhnliche Theorie der gedämpften Leitung<sup>7</sup> herangezogen. Dabei ist aber die an der Stoßstelle Innenleiter-Einkristall auftretende Feldverzerrung nicht erfaßt. Ebenso sind Angaben über die DK nach der Stäbchenmethode kaum möglich, weil der entsprechende Term aus der Differenzbildung von zwei nahezu gleichgroßen, mit Meßfehlern behafteten Größen hervorgeht. Außerdem ist der Einfluß des Skin-Effektes bei unseren Proben schwieriger zu übersehen. Aus diesen Gründen ist der Scheibenmessung, vor allem auch wegen der größeren Meßgenauigkeit, stets der Vorzug zu geben.

c) Kontrollmessungen und Meßgenauigkeit. Die Leitung wurde nach den üblichen Verfahren<sup>4,8</sup> auf Störspannungen, Oberwellen, Rückwirkungen der Meßleitung – insbesondere des Abtasters – auf den Sender und die quadratische Gleichrichtung der Anzeige überprüft. Genauigkeit und Zuverlässigkeit wurde an leicht berechenbaren Impedanzen erkannt. Für die Meßgenauigkeit der Anordnung darf auf Grund dieser Messungen und nach Kritik der Fehlerquellen an Hand der Arbeiten von Meinke und der Arbeit von Tischer<sup>6</sup> ein Fehler von 2–5 %, je nach dem Grad der Fehlanpassung des zu messenden Widerstandes, angegeben werden. Man wird infolgedessen die zu messenden Widerstandswerte möglichst so wählen, daß der unbekannte komplexe Widerstand in der Größenordnung des Wellenwiderstandes der Meßleitung liegt, was sich durch entsprechende Gestaltung der Proben oft erreichen läßt.

Die Streuungen der Messung an Selenscheiben betrug etwas mehr, nämlich  $\pm 5\%$ , wie aus Kontrollmessungen verschiedener gleichbehandelter Proben, die einzeln und in Gruppen bis zu vier Scheiben gemessen wurden, geschlossen werden konnte. Dies ist vor allem auf Lufteinschlüsse zurückzuführen, die sich trotz sorgfältigster Probenherstellung nicht ganz vermeiden ließen. Bei der Messung der Scheiben ist peinlich auf gute Kontakte zu achten, da sonst leicht beträchtliche Fehler auftreten können<sup>11</sup>. Unsere Selen-Scheiben wurden sorgfältig mit Hydrokollag in die Leitung eingekittet.

d) Meßergebnisse an Germanium. Um Meßmethode und Auswertung zu kontrollieren, wurden schließlich Proben aus einkristallinem Germanium im Bereich von  $\rho = 5$  bis  $50 \Omega \text{ cm}$  bei Zimmertem-

<sup>9</sup> An einer Probe wurde dies mit Hilfe einer Vierpolmessung nachgeprüft.

<sup>10</sup> G. Untermann, Z. angew. Physik **2**, 237 [1950].

<sup>11</sup> A. Herspring, Frequenz **6**, 345 [1952].

peratur nach der Scheiben- und Stäbchenmethode untersucht. Dabei ergab sich im Rahmen der Meßgenauigkeit von maximal  $\pm 2\%$  völlige Übereinstimmung mit den Gleichstromwerten der Leitfähigkeit. Dies ist im Einklang mit amerikanischen Arbeiten<sup>12</sup>, die bei 730 MHz und den von uns untersuchten Leitfähigkeiten keine Unterschiede gegen die Gleichstromwerte erwarten lassen. Auch die von uns bestimmte DK von  $16,8 \pm 2\%$  ist in guter Übereinstimmung mit diesen Messungen und den Ultrarot-Werten.

An Stäbchen aus mehrkristallinem Germanium wurde außerdem festgestellt, daß Sperrsichten und Korngrenzen bei einer Frequenz von 730 MHz bei einem spez. Widerstand von mehr als  $1 \Omega \text{ cm}$  kapazitiv überbrückt werden. Da die Sperrsichten bei allen Halbleitern etwa in der Größenordnung von  $1 \mu$  liegen, läßt sich dieser kapazitive Kurzschluß auch bei Selen erwarten, das viel hochohmiger ist.

