

Über die Leitfähigkeit von Kupferoxyd.

Von G. Kapp und M. Treu.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen.)

Vorbemerkung und Einleitung.

Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, eine für das Kupferoxydul bzw. Kupferoxyd kennzeichnende Leitfähigkeit zu messen.

Nach Arbeiten von E. Engelhard (1), C. Wagner (2) und anderen gilt als gesichert, daß einem höheren Sauerstoffgehalt des Oxyduls eine höhere Leitfähigkeit entspricht. Die Erhöhung der Leitfähigkeit wird Gitterstörungen durch eingelagerten Sauerstoff zugeschrieben. Das ungestörte Gitter soll nach B. Gudden (3) möglicherweise überhaupt keine Leitfähigkeit besitzen.

Im Gegensatz zu diesen Angaben scheinen Messungen von W. Brattain (4) zu stehen, der die Leitfähigkeit von Kupferoxydul, das auf Kupfer aufgewachsen ist, in Abhängigkeit von der Entfernung vom Mutterkupfer maß. Er stellt dabei fest, daß die Leitfähigkeit von innen nach außen abnimmt, während doch offenkundig Sauerstoffüberschuß eher außen als innen zu erwarten wäre. Eine mögliche Erklärung dieses Widerspruchs auf Grund der Wagnerschen Fehlordnungstheorie scheint uns bei dem uns zugänglichen kurzen Bericht Brattains noch etwas verfrüht.

Außer den Obengenannten lieferten H. H. v. Baumbach, H. Dünwald und C. Wagner (5), M. Le Blanc, H. Sachse und H. Schöpel (6, 7), F. Waibel (8), W. Jusé und B. Kurt-schatow (9), sowie D. Nasledow und L. Nemenow (10) Beiträge zur Leitfähigkeit des Kupferoxyduls.

In dem zusammenfassenden Bericht von B. Gudden (11) wird eine Zusammenstellung einer großen Anzahl von Messungen der Leitfähigkeit von Cu_2O und ihrer Temperaturabhängigkeit gegeben. Die große Streuung der von verschiedenen Beobachtern

gegebenen Werte läßt sich daraus zur Genüge ersehen. Bei Zimmertemperatur ist fast jeder Wert der Leitfähigkeit von 10^{-1} bis $10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ vertreten.

Man könnte vermuten, daß vielleicht eine Mischung zweier Oxyde des Kupfers vorliegt, da ja Kupfer sowohl ein- als zweiwertig auftreten kann.

Um die Verhältnisse zu klären, müßte man die kennzeichnende Leitfähigkeit von CuO kennen. Diese ist aber ebenso wenig bestimmt wie die von Cu₂O.

Während nämlich Le Blanc und Sachse für CuO-Preßpulverpastillen Leitfähigkeiten gemessen haben, die nicht allzu sehr von denen von Cu₂O-Pastillen verschieden waren, geben Jusé und Kurtschatow so große Unterschiede wie $10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (für das Oxydul) und $10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (für das Oxyd) an. Bädcker (12) endlich hatte noch das Kupferoxyd für schlechter leitend gehalten als das Oxydul, während wiederum P. Guillery (13) Leitfähigkeitswerte von $1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ gemessen hat¹⁾.

Herstellung des Versuchsmaterials.

Die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs durch Kupferoxyd ist außerordentlich gering. M. Le Blanc, H. Sachse und H. Schöpel (7) gelang es aus diesem Grunde nicht, kompaktes Kupferoxyd herzustellen. Man muß von sehr dünnen Kupferfolien ausgehen, um sicher eine Durchoxydation bis zur Oxydstufe zu erreichen. H. H. von Baumbach, H. Dünwald und C. Wagner (5) verwendeten zur CuO-Herstellung Kupferfolien von 0,01 mm Dicke, die in Sauerstoffatmosphäre bei 800° C. bis 1000° C. nach ihren Angaben in 1 Minute zu Cu₂O und in 2 Stunden zu CuO oxydiert waren. Nach dem gleichen Verfahren wurden auch von uns CuO-Schichten hergestellt. Zunächst wurden die Cu-Folien von 0,01 mm Dicke 50 Stunden in Luft bei 700° C. oxydiert und nachträglich in Sauerstoff von 1 at nochmals 50 Stunden bei 500° C. getempert. Die erhaltenen CuO-Plättchen waren gut zu handhaben, da sie keineswegs sehr spröde waren, jedoch waren sie nicht sehr eben, da sich das Kupfer, vielleicht schon beim Einbringen in den Ofen, geworfen hatte.

1) Das von Guillery verwendete CuO-Schmelzprodukt von Schuchardt zeigte übrigens bei einer qualitativen Analyse einen starken Gehalt an Eisen.

Ein anderer Teil der Kupferfolie wurde nicht an Luft oxydiert, sondern in Sauerstoff von 1 atm 50 Stunden bei 500° C. Die so entstandenen CuO-Proben waren sehr spröde, zeigten aber größere Leitfähigkeit als die in Luft oxydierten.

Durch Wägung der etwa 450 mgr schweren Proben wurde festgestellt, daß im CuO höchstens 20 % Cu₂O vorhanden sein könnte, wobei wir auf den Zahlenwert keinerlei Wert legen.

Weiterhin wurden sehr dünne CuO-Schichten nach einem Verfahren hergestellt, das ähnlich zuerst von Baedeker (12) beschrieben worden ist. Auf Glas, Quarz und Glimmer wurde im Hochvakuum Kupfer aufgedampft¹⁾ und dieses dann an Luft oder in O₂-Atmosphäre oxydiert. Dabei wurde die Schicht zunächst gelb durchsichtig; bei weiterem Erhitzen änderte sich die Farbe in bräunlich-rot, wobei gleichzeitig die Durchlässigkeit infolge eingetretener Trübung stark abnahm. Es wurde sehr verschieden lang erhitzt, um einen etwaigen Einfluß auf die Leitfähigkeitswerte festzustellen.

Die Schichtdicke wurde durch Wägung der fertigen Schicht bestimmt. Als Dichte wurde dabei der im Landolt-Börnstein aufgeführte Wert von 6,4 zugrunde gelegt.

Bei einer Probe wurden wieder die stöchiometrischen Verhältnisse nachgeprüft und in Ordnung befunden. Einem Kupfergewicht von 10,8 mg entsprechen theoretisch 13,5 mg CuO und 12,2 mg Cu₂O. Für die oxydierte Schicht wurde genau 13,5 mg Gewicht gefunden. Die Wägung konnte auf $\pm 0,1$ mg durchgeführt werden.

Als Kontakte bei den Leitfähigkeitsmessungen dienten aufgedampfte Elektroden aus Kupfer, Silber und Gold.

Meßverfahren.

Gemessen wurde die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes. An keiner Probe zeigte sich irgend eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz, danach waren anscheinend keine Übergangswiderstände vorhanden.

Der Widerstand der Stücke wurde aus Strom-Spannungsmessungen ermittelt. Als Strommeßinstrumente dienten je nach dem Widerstand der Probe entweder ein Siemens-Halske-Millivoltmeter von 228 Ω Innenwiderstand oder ein Siemens-Halske-

1) Baedeker brachte die Cu-Schichten durch Kathodenzerstäubung auf.

Spiegelgalvanometer mit 100Ω Innenwiderstand. Die Stromstärken wurden in der Größenordnung von 10^{-5} bis 10^{-7} Amp. gewählt. Der am Strommeßinstrument erzeugte Spannungsabfall war stets zu vernachlässigen, da die Widerstände der Proben in der Größenordnung 10^5 bis $10^7 \Omega$ lagen.

Der Halter (Fig. 1) wurde bei den Messungen in ein mit Benzin gefülltes Glasrohr eingetaucht. Gemessen wurde zwischen Zimmertemperatur und -100°C. ¹⁾ Zur Herstellung von Zwischentemperaturen wurde das mit Benzin gefüllte Glasrohr in flüssige Luft getaucht, dort mehr oder weniger abgekühlt und dann in ein leeres Dewargefäß gebracht. Durch Umrühren konnte die ganze Benzinfüllung auf einheitliche Temperatur gebracht werