

# Der Einfluß verschiedener Metalle auf die elektrische Leitfähigkeit von chlordotiertem Selen

Von H. GOBRECHT, A. TAUSEND und K. SIEMSEN

Aus dem II. Physikalischen Institut der Technischen Universität Berlin  
(Z. Naturforsch. 18 a, 745—753 [1963]; eingegangen am 16. März 1963)

Zwischen 40 °C und 220 °C wurde der Diffusionskoeffizient des Chlors im mikrokristallinen Selen mit Hilfe des Halogeneffektes gemessen. Es ergaben sich Werte zwischen 2 und  $8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Eine Bestimmung der Gesamtchlorconzentration ist durch Zugabe von Thallium möglich, das die Leitfähigkeit um viele Zehnerpotenzen erniedrigt, wenn seine Konzentration größer als die des Chlors ist.

Aus dem Studium der Chlordiffusion im mikrokristallinen Selen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Metallen lassen sich wichtige Rückschlüsse auf die Wirkung von Metalldotierungen ziehen. Neben Thallium verschlechtern auch Natrium, Kalium und Arsen die Leitfähigkeit auf Werte der Größenordnung  $10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ . Von entscheidender Bedeutung ist die Form des Metalles (metallisch, Salz), in der es dem Selen zugesetzt wird. Die genannten Metalle weisen eine starke Tendenz zur Halogenbildung auf, wodurch dem Selen das Halogen entzogen wird, das bekanntlich die Leitfähigkeit stark erhöht. Mit Hilfe dieser Anschauung kann auch der Einfluß des Quecksilbers auf das elektrische Verhalten des Selens verstanden werden.

Abschließend wird der Ladungsträgertransport im mikrokristallinen Selen bei einer Halogen- bzw. Metalldotierung diskutiert.

## 1. Problemstellung

Die wichtigste Erscheinungsform des Selens ist die mikrokristalline Modifikation, da sie die Grundsubstanz beim Selen-Gleichrichter und -Photoelement darstellt. Um den Innenwiderstand dieser elektronischen Bauelemente möglichst gering zu halten, ist man an Dotierungssubstanzen interessiert, die den spezifischen Widerstand des Selens verringern; andererseits benötigt man Elemente, die beim Selen zur Verbesserung der Sperreigenschaften führen. Der Einfluß von Fremdzusätzen zum mikrokristallinen Selen war wiederholt Gegenstand von Untersuchungen verschiedener Autoren \*. Während beim Selen viele Elemente keinen nennenswerten Einfluß auf das Leitfähigkeitsverhalten zeigen, führen die Halogene (und hier besonders das Chlor) zu einer Leitfähigkeitsverbesserung um einige Zehnerpotenzen; ein Thalliumzusatz verringert dagegen die Leitfähigkeit gegenüber dem undotierten Material beträchtlich. Beim Selen hat sich schon seit vielen Jahren die Erkenntnis durchgesetzt, daß Fremdzugaben nicht nur als Akzeptoren oder Donatoren wirken, sondern daß sie auch einen entscheidenden Einfluß auf die Kristallisationsbedingungen haben. Wegen der Sonderstellung des Chlors in der Reihe

der leitfähigkeitserhöhenden Substanzen haben wir uns die Aufgabe gestellt, den Chlorabbau aus dem Selen und die damit früher allein darauf zurückgeführte Leitfähigkeitsabnahme experimentell zu untersuchen. Wir wollten dabei unser besonderes Augenmerk darauf richten, ob das Chlor überwiegend als Akzeptor oder als Kristallisationskeim wirkt. Ferner stellten wir Untersuchungen an, die Aufschluß geben sollten über die Art des Chlorinbaues und darüber hinaus auch auf den Sitz des elektrisch wirksamen Chlors. Diese Messungen sollten an nur mit Chlor dotiertem und an mit Chlor und gleichzeitig weiteren Metallen dotiertem Selen durchgeführt werden.

## 2. Die Messung des Diffusionskoeffizienten von Chlor in mikrokristallinem Selen

Tempert man zunächst amorphes, chlordotiertes Selen, so nimmt die Leitfähigkeit stark zu, durchläuft ein Maximum und fällt mit fortschreitender Temperzeit wieder ab. Dieser Leitfähigkeitsabfall wurde von SCHWEIKERT<sup>1</sup> als Folge des Chlorabbaus gedeutet. SCHWEIKERT konnte mit Hilfe eines mikrochemischen Analysenverfahrens (Dithizonverfahren)

\* Über Zusammenfassungen siehe z. B. F.I.A.T. Final Report 706. — GMELINS Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage. Bd. 10, Selen, Teil A, Verlag Chemie, Weinheim 1953. — W. SCHOTTKY, Halbleiterprobleme, Bd. II,

Referat F. BRUNKE, Verlag Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1955.

<sup>1</sup> H. SCHWEIKERT, Z. Phys. 128, 47 [1950].



den Nachweis erbringen, daß während des Tempervorganges erhebliche Chlormengen aus dem mikrokristallinen Selen ausgebaut werden. Die Nachweissgrenze des Dithizonverfahrens liegt bei etwa 10 ppm. Billigt man dem Chlor einen Akzeptorcharakter zu, so entspricht eine Verunreinigung von 10 ppm einer Löherkonzentration im Falle der Störstellenerschöpfung von  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , ein Wert, der in dieser Höhe im hexagonalen Selen einer oberen Grenze nahekommt. Wir suchten daher nach einem Nachweisverfahren für Chlor, das eine erheblich größere Nachweisempfindlichkeit besitzt.