### 3. Selen-Messungen

a) Herstellung der Proben. Das hexagonale Selen wurde durch thermische Umwandlung aus amorphem Selen hergestellt. Als Ausgangsmaterial diente sogenanntes Gleichrichterselen, das spektroskopisch

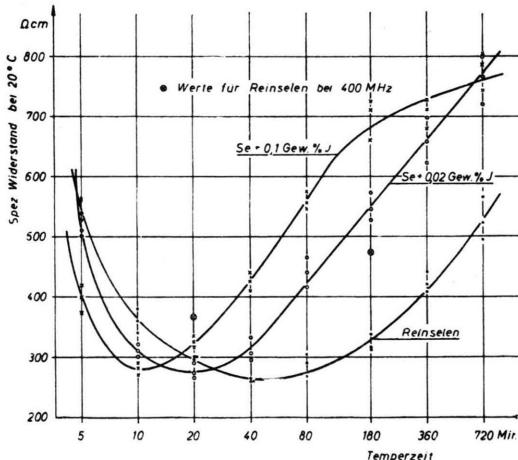


Abb. 2. Spez. Widerstand von hexagonalem Selen verschiedenem Judgehalt bei 730 MHz als Funktion der Temperzeit bei  $217^\circ\text{C}$ .

weniger als  $10^{-5}$  Teile Verunreinigungen — vor allem Cu, Fe, Pb und Te — enthält. Diese Verunreinigungen sind in dieser Konzentration erfahrungsgemäß für die Gleichrichterherstellung ungefährlich. Das Selen wurde bei  $350^\circ\text{C}$  geschmolzen und auf eine Marmorplatte aus-

gegossen. Davon wurde ein zusammenhängendes Stück in einer Warmpresse bei  $130^\circ\text{C}$  — dem Maximum der Keimbildung — unter einem Druck von 250 bis 300  $\text{kg/cm}^2$  5 Minuten lang auf eine Dicke von 5 mm gepréßt. Hierbei wandelt sich bereits ein Teil in die hexagonale Modifikation um. Die restliche Umwandlung wurde durch eine Temperung an Luft bei  $217^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Temperzeiten wurden zwischen 5 Min. und 12 Std. variiert. Für jede Temperzeit wurden mehrere Proben angefertigt und gemessen. Da bei dieser Art der Probenherstellung von einem zusammenhängenden Kuchen ausgegangen wurde, konnten Luftschlüsse möglichst klein gehalten werden. Das notwendige Loch für den Innenleiter der Leitung wurde mit Zahnarztfräsern auf der Drehbank eingefräst.

b) Meßergebnisse. Abb. 2 zeigt die gemessenen Umwandlungskurven, d. h. den spez. Widerstand in Abhängigkeit von der Temperzeit. Als Temperzeit wird nur die Zeit bei  $217^\circ\text{C}$  gezählt. Der erste Teil der thermischen Umwandlung in der Warmpresse liegt bei allen Proben mit gleichen Zeiten davor. Untersucht wurden drei Reihen verschiedenen Judgehaltes: „Rein-Selen“, Selen mit 0,02 Gewichtsprozent Jod und Selen mit 0,1 Gewichtsprozent Jod<sup>13</sup>. Abb. 3

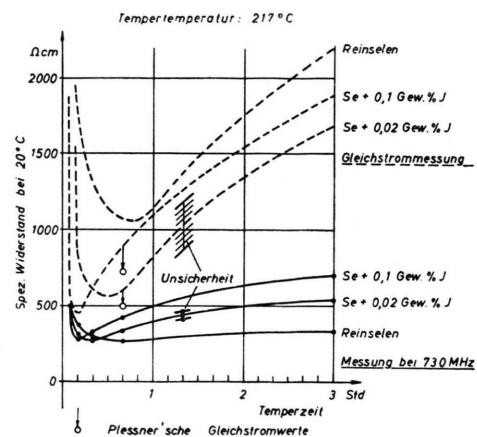


Abb. 3. Widerstandsverlauf des hexagonalen Selens nach verschieden langer Temperung bei Gleichstrom und 730 MHz.

zeigt nochmals den interessanten Teil der Umwandlungskurve für Temperzeiten bis zu 3 Stunden sowie die entsprechenden Gleichstromkurven. Bei den HF-Kurven wurden jetzt nur die Mittelwerte der einzelnen Messungen angegeben. An Hand der eingetragenen Streubereiche der Gleichstrom- und HF-Messungen ist deutlich zu erkennen, daß die HF-Mes-

<sup>12</sup> T. S. Benedict u. W. Shockley, Physic. Rev. **89**, 1152 [1953].

<sup>13</sup> Der Judgehalt bezieht sich wie üblich auf die Schmelze.

sung wesentlich genauer durchzuführen ist. Wohl deshalb, weil sie von Sperrsichten, schlechten Kontakten und zufälligen Rissen unabhängiger ist. Die Streubereiche der Gleichstromwerte überdecken sich größtenteils, so daß hier die eigenartige Reihenfolge Rein-Selen, stark dotiert, weniger dotiert nicht zu sehr betont werden darf.

Eine chemische Analyse der mit Jod versetzten Proben zeigt, daß ihr Jodgehalt mit zunehmender Temperzeit abnimmt<sup>14</sup> (Abb. 4). Nach 12-stdg. Temperung haben die Proben noch 20 % der Ausgangskonzentration. Das Halogen ist gleichmäßig innerhalb der Proben verteilt, was durch Analyse abgeschliffener Scheiben nachgewiesen werden konnte.

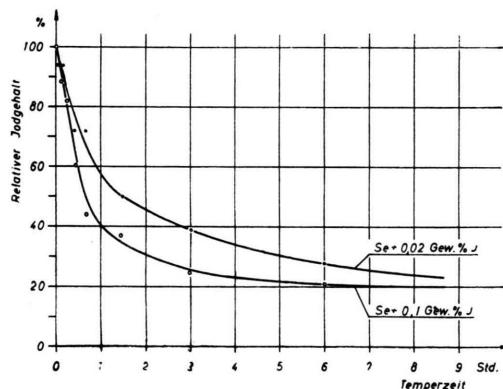


Abb. 4. Relativer Jodgehalt von Selenproben nach verschiedener langer Temperung.

#### 4. Elektronenmikroskopische Abdrucke verschiedener Selen-Proben

Bei der nachfolgenden Diskussion der Umwandlungskurven werden einige elektronenmikroskopische Abdrucke einer bereits vor längerer Zeit untersuchten Serie verschieden behandelter Selen-Proben mitverwendet. Die Abdrücke wurden mit Kollodium in bekannter Weise hergestellt und schräg bedampft. Abb. 5\* enthält 3 Aufnahmen verschieden lange getempelter Selen-Schichten, die im Vakuum auf Gleichrichtergrundplatten aufgedampft wurden. Die thermische Umwandlung verwischt größtenteils die Unterschiede zwischen den durch Warmpressen und solchen durch Aufdampfen hergestellten Selen-Schichten, so daß diese Bilder auch für unsere

Prüfkörper qualitative Geltung haben. Man sieht deutlich, daß die Körner mit wachsender Temperzeit größer werden. Die Aufnahmen vor der thermischen Umwandlung bei 217° C zeigen keinerlei Struktur, die Bildung der Körner wird demnach durch die thermische Umwandlung veranlaßt. Wir sind weit davon entfernt, diese Körner etwa als einheitliche Kristallite aufzufassen. Nach den Röntgenuntersuchungen von Krebs<sup>15</sup> ist eher anzunehmen, daß es sich hier um mehr oder weniger vorgeordnete Gebilde handelt, die eigentlich nicht als Kristallite bezeichnet werden dürfen. Der Ordnungszustand wird nicht in jedem Korn derselbe und einheitlich sein, es kann grundsätzlich nicht einmal gesagt werden, ob jedes Korn nur aus hexagonalem Selen besteht. Aus den Messungen der  $c/a$ -Verhältnisse von Krebs folgt aber, daß wachsende Temperzeit und damit wachsende Korngröße eine Erhöhung des Ordnungsgrades innerhalb der einzelnen Körner bewirken.

