Über die Elektrizitätsleitung in Halbleitern[1].

Von B. Gudden.

Inhalt.

§ 1. Die bisherigen Vorstellungen über die Halbleiter und ihre Besonderheiten.
§ 2. Ausscheidung nicht zugehöriger Stoffe.
§ 3. Messungsergebnisse und Schlußfolgerungen an Kupferoxydul.
§ 4. Vergleich mit sonstigen Erfahrungen.

§ 1.

Die Bezeichnung „Halbleiter" wird im Schrifttum in einem weiteren und einem engeren Sinne gebraucht: im weiteren, mehr technischen Sinne pflegen alle Stoffe gemeint zu sein, deren elektrische Leitfähigkeit zwischen derjenigen von Elektrolytlösungen und derjenigen guter Isolatoren liegt, ganz unabhängig davon, ob es sich überhaupt um einheitliche Stoffe handelt, oder ob nicht etwa Feuchtigkeit oder dgl. für die Leitung verantwortlich ist; im engeren, wissenschaftlichen Sinne sollen Halbleiter dagegen chemisch wohlbestimmte, feste Körper sein, deren Leitfähigkeit zwischen der der Metalle und idealer Isolatoren steht und im allgemeinen sehr stark von der Temperatur abhängt. Königsberger, dem wir die umfassendste Untersuchung dieser Körperklasse zu danken haben, hat dieser Temperaturabhängigkeit wegen zuletzt statt „Halbleiter" die Bezeichnung „Variable Leiter" gewählt und nennt so diejenigen „metallischen Leiter, deren Widerstand und Temperaturkoeffizient mit der Temperatur stark variiert". Nach seiner Auffassung gehören hierhin: „Elemente, die bei gewöhn-

1) Ausarbeitung eines Vortrages, der während der Tagung der Gauvereine Württemberg–Baden—Pfalz der D. Phys. Ges. 6. 12. 30 in Tübingen gehalten wurde. Die Veröffentlichung hat sich wegen starker sonstiger Inanspruchnahme um mehrere Monate verzögert.

licher Temperatur nicht stark elektropositiv und daher nicht elektrolytisch abscheidbar sind, ferner die Verbindungen, von denen ein Bestandteil elektronegativ oder doch weniger elektropositiv ist."

Im besonderen zählt Königsberger 1920 zu den variablen Leitern: Graphit, Bor, Silicium, Titan, Zirkon, Selen, Tellur, Jod, Phosphor, ferner die Oxyde, Sulfide, einige Nitride und Carbide, schließlich viele verwickelter zusammengesetzte Verbindungen (wie beispielsweise Titanate) und Metallverbindungen (wie beispielsweise $SbCd_2$, Bi_6Sb). Auch in der neuesten, allerdings sehr kurzen Darstellung, die 1928 Grüneisen im Handbuch der Physik gibt, werden die Königsbergerschen Ansichten vertreten. Neu ist als elementarer Halbleiter noch das Germanium aufgenommen.

Experimentell soll allen Halbleitern oder variablen Leitern gemeinsam sein, daß ihr spezifischer Widerstand w folgende Temperaturabhängigkeit zeigt:

$$w = A \cdot T \cdot c_v \cdot e^{\frac{q}{k \cdot T}}. \qquad (1)$$

Hier bedeuten A und q empirische Konstanten; T ist die absolute Temperatur; c_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen, k die Boltzmannsche Konstante, e die Basis der natürlichen Logarithmen.

In guter Annäherung lassen sich in der Tat die Widerstandsmessungen durch eine solche zweikonstantige Formel darstellen — zumal wenn keine völlige Konstanz von A und q gefordert wird!

Der Sinn der Formel 1 ist folgender: Die Konzentration an Leitungselektronen (n) soll durch einen Dissoziationsvorgang exponentiell mit der Temperatur wachsen: $n = n_0 \cdot e^{-\frac{q}{k \cdot T}}$ (2) (n_0 ist die Gesamtzahl der in der Volumeinheit abtrennungsfähigen Elektronen und q die Abtrennungsarbeit pro Elektron). Diesem n ist der spezifische Widerstand umgekehrt proportional.

Das Produkt $T \cdot c_v$ andererseits liefert die Temperaturabhängigkeit der freien Weglänge in der Form, wie sie an reinen Metallen beobachtet wird, bei denen die Elektronenkonzentration temperaturunabhängig und maximal angenommen wird.