Als einfachste und empfindlichste Meßmethode scheint sich nach den Erfahrungen der Halbleiterphysik die Aufnahme der elektrischen Leitfähigkeit anzubieten. In einer Reihe von Vorversuchen stellten wir zylindrische Selenproben aus reinem und chlordotiertem Selen her und temperten diese Stücke getrennt bis zu ihrem jeweiligen Leitfähigkeitsmaximum. Mit einem 1/10 mm dicken heißen Wolframdraht schweißten wir sie stumpf zusammen und tasteten mit einem Mikromanipulator den Potentialverlauf nach den einzelnen Temperzuständen ab. Wir erwarteten besonders an der Dotierungsgrenze eine Abnahme der Leitfähigkeit auf der chlordotierten Seite und eine Zunahme auf der Seite des zunächst reinen Selens. Dieser und auch ähnliche Versuche schlugen fehl; zwar nimmt die Leitfähigkeit des chlordotierten Selens im Verlauf des Temperprozesses ständig ab, die Leitfähigkeit des reinen Selens nimmt aber auch an der Dotierungsgrenze nicht zu. Aus einer Reihe von weiteren Kontrollversuchen mußten wir schließen, daß das in das fertig ausgebildete hexagonale Selengitter eindiffundierende Chlor elektrisch nicht wirksam wird.

Die Leitfähigkeitsabnahme am chlordotierten Selen beim Tempern ist nicht durch eine Chlordinfusion zu erklären: Tempert man dünne, zylindrische Selenstäbchen, so müßte nach der Diffusionstheorie die Chlorabgabe, also auch die Leitfähigkeitsabnahme, schneller erfolgen als bei dicken Selenzylindern. Eine solche Abhängigkeit vom Radius ist aber nicht vorhanden. Wir schließen daraus, daß für die Leitfähigkeitsabnahme eine von der Geometrie der Probe unabhängige Ursache verantwortlich ist, z. B. das Wachstum der Kristallite.

Während bei den Messungen der Chlorkonzentration von SCHWEIKERT die Proben jeweils zerstört werden mußten, suchten wir nach einem Meßverfahren, bei der Chlorausbau und Leitfähigkeit

gleichzeitig gemessen werden können. Es zeigte sich, daß es am günstigsten ist, an zylindrischen Selenproben die durch die Mantelfläche tretende Chlormenge zu bestimmen. Wir verwendeten dazu den sog. Halogeneffekt. Über den Aufbau der Meßanordnung zum Nachweis von kleinsten Chlormengen haben wir an anderer Stelle berichtet<sup>2</sup>. Mit dieser Anlage können wir die pro Sekunde abgegebene Chlormenge zeitlich verfolgen; die Meßempfindlichkeit liegt bei  $10^{-8} \text{ g/min}$ .

Zunächst sei kurz der Weg skizziert, wie wir aus unserer Meßgröße, nämlich der pro Zeiteinheit abgegebenen Chlormenge, den Diffusionskoeffizienten  $D$  berechnet haben. Dazu wurde die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c \quad (1)$$

in Zylinderkoordinaten gelöst; die Lösung sei  $c(t)$ . Es gelten die Anfangsbedingung

$$c(t=0)_{\text{innen}} = c_0 \quad (2)$$

( $c_0$  = Anfangskonzentration)

und die Randbedingung

$$c(t)_{\text{außen}} = 0. \quad (3)$$

Die zur Zeit  $t$  noch im Zylinder (Radius  $R$ , Länge  $L$ ) vorhandene Gesamtchlormenge  $q(t)$  ist damit

$$q(t) = \int_V c(t) \, dV. \quad (4)$$

Für hinreichend lange Temperzeit  $t$ , nämlich für

$$\frac{2,4^2 D}{R^2} t \gg 1 \quad (5)$$

erhält man

$$q(t) = \frac{4 \pi c_0}{2,4^2} R^2 L \exp \left[ -\frac{2,4^2 D}{R^2} t \right]. \quad (6)$$

Damit tritt durch die Mantelfläche pro Zeiteinheit die Chlormenge

$$\dot{q}(t) = 4 \pi c_0 L D \exp \left[ -\frac{2,4^2 D}{R^2} t \right]. \quad (7)$$

Abb. 1 zeigt den auf diese Weise berechneten Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit läßt sich als Exponentialgesetz darstellen. Man erkennt zwei Teilebereiche, die Aktivierungsenergien von 0,96 kcal/mol über  $140^\circ\text{C}$  und 5,3 kcal/mol darunter entsprechen.

<sup>2</sup> H. GOBRECHT, A. TAUSEND u. K. SIEMSEN, Z. analyt. Chem., im Druck.

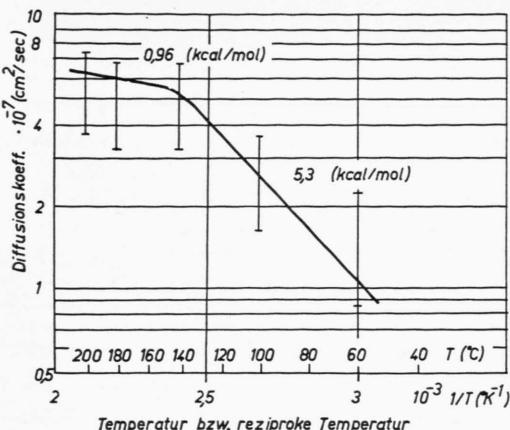


Abb. 1. Der Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur.

Überraschende Gesetzmäßigkeiten zeigt der zeitliche Chlorausbau bei einer konstanten Temperatur, der in Abb. 2 wiedergegeben ist. Die pro Zeiteinheit abgegebene Chlormenge fällt exponentiell mit der Zeit ab. Bestimmt man die dabei insgesamt abgegebene Chlormenge  $\int q dt$ , so ergibt sich, daß nur ein gewisser Prozentsatz, nicht aber das gesamte im Selen befindliche Chlor ausgetrieben wird. Wird bei der gleichen Temperatur wie zuvor der Temperprozeß wiederholt, so wird nunmehr überhaupt kein Chlor mehr abgegeben. Führt man dagegen den Temperprozeß bei einer etwas höheren Temperatur durch, so kann nochmals eine vergleichbare Menge Chlor abgegeben werden. Dieser Vorgang läßt sich mehrmals wiederholen.