Abb. 6 zeigt die Oberflächenabdrücke von drei verschiedenen stark mit Jod versetzten Proben bei Temperzeiten, die dem Widerstandsminimum entsprechen. Die Korngröße nimmt mit abnehmendem Jodgehalt zu. Dies ist auch noch bei gleich lange getemperten Proben der Fall. Es ist deshalb der Schluß zulässig, daß das Halogen die Keimbildung fördert.

#### 5. Diskussion

Nach Abb. 2 und 3 haben beide Kurvenscharen, die für Gleichstrom und die für 730 MHz, qualitativ denselben Verlauf. Dabei liegen die mit Hochfrequenz gemessenen Umwandlungskurven je nach Temperzeit um den Faktor 2 bis 10 tiefer. Die Widerstandsminima für Gleichstrom und Hochfrequenz entsprechen etwa denselben Temperzeiten. Im Gebiet kurzer Temperzeiten fallen beide Kurvenscharen steil ab. Dies führt man im allgemeinen auf die Umwandlung des amorphen Selens in die hexagonale Modifikation zurück<sup>16</sup>. Ob dieser Prozeß vor Erreichen des Widerstandsminimums im wesentlichen zum Abschluß gekommen ist, soll offen bleiben. Auch das in Abb. 5 illustrierte Kornwachstum verringert die Korngrenzen, so daß wir den Widerstandsabfall allgemein auf eine Verringerung des

<sup>14</sup> Für die Durchführung der Analyse haben wir auch an dieser Stelle Frau H. Thumann, SAF-Nürnberg, zu danken.

<sup>15</sup> H. Krebs, Z. Physik **126**, 769 [1949].

<sup>16</sup> Vgl. z. B. H. Schweickert, Z. Physik **128**, 47 [1950].

interkristallinen Volumens während der Temperung zurückführen.

Wachsender Halogengehalt erhöht die Zahl der Keime, die bei der thermischen Umwandlung zur Verfügung sind. Wenn man annimmt, daß das Kornwachstum von der Joddotierung unabhängig ist, ist die amorphe Phase bei jodhaltigen Proben schneller aufgebraucht als beim reinen Material und deshalb der zeitliche Widerstandsabfall bei dotierten Proben größer als bei undotierten.

Im Gegensatz zu den Gleichstrommessungen ist der minimale HF-Widerstand innerhalb der Meßfehler *völlig unabhängig* von der Joddotierung. Das Halogen beeinflußt demnach die Hochfrequenzleitfähigkeit des Korns überhaupt nicht. Wenn die Gleichstromleitfähigkeit durch eine Joddotierung erhöht wird, so kann dadurch die Leitfähigkeit der zwischen den Körnern liegenden Gebiete, zu denen wir – wie bereits erwähnt – Sperrsichten hinzuzählen wollen, erhöht werden, oder aber es werden Sperrsichten zwischen geordneten Bereichen innerhalb der Körner abgebaut.

Bemerkenswert ist, daß der minimale HF-Widerstand, den man nach dieser Deutung dem Selen-Kristallit zuordnen wird, um viele Größenordnungen niedriger liegt, als der an Selen-Einkristallen gemessene Gleichstromwiderstand<sup>7</sup>. Nachdem aber bereits der Gleichstromwiderstand von Rein-Selen wesentlich unter dem des einkristallinen Materials liegt, wird man diesen Unterschied auf die völlig anderen Herstellungsbedingungen unserer Schichten und ihre möglicherweise höhere Fehlordnung zurückzuführen haben. Diese Fehlordnung wird nach den HF-Messungen durch den Halogengehalt nicht wesentlich modifiziert. In diesem Zusammenhang wäre die Hochfrequenzleitfähigkeit eines Selen-Einkristalls interessant. Falls die Gleichstromleitfähigkeit des Einkristalls, wie Plessner annimmt, durch Sperrsichten innerhalb des Kristallits erniedrigt wird, müßte eine starke Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit dieser Einkristalle festzustellen sein. Ob sich bei dem Einkristall der hohe Fehlordinationsgrad und damit großenordnungsmäßig die Leitfähigkeit unseres Selen-Kornes überhaupt erzeugen läßt, bleibt abzuwarten.

