

die gemessenen) zum Vergleich zur Verfügung hätte, der Unterschied noch etwas größer als er aus dem Vergleich von Abb. 5 und Abb. 6 folgt. Außerdem kann man aus der Tatsache, daß die dünneren Schichten etwas kleinere Korngröße haben (vgl. Abb. 4), einen weiteren kleinen H_c -erniedrigenden Beitrag erwarten (vgl. Abb. 3). Zusammenfassend kann man also sagen, daß der auf die beschriebene Art berech-

nete H_c -Abfall infolge schichtdickenbedingter Verringerung der Kristallanisotropie etwas steiler verläuft, als nach den Messungen dem Einfluß eines solchen Effektes zugeschrieben werden kann.

Herrn Professor Dr. E. KAPPLER möchte ich für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse und die Bereitstellung von Institutsmitteln danken.

Über den Leitungsmechanismus oxydischer Halbleiter bei hohen Temperaturen

Von J. RUDOLPH

Aus der Osram-Studiengesellschaft Augsburg
(Z. Naturforschg. 14 a, 727—737 [1959]; eingegangen am 2. Juni 1959)

Die Leitfähigkeit σ oxydischer Halbleiter in Gegenwart von Sauerstoff wird bei hohen Temperaturen und nicht zu großen Störstellenkonzentrationen nicht allein durch die thermische Abspaltung von Trägern aus den Störstellen, sondern in entscheidendem Maße auch durch eine von der Temperatur T und vom Sauerstoffdruck P_{O_2} abhängige Veränderung der Störstellenkonzentration als Folge einer Wechselwirkung mit der umgebenden Atmosphäre bestimmt.

Bei Oxyden von Kationen mit abgesättigter Valenz sind dabei zwei Verhaltensweisen kennzeichnend: (a) Zunehmende Aufnahme von überschüssigem Sauerstoff im Kristall mit steigendem Druck — trotz begrenzter Kationenvalenz — und Ausbildung einer p-Leitung ($\sigma \sim P_{O_2}^{1/x}$); (b) Dissoziation unter Abspaltung von Sauerstoff und Ausbildung einer n-Leitung ($\sigma \sim P_{O_2}^{-1/x}$). Wie an Hand von Leitfähigkeitsmessungen als Funktion der Temperatur und des Sauerstoffdruckes sowie auf Grund von Thermokraftmessungen gezeigt wird, sind typische Vertreter für (a): BaO, SrO, CaO, ThO_2 , ZrO_2 und La_2O_3 , für (b) z. B. CeO_2 , TiO_2 und ZnO . Durch Dotierung mit anderswertigen Kationen können unter normalen Meßbedingungen p-leitende Oxyde der Gruppe (a) auch in n-leitendem Zustand sowie normalerweise n-leitende Oxyde der Gruppe (b), z. B. TiO_2 und ZnO , auch im p-leitenden Zustand erhalten werden. In eng durch T und P_{O_2} begrenzten Bereichen treten dabei auch Eigenleitungszustände auf.

Es wird ein allgemeines, aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleitetes Schema von Leitfähigkeits-Sauerstoffdruck-Isothermen angegeben, das viele Einzelheiten im Erscheinungsbild der oxydischen Halbleiter zu erklären vermag.

Entsprechend der Klassifizierung der oxydischen Halbleiter^{1, 2, 3} sind auf Grund ihres Verhaltens drei Halbleiterhauptgruppen zu unterscheiden: 1. Reduktionshalbleiter, wie z. B. ZnO , CdO , TiO_2 u. a., bei denen infolge eines im allgemeinen leicht zu erreichenden Sauerstoffausbaus aus dem Kristall eine Elektronenüberschußleitung beobachtet wird; 2. Oxydationshalbleiter, wie z. B. Cu_2O , NiO , UO_2 , die infolge der Neigung der Metallionen zur Bildung höherwertiger Ionen überschüssigen Sauerstoff aufzunehmen vermögen und damit eine Elektronenmangelleitung zeigen; 3. Superoxydationshalbleiter, wie z. B. BaO und CaO, in die trotz der begrenzten Valenz der Erdalkalien Sauerstoff über die Stöchiometrie hinaus eingebaut werden kann und die daher

ebenfalls in Gegenwart von Sauerstoff eine erhöhte Leitfähigkeit mit den charakteristischen Merkmalen einer p-Leitung aufweisen.

In Erweiterung früherer Untersuchungen⁴ über das typische Verhalten der Vertreter dieser 3. Gruppe, BaO und (Ba, Sr)O, hat sich nun gezeigt, daß das die Superoxydationshalbleiter kennzeichnende Verhalten nicht auf die Erdalkalioxyde beschränkt ist. Vielmehr vermögen auch eine Reihe anderer Oxyde, bei denen jedoch eine ausgesprochene Neigung zur Bildung von Peroxydverbindungen nicht bekannt ist, trotz begrenzter Kationenvalenz überschüssigen Sauerstoff aufzunehmen, wodurch dann ein Halbleiterverhalten ganz entsprechend dem der Erdalkalioxyde verursacht wird.

¹ W. SCHOTTKY, Z. Elektrochem. 45, 33 [1939].

² C. WAGNER, Phys. Z. 36, 721 [1935].

³ W. MEYER, Z. Phys. 85, 278 [1933].

⁴ J. RUDOLPH, Z. Naturforschg. 33 a, 757 [1958].



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.

Hierüber soll im folgenden berichtet und im Anschluß daran ganz allgemein die Frage diskutiert werden, wie als Folge des von Sauerstoffdruck und Temperatur abhängigen Gleichgewichtes im Störstellengehalt des mit der umgebenden Atmosphäre im Kontakt stehenden Kristalls die Halbleitereigenschaften beeinflußt werden. Ein sich daraus ergebendes Schema von Leitfähigkeits-Sauerstoffdruck-Isothermen läßt — wie an Hand einer Reihe neuer Meßergebnisse gezeigt wird — viele Einzelheiten des oft recht komplizierten Verhaltens oxydischer Überschuß- und Mangelleiter zumindest qualitativ verständlich werden.

1. Meßverfahren

Einzelheiten über die benutzte Meßanordnung zur Messung von Leitfähigkeiten und Thermokräften sind in einer früheren Mitteilung angegeben (l. c.⁴). Im Prinzip wurde die Leitfähigkeit nach der Sondenmethode gemessen, wobei es sich vielfach als notwendig, stets aber als vorteilhaft erwiesen hatte, mit Wechselstrom zu arbeiten, um Verfälschung durch häufig auftretende Polarisationserscheinungen zu vermeiden.

Die oxydischen Meßproben waren stets bei hohen Temperaturen geglühte, zylindrische Sinterkörper, bei denen die Kontaktelektroden angepreßte, unter Federdruck stehende Platinbleche, die Sonden dünne, in leicht vertieften Rillen um den Zylinder gespannte Platinräte waren.

Das die Meßprobe enthaltende Gefäß stand stets mit einer durch flüssige Luft gekühlten Falle in Verbindung, um den Einfluß von Wasserdampf, der das Leitfähigkeitsverhalten oxydischer Halbleiter entscheidend verändern kann⁴, auszuschalten. Darüber hinaus wurde jede Meßprobe nach Einbau in die Meßapparatur zwecks Entfernung anhaftender Wasserdampfspuren bei höheren Temperaturen ausgeheizt.