Abb. 2, Teil e, zeigt einen weiteren sehr charakteristischen Effekt: wird die Probe zu einem Zeitpunkt abgeschreckt, bei der noch nicht alles dieser betreffenden Temperatur entsprechende Chlor aus-

gebaut ist, so beobachtet man einen kurzzeitigen, starken Chlorstoß. Die Höhe der Spitze ist von der Anfangstemperatur, von der Anfangskonzentration, von der Länge der einzelnen Zeiträume und deren Temperatur abhängig. Wir haben diese Versuche sehr oft wiederholt und finden immer Ergebnisse, wie sie repräsentativ durch diese Abbildung dargestellt sind. Dadurch zeichnet sich für die Reinstdarstellung von chlорarmem Selen der folgende Weg ab: um möglichst viel Chlor auszutreiben, muß man das Selen einem Temperprozeß unterwerfen, bei dem alternierend geheizt und abgeschreckt wird. Die hohen Temperaturen müssen dabei dauernd ansteigen.

Der Diffusionskoeffizient ist zeitlich nicht konstant; er nimmt vielmehr mit fortschreitender Zeit etwas ab. Abb. 3 zeigt den zeitlichen Verlauf des Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur als Parameter.

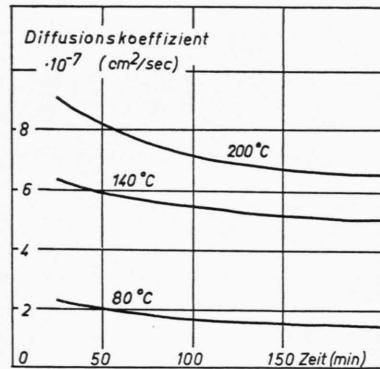


Abb. 3. Die zeitliche Abnahme des Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen.

Für das heute im Handel erhältliche Reinstselen wird eine Gesamtverunreinigung von etwa 1 ppm

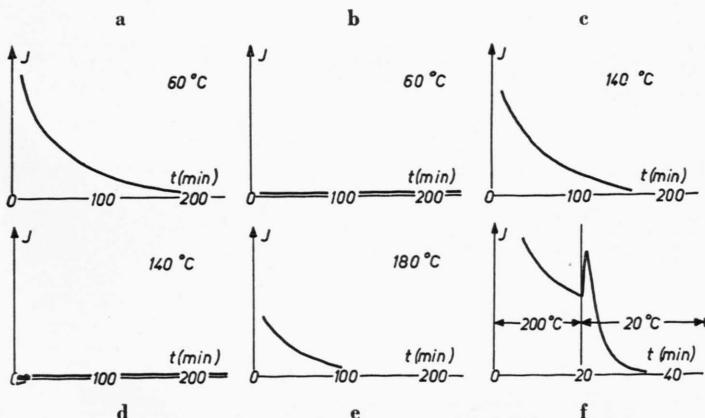


Abb. 2. Der zeitliche Verlauf der abgegebenen Chlormenge:

- bei  $60^\circ\text{C}$ ;
- bei  $60^\circ\text{C}$ , nachdem vorher bereits bei  $60^\circ\text{C}$  getempert und auf Zimmertemperatur abgeschreckt worden war;
- bei  $140^\circ\text{C}$ , nachdem vorher bei  $60^\circ\text{C}$  getempert und auf Zimmertemperatur abgeschreckt worden war;
- bei  $140^\circ\text{C}$ , nachdem vorher bei  $140^\circ\text{C}$  getempert und auf Zimmertemperatur abgeschreckt worden war;
- bei  $180^\circ\text{C}$  nach vorhergehender Temperung bei  $140^\circ\text{C}$ ;
- Stromverlauf bei Abschrecken von  $200^\circ\text{C}$  auf  $20^\circ\text{C}$ .

angegeben. Wir haben dieses Selen auf seinen Chlorgehalt geprüft. Es zeigte sich, daß auch dieses Selen noch erhebliche Mengen von Chlor abzugeben vermag. Die abgegebene Gesamtchlormenge liegt meist ebenfalls in der Größenordnung von 1 ppm.

Wir haben auch die Chlorabgabe von amorphem und von flüssigem Selen untersucht. In beiden Fällen fanden wir, daß die Chlorabgabe um Größenordnungen geringer ist als die des hexagonalen Selens. Dies ist offenbar darauf zurückzuführen, daß nur dann Chlor ausgebaut wird, wenn es die Möglichkeit erhält, an den Korngrenzen entlang zu diffundieren.

Aus dem bisher Mitgeteilten folgt, daß der Halogeneffekt zwar sehr geeignet ist, geringste Chlormengen nachzuweisen und damit zur Messung des Diffusionskoeffizienten dienen kann, daß dagegen aber die Bestimmung der Gesamtkonzentration von Chlor in Selen nicht möglich ist, da bei einer einmaligen Temperung nicht alles Chlor ausgebaut werden kann. Zur Bestimmung der Anfangskonzentration kann eine andere Methode herangezogen werden.

HEMPEL, LAUCKNER und THUMANN<sup>3</sup> untersuchten die elektrische Leitfähigkeit von Selen, das mit Chlor und gleichzeitig Thallium dotiert war. Sie fanden, daß das Selen sehr gut leitend ist bei einem molaren Chlorüberschuß gegenüber Thallium und sehr schlecht leitend wird bei einem molaren Thalliumüberschuß. Der Umschlagspunkt der Leitfähigkeit erfolgt bei genau 50 Mol-Proz. Thallium und Chlor. Es ist also gleichgültig, ob die Probe vorher Chlor enthält oder nicht, entscheidend allein für die Leitfähigkeit ist der jeweilige Überschuß.