Genessen an dem starken Abfall des Widerstandes bei kurzen Temperzeiten ist der Wiederanstieg

der Kurven jenseits des Widerstandsminimums gering. Im Gegensatz zu den Gleichstromwerten steigt bei Rein-Selen der Widerstand mit wachsender Temperzeit am langsamsten. Die eigenartige Aufeinanderfolge der verschiedenen Gleichstromkurven fällt damit fort.

Zur Deutung des langsamen Wiederanstiegs der Kurven mit wachsender Temperzeit ist vorauszuschicken, daß wir annehmen, daß die amorphe Phase spätestens im Widerstandsminimum völlig aufgebraucht ist. Das weitere Kornwachstum ist der Rekristallisation sehr ähnlich und führt, wie dort, zu weniger fehlgeordneten Körnern. Diese Vorstellung wird durch den Vergleich unserer Kurve (Selen + 0,02 Gew.-Proz. Jod in Abb. 3) mit dem Krebs'schen  $c/a$ -Verlauf für verschiedene Temperzeiten<sup>18</sup> nahegelegt. Die von Krebs untersuchte Probe hatte denselben Jodgehalt und war zu Beginn der dort durchgeföhrten Temperung bereits  $\frac{1}{2}$  Std. bei 217° C vorgetempert worden, so daß im wesentlichen die  $c/a$ -Änderung nach dem Widerstandsminimum dargestellt ist. Die Verkleinerung der  $a$ -Konstante (Vergrößerung von  $c/a$ ) im Lauf einiger Stunden zeigt deutlich, daß der Ordnungsgrad innerhalb der Körner nach dem Widerstandsminimum weiter erhöht wird. Die naheliegendste Annahme für den Widerstandsanstieg ist demnach die, daß ein wachsender Ordnungsgrad eine geringere Störstellen-dichte im Gefolge hat. Die Reihenfolge der Anstiegskurven verschiedenen Jodgehaltes würde dann darauf hinweisen, daß der Ordnungsgrad mit dem Jodgehalt zunimmt. Das ist einmal plausibel, weil die Halogene offenbar die Selen-Ringe aufbrechen, die nach Krebs im glasigen, festen Selen, der Ausgangsstanz unseres Materials, vorliegen<sup>19</sup>, und damit eine Kristallisation erleichtern. Zum anderen setzt die Rekristallisation halogenierter Proben bereits bei kleineren Körnern ein als bei Rein-Selen, wo bis zur Aufzehrung der amorphen Phase größere Körner entstanden sind.

Daß der verhältnismäßig große Jodgehalt die Löcherbeweglichkeit beeinflußt und so die beobachtete Reihenfolge der ansteigenden Kurventeile verursacht, ist unwahrscheinlich. Die von Plessner vermessenen Proben wurden sämtlich 40 Min. bei 218° C in Luft getempert. Die unseren Jodgehalten entsprechenden Plessner'schen Gleichstromwider-

<sup>17</sup> Vgl. z. B. K. W. Plessner u. H. W. Henkels, l. c.<sup>3</sup>.

<sup>18</sup> I. c.<sup>15</sup>, Abb. 2, Kurve für 216° C.

<sup>19</sup> H. Krebs u. W. Morsch, Z. anorg. allg. Chem. 263, 305 [1950]; vgl. auch Viskositätsmessungen an flüssigem Selen von H. Krebs.

stände sind in Abb. 3 auch eingetragen; sie liegen etwas unterhalb unserer Werte. Unser Rein-Selen würde nach der Plessnerschen Kurve<sup>20</sup> einem Gehalt von etwa  $10^{-3}$  Gew.-Proz. Jod im Selen entsprechen. Die Hall-Messungen von Plessner ergaben bis etwa 0,05 Gew.-Proz. Jod eine Störstellendichte von einigen  $10^6/cm^3$ , die *unabhängig* vom Jodgehalt ist. Bei höheren Jodgehalten zeigt die Störstellendichte abnehmende Tendenz, deren Größenordnung mit unserer HF-Widerstandszunahme verträglich ist. Aus den Plessnerschen Hall-Messungen und unseren HF-Leitfähigkeiten folgt, daß die Beweglichkeit der Defektelektronen *unabhängig* von der Jodkonzentration ist. Die bei Plessner unter Verwendung der Gleichstromdaten gezogene und schwer verständliche Folgerung, wonach die Löcherbeweglichkeit mit wachsender Jodkonzentration *zunimmt*, braucht demnach nicht für die Leitfähigkeit innerhalb der Körner zu gelten.

Unverständlich ist uns der schnellere Anstieg der mit Gleichstrom gemessenen Umwandlungskurven nach dem Widerstandsminimum. Man sollte annehmen, daß im Zuge des wachsenden Ordnungszustandes der Selen-Körner die Hindernisse auch für den Gleichstrom abgebaut würden. Zweifellos kön-

nen hier aber kleine Risse, die bei der Rekristallisation zwischen den Körnern entstehen und die auch des öfteren auf elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu sehen sind, für den schnelleren Anstieg verantwortlich sein. Ob unsere Hochfrequenzmessung bereits frei von dieser möglichen Störung ist, kann nur durch Messung derselben Kurven bei noch höheren Frequenzen entschieden werden<sup>21</sup>.

Schließlich sei noch erwähnt, daß aus den komplexen Leitfähigkeiten der Selen-Proben auch der Verlauf der DK mit der Temperzeit ausgerechnet wurde. Sämtliche Proben beginnen bei einer DK von etwa 8 und steigen beim Widerstandsminimum auf etwa 14 an. Der anschließende Abfall vom Maximum auf den Ausgangswert erfolgt bei den jodhaltigen Proben schneller als bei Rein-Selen. Die Genauigkeit der Meßwerte ist im Gegensatz zu den Leitfähigkeitsmessungen nicht sehr groß, weshalb auf die Wiedergabe der Kurven verzichtet werden soll. —

Zum Schluß möchten wir nicht versäumen, den Herren Dr. Klein und Dr. Lauckner vom Selen-Laboratorium der Süddeutschen Apparate-Fabrik, Nürnberg für die Bereitstellung der Selen-Proben und mannigfache Diskussionen herzlich zu danken. Herrn Prof. C. von Fragstein (Universität Köln) danken wir für die Herstellung der elektronenmikroskopischen Abdrücke.

400 MHz (vgl. Abb. 2) noch nicht mit den Werten bei 730 MHz zusammenfallen.

## Die Fluoreszenz von Gasen bei der Abbremsung schneller Teilchen Spektroskopische Untersuchungen

Von A. E. GRÜN

Aus dem Hochspannungslaboratorium Hechingen und dem Physikalischen Institut der  
Technischen Hochschule Stuttgart.

(Z. Naturforschg. 9a, 55—63 [1954]; eingegangen am 18. September 1953)

In Fortführung früherer Versuche wurde die Fluoreszenz von Gasen bei der Abbremsung schneller Teilchen spektroskopisch und photoelektrisch untersucht. Bei den in der vorliegenden Arbeit dargestellten spektroskopischen Untersuchungen wurde zur Anregung eine „dynamische Druckstufenstrecke“ verwendet. Die Ergebnisse bei den Gasen  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ , CO, Ar,  $Ar + N_2$ ,  $Xe + N_2$  werden mitgeteilt und diskutiert. Auf Grund dieser Ergebnisse und unserer sonstigen Kenntnisse über die Vorgänge bei der Bremsung schneller Teilchen werden allgemeine Aussagen gemacht über den Anregungsmechanismus und seinen Einfluß auf die Lichtausbeute. Unsere Ergebnisse geben auch die Grundlage für die Deutung der Ausbeutemessungen, die in einer folgenden Arbeit\* beschrieben werden.

**M**an kann die korpuskular erregte Fluoreszenz von Gasen unter verschiedenen, in mancher Hinsicht entgegengesetzten Bedingungen untersuchen:

\* A. E. Grün u. E. Schopper, Z. Naturforschg. 9a [1954], im Druck.

1. Bei kleinen Drucken und kleinen Geschwindigkeiten des anregenden Teilchens, also unter Bedingungen, wie sie bei den klassischen Elektronenstoßversuchen herrschen. Die beobachtete Fluoreszenz ist dann eine unmittelbare Folge von direkten Wechselwirkungsprozessen zwischen dem anregen-