Das experimentell an „variablen Leitern" vielfach gefundene Widerstandsminimum in der Temperaturabhängigkeit entsteht nach dieser Deutung, wenn die Abnahme der freien Weglänge der Elektronen bei Temperatursteigerung die Zunahme der Elektronenkonzentration zu überwiegen beginnt.

So bestechend nun die Königsbergersche Theorie der Halbleiter auch war, so ernste Einwände müssen doch dagegen erhoben werden. Insbesondere beweist die Darstellbarkeit der Beobachtungen durch Formel (1) nichts für die Richtigkeit der Voraussetzungen, worauf übrigens schon Königsberger selbst hingewiesen hat. Beispielsweise zeigen die meisten festen Elektrolyte die gleiche Temperaturabhängigkeit des spez. Widerstandes, und auch die Größe der Energieschwelle q liefert keine Entscheidung; Königsberger hatte noch geglaubt annehmen zu dürfen, daß $q > 0{,}6$ Voltelektron oder $14 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$ für Ionenleitung, ein kleinerer q-Wert dagegen für metallische (wir sagen lieber „elektronische") Leitung entscheide.

Ferner setzte sich auch Königsberger[1]) schon mit dem Einwand auseinander, die Widerstandsabnahme mit steigender Temperatur sei nur durch Übergangswiderstände und Hohlräume vorgetäuscht; er betonte, daß völlig kompakte, homogene, durchsichtige Verbindungen (Fe_2O_3, CuO, CuI, SnS, FeS) und vollkommen homogen und kompakt hergestellte Elemente wie B, Si, Ti, Te, sowie Verbindungen wie $SbCd_2$, Bi_6Sb diese Temperaturabhängigkeit zeigen und zwar auch dann, wenn die Übergangswiderstände durch das Meßverfahren ausgeschaltet seien. Am überzeugendsten waren aber für ihn — und scheinen auch zweifellos zu sein — die Parallelmessungen von optischem, galvanomagnetischem und thermoelektrischem Verhalten. Wenn auch die Theorie des metallischen Zustandes bezw. der freien Elektronen damals noch durchaus unbefriedigend war, so schienen doch die experimentellen Befunde mit gewissen Folgerungen dieser Theorie in gutem Einklang zu stehen. So zeigten die daraufhin untersuchten Halbleiter geringes Reflexionsvermögen im Ultrarot, hohe Hallkonstante und hohe Thermospannungen, d. h. Erscheinungen, die im Sinne der klassischen Elektronentheorie ebenfalls für eine geringe Elektronenkonzentration sprechen.

1) Königsberger, Handb. d. Elektr. von Graetz, Bd. 3, 661. 1923.

Hinsichtlich der Elektronentheorie dürften nun Sommerfelds und seiner Mitarbeiter Arbeiten einen großen grundsätzlichen Fortschritt gebracht haben. Und da ist es wesentlich, daß gerade für die Halbleiter, falls sie wirklich durch geringe Elektronenkonzentration gekennzeichnet sind, die Ergebnisse der klassischen Theorien vollkommen zu Recht bestehen; nur bei den hohen, in den Metallen anzunehmenden Elektronenkonzentrationen ist das Elektronengas entartet und die theoretischen Ergebnisse sind daher nur für die Metalle wesentlich andere geworden. Es bleibt also für Halbleiter die Proportionalität von Leitfähigkeit zu Elektronenkonzentration und Beweglichkeit, ferner die der reziproken Hallkonstanten zur Elektronenkonzentration; nur für die Thermospannung zwischen Halbleiter und Metall läßt sich zunächst noch nichts aussagen.

Wir sehen im folgenden völlig von den wichtigen Grenzflächeneffekten ab, die gerade an Halbleitern besonders bemerkenswert sind und behalten uns vor, demnächst auf diese Fragen (Detektorwirkung, Trockengleichrichter, Sperrschichtphotoeffekt, Zählrohr, Kontaktpotential, lichtelektrische Grenze) gesondert einzugehen.

§ 2.

Die ersten Einwände gegen die Einordnung der nicht stark elektropositiven Elemente unter die Halbleiter erhoben wir 1924[1]) auf Grund der Messungen von Ryschkewitsch an Graphit und eigener unveröffentlichter Beobachtungen an Silicium. Letztere wurden von Seemann[2]), Lauster[3]) und besonders Schulze[4]) fortgeführt und erweitert.