Diese Versuche veranlaßten uns, den Chlorausbau an gleichzeitig mit Chlor und Thallium dotiertem Selen zu studieren. Dabei fanden wir folgende eindeutige Gesetzmäßigkeit: enthält die Probe mehr Mol-Proz. Chlor als Thallium, so erfolgt der Chlorausbau in völlig analoger Weise wie bei den nur Chlor enthaltenden Proben. Überwiegt dagegen der Thalliumgehalt, so unterbleibt ein Chlorausbau völlig. Wir müssen aus diesem Ergebnis folgenden Schluß ziehen: enthält das Selen gleichzeitig Chlor und Thallium, so wird zunächst eine stabile Chlor-Thallium-Verbindung entstehen. Nur das überschüssige Chlor kann mit dem Selen reagieren und damit

einen Einfluß auf die Leitfähigkeitsverhältnisse ausüben.

Die Bestimmung der Gesamtkonzentration von Chlor in mikrokristallinem Selen ist auf folgende Weise möglich: man dotiert so stark mit Thallium, bis sich der Umschlagspunkt der Leitfähigkeit zeigt. Diese Methode ist äußerst genau. Man muß dabei jedoch eine Vielzahl von Proben mit verschiedenen Thalliumkonzentrationen herstellen, um das Gebiet des Leitfähigkeitsumschlages immer mehr einzugehen. Wenn man nur soviel Thallium zusetzt, daß der Leitfähigkeitsumschlag gerade noch nicht erfolgt und tempert dann die Proben, um das überschüssige Chlor auf diese Weise auszutreiben, so zeigt sich, daß die Leitfähigkeiterniedrigung nicht eintritt. Der Umschlagspunkt wird nur asymptotisch erreicht; bereits ein geringer Thalliumüberschuß verhindert den Chlorausbau vollständig.

Nachdem wir erkannt hatten, daß das Leitfähigkeitsverhalten offenbar durch die stärkere chemische Affinität des Thalliums zum Chlor als zum Selen bedingt ist, suchten wir nach weiteren Metallen, bei denen diese Bedingung erfüllt ist. Wir planten unsere Versuche nach dem Gesichtspunkt, daß die Elemente eine größere chemische Affinität zum Chlor besitzen sollten, als sie das Selen aufweist. Dabei sollten diese Elemente, wenn sie nicht in reiner Form der Selenschmelze zugesetzt werden können, in leicht dissoziierbaren und nicht halogenhaltigen Verbindungen vorliegen.

Gegenüber Chlor überdotierter Metallanteil	Chlorabgabe bei 200 °C + = ja, - = nein	Leitfähigkeit * + hoch - niedrig
Tl	-	-
NaOH	-	-
NaNO <sub>3</sub>	+	+
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	+	+
KOH	-	-
KNO <sub>3</sub>	+	+
LiOH	-	+
Bi	+	+
Bi, 2-facher Überschuß	-	+
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	+	+
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	+	+
AgNO <sub>3</sub>	+	+
	(-)	-
Hg	wenig, wenn [Hg] < [Cl]	
As	-	-

\* Gute Leitfähigkeit entspricht der des nur chlortozierten Selens; niedrige Leitfähigkeit stimmt größenordnungsmäßig mit der des Tl-dotierten Selens überein.

Tab. 1.

<sup>3</sup> H. P. HEMPEL, H. LAUCKNER u. H. THUMANN, Z. Naturforschg. 16a, 1402 [1961].

Tab. 1 führt eine Reihe von Stoffen auf, bei denen wir geprüft haben, ob sie die Chlorabgabe verhindern und ob sie einen Einfluß auf die Leitfähigkeit ausüben. Nach dieser Tabelle verhindern besonders neben Thallium auch die Elemente Na, K und As die Chlorabgabe völlig, wenn man sie in Form ihrer Hydroxyde zugibt; sie erniedrigen dabei ebenfalls die Leitfähigkeit ganz erheblich.

### 3. Elektrische Messungen während des Temperprozesses

Tempert man zunächst amorphes, chlordotiertes Selen, so nimmt die Leitfähigkeit zunächst ständig zu, erreicht ein Maximum, um dann nach längeren Temperzeiten wieder abzunehmen. Während die Leitfähigkeitszunahme durch die Umwandlung des amorphen in die hexagonale Modifikation erklärt wird, versuchte man die Leitfähigkeitsabnahme auf den Halogenausbau zurückzuführen. Die zeitliche Lage des Leitfähigkeitsmaximums sowie sein absoluter Betrag hängt von der Stärke der Dotierung ab. Wir haben in einer Reihe von Temperversuchen die maximale Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Chlorgehalt aufgenommen (Abb. 4). Das Leitfähigkeitsmaximum steigt bis zu etwa 10<sup>2</sup> ppm Chlor um etwa zweieinhalb Zehnerpotenzen an, nimmt dann weiterhin etwa nur noch um den Faktor zwei zu. Bei Chlorconzentrationen über 10<sup>4</sup> ppm nimmt dagegen die maximale Leitfähigkeit sogar wieder ab. Wir haben qualitativ einen ähnlichen Kurvenverlauf auch für eine Brom- und Joddotierung finden können.

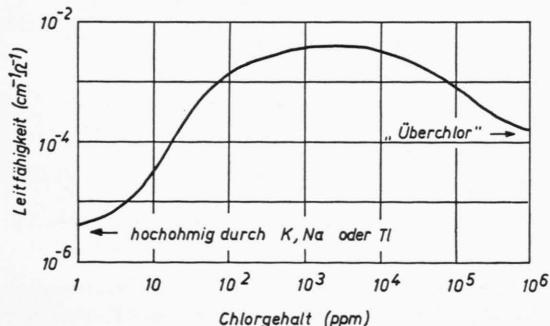


Abb. 4. Das Leitfähigkeitsmaximum in Abhängigkeit vom Chlorgehalt.

In der Literatur werden für die aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit gewonnenen Aktivierungsenergien sehr unterschiedliche Werte angegeben. Schon seit langem vermutet man, daß

diese Aktivierungsenergien sowohl von der Verunreinigungskonzentration als auch von den jeweiligen Temperzuständen abhängen. Um einen Beitrag zu diesem Fragenkomplex zu liefern, haben wir die Leitfähigkeit bei 200 °C und bei 20 °C von Reinst-Selen und von dotiertem Selen als Funktion der Zeit aufgenommen. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigt die Abb. 5. Die gestrichelten Kurven geben dabei die Leitfähigkeit bei 200 °C, die ausgezogenen Kurven die bei 20 °C wieder. Diese Messungen bei 20 °C wurden nach vorsichtigem Abkühlen durch-

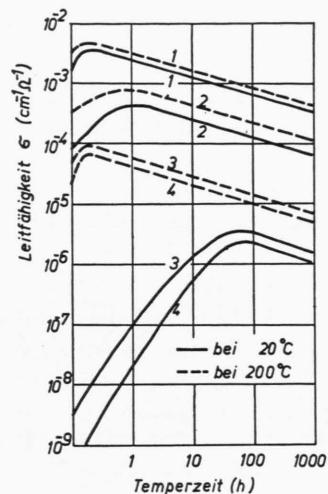


Abb. 5. Der zeitliche Verlauf der Leitfähigkeit; gestrichelte Kurve bei 200 °C; ausgezogene Kurve bei 20 °C, nachdem bis zum jeweiligen Meßpunkt bei 200 °C getempert worden war.

1=chlordotiertes Selen, 3=thalliumdotiertes Selen,  
2=Selen reinst, 4=natriumdotiertes Selen.

geführt, nachdem bis zu diesem Zeitpunkt bei 200 °C getempert wurde. Das chlordotierte Selen durchläuft bereits nach sehr kurzen Temperzeiten von wenigen Minuten das Leitfähigkeitsmaximum, das bei etwa 5·10<sup>-3</sup> ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup> liegt. Die Leitfähigkeit des nach den jeweiligen Temperabschnitten auf Zimmertemperatur abgeschreckten Selens liegt nur unwesentlich unter derjenigen bei 200 °C. Bei dem Reinst-Selen (Gesamtverunreinigung kleiner als 1 ppm) verschiebt sich das Leitfähigkeitsmaximum auf etwa eine Stunde. Auch hier liegen die wiederum bei Zimmertemperatur aufgenommenen Leitfähigkeitswerte nur geringfügig unter denen bei 200 °C. Auffällig bei den Kurven 2 ist bereits der Umstand, daß sich bei Temperzeiten unter einer Stunde, also vor dem Leitfähigkeitsmaximum, die Differenzen der Leitfähigkeiten bei 200 und 20 °C mit steigen-

der Temperzeit verringern. Nach Überschreiten des Leitfähigkeitsmaximums bleibt diese Differenz — wie auch beim chlordinierten Selen — konstant und zeitlich unabhängig. Während beim reinen und beim chlordinierten Selen die Leitfähigkeitsmaxima bei 200 und 20 °C nach etwa den gleichen Temperzeiten erscheinen, wird beim hochohmigen Selen eine große zeitliche Verschiebung der beiden Leitfähigkeitsmaxima beobachtet. Ein molarer Na-, K- oder As-Überschuß zeigt den gleichen elektrischen Einfluß wie das Tl. Wird das Leitfähigkeitsmaximum auch beim hochohmigen Selen überschritten, so verlaufen die Leitfähigkeitswerte mit zunehmender Temperzeit wieder parallel, wobei die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wieder sehr gering wird.

Berechnet man aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit die Aktivierungsenergie, so erhält man für die Temperzustände nach dem Leitfähigkeitsmaximum unabhängig von der Dotierung Werte zwischen 0,05 und 0,10 eV.

Interessant ist das Verhalten der  $\Delta E$ -Werte vor Erreichen des Leitfähigkeitsmaximums. Während die Aufnahme der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit beim niederohmigen Selen Schwierigkeiten bereitet, hat man beim hochohmigen Selen genügend Zeit zur Verfügung, um die Abnahme der Temperaturempfindlichkeit zu verfolgen. Für das mit Natrium oder Thallium überdotierte Selen erhält man nach einer halbstündigen Temperzeit eine Aktivierungsenergie von 1,5 eV. Nach einer Temperzeit von 500 Stunden ist diese Aktivierungsenergie bei dem hochohmigen Selen auf einen Wert von 0,08 eV abgesunken.

Wir haben in verschiedenen Zeitpunkten des Temperprozesses von verschieden dotiertem Selen wiederholt aus dem Vorzeichen der Thermokraft entschieden, ob eine p- oder n-Leitung vorliegt. Wir haben sowohl bei chlordiniertem als bei Tl-, Na- oder K-dotiertem Selen immer eine p-Leitung bestätigt gefunden. Die Frage, ob durch eine Dotierung beim Selen eine n-Leitung erreicht werden kann, ist von großem Interesse und in der Literatur im Verlauf der letzten Jahre wiederholt diskutiert worden.

Ein Element, das bei diesem Fragenkomplex eine gewisse Sonderstellung einnimmt, ist das Quecksilber. Setzt man das Selen einige Zeit einem Hg-Partialdruck von etwa 1 Torr aus, so tritt eine starke Leitfähigkeiterhöhung auf. Sowohl aus HALL-Effekt als auch aus Thermokraftmessungen kann man eine n-Leitung nachweisen. Verschiedene Autoren finden

dagegen, daß durch eine Quecksilberzugabe eine Leitfähigkeitsverschlechterung auftritt. Um dieses scheinbar widersprüchliche Verhalten aufzuklären, haben wir Selenschichten und auch Einkristalle einer Hg-Atmosphäre von  $10^{-3}$  Torr ausgesetzt und dabei den Verlauf der Leitfähigkeit registriert. Die Leitfähigkeit, die von einem Wert von etwa  $10^{-5} (\Omega \text{cm})^{-1}$  ausgeht, sinkt zunächst so stark ab, daß sie von einem Galvanometer nicht mehr registriert werden kann und steigt dann etwa im Verlauf einer Stunde wieder sehr stark an. Aus dem Vorzeichen der Thermokraft ergibt sich, daß auf dem abfallenden Ast der Leitfähigkeitskurve eine p-Leitung, nach dem Durchlaufen des Leitfähigkeitsminimums jedoch eine n-Leitung auftritt. Während zunächst beim abfallenden Ast eine Zunahme der Aktivierungsenergie beobachtet wird, sinkt die Aktivierungsenergie beim ansteigenden Ast mit der n-Leitung auf außerordentlich kleine Werte ab. Die in diesem Teil ermittelten Werte stimmen mit den elektrisch gemessenen Werten von HgSe-Einkristallen überein.

Damit ergibt sich für den Einfluß des Hg auf das Selen folgendes Bild: setzt man Selen, das, wie wir gesehen haben, immer etwas Chlor enthält, dem Hg-Dampf aus, so verbindet sich das Hg zunächst einmal mit dem Chlor, das nunmehr seine leitfähigkeitsverbessernde Wirkung verliert; dadurch kann der Leitfähigkeitsabfall verstanden werden. Überwiegt nach einiger Zeit dann die Hg-Konzentration gegenüber dem Chlor, so verbindet sich das Hg mit dem Selen zur sehr gut leitenden Verbindung HgSe. Da das Hg beim Selen eine sehr starke Oberflächediffusion aufweist, ist es in der Lage, die Selenkörner sehr schnell mit der HgSe-Schicht zu überziehen, die gleichsam das Selen kurzschließt.

#### 4. Diskussion

Daß beim Selen sowohl eine Dotierung als auch Kristallisationsvorgänge einen Einfluß auf die Leitfähigkeit ausüben (und dadurch eine Deutung der Leitfähigkeitsvorgänge wegen ihrer z. Zt. noch nicht möglichen vollständigen Trennung sehr erschwert ist), weiß man schon seit langem. Man hat früher angenommen, daß sich das Chlor an den Kettenenden anlagert und dort einen Akzeptorcharakter besitzt. Diese Anschauung erscheint nicht haltbar. Da man beim Selen bisher immer Ladungsträgerkonzentrationen zwischen  $10^{14}$  und  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  gefunden

den hat, müßte die Selenkette demnach aus etwa  $10^8$  bis  $10^5$  Atomen bestehen. Eine so große Kettenlänge würde aber die Abmessungen der Selen-Kristalle überschreiten. Wie unsere Versuche über den Chlorausbau beim Abschrecken (Abb. 2 e) gezeigt haben, steigt die Leitfähigkeit des Selens während des Chlorausbaues sogar an; damit muß dem Chlor ein ausschließlicher Akzeptorcharakter sicherlich abgesprochen werden.

Aus der zeitlichen Lage des Leitfähigkeitsmaximums während des Tempervorganges zeigt es sich, daß das Chlor entscheidend in die Kristallisierungsvorgänge eingreift. Das chlordotierte Selen weist bekanntlich eine höhere Leitfähigkeit als das un-dotierte Material auf; diese erhöhte Leitfähigkeit kann aber überwiegend auf eine erhöhte Trägerbeweglichkeit und weniger auf eine Vergrößerung der Ladungsträgerkonzentration zurückzuführen sein.

Der Nachweis, daß auch das sog. Reinstselen immer noch erhebliche Chlormengen enthält, sowie die Lage der Leitfähigkeitsmaxima (Abb. 5) während des Tempervorganges zeigen, daß auch beim Reinstselen die Leitfähigkeit noch weitgehend von der noch vorhandenen Chlorkonzentration abhängt.

Entscheidend für die elektrische Wirksamkeit des Chlors sind offensichtlich Art und Ort des Einbaues in das Selengitter. Wie aus röntgenographischen Untersuchungen bekannt ist<sup>4</sup>, zeigen amorphes und hexagonales Selen die gleichen Nahordnungsverhältnisse. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen beweisen aber einwandfrei, daß ein starker Chlorausbau nur beim hexagonalen Selen, nicht dagegen aus der amorphen Modifikation möglich ist, obgleich diese Modifikation eine weniger dichte Atompackung aufweist. Soll das Chlor im hexagonalen Selen elektrisch wirksam werden, so kann dies nur dadurch ermöglicht werden, daß das Chlor in das noch flüssige Selen eingebracht wird. Läßt man Chlor in das bereits fertige Selengitter eindiffundieren, so hat es keinen Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit. Aus diesem Verhalten erblicken wir einen Hinweis, daß das elektrisch wirksame Chlor sich in den Kornoberflächen befindet. Weiter läßt sich daraus folgern, daß das elektrisch wirksame Chlor chemisch an das Selen gebunden ist und daß diese Bindung nur im flüssigen Selen erfolgen kann. Wir führten Kon-

trollversuche durch, bei denen wir die elektrische Leitfähigkeit verfolgten, wobei sich die Probe in einer konzentrierten Chloratmosphäre befand; wir konnten niemals eine Leitfähigkeitsänderung beobachten. Hierin unterscheidet sich Chlor von Brom und Jod. Während Chlor das hexagonale Selen nicht angreift, laufen in einer Brom- bzw. Jodatmosphäre bereits bei Zimmertemperatur chemische Reaktionen ab, die eine Leitfähigkeitsänderung zur Folge haben. Bei Zimmertemperatur greift konzentriertes Chlor das amorphe Selen an, nicht dagegen aber die hexagonale Modifikation.

Charakteristisch und von vielen Autoren bestätigt ist der Verlauf der Leitfähigkeit während des Tempervorganges, wenn von amorphem Selen ausgegangen wird: die Leitfähigkeit steigt bekanntlich von den sehr geringen Werten des amorphen Selens kommend sehr stark an, durchläuft ein Maximum, um nach größeren Temperzeiten wieder abzufallen. Für den Leitfähigkeitsanstieg hat man bisher die sehr einfache Erklärung gegeben<sup>1</sup>, daß sich die schlecht leitende amorphe Modifikation in das gut leitende hexagonale Selen umgewandelt hat. Diese Erklärung dürfte nach unseren Versuchen die wirklichen Verhältnisse nur in sehr angenäherter Form wiedergeben. Nach früheren Anschauungen sollte das Leitfähigkeitsmaximum dann auftreten, wenn die Umwandlung vollständig vollzogen ist; dem widersprechen aber die Ergebnisse unserer Abb. 5. Während die Leitfähigkeitsmaxima bei  $200^\circ\text{C}$  schon nach verhältnismäßig kurzen Zeiten auftreten, sind sie beim hochhomogenen Selen nach längeren Temperzeiten verschoben. Die bei  $200^\circ\text{C}$  schon nach wenigen Minuten durchkristallisierte Substanz bleibt im weiteren Temperverlauf sicherlich kristallin, da unterhalb des Schmelzpunktes des hexagonalen Selens nur diese Phase thermodynamisch existent ist. Das so spät auftretende Leitfähigkeitsmaximum bei Zimmertemperatur kann durch Diffusionsvorgänge der Dotierungsmaterialien Chlor und des zu Chloridbildung neigenden Metalles verursacht werden. Daß das Leitfähigkeitsmaximum nicht ausschließlich durch das Verschwinden der amorphen Phase erklärt werden kann, muß auch aus unseren früheren Untersuchungen mit Selenwillingskristallen gefolgt werden<sup>5</sup>. So konnte eine künstlich erzeugte amorphe Zwischenschicht schon bei geringer Temperatur-

<sup>4</sup> H. KREBS, Angew. Chem. **65**, 293 [1953].

<sup>5</sup> H. GOBRECHT, A. TAUSEND u. H. SCHMIDT, Z. angew. Phys. **14**, 453 [1962].

erhöhung innerhalb weniger Minuten zum Verschwinden gebracht werden.

Wegen der großen wirtschaftlichen Bedeutung des Selens hat man sich in vielen Arbeiten bemüht, die Leitfähigkeit des Selens zu beeinflussen. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind oft nicht eindeutig und manchmal sogar widersprechend. Nach den Erfahrungen unserer Arbeit dürfte diese Widersprüchlichkeit vielfach darauf zurückzuführen sein, daß es sehr entscheidend davon abhängt, auf welche Weise das Dotierungsmaterial in das Selen eingebaut worden ist und wie stark das Ausgangsselein bereits verunreinigt war. Dies ist um so bedeutender, als in elektrisch wirksamer Weise nur die sehr geringen Verunreinigungen in den Kornoberflächen von Bedeutung sind.

Ein typisches Beispiel hierfür ist das Quecksilber. Wie HENISCH und SAKER<sup>6</sup> fanden, zeigt das Hg eine ausgesprochen große Oberflächendiffusion. Läßt man Hg auf das mikrokristalline Selen einwirken, so diffundiert es sehr schnell an den Korngrenzen entlang, kompensiert durch Chlorid-Bildung sehr schnell das dort eingelagerte Chlor, um dann im Überschuß durch HgSe-Bildung in eine n-Leitung überzuführen. Andererseits dagegen wird die Wirkungsweise des der Selenschmelze zugesetzten Hg beschrieben: hier tritt vermutlich sofort eine chemische Reaktion direkt mit dem Selen ein. HgSe ist eine sehr stabile Verbindung, die bei einer festen Anlagerung an das Se-Gitter kaum mehr diffundieren kann. Da das HgSe unterhalb des Schmelzpunktes des Selens nur sehr wenig dissoziert ist, steht nun wenig Hg für die HgCl-Bindung zur Verfügung. Dieses Hg reicht nicht aus, um das in den Kornoberflächen befindliche Chlor vollständig zu binden. Daß das Hg eine sehr starke Oberflächendiffusion aufweist und es das elektrisch wirksame Chlor kompensieren kann, erscheint uns als ein weiterer Hinweis, daß dieses Chlor in den Kornoberflächen eingelagert sein muß.

Da HgSe sehr stark n-leitend ist, genügt bereits ein sehr dünner HgSe-Überzug, um die Kornoberfläche des Selens gleichsam kurzzuschließen.

Trotz einer Hg-Konzentration von weniger als 1% hat dieses Zweistoffsysteem fast vollständig die Eigenschaften des reinen HgSe angenommen. Metalle, deren Selenide p-leitend sind, zeigen dagegen ein anderes Verhalten. Am besten ist bisher der Einfluß von Thallium, das zu einer starken Leitfähigkeits-

verminderung führt, untersucht worden. Diese Leitfähigkeitsverschlechterung des Tl läßt sich nicht durch einen Störstelleneinfluß im üblichen Sinne verstehen. Da eine Tl-Zugabe niemals zu einer n-Leitung führt, kann ihm kein Donatorcharakter zugebilligt werden; andererseits dürfte bei einem Akzeptorcharakter keine Verschlechterung der Leitfähigkeit auftreten. Daß zwischen der Konzentration des Tl und der elektrischen Leitfähigkeit kein direkter Zusammenhang besteht, haben bereits GUDDEN und LEHOVEC<sup>7</sup> im Jahre 1946 nachgewiesen. Auch hier ergab sich, daß die große elektrische Wirksamkeit bereits von einer sehr geringen Tl-Konzentration erreicht wird. Dieses Ergebnis deutet ebenfalls darauf hin, daß sich die für das elektrische Verhalten entscheidenden Vorgänge in der Kornoberfläche abspielen.

Das für das Tl Ausgeführte läßt sich sinngemäß auch auf eine Na-, K- oder As-Dotierung übertragen. Auch dort ist die starke chemische Affinität dieser Elemente zum Chlor entscheidend für den Leitfähigkeiteinfluß.

SCHWEICKERT leitete zur Bestätigung der SCHOTTKYschen Randschichttheorie einen Zusammenhang zwischen der Austrittsarbeit der Metalle und der Schwellspannung des Selengleichrichters her. Neuere Arbeiten<sup>8</sup> deuten jedoch darauf hin, daß es unmöglich ist, beim Selen einen reinen Metall-Halbleiterkontakt ohne Selenidzwischenschichten herzustellen. Bringt man ein sperrendes Metall auf das Selen auf, so findet die eigentliche Sperrwirkung an einer Selen-Selenidschicht statt. Da es bisher offensichtlich noch kein genügend halogenfreies Selen gibt, erscheint es sinnvoll, die von SCHWEICKERT untersuchten Metalle hinsichtlich ihrer chemischen Affinität zum Chlor zu betrachten. Dabei ergibt sich das erstaunliche Ergebnis, daß die SCHWEICKERTSche Spannungsreihe der Metalle recht gut die Tendenz der chemischen Affinität zu den Halogenen widerspiegelt: K und Na zeigen eine sehr starke chemische Affinität (sie erniedrigen die Leitfähigkeit sehr stark), während die edlen Metalle die schwächste Affinität (Pt und Au sind die am wenigsten sperrenden Metalle) zeigen.

Abschließend erhebt sich die Frage, welches Bild man sich auf Grund des bisher zur Verfügung stehenden Meßmaterials über das Leitfähigkeitsverhalten des mikrokristallinen Selens machen soll. In

<sup>6</sup> H. K. HENISCH u. E. W. SAKER, Proc. Phys. Soc., Lond. (B) 65, 149 [1952].

<sup>7</sup> B. GUDDEN u. K. LEHOVEC, Z. Naturforschg. 1, 508 [1946].

<sup>8</sup> S. POGANSKI, J. Phys. 134, 469 [1953].

einer Reihe von früheren Arbeiten<sup>5, 9, 10</sup> haben wir folgendes zeigen können:

1. Die Leitfähigkeit der inneren Kornoberfläche ist sicherlich nicht schlechter als die des kompakten Materials;
2. die Austrittsarbeit zeigt ein ähnliches Verhalten wie die Leitfähigkeit beim Tempervorgang;
3. die Austrittsarbeit wird durch eine Chlordotierung erniedrigt; neuerdings fanden wir auch, daß sie durch eine Tl-Dotierung erhöht wird;
4. es gelang, einen quantitativen Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Kornoberfläche pro Volumeneinheit herzuleiten.

<sup>9</sup> H. GOBRECHT, H.-J. REITER u. A. TAUSEND, Z. angew. Phys. **14**, 53 [1962].

Die nunmehr hier mitgeteilten Ergebnisse ordnen sich recht gut in den Rahmen dieser Anschauungen ein. Demnach muß der Ladungsträgertransport vorwiegend in der Kornoberfläche erfolgen. Durch eine Halogendotierung werden die Energiebänder an den Kornoberflächen aufgebogen, so daß dadurch eine Anreicherungsrandsschicht für Defektelektronen entsteht. Metalle mit einer starken chemischen Affinität zu den Halogenen biegen dagegen die Bänder an den Kornoberflächen ab. Für diese Bandverbiegungen sind bereits sehr geringe Verunreinigungs-konzentrationen ausreichend.

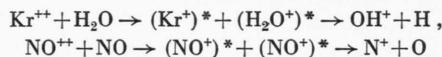
<sup>10</sup> H. GOBRECHT, A. TAUSEND u. M. PLÜMECKE, Z. angew. Phys., im Druck.

## Mass Spectrometric Observation of Electron and Proton Transfer Reactions between Positive Ions and Neutral Molecules. Part II\*

By A. HENGLEIN and G. A. MUCCINI

Radiation Research Laboratories, Mellon Institute, Pittsburgh, Pa.,  
and Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Berlin-Wannsee, Germany  
(Z. Naturforschg. **18 a**, 753—761 [1963]; eingegangen am 5. April 1963)

The method of CERMAK and HERMAN has been applied to studies of unsymmetrical charge and proton transfer reactions. If the charge is transferred between atoms low cross sections are observed since part of the kinetic energy of the reacting system has to be converted into internal energy of the reactants. Large cross sections, however, have been found for the charge transfer between polyatomic species where apparently no resonance restriction exists. In several instances the unsymmetrical transfer  $B^+ + A \rightarrow B + A^+$  has a higher rate than either of the processes  $B^+ + B$  or  $A^+ + A$ . If the ionization potential of B is lower than that of A the cross sections are in general low. In certain cases exceptionally large cross sections are observed and can be explained by the excess energy of a long lived excited state of the donor  $B^+$ . Dissociations following the transfer of one charge from a doubly charged ion to a neutral molecule such as



have also been observed. The results indicate that the doubly charged ion generally captures the electron into a high lying orbital.

Protonated cyclopropane is shown to be readily formed in ionized cyclopropane. In mixtures of water and methane, proton transfer has been observed in both directions. A large isotope effect on the secondary ion currents resulting from the transfer of a deuteron or a proton has been found in several simple systems. This isotope effect appears only if the secondary ions are observed in the CERMAK-HERMAN method and is not found in the conventional operating of the ion source where reactions of slow ions predominate. This information provides some insight into the mechanistic details of the proton transfer since little isotope effect is expected if the reaction occurs via an inelastic collision complex while an isotope effect of the order of magnitude observed here is predicted by a stripping model.

In the first part of this work<sup>1</sup>, the method of CERMAK and HERMAN<sup>2</sup> was applied to studies of symmetrical electron and proton transfer processes

in simple molecules. It was shown that essentially complete discrimination of primary ions formed between the chamber and electron trap of a conven-

\* This work is supported, in part, by the U. S. Atomic Energy Commission.

<sup>1</sup> A. HENGLEIN and G. A. MUCCINI, Z. Naturforschg. **17 a**, 452 [1962].

<sup>2</sup> V. CERMAK and Z. HERMAN, Nucleonics **19**, No. 9, 106 [1961].