Die Ausgangsstoffe bildeten im allgemeinen analysenreine Stoffe, die in besonders kritischen Fällen einer speziellen Reinigung unterzogen wurden*. Nähere Angaben über chemische Beschaffenheit und Herstellung der Oxydproben werden jeweils bei der Wiedergabe der Meßresultate gemacht.

Dem Leiter der Osram-Studiengesellschaft Augsburg, Herrn Prof. E. KRAUTZ, der die Durchführung dieser Arbeit genehmigte, danke ich hierfür sowie für wertvolle Diskussionen. Vor allem fühle ich mich dem leider viel zu früh verstorbenen Herrn Prof. WILFRIED MEYER für sein ständiges, großes Interesse und für viele wertvolle Anregungen sehr zu Dank verpflichtet. Danken möchte ich ferner für anregende Diskussionen den Herren Prof. W. SCHOTTKY, Prof. A. SCHLEEDE und Dr. J. APPEL.

* Für die Übernahme einiger chemischer Präparationen und Analysen sowie für die chemische Beratung sei Herrn Dr. A. DANNEIL besonders gedankt.

2. Meßergebnisse

a) Erdalkalioxyde

Ergänzend zu den Untersuchungen des Leitfähigkeitsverhaltens von reinem BaO und von (Ba, Sr)O-Mischkristallen⁴ wurde zunächst auch für reines SrO und CaO die Abhängigkeit der Leitfähigkeit σ vom Sauerstoffdruck P_{O_2} bei höheren Temperaturen gemessen.

Wie Abb. 1 zeigt, nimmt ähnlich wie beim BaO (Abb. 1 a) auch beim SrO (Abb. 1 b) σ mit steigendem P_{O_2} im Druckbereich ca. 10^{-1} bis 10^3 Torr entsprechend der Beziehung $\sigma \sim P_{O_2}^{1/x}$ mit x -Werten zwischen 4,7 und 5,4 für alle Temperaturen oberhalb von etwa 950°K zu. Bald unterhalb dieser Temperatur stellen sich zunächst Unregelmäßigkeiten im Verlauf von σ mit P_{O_2} und schließlich eine Unabhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoffdruck offenbar infolge Einfrierens der Wechselwirkung des Oxyds mit der Sauerstoffatmosphäre — ähnlich wie beim BaO (Abb. 1 a) — ein. Thermokraftmessungen zeigen in dem angegebenen Meßbereich stets das Thermokraftvorzeichen eines p-Leiters.

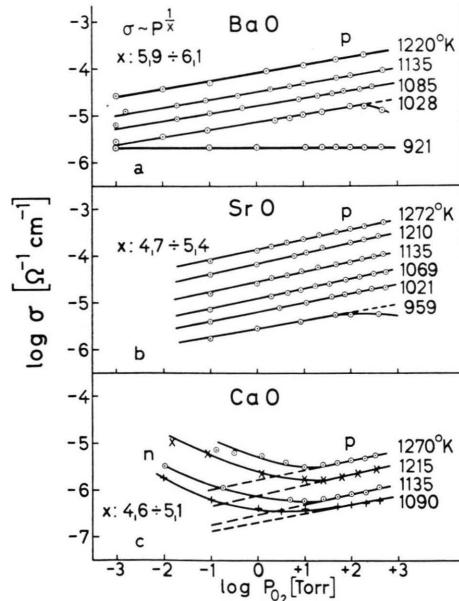


Abb. 1 a-c. Leitfähigkeits-Sauerstoffdruck-Isothermen der Erdalkalioxyde.

Auch beim CaO (Abb. 1 c) steigt bei Temperaturen zwischen ca. 1000 und 1300°K $\log \sigma$ für Drücke > 10 Torr linear mit $\log P_{O_2}$ bei x -Werten zwischen 4,6 und 5,1 an. Das Thermokraftvorzeichen ent-

spricht dem eines p-Leiters. Bei kleineren Sauerstoffdrucken indessen hört der Anstieg von σ auf, und es macht sich zunehmend ein Wiederanstieg von σ mit *abnehmendem* Druck bemerkbar. Ganz im Sinne dieses Verhaltens einer σ -Zunahme mit abnehmendem P_{O_2} , das für n-Leiter charakteristisch ist, zeigt jetzt die Thermokraft das Vorzeichen eines n-Leiters. Ein im Charakter ähnlicher Verlauf von σ mit P_{O_2} ist auch von HAUFFE und Mitarbb.⁵ für CaO bei 870 °K (bei sehr langen Gleichgewichtseinstellzeiten im Vergleich zu den rasch erfolgenden σ -Änderungen bei P_{O_2} -Änderung im hier gemessenen Hochtemperaturgebiet) beobachtet worden.

Alle Messungen an CaO auf der n-Leiterseite (bei geringen O_2 -Drucken) zeigen schlechte Reproduzierbarkeit und sind nicht sehr genau. Die Hauptursache hierfür dürfte darin zu sehen sein, daß bei den hohen Temperaturen mit dem Übergang in einen n-Leiter gleichzeitig eine Elektronenemission auftritt und damit zusätzlich zur reinen Kristall-Leitung (σ_K) eine Leitung über freie Elektronen in den Poren des Meßkörpers (σ_p) nach LOOSJES und VINK⁶ oder zwischen den Elektroden im Außenraum um den Meßkörper (σ_a)⁷ bemerkbar wird. Diese drei Leitfähigkeitsanteile sind – bei gleicher Temperatur – proportional zu den freien Weglängen der Elektronen λ_K im Kristall (Größenordnung 10^{-6} bis 10^{-7} cm) bzw. λ_p in den Poren der Probe (Größenordnung Porendurchmesser, 10^{-4} cm) bzw. λ_a im Außenraum (Größenordnung Meßkörper, 10^{-1} cm). Daraus folgt, daß die Leitungsanteile σ_p und σ_a die reine Kristalleitung bei hohen Temperaturen völlig überdecken können. Die gleichen Verhältnisse liegen ja auch beim BaO und SrO, die ebenfalls – allerdings erst bei kleineren Drucken ($< 10^{-4}$ Torr) – den Übergang zur n-Leitung, aber gleichzeitig auch Störungen durch emittierte Elektronen in verstärktem Maße zeigen, so daß Aussagen über die Größe der reinen n-Leitung im Kristall nicht ohne weiteres möglich sind.

b) ThO_2 , ZrO_2 u. a

Aus der Literatur sind Beobachtungen einer erhöhten Leitfähigkeit in Sauerstoff gegenüber den Leitwerten im Vakuum auch für ThO_2 bekannt

(FOEX⁸ sowie WEINREICH und DANFORTH⁹). Es wurde daher aus der Vermutung heraus, daß es sich hier um ein ähnliches p-Leitersystem wie bei den Erdalkalioxyden handelt, das Verhalten von Leitfähigkeit und Thermokraft bei verschiedenen O_2 -Drucken bis zu hohen Temperaturen (bis ca. 1770 °K) näher untersucht.

Als Ausgangsmaterial dienten reinste $Th(NO_3)_4$ -Präparate von Merck, die z. Tl. durch wiederholte Umfällungen mit H_2O_2 zusätzlich gereinigt worden waren. Nach thermischer Zersetzung der Nitrate zu Oxyden wurden Preßkörper bei 1500 – 1600 °C gesintert.

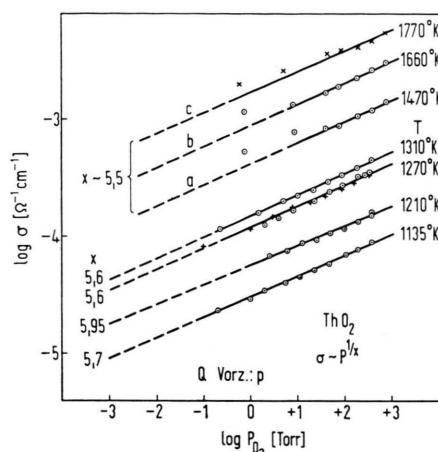


Abb. 2. Leitfähigkeit von ThO_2 in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck.

Ganz im Sinne des Verhaltens eines p-Leiters zeigt ThO_2 (Abb. 2) bis zu Temperaturen von 1310 °K einen streng linear gehenden Anstieg von $\log \sigma$ mit $\log P_{O_2}$ mit einer Neigung entsprechend einem Wurzelponenten x zwischen 5,6 und 5,95. Auch die bei höheren Temperaturen zwischen 1470 °K und 1770 °K gemessenen Kurven zeigen zumindest bei hohen Drucken diesen Verlauf ($x \sim 5,5$). Wie weit die Abweichungen bei Drucken $P_{O_2} < 10$ Torr reell sind, läßt sich nicht einwandfrei sagen, da diese drei Messungen – im Gegensatz zu den anderen Meßkurven – der hohen Temperaturen wegen in strömenden N_2 - O_2 -Gemischen verschiedener Zusammensetzung in einer anderen Anordnung, die weniger große Meßgenauigkeit gestattete, vorgenommen wer-

⁵ K. HAUFFE u. G. TRÄNCKLER, Z. Phys. **136**, 166 [1953].

⁶ R. LOOSJES u. H. J. VINK, Philips Res. Rep. **4**, 449 [1949].

⁷ J. RUDOLPH u. A. PAULISCH, Wiss. Techn. Abh. Osram **7**, 103 [1958].

⁸ M. FOEX, C. R. Hebd. Acad. Sci. **215**, 543 [1942].

⁹ D. A. WEINREICH u. W. E. DANFORTH, J. Franklin Inst. **255**, 569 [1953].

den mußten. Wie indessen in der Diskussion noch gezeigt wird, wären Abweichungen der gezeigten Art nicht im Widerspruch zur Erwartung.

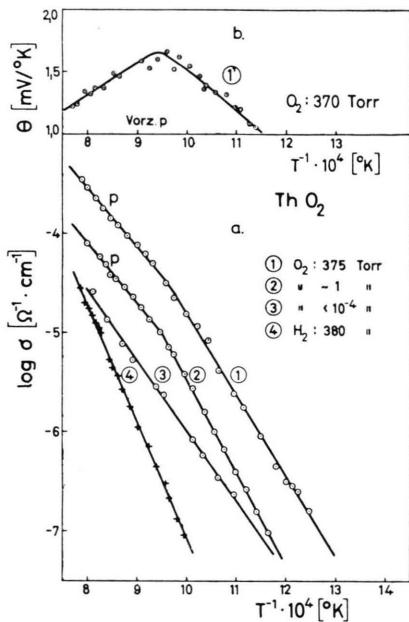


Abb. 3 a. u. b. Leitfähigkeit und Thermokraft von ThO_2 als Funktion der Temperatur.

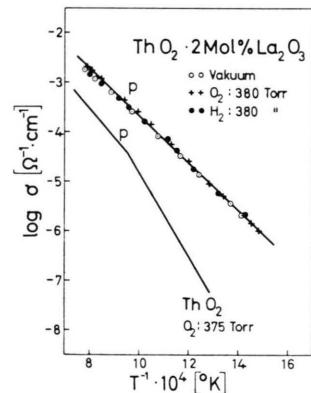


Abb. 4. Leitfähigkeit von ThO_2 mit La.

Der Verlauf der Leitfähigkeit mit der Temperatur ist für verschiedene O_2 -Drücke bzw. in H_2 in Abb. 3 a wiedergegeben. Bei Temperaturen oberhalb etwa 1100°K zeigt sich dabei in Gegenwart von O_2 eine nahezu parallele Verschiebung der Leitfähigkeitsgeraden nach höheren σ -Werten mit zunehmendem P_{O_2} , ähnlich wie es beim BaO beobachtet wird. Charakteristisch ist wiederum — ebenfalls wie beim BaO (l. c. ⁴) — das Auftreten eines Knicks der Leitkurven mit zunehmender Neigung der Gera-

den bei Temperaturen unter 1050°K . Auf die Bedeutung dieses Knickes wird später eingegangen.

Die Thermokraft (Abb. 3 b), die das Vorzeichen eines p-Leiters besitzt, zeigt ebenfalls eine Unstetigkeit im Verlauf bei der kritischen Temperatur von 1050°K .

Durch Zusätze von Fremdionen anderer Wertigkeit wird das Leitfähigkeitsverhalten von ThO_2 charakteristisch verändert. So wird durch La^{3+} -Ionen die p-Leitung des ThO_2 erhöht (Abb. 4). Gleichzeitig zeigt sich, daß die Leitfähigkeit vom Sauerstoffdruck unabhängig wird: Die Meßpunkte in O_2 , im Vakuum und in H_2 liegen nahezu auf der gleichen Geraden, die jetzt keinen Knickpunkt mehr besitzt.

Durch Zusätze von Ta^{5+} -Ionen wird das Verhalten von ThO_2 in folgender Weise verändert: In H_2 und ebenso bei der anschließenden Messung im Vakuum (Abb. 5, Kurve 1 bzw. 2) zeigt sich offenbar infolge stärkerer Anreduzierung eine relativ hohe Leitfähigkeit mit dem Thermokraftvorzeichen eines n-Leiters. Wird im Anschluß an die Messung der

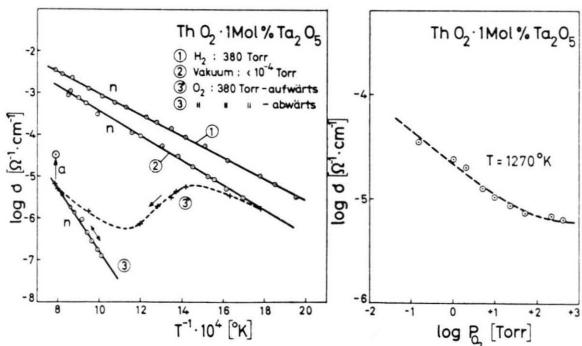


Abb. 5 u. 6. Leitfähigkeit von ThO_2 mit Ta als Funktion von Temperatur und Sauerstoffdruck.

Kurve 2 in O_2 aufgeheizt, so durchläuft σ irreversibel die gestrichelte Kurve 3' bis zur Einstellung eines durch die (reversibel meßbare) Kurve 3 gekennzeichneten Zustandes. Auch hier ist das Vorzeichen der Thermokraft noch das eines n-Leiters, und dementsprechend steigt σ beim Abpumpen des Sauerstoffs wieder an (Pfeil a). Die σ - P_{O_2} -Kurve (Abb. 6) zeigt dann erwartungsgemäß einen Leitfähigkeitsanstieg mit abnehmendem Druck ganz im Sinne des Verhaltens eines n-Leiters.

Ganz dem Verhalten des reinen ThO_2 entsprechend zeigt auch ZrO_2 ¹⁰ eine Zunahme von σ mit dem

¹⁰ Das Ausgangsmaterial bildete ZrO_2 , Qualität J (99,9%) von AUER-REMY. Sintertemperatur 1600°C .

Sauerstoffdruck gemäß $\sigma \sim P^{1/x}$ mit $x = 5,1$ bis $5,4$ (Abb. 7 b). Der Temperaturverlauf der Leitfähigkeit, der in Abb. 7 a wiedergegeben ist, zeigt dementspre-

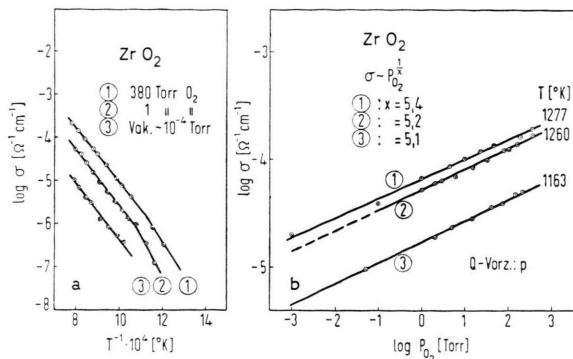


Abb. 7 a u. b. Leitfähigkeit von ZrO_2 als Funktion von Temperatur und Sauerstoffdruck.

chend die charakteristische Parallelverschiebung der Leitfähigkeitsgeraden bei Änderung des Sauerstoffdruckes. Mit diesem für p-Leiter charakteristischen Verhalten stimmt auch das Thermokraftvorzeichen überein. Wiederum wird der charakteristische Knick der Leitfähigkeitsgeraden mit erhöhter Neigung im Tieftemperaturgebiet beobachtet.

Ein weiteres Beispiel für das Auftreten einer p-Leitung infolge Aufnahme von O_2 im Kristall trotz begrenzter Valenz des Kations bildet La_2O_3 ¹¹. Hier zeigt sich bei hohen Sauerstoffdrucken eine Zunahme von σ näherungsweise mit $P_{\text{O}_2}^{1/6}$ (Abb. 8). Mit sinkenden Drucken treten zunehmend stärkere Abwei-

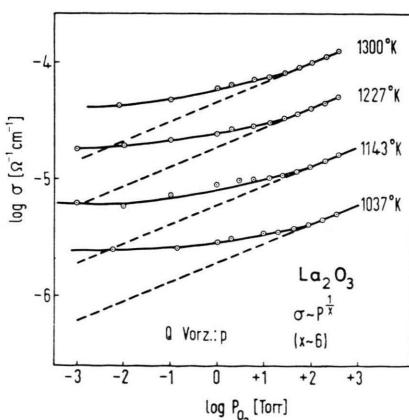


Abb. 8. Leitfähigkeits-Sauerstoffdruck-Isothermen von La_2O_3 .

chungen von der Geraden mit $x = 6$ auf. Insofern ähnelt das Verhalten des La_2O_3 sehr dem des CaO mit der Andeutung eines Überganges zu einem n-

leitenden Zustand bei kleinsten Sauerstoffdrucken. Das Thermokraftvorzeichen war im hohen Druckbereich stets das eines p-Leiters. Bei kleinen Drucken ($< 10^{-1}$ Torr) war eine einwandfreie Feststellung nicht möglich.

Ganz entgegengesetzt zu ThO_2 , ZrO_2 und La_2O_3 ist das Bild der Sauerstoffdruckabhängigkeit bei den Oxyden des Ce und des Ti. Diese Oxyde wurden aus sehr reinen Ausgangsmaterialien hergestellt: Das CeO_2 stammte aus einer Sonderanfertigung eines $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{aq}$, frei von anderen Seltenen Erden, von Merck; das TiO_2 war durch Zersetzung von destilliertem TiCl_4 mit Wasser hergestellt worden.

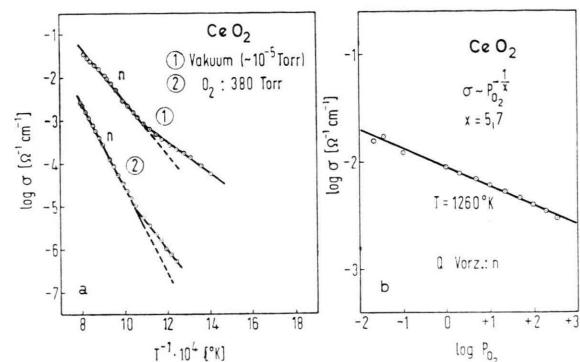


Abb. 9 a u. b. Leitfähigkeit von CeO_2 als Funktion von Sauerstoffdruck und Temperatur.

Wie aus Abb. 9 zu ersehen ist, steigt die Leitfähigkeit des CeO_2 bei 1260°K mit abnehmendem Sauerstoffdruck entsprechend $\sigma \sim P_{\text{O}_2}^{-1/5,7}$ an (Abb. 9 b), und die Leitfähigkeitskurve im Vakuum (Abb. 9 a, Kurve 1) wird in O_2 (Kurve 2) stark herabgesetzt. Dieses Verhalten entspricht ebenso wie das gemessene Thermokraftvorzeichen einem n-Leiter. Charakteristisch ist das Auftreten eines Knickes der Leitfähigkeitsgeraden bei $920 - 950^\circ\text{K}$, wobei jedoch im Gegensatz zu den p-leitenden Oxyden BaO , ThO_2 und ZrO_2 hier der Tieftemperaturast die geringere Neigung besitzt.

Schließlich seien einige Messungen an TiO_2 wiedergegeben, die grundsätzlich mit den Untersuchungen an TiO_2 von HAUFFE und Mitarb.¹² übereinstimmen. Die Leitfähigkeit (Abb. 10) ist proportional $P_{\text{O}_2}^{-1/x}$ mit x zwischen 4,9 und 5,7 (Thermokraft-

¹¹ Der Meßkörper wurde aus La_2O_3 , Reinheit 99,9%, von Schuchardt, München, durch Sintern bei $\sim 1300^\circ\text{C}$ hergestellt.

¹² K. HAUFFE, H. GRUNEWALD u. R. TRÄNCKLER-GRESE, Z. Elektrochem. **56**, 937 [1952].

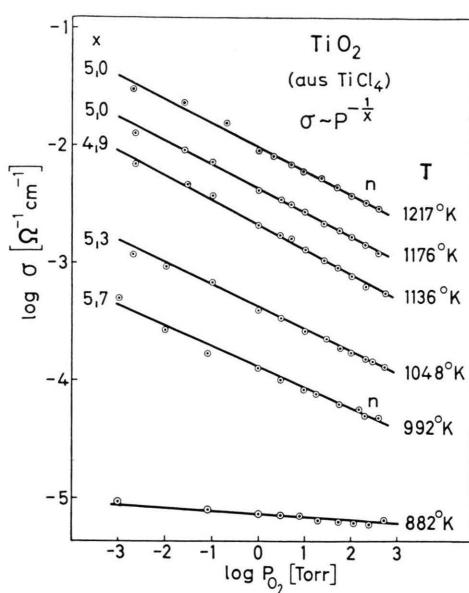


Abb. 10. Leitfähigkeit von TiO_2 als Funktion des Sauerstoffdruckes.

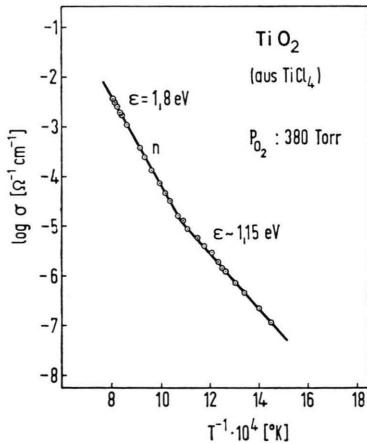


Abb. 11. Leitfähigkeit von TiO_2 als Funktion der Temperatur.

vorzeichen n). Bald unter ca. 950°K hört die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit praktisch auf (siehe Kurve bei 882°K). Im Temperaturverlauf der Leitfähigkeit (Abb. 11) zeigt sich etwa bei dieser Einfriertemperatur wieder ein Knick mit verminderter Neigung im Tieftemperaturgebiet.

3. Diskussion

a) Fehlordnungsgleichgewichte und Leitfähigkeit

Aus den angeführten Beispielen der halbleitenden Oxyde mit Kationen in höchster Valenz ergeben sich bezüglich des Verhaltens der Leitfähigkeit σ in Ab-

hängigkeit vom Sauerstoffdruck P_{O_2} bei hohen Temperaturen ganz allgemein die zwei Gruppen:

1. n-leitende Oxyde mit O-Unterschub, deren Leitfähigkeit mit abnehmendem P_{O_2} zunimmt,
2. p-leitende Oxyde mit O-Überschub, deren Leitfähigkeit mit zunehmendem P_{O_2} wächst.

In bekannter Weise lässt sich dieses Verhalten auf Reaktionen zwischen dem Oxyd und dem umgebenden Sauerstoff $\text{O}_2^{(\text{g})}$ im Sinne einer Dissoziation unter Sauerstoffabgabe oder im Sinne einer Aufnahme von überschüssigem Sauerstoff im Kristall zurückführen entsprechend den symbolischen Reaktionsgleichungen:

Dissoziation:



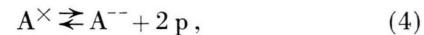
O-Aufnahme:



wenn D^\times bzw. A^\times neutrale Donatoren bzw. Akzeptoren sind. Über die Beschaffenheit dieser Störstellen sei dabei keine Aussage gemacht. Ferner gelten für die thermische Ionisierung der Störstellen die Beziehungen



und



wenn D^{++} und A^{--} doppelt ionisierte Donatoren bzw. Akzeptoren sowie e und p Elektronen bzw. Defektionen sind.

Nach dem Massenwirkungsgesetz ergeben sich dann für die Reaktionsgleichgewichte in bezug auf (1) und (3):

$$P_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot N_{\text{D}^\times} = K_1 \quad (5)$$

$$\text{bzw. } N_{\text{D}^\times} = N_{\text{D}^{++}} + n_e^2 K_2^{-1}. \quad (6)$$

Dabei sind N_{D^\times} , $N_{\text{D}^{++}}$ bzw. n_e die Konzentrationen von neutralen und ionisierten Donatoren bzw. die der freien Elektronen, sowie K_1 bzw. K_2 die Gleichgewichtskonstanten für die Dissoziation des Oxyds bzw. für die Ionisierung der Störstellen. Aus (5) und (6) ergibt sich dann für die Dissoziation des Oxyds:

$$P_{\text{O}_2}^{1/2} N_{\text{D}^{++}} n_e^2 = K_1 K_2. \quad (7)$$

Ganz entsprechend wird für die O-Aufnahme im Kristall in bezug auf (2) und (4):

$$N_{\text{A}^{--}} n_p^2 = P_{\text{O}_2}^{1/2} K_1' K_2'. \quad (8)$$

Da die Leitfähigkeit σ den überschüssigen Ladungsträgern proportional ist, andererseits Proportionali-

tät zwischen Störstellenkonzentration und überschüssigen Ladungsträgern besteht, ergibt sich für die Leitfähigkeit bei Temperaturkonstanz:

$$\sigma_n \sim P_{O_2}^{-1/6} K_1^{1/3} K_2^{1/3}, \quad (9)$$

$$\text{und} \quad \sigma_p \sim P_{O_2}^{1/6} K_1^{-1/3} K_2^{1/3}. \quad (10)$$

Werden indessen nur einwertig ionisierte Störstellen gebildet, d. h. wenn die O-Atome nur je einen Ladungsträger liefern, wird der Exponent von P_{O_2} statt 1/6 gleich 1/4 (und der von K gleich 1/2).

Bei Gültigkeit von Gl. (9) nimmt mit steigendem Druck die Konzentration der Störstellen und damit die Leitfähigkeit ab, jedoch nur solange, bis eine Stöchiometrie von Metall und Metalloid erreicht ist. Eine weitere P_{O_2} -Steigerung müßte dann dazu führen, daß über die Stöchiometrie hinaus O vom Kristall aufgenommen wird und die Leitfähigkeit, die bei Stöchiometrie ein Minimum (Eigenleitung) erreicht, nun wieder als p-Leitung nach Gl. (10) mit P_{O_2} ansteigt. Der im allgemeinen seltene Fall, daß die Stöchiometrie im gut zugänglichen Druckbereich erreicht wird, liegt offenbar beim CaO und La_2O_3 (Abb. 1 c u. 8) vor.

Bei erhöhter Temperatur wächst nun einmal die Leitfähigkeit der verstärkten Störstellenionisierung wegen (Gleichgewichtskonstante K_2) entsprechend einem BOLTZMANN-Faktor $e^{-\varepsilon/kT}$ (ε : Aktivierungsenergie); gleichzeitig ist aber zu berücksichtigen, daß die Gleichgewichtskonstante K_1 in Gl. (9) und (10) ebenfalls eine exponentielle Funktion der Temperatur entsprechend

$$K_1 \sim e^{-W/kT}$$

ist. Es ergeben sich also dann die allgemeinen Beziehungen:

$$\sigma_n \sim P_{O_2}^{-1/6} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon + W}{3kT} \right\}, \quad (11)$$

$$\sigma_p \sim P_{O_2}^{1/6} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon' - W'}{3kT} \right\}. \quad (12)$$

b) Leitfähigkeitsisothermen-Schema

Mit Hilfe der Beziehungen (11) und (12) läßt sich nun für die Sauerstoffdruckabhängigkeit der Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen ganz allgemein ein Schema von $\log \sigma - \log P_{O_2}$ -Isothermen in der in Abb. 12 a wiedergegebenen Art konstruieren. Danach nimmt zunächst $\log \sigma$ mit steigendem $\log P_{O_2}$ linear bis zu einem Minimum ab und steigt dann mit $\log P_{O_2}$ wieder an. Mit zunehmender Temperatur (nach oben; Parameter T^{-1} von T_m^{-1} bis T_n^{-1}

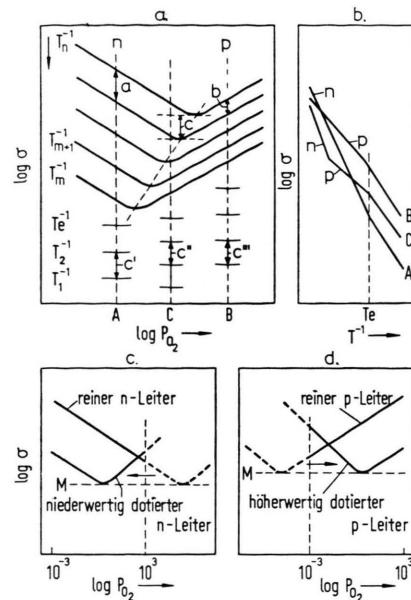


Abb. 12 a–d. Allgemeines Leitfähigkeits-Sauerstoffdruck-Isothermenschema für einen oxydischen Halbleiter.

abnehmend) muß sich aber nach Gl. (11) das Minimum der Isothermen zu höheren Drucken verschieben. Mit anderen Worten, die Dissoziation beginnt, je höher die Temperatur ist, bereits bei um so größeren Sauerstoffdrucken.

Aus dem Isothermenschema lassen sich nun folgende, wichtige Schlußfolgerungen ziehen: Im Druckgebiet des Überganges von n- zu p-Leitung ist die Größe des senkrechten Abstandes der Minima zweier Isothermen (Größe c) proportional der Aktivierungsenergie ε_0 der Eigenleitung (Unterschied von σ für die stöchiometrischen Zustände bei zwei verschiedenen Temperaturen). Im linken n-Leitergebiet ist bei konstantem Druck die Neigung der Leitfähigkeitsgeraden bestimmende Größe a [proportional $\varepsilon + W$ nach Gl. (11)] größer als ε_0 und auf der rechten p-Leiterseite die Größe b [proportional $\varepsilon' - W'$ nach Gl. (12)] kleiner als ε_0 .

Es ergibt sich demnach, daß bei den Oxyden eine Messung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei einem konstanten Druck und bei hohen Temperaturen nicht zur Ermittlung der Eigenleitungsaktivierungsenergie führen kann, da die Neigung der Leitfähigkeitskurven nicht allein durch die Störstellenionisierung, sondern auch durch die Änderung der Störstellenkonzentration als Folge der Wechselwirkung mit der umgebenden Atmosphäre bestimmt wird. Damit erklärt sich, daß – wie die Erfahrung

gezeigt hat (z. B. beim TiO_2 , siehe l. c.¹⁶ und S. 732) – auf der n-Leiterseite häufig eine Aktivierungsenergie gemessen wird, die gegenüber der optisch ermittelten Breite der verbotenen Zone viel zu groß ist.

Eine weitere Konsequenz ergibt sich, wenn – der Beobachtung entsprechend – zusätzlich berücksichtigt wird, daß unterhalb einer charakteristischen Einfriertemperatur T_e die Wechselwirkung zwischen Störstellenhaushalt und Sauerstoffdruck aufhört.

Diese Einfriertemperaturen liegen je nach Art des Oxyds im Temperaturbereich $500 - 800^\circ\text{C}$. Sie sind außer aus den $\log \sigma - \log P_{\text{O}_2}$ -Isothermen (z. B. bei BaO , Abb. 1 a, Kurve 921°K , oder beim TiO_2 , Abb. 10, Kurve 882°K) auch aus dem Temperaturverlauf selbst zu entnehmen, wie folgende Betrachtungen des Schemas in Abb. 12 a zeigen. Unterhalb der Isothermen bei T_m^{-1} , etwa bei T_e^{-1} , ist die Wechselwirkung des Oxyds mit dem Sauerstoff eingefroren (horizontale Striche auf den senkrechten, gestrichelten Linien A, B und C) und der Abstand zwischen zwei Isothermen ist den Aktivierungsenergien proportional (Größen c' , c'' , c'''), die aber jetzt reine Störstellenionisierungsenergien sind (die Größen W bzw. W' in den Gln. (11) und (12) verschwinden). Beim Unterschreiten der Einfriertemperatur bei T_e auf der n-Leiterseite des Diagramms in Abb. 12 a (Gerade A) wird also die Aktivierungsenergie kleiner, auf der p-Leiterseite (Gerade B) aber größer. Der Temperaturverlauf von σ muß dann die Form der Kurven A (n-Leiter) bzw. B (p-Leiter) in Abb. 12 b haben. Diesen $\sigma-T^{-1}$ -Verlauf mit geringerer Neigung bei tiefen Temperaturen besitzen aber gerade die n-leitenden Oxyde CeO_2 , TiO_2 und – wie noch gezeigt wird – ZnO , und der Knick mit größerer Neigung der Geraden bei tiefen Temperaturen wird z. B. bei den p-leitenden BaO , ThO_2 und ZrO_2 beobachtet.

Im Übergangsgebiet von n- zu p-Leitung, etwa bei der Senkrechten C im Diagramm der Abb. 12 a, müßte zusätzlich zu dem Knick bei der Einfriertemperatur noch ein weiterer Knick bei höheren Temperaturen, verbunden mit einem Wechsel von p- zu n-Leitung entsprechend der Kurve C in Abb. 12 b auftreten. Grundsätzlich sollte dieses Verhalten beim CaO zu erhalten sein; jedoch sind aus den erwähnten Gründen (S. 729) einwandfreie Messungen hierbei nicht möglich. Es gibt aber einen einfachen Weg, das interessierende Übergangsgebiet bei anderen Oxyden

in den meßtechnisch gut beherrschbaren Druckbereich zu verlegen.

Es sei zunächst angenommen, daß bei einem typischen n-Leiter das Isothermenminimum erst weit oberhalb eines Sauerstoffdruckes von 1 Atm. erreicht wird, wie in Abb. 12 c durch den gestrichelten $\log \sigma$ -Verlauf rechts des P_{O_2} -Wertes 10^3 Torr angedeutet ist. Durch geringe Dotierung des n-leitenden Oxydes mit einem niederwertigen Fremdion (Akzeptoreinbau) wird nun die n-Leitung herabgesetzt und bei der gleichen Temperatur verläuft nun $\log \sigma$ bei P_{O_2} -Änderung mit niedrigeren σ -Werten parallel zur ursprünglichen Isothermen (untere Kurve in Abb. 12 c). Die Abnahme von $\log \sigma$ kann aber bei der gleichen Temperatur nur bis zu dem σ -Wert bei Eigenleitung (Isothermenminimum des undotierten Oxydes) gehen; bei weiterer P_{O_2} -Erhöhung muß σ als p-Leitung wieder ansteigen. Mit anderen Worten bedeutet das, daß durch geeignete Dotierung eines n-Leiters mit niederwertigen Fremdionen die Isotherme nach links in das gut zugängliche Druckgebiet verschoben wird. Das gleiche gilt in umgekehrtem Sinne für p-Leiter (vgl. Abb. 12 d), bei denen die Isotherme durch Dotierung des p-Leiters mit höherwertigen Ionen von tieferen nach höheren Drucken verschiebbar sein muß.

4. Bestätigende Messungen an substituierten Oxyden

a) Fe-dotiertes TiO_2 u. a.

Den Einfluß der Dotierung zeigen die $\log \sigma - \log P_{\text{O}_2}$ -Isothermen, z. B. bei den mit La^{3+} -dotierten BaO (Abb. 13) gegenüber dem Verlauf beim reinen BaO (Abb. 1 a) oder ferner der Verlauf bei dem mit Ta^{5+} -dotierten ThO_2 (Abb. 5) im Vergleich mit reinem ThO_2 (Abb. 2)¹³. Besonders augenfällig ist dieser Einfluß der Dotierung beim TiO_2 . Während reines TiO_2 einen geradlinigen Verlauf der Isothermen bis zu 1 Atm. O_2 zeigt (Abb. 10), wird bei einem mit ca. $2 \cdot 10^{-4}$ Mol Fe^{3+} dotiertem TiO_2 , wie Abb. 14 a wiedergibt, bereits bei O_2 -Drucken < 1 Atm. ein Isothermenminimum z. B. für die 1125°K -Kurve mit einem Wiederanstieg von σ beobachtbar. Mit diesem Wiederanstieg vollzieht sich, wie aus der entsprechenden Isothermen der Thermokraft (Abb. 14 b)

¹³ Die Dotierungsmengenangaben beziehen sich auf die Zusätze, die sicherlich ein Vielfaches der tatsächlich im Kristall wirksam eingebauten Fremdstoffmengen sein werden.

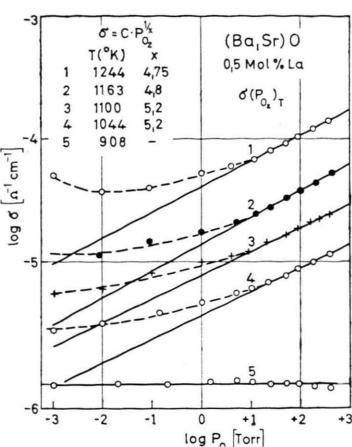


Abb. 13. Leitfähigkeits-Sauerstoffdruck-Isothermen von $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{O}$ mit La.

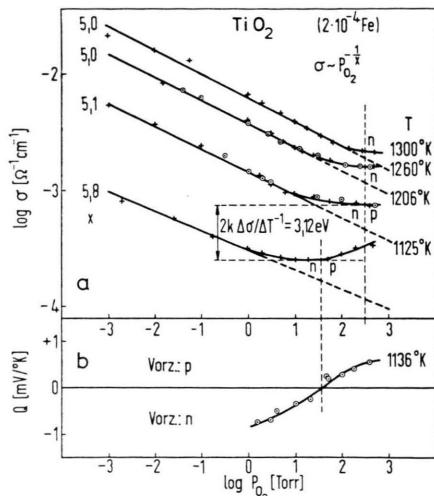


Abb. 14 a. u. b. Leitfähigkeit und Thermokraft von TiO_2 mit $2 \cdot 10^{-4}$ Fe als Funktion des Sauerstoffdruckes.

zu ersehen ist, der erwartete Vorzeichen-Wechsel von n- zur p-Leitung. Die nächsthöhere Isotherme zeigt gerade noch das Minimum mit einer p-Leitung für den Meßpunkt bei höchstem Druck. Bei noch höheren Temperaturen liegt im gesamten Druckbereich nur mehr eine n-Leitung vor. Das Isothermenminimum rückt also hier — wie nach dem Diagramm der Abb. 12 d zu erwarten ist — mit wachsender Temperatur zu höheren P_{O_2} -Werten¹⁴.

Die Messungen bestätigen somit qualitativ das

nach dem Isothermschema zu erwartende Verhalten. Aber auch in quantitativer Hinsicht herrscht offenbar Übereinstimmung. So gibt die Differenz der σ -Werte der Isothermenminima bei den beiden verschiedenen Temperaturen ($T: 1125$ bzw. $1206 \text{ }^{\circ}\text{K}$) eine Aktivierungsenergie für die Eigenleitung ε_0 ¹⁵ von $1,56 \text{ eV}$, im Einklang mit dem für TiO_2 aus optischen Messungen¹⁶ bekannten Abstand zwischen Leitfähigkeits- und Valenzband von $3,06 \text{ eV}$ (entsprechend $2 \varepsilon_0$).

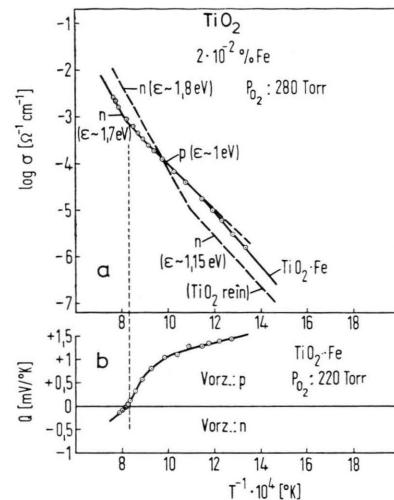


Abb. 15 a. u. b. Leitfähigkeit und Thermokraft von TiO_2 ohne und mit Fe als Funktion der Temperatur.

Erwartungsgemäß ist ferner der Temperaturverlauf der Leitfähigkeit des Fe-dotierten TiO_2 im O_2 (Abb. 15 a) mit drei Geradenstücken: n-Gebiet bei höchsten Temperaturen mit größter Neigung, Übergang zu p-leitendem Ast mit geringster Neigung, verbunden mit dem entsprechenden Thermokraftvorzeichenwechsel (siehe Abb. 15 b) und schließlich ebenfalls p-leitender, aber stärker geneigter Ast unterhalb der Einfriertemperatur. Die Leitfähigkeit des dotierten TiO_2 im n-Leitungsgebiet bei hohen Temperaturen ist dabei gegenüber den entsprechenden σ -Werten des reinen TiO_2 — als Folge der Dotierung — herabgesetzt.

Die gemessene Aktivierungsenergie des n-leitenden Astes ($\varepsilon \approx 1,7$ bis $1,8 \text{ eV}$) ist wegen des Einflusses der Störstellenkonzentrationsänderung größer, die

¹⁴ Ein im Charakter diesem Verhalten ähnlicher Verlauf der Leitfähigkeit mit dem Sauerstoffdruck wurde bei einem mit Cr^{3+} dotierten TiO_2 von HAUFFE¹² erhalten; jedoch war die Interpretation — da der p-Leitungscharakter nicht bekannt war — eine andere.

¹⁵ Die Aktivierungsenergie ε wurde nach $\sigma = a \exp(-\varepsilon/k T)$ ermittelt.

¹⁶ D. C. CRONEMAYER u. M. A. GILLO, Phys. Rev. **82**, 975 [1951] u. **87**, 876 [1952].

im p-leitenden Gebiet (ca. 1 eV) kleiner als die Aktivierungsenergie bei Eigenleitung (ca. 1,5 eV).

Bei einem 10-fach höher mit Fe dotierten TiO_2 rücken die Minima erwartungsgemäß noch mehr zu kleinen P_{O_2} -Werten (Abb. 16 a), so daß selbst bei

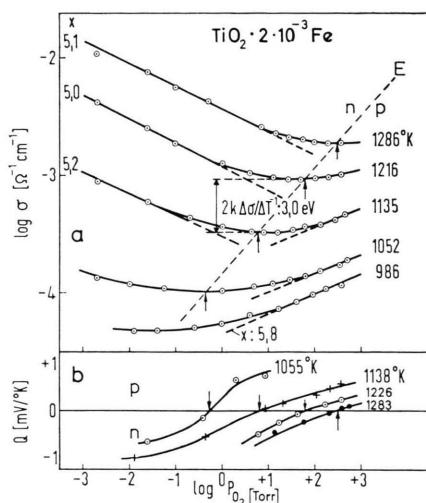


Abb. 16 a u. b. Leitfähigkeit und Thermokraft von TiO_2 mit $2 \cdot 10^{-3}$ Fe als Funktion des Sauerstoffdruckes.

den höchsten Temperaturen die Minima mit dem Übergang von n- zu p-Leitung (vgl. auch die Thermokraftkurven in Abb. 16 b) noch zu sehen sind. Die aus dem Isothermdiagramm sich ergebende lineare Verschiebung des Minimums mit $\log P_{\text{O}_2}$ bei steigender Temperatur tritt dabei gut in Erscheinung. Die Differenz der σ -Werte in den Isothermenminima ergibt auch hier wieder eine Eigenleitungsaktivierungsenergie im Mittel von $\varepsilon_0 = 1,50$ eV in der dem optisch ermittelten Bandabstand entsprechenden Größe.

b) Li-dotiertes ZnO

Ein dem dotierten TiO_2 ganz ähnliches Bild wird auch beim stärker mit Li_2O dotierten ZnO in O_2 erhalten. Der Temperaturverlauf der Leitfähigkeit ist beim reinen ZnO wiederum durch den für n-Leiter charakteristischen Knick bei der Einfriertemperatur gekennzeichnet. Abb. 17 a, Kurve 1, gibt den σ -Verlauf in Luft für ein ZnO , das durch Verbrennen von

¹⁷ D. J. M. BEVAN u. J. S. ANDERSON, Trans. Faraday Soc. (Disc.) **8**, 238 [1950].

¹⁸ Die gemeinsamen Lösungen von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (für Leuchstoffzwecke gereinigtes Material) und LiNO_3 wurden eingedampft, die Nitrate bei ca. 1000°C zersetzt und die daraus hergestellten Preßkörper bei 1000°C gesintert.

metallischem Zn hergestellt wurde (nach BEVAN und ANDERSON¹⁷) wieder; Kurve 2 zeigt den Temperaturverlauf von σ in O_2 für ein Oxyd, das durch thermische Zersetzung von Zn-Nitrat erhalten wurde. In beiden Fällen ist bei ca. 850°K der Knick deutlich beobachtbar. Der quantitative Unterschied in der Lage der beiden σ -Kurven dürfte auf die unterschiedliche Beschaffenheit der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Oxyde zurückzuführen sein¹⁸.

Durch Zusatz von 1 Mol-% Li_2O zum ZnO ¹⁹ wird die Leitfähigkeit – wie zuerst von HAUFFE²⁰ beobachtet wurde – stark herabgesetzt, jedoch bleibt – wie Kurve 3 zeigt – der n-Leitungscharakter noch erhalten (s. auch die zugehörige Thermokraftkurve 3' in Abb. 17 b). Erst bei Zusatz von 2 Mol-% Li_2O wird der zu erwartende, aus annähernd 3 Geraden bestehende Verlauf mit dem Übergang von n- zu p-Leitung bei tieferen Temperaturen entsprechend der Thermokraftkurve 4' in Abb. 17 b beobachtbar²⁰. Die Meßwerte im Übergangsgebiet zwi-

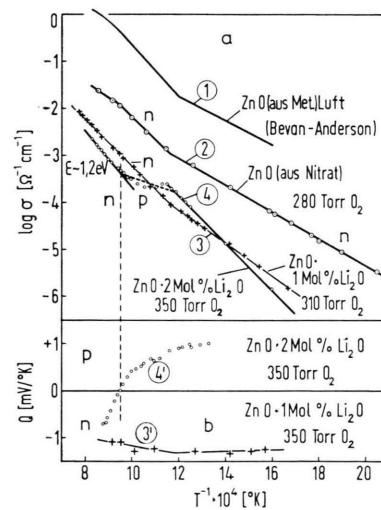


Abb. 17 a u. b. Leitfähigkeit und Thermokraft von ZnO mit Li_2O als Funktion der Temperatur.

schen dem n-leitenden Hochtemperaturast und der eingefrorenen p-Leitung bei tiefen Temperaturen hängen stark von der Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit während der Messung ab, so daß ein eindeutiger Kurvenverlauf nicht zu erhalten ist. Ferner tre-

¹⁹ K. HAUFFE u. A. L. VIERCK, Z. Elektrochem. **54**, 436 [1950].

²⁰ Eine RÖNTGEN-Strukturaufnahme, für die Frau Dr. SCHLEEDER-GLASSNER besonderer Dank gebührt, zeigte für das Li-haltige ZnO das unveränderte ZnO -Gitter.

ten in quantitativer Hinsicht Abweichungen von dem zu erwartenden Verhalten auf, z. B. insofern als die Neigung der n-Leitungsgeraden mit $\epsilon = 1,2$ eV viel zu klein ist; erwartungsgemäß sollte 2ϵ größer als der Bandabstand (ca. 3 eV) sein. Vermutlich werden die Verhältnisse beim ZnO dadurch verfälscht, daß bei den hohen Temperaturen bereits eine merkliche Verdampfung von Zn (Donatoren) auftritt. Auch die häufig^{21, 22} bei höchsten Temperaturen beobachteten, und z. B. in Kurve 1 und 2 der Abb. 17 a für $T^{-1} < 9,5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ sichtbaren Abweichungen der σ -Werte von linearem Verlauf dürften mit einer erhöhten Zn-Verdampfung zusammenhängen.

Der Verlauf der Leitfähigkeit-Sauerstoffdruck-Isothermen des dotierten ZnO mit einer deutlichen Zunahme von σ mit P_{O_2} bei hohen Drucken und tieferen

Temperaturen (Abb. 18 a) stimmt zwar im Charakter ebenfalls mit dem erwarteten Verlauf überein, jedoch ist das Bild der erwähnten Störungen wegen in quantitativer Hinsicht etwas verfälscht. Der Thermokraftverlauf (Abb. 18 b) bestätigt aber wiederum eindeutig den p-Leitungscharakter des dotierten ZnO bei größerem P_{O_2} z. B. für die $1030 \text{ }^{\circ}\text{K}$ -Isotherme.

Schluß

Bezüglich des Verhaltens der oxydischen Halbleiter mit Kationen in höchster Valenz läßt sich zusammenfassend sagen, daß offenbar grundsätzlich sowohl die Möglichkeit einer Sauerstoffabgabe wie einer Aufnahme im Kristall mit dem entsprechenden Bestreben zur Ausbildung einer n- bzw. einer p-Leitung besteht. Welche der beiden Tendenzen bei einem Oxyd überwiegt, ist eine Frage der herrschenden Verhältnisse in bezug auf Sauerstoffdruck und Temperatur. Unter normalen, meßtechnisch gut zugänglichen Bedingungen ist die Neigung zur Dissoziation und zur n-Leitung bei den Oxyden mit geringeren Bildungsenthalpien stärker ausgeprägt, während die Tendenz zur Aufnahme überschüssigen Sauerstoffs im Kristall und damit zur p-Leitung bei den Oxyden mit hohen Bildungsenthalpien überwiegend ist. Durch geeignete Dotierungen können indessen bei den Oxyden beider Gruppen die das Verhalten sowohl der n- wie der p-Leiter kennzeichnenden Erscheinungsformen im Bereich der normalen Meßbedingungen gleichzeitig erhalten werden.

²¹ H. v. BAUMBACH u. C. WAGNER, Z. phys. Chem. (B) **22**, 199 [1933].

²² P. H. MILLER, Phys. Rev. **60**, 890 [1941].

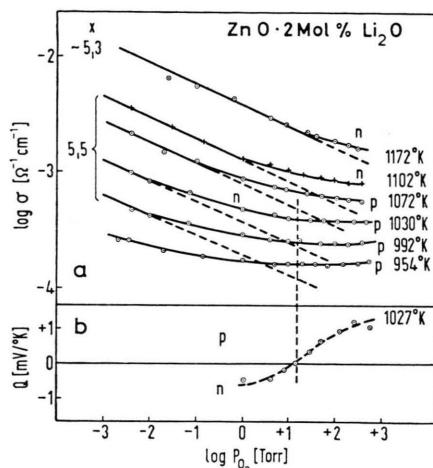


Abb. 18 a u. b. Leitfähigkeit und Thermokraft von ZnO mit $2 \cdot 10^{-2} \text{ Li}_2\text{O}$ als Funktion des Sauerstoffdruckes.