Danach besteht heute kein Zweifel mehr, daß nicht nur Kohlenstoff als Graphitkristall, sondern auch Silicium normale Metalle sind mit einer Leitfähigkeit größer als die des Quecksilbers und einer völlig der der elektropositiven Metalle entsprechenden Widerstandszunahme proportional etwa $T \cdot c_v$.

Dieser Nachweis läßt sich jedoch nur am Einkristall erbringen. Im Kristallit hingegen bildet die „Zwischensubstanz"

1) Erg. d. exakt. Naturw. Bd. 3, 142 f. 1924.
2) Phys. Ztschr. **28**, 765. 1927; **29**, 94. 1928.
3) Ztschr. f. Phys. **61**, 578. 1930.
4) Ztschr. f. techn. Phys. **11**, 443. 1930.

zwischen den Kristallkörnern offenbar ein Netzwerk von sehr hohem Übergangswiderstand. Im Fall von Silicium wird man zunächst an SiO_2-Schichten denken, im Fall des Graphits an absorbiertes CO oder CO_2 oder vielleicht CSi oder dgl. Die Zwischensubstanz läßt sich auf Schliffbildern von Lauster und von Schulze gut erkennen, könnte aber auch noch viel dünner sein, ohne ihre Wirksamkeit zu verlieren; die Sperrschichten an Siliciumoberflächen sind oft nur monomolekular, wie unsere Kapazitätsmessungen ergeben. Bemerkenswert ist der Befund Schulzes, daß ein polykristallines Silicium extrem hoher Reinheit (Beimengung $<$ 0,11%) immer noch elektrisch viel schlechter leitet als ein Si-Einkristall mit einigen Prozent Beimengungen. Auch Titan und Zirkon sind nach den Messungen Clausings[1]) normale Metalle und keine Halbleiter.

Wenn nun auch die Einkristallmessungen keinen Zweifel lassen, daß beispielsweise in Graphit und Silicium die Elektronenkonzentration temperaturunabhängig und maximal ist, so bleibt doch auffallend, daß ältere Messungen der Hallkonstanten, der Thermospannung und des Reflexionsvermögens an Kristalliten offenbar Werte[2]) ergeben haben, die durchaus für geringe Elektronenkonzentration sprechen. Wir müssen daraus die Warnung entnehmen, daß derartige Messungen ebenso leicht wie Leitfähigkeitsmessungen verfälscht werden können und wir dann etwas ganz anderes messen, als wir zu messen glauben. Beim Reflexionsvermögen ist noch am ersten einleuchtend, daß die Werte durch die beispielsweise am Silicium gut bekannte Oxydhaut stark herabgesetzt werden, aber auch bei der Thermospannung müssen wir schon aus dem wechselnden Vorzeichen des sehr hohen Wertes entnehmen, daß keine Materialkonstante des Siliciums gemessen wird, sondern ein Oberflächeneffekt. Schließlich ist es lehrreich zu erkennen, daß auch die Potentialdifferenz vorher äquipotentialer Punkte im transversalen Magnetfeld (Halleffekt) durch innere Übergangswiderstände genau so heraufgesetzt wird wie im homogenen Material durch geringe Elektronenkonzentration. Diese Erkenntnisse sind meßtechnisch recht wichtig; sie zeigen, welche Vorsicht beim Ver-

1) P. Clausing und G. Moubis, Physica 7, 245. 1927.
2) Handb. d. Elektr. von Graetz, Bd. 3, 661 u. 1923.

gleich der Meß- und Rechnungsergebnisse auf diesem Gebiet angebracht ist.

Damit ist unsere Voraussage von 1924 hinsichtlich dieser Metalle aus der 4. Gruppe des periodischen Systems zutreffend gewesen. Schwieriger liegen die Verhältnisse bei Selen und Tellur, Phosphor und besonders Jod. Bei Selen und Phosphor sind mehrere allotrope Modifikationen bekannt, die nebeneinander bestehen können, und von denen mindestens je eine Isolator ist (rotes Selen, weißer Phosphor). Wir möchten annehmen, daß diejenigen Modifikationen, die Halbleitercharakter zeigen, in Wirklichkeit Gemenge darstellen aus einer rein metallischen und einer isolierenden Modifikation. Für Tellur gibt Grüneisen[1]) an, daß es aus einem heterogenen Gemenge einer gut leitenden Modifikation mit metallischem Temperaturkoeffizienten und einer schlecht leitenden mit Halbleitercharakter bestehen soll; wir möchten vermuten, daß letztere Modifikation ihrerseits wieder eine isolierende Komponente enthält, die die Leitfähigkeitszunahme mit steigender Temperatur vortäuscht. Über das Jod wird weiter unten noch gesprochen.

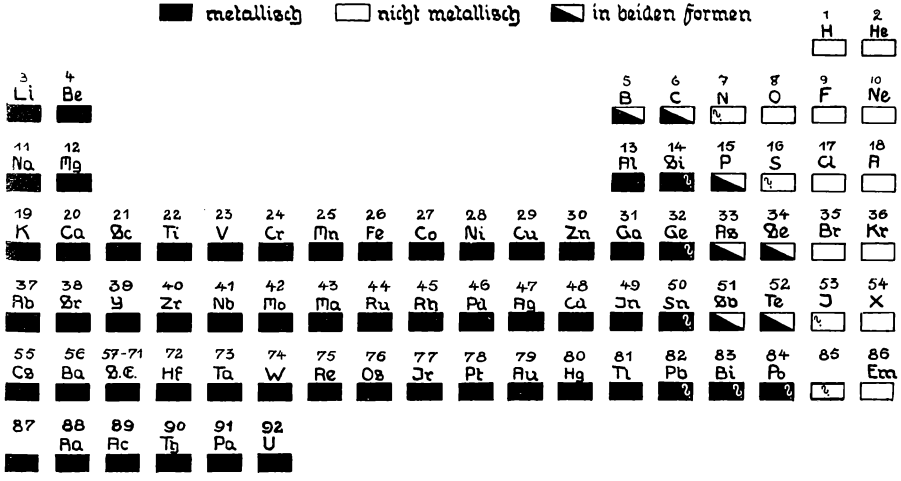
Die Leitungssonderstellung der wenig elektropositiven Elemente ist somit nach unserer Auffassung nur scheinbar und ist bedingt einerseits durch die Neigung zur Bildung isolierender Sauerstoff- usw. Verbindungen als Zwischensubstanz, andererseits durch das Auftreten allotroper isolierender Modifikationen in heterogenem Gemenge. Wenn sich unsere letzten Vermutungen bestätigen sollten, so gäbe es unter den chemischen Elementen nur normale Metalle und Isolatoren, die sich ganz gesetzmäßig über das periodische System verteilen, wie die Tabelle zeigt. Einige Elemente kommen sowohl als Metall wie als Isolator vor; diese stehen im System an der Grenze zwischen dem Bereich der Metalle und dem der Isolatoren. Halbleiter im Königsbergerschen Sinne gäbe es dann unter den Elementen nicht.

Scheiden somit vermutlich alle Elemente aus der Reihe der „variablen Leiter", so gilt offensichtlich für eine Reihe der Verbindungen von Metall und elektronegativem (bezw. weniger

1) Handb. d. Phys. XIII, 60.

elektropositivem) Bestandteil das gleiche. Neben den schon von Königsberger als Ionenleiter ausgeschiedenen Verbindungen möchten wir eine ganze Reihe solcher Verbindungen als metallische ausnehmen; wir verstehen darunter solche, die wie die Metalle maximale temperaturunabhängige Elektronenkonzentration und Widerstandszunahme etwa proportional $T \cdot C_v$ zeigen. U. a. gehören hierhin u. E. unbedingt alle Supraleitung zeigenden Verbindungen wie sie W. Meißner[1]) so überraschend ermittelt hat (TiN, VN, ZrN, TiC, WC, Mo_2C, MoC, TaC, NbC und sehr bemerkenswert CuS).

Periodisches System



Auch dann, wenn Supraleitung bisher nicht nachgewiesen ist, der Absolutwert der Leitfähigkeit um Zehnerpotenzen kleiner als bei Metallen und der Temperaturkoeffizient des Widerstandes mit zu kleinem positiven oder gar mit negativem Wert gefunden wird, nehmen wir metallische Leitung für alle intermetallischen Verbindungen[2]) an (in der Tabelle: Verbindungen schwarz gezeichneter Elemente) und halten nichtmetallische Elektronenleitung d. h. variable Elektronenkonzentration im Sinne

1) W. Meißner, Zeitschr. f. d. ges. Kälte-Ind. **37**, 174. 1930.

2) Wir beschränken uns hier zunächst auf binäre Verbindungen.

Königsbergers nur in solchen Verbindungen für möglich, in denen mindestens ein Bestandteil auch als Nichtmetall auftreten kann (in der Tabelle: Verbindungen zwischen schwarz gezeichneten und weiß gezeichneten Elementen)[1].

In Frage kommen also in der Hauptsache: Oxyde, Nitride, Carbide, Sulfide, Phosphide, Selenide, Jodide, vielleicht noch Schwermetallfluoride u. a. m. Daß aber auch in diesen Verbindungen noch kein einziger Fall mit Sicherheit nachgewiesen ist, soll in den folgenden Abschnitten gezeigt werden.

§ 3.

Aus verschiedenen Gründen eignet sich das Kupferoxydul gut zu einer Prüfung seiner Halbleitereigenschaften. Cu_2O ist eines der wenigen Oxyde, das sich leicht in großer Reinheit und verhältnismäßig grobkristallin gewinnen läßt. Zwischensubstanz zwischen den Kristallkörnern scheint sich nicht störend bemerkbar zu machen, auch an der Oberfläche zeigt geschmirgeltes Cu_2O keine Übergangswiderstände. An derartig künstlich hergestelltem Cu_2O sind von Vogt[2] Leitfähigkeit und Hallkonstante im Temperaturbereich -70^0 bis $+75^0$ C gemessen worden. Unter der Voraussetzung, daß wirklich innere Übergangswiderstände hier keinen Einfluß haben[3], liefert das Reziproke der gemessenen Hallkonstanten bis auf einen bekannten Zahlenfaktor die Elektronenkonzentration. Diese folgt nun im genannten Temperaturbereich genau der Exponentialformel (2) $n = n_0 \cdot e^{-\frac{q}{k \cdot T}}$.

Die Ablösearbeit der Elektronen q liegt dabei je nach der gemessenen Cu_2O-Platte zwischen 0,28 und 0,35 Voltelektron (d. h. 6,5 bis 8,1 $\frac{kcal}{Mol}$.) Nun wird man erwarten dürfen, daß Elektronen nicht nur thermisch ausgelöst werden können, sondern ebensogut durch lichtelektrische Wirkung. In der Tat

1) Derartige Verbindungen Metall-Nichtmetall können außerdem Ionenleitung zeigen oder bis zu hohen Temperaturen vorzüglich isolieren. Die metallische Leitung vieler Nitride und des CuS legt vielleicht den Gedanken an eine metallische Modifikation des N und S wie bei P und Se nahe.

2) Ann. d. Phys. 7, 183. 1930.

3) Dafür spricht auch die Übereinstimmung im Verhalten grob- und feinkristallinen Materials,

zeigt auch Cu_2O ausgesprochene lichtelektrische Leitung. Aber die lichtelektrische Wirkung findet wie bei allen bisher untersuchten lichtelektrisch leitenden Kristallen an der optischen Absorptionskante statt; diese liegt aber bei $\backsim 630$ mμ entsprechend 1,95 Voltelektron. D. h. die Elektronen, die die elektrische Leitung im unbelichteten Kristall auf Grund der thermischen Gitterenergie verursachen, sind viel lockerer gebunden. Sie müßten vom Licht der Wellenlänge 4,4—3,5 μ abgespalten werden können. In diesem Spektralgebiet liegt jedoch offensichtlich keine weitere Absorptionskante des Cu_2O-Gitters. Hier scheint zunächst ein Widerspruch vorzuliegen, aber er löst sich leicht. Berechnet man nämlich aus dem Temperaturverlauf der Hallkonstanten die Grenzkonzentration an Elektronen, jenes n_0 der Formel (2), so ergeben sich je nach Cu_2O-Probe Werte von $6 \cdot 10^{17}$ bis $250 \cdot 10^{17}$ ccm^{-1}, d. h. viel weniger als Cu_2O-Moleküle im ccm. Deren Zahl ist $2{,}5 \cdot 10^{22}$. Wir schließen also, daß nur auf rund 10^4 Cu_2O-Moleküle eines entfällt, das ein Elektron zur Dunkelleitung abzuspalten vermag. Wohlgemerkt gilt das nur für einen Energieaufwand von rund 0,3 Voltelektron; bei einem Energieaufwand von 2 Voltelektron würden zweifellos alle Cu_2O-Moleküle Elektronen abgeben, aber bei den in Frage kommenden Temperaturen stehen derartig große Energiebeträge nicht entfernt zur Verfügung. Wir vermuten weiter, daß diese seltenen Moleküle mit ihrer geringen Elektronenbindung gar nicht grundsätzlich zum Cu_2O-Gitter gehören, sondern Fremdbeimengungen sind, ähnliche den von Pohl und Mitarbeitern in Alkalihalogeniden untersuchten. Es ist dann auch nicht verwunderlich, daß die Größe n_0 von Probe zu Probe so verschieden ist und es so schwer fällt eine wahre Leitfähigkeit des reinen Cu_2O anzugeben. Es scheint aber, als ob sich noch genauere Aussagen über die Natur dieser Fremdmoleküle machen lassen. Mit größter Wahrscheinlichkeit handelt es sich nämlich um überschüssigen Sauerstoff[1]); wir schließen das daraus, daß die Größe n_0 willkürlich und reversibel durch mehrstündiges Erhitzen im Hochvakuum

1) Bei dieser Auffassung scheinen wir uns in Übereinstimmung mit v. Auwers zu befinden, der diese Vermutung schon vor uns geäußert hat. (Wiss. Veröff. Siemens-Konzern **9**, 297. 1930; vgl. auch Naturw. **19**, 133. 1931.)

einerseits, durch Erhitzen in Sauerstoff andererseits — nicht aber Stickstoff oder dgl. — um etwa vier Zehnerpotenzen hin und her geschoben werden kann. Man wird vielleicht extrapolieren dürfen, daß bei idealer Entgasung n_0 verschwindet, d. h. daß das ideale Cu_2O-Gitter bei Zimmertemperatur und noch bei einigen hundert Grad ein idealer Isolator [1]) ist! Wir lassen ganz dahingestellt, in welcher Form der Sauerstoff im Cu_2O wirkt; denkbar wäre, daß jedes überschüssige O_2-Molekül als Lockerstelle wirkt; ebensogut mag man an örtliche CuO-Zentren im Cu_2O oder an Komplexe im Sinne der Fromherzschen [2]) Deutungen der Phosphoreszenzzentren denken. Analytisch wird der Sauerstoff bei den von uns errechneten Konzentrationen von rund 10^{-6} kaum zu erfassen sein. Optisch ist bisher die geforderte Absorption bei rund 4 μ nicht festgestellt; das dürfte auch nur bei klar durchsichtigen Einkristallen in einigen mm Schichtdicke gelingen, wie eine überschlägige Berechnung [3]) oder ein Vergleich mit den Phosphoreszenzzentren in Alkalihalogenkristallen zeigt. Lichtelektrisch lassen sich in sauerstoffbeladenem Cu_2O noch schwache Absorptionsgebiete bei rund 0,8 und 1,7 μ beobachten. Ihr etwaiger Anteil zur Dunkelleitung ist wegen der hohen Ablösearbeit bei Zimmertemperatur noch völlig zu vernachlässigen.

Über den Mechanismus der Leitung im Cu_2O-Gitter läßt sich auf Grund der Vogtschen Messungen noch mehr aussagen. Die freie Weglänge der Elektronen hat dieselbe Größenordnung (bei Zimmertemperatur etwa 10^{-6} cm) und Temperaturabhängigkeit, wie sie bei den Metallen angenommen wird, und wie sie auch bei lichtelektrischer Leitung in isolierenden Kristallgittern beobachtet wird [4]).

Diese freie Weglänge wird kleiner, wenn die Zahl der Störungszentren (n_0) wächst; dieser Einfluß ist allerdings nicht sehr beträchtlich, entspricht aber völlig dem, was wir für Elek-

---

1) Erst auf 10^9 ccm entfiele ein freies Elektron, während eine so minimale Leitfähigkeit wie 10^{-12}Ohm^{-1}cm^{-1} immerhin rund 10^5 freie Elektronen im ccm fordert.

2) Fromherz, Zeitschr. f. Phys. **68**, 233. 1931.

3) Nach der von Smakula, Ztschr. f. Phys. **63**, 766. 1930 gegebenen Formel.

4) Letzteres nach frdl. Mitteilung von R. W. Pohl.

tronenleitung im Gegensatz zu Ionenleitung erwarten, und was wir früher bei der lichtelektrischen Leitung festgestellt haben [1]). Von irgendeiner Abweichung vom Ohmschen Gesetz, wie sie für Cu_2O gelegentlich angegeben [2]) worden ist, haben wir trotz Suchens nie etwas finden können und nehmen daher an, daß unerkannte Fehlerquellen zu jener Angabe geführt haben.

Wir kommen somit zum Schluß: Cu_2O ist ein Elektronenleiter, der vollständig der Königsbergerschen Halbleitertheorie folgt, nur mit der — allerdings wichtigen — Einschränkung, daß die beobachtete Leitung nicht dem Cu_2O selber zugehört, sondern daß thermisch aus minimalen Beimengungen abgespaltene Elektronen das Cu_2O-Gitter durchlaufen; man mag dieses Cu_2O mit einem im Erregungs-Ausleuchtungsgleichgewicht stehenden Sulfidphosphor vergleichen, nur daß die Wärmeenergie an Stelle des Lichtes tritt.

Es fragt sich nun, ob der Fall des Cu_2O ein Einzelfall ist oder ein typischer Fall.

§ 4.

Das Verhalten des Cu_2O scheint uns nicht allein zu stehen. Schon 1910 zeigte Baedeker [3]), daß das in reinstem Zustand farblose und fast isolierende CuI durch Aufnahme von Jod gelblich bis bräunlich wurde und dabei eine der Jodkonzentration zunächst proportional wachsende Leitfähigkeit erhielt. Leider sind diese Messungen nicht an Kristallen oder wenigstens grobkristallinem Material ausgeführt, und es liegen auch keine Messungen der Temperaturabhängigkeit von Hallkonstante und Leitfähigkeit vor. So bleibt vorerst nur die Vermutung, daß auch im Fall $CuI + I_2$ thermische Elektronenabspaltung am I_2 oder an Störungsstellen, die durch I_2 verursacht sind, den Halbleitercharakter des an sich als Isolator anzusehenden CuI hervorbringt. Wir möchten ferner heute die von W. W. Coblentz an MoS_2 beobachteten Maxima lichtelektrischer Leitung bei 1,6—1,9 μ auf ein Absorptionsband

1) B. Gudden, Lichtelektr. Erscheinungen, S. 154. Springer 1928.
2) R. Auerbach, Ztschr. f. Phys. **66**, 499. 1930.
3) K. Baedeker u. E. Pauli, Phys. Ztschr. **9**, 431. 1908; Ann. d. Phys. **29**, 566. 1909.

einer geringfügigen Beimengung (MoS_3?) zurückführen, da die Absorptionskante des MoS_2 offensichtlich nach den Messungen von Coblentz unterhalb 1 μ liegt[1]). Neuerdings berichtete Le Blanc[2]), daß NiO durch Sauerstoffabsorption eine starke Leitfähigkeitszunahme zeigt, und ergänzte[3]) diese Mitteilung gemeinsam mit H. Sachse durch Mitteilungen über chemische bezw. atomphysikalische Deutungen dieses Befundes und Analogien bei Uran-, Mangan-, Blei- und Thalliumoxyden. Ohne zu diesen Anschauungen Stellung zu nehmen, insbesondere zur Frage, ob eine definierte andere chemische Verbindung für die Leitfähigkeit verantwortlich zu machen ist, glauben wir als sicher annehmen zu dürfen, daß der Halbleitercharakter einer großen Zahl farbloser bis rotdurchsichtiger Verbindungen nur durch geringfügige Zusätze verursacht ist; am wahrscheinlichsten ist uns, daß es jeweils ein Überschuß des elektronegativen Bestandteils ist. Wir denken hier besonders an die Stoffe ZnO, SnO_2 und CdO, deren Absorptionskante viel zu kurzwellig liegt, als daß eine thermische Elektronenabspaltung für ihre nicht unbeträchtliche elektronische Leitfähigkeit in Frage käme.

Leider besteht zur Zeit wenig Hoffnung, dieses Material in reinen und hinreichend grobkristallinen Proben zu erhalten, um Untersuchungen wie bei Cu_2O daran auszuführen. Ob ein früher[4]) von uns angegebenes Meßverfahren an Kristallpulvern, das die Herren Guillery[5]) und Völkl[5]) weiter ausgearbeitet haben, hinreichend Ersatz bieten wird, läßt sich leider noch nicht absehen.

Wir kommen jedenfalls zum Schluß, daß, abgesehen von den Elementen[6]), voraussichtlich auch mindestens ein großer Teil der übrigen bisher als Halbleiter angesehenen festen Körper

1) Vgl. Abb. 72, 74, 75 in B. Gudden, Lichtelektr. Erscheinungen. Springer 1928.

2) Forschungen und Fortschritte, **6**, 349. 1930.

3) Ebenda **7**, 98. 1931.

4) Sitzung d. Gauvereins Bayern d. D. Phys. Ges. in Erlangen am 13. 5. 27.

5) Erscheint demnächst in den Ann. d. Phys.

6) Mit aller gebotenen Zurückhaltung kann hier die Möglichkeit angedeutet werden, daß auch die mit steigender Temperatur anscheinend wachsende Leitung des Jods durch überschüssiges Jod im isolierenden Jodidealkristall verursacht werden könnte.

in chemisch reinem Zustand keine Halbleitereigenschaften hat. Diese Stoffe dürften vielmehr Isolatoren sein. Es ist mit diesen Halbleitereigenschaften wohl ähnlich wie mit den Phosphoreszenzerscheinungen. Auch bei diesen nehmen wir an, daß Phosphoreszenz nie im reinen Kristallgitter auftritt, sondern stets an spurenweise Beimengungen geknüpft ist. Diese Feststellung tut der praktischen Bedeutung weder der Phosphoreszenz noch der variablen Leiter einen Abbruch, sondern rückt nur die Rolle des zunächst Zufälligen und dann willkürlich Veränderlichen in das rechte Licht. Es bietet sich die verlockende Zukunftsmöglichkeit, feste Körper von gewünschten elektrischen und vielleicht auch lichtelektrischen Eigenschaften in gewissen Grenzen willkürlich zu schaffen, wie das für Phosphore gelungen ist.

Es soll übrigens nicht bestritten werden, daß es chemische Verbindungen geben kann, die Halbleiter im eigentlichen Königsbergerschen Sinne darstellen. Diese sollten m. E. Absorptionskanten zwischen etwa $2\,\mu$ und etwa $20\,\mu$ besitzen, wobei diese Absorptionsgebiete mit lichtelektrischer Elektronenabspaltung verknüpft sein müssen und nicht auf innermolekularen Schwingungen beruhen dürfen. Bisher scheint eine solche Eigenschaft noch für keinen Stoff erwiesen zu sein. Die der elektromagnetischen Lichttheorie entsprechende kontinuierliche Lichtabsorption dürfte nur bei gutleitenden „Halbleitern" nachweisbar sein; die Absorptionskonstante k (bestimmt aus $I = I_0 \cdot e^{-kd}$) ist nämlich $\frac{377}{n} \cdot \sigma$, wenn k in cm^{-1}, σ in $\Omega^{-1}cm^{-1}$ gemessen wird und n der Brechungsindex ist; eine Schwächung auf rund $^1/_3$ in 1 mm Schichtdicke setzt demnach eine Leitfähigkeit $> 1\ \Omega^{-1}cm^{-1}$ voraus.

Zusammenfassend dürfen wir vielleicht sagen, daß Halbleiter oder variable Leiter im engeren, wissenschaftlichen Sinn — wenn sie überhaupt vorkommen — jedenfalls sehr viel seltener sind, als das ursprünglich angenommen werden durfte. Die statt dessen wahrscheinlich gemachten Isolatoren mit in gewissen Grenzen willkürlich veränderlichen elektrischen Eigenschaften besitzen dafür keine geringere praktische und wissenschaftliche Bedeutung.

Soweit sich die gemachten Ausführungen auf noch unveröffentlichte Messungen im Erlanger Institut beziehen, habe ich meinen Mitarbeitern Dr. G. Mönch, E. Engelhard, B. Schönwald und H. Voll herzlich zu danken.

Erlangen, Physikalisches Institut der Universität,
April 1931.

Nachtrag bei der Korrektur: Inzwischen ist tatsächlich an Cu_2O ein Absorptionsstreifen bei 3,5 μ aufgefunden und zwar am Kristallit mittels innerer lichtelektrischer Wirkung, am Einkristall auch mittels Durchlässigkeitsmessung; vgl. die Ausführungen in § 3.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen

Jahr/Year: 1930

Band/Volume: 62

Autor(en)/Author(s): Gudden Bernhard

Artikel/Article: Über die Elektrizitätsleitung in Halbleitern 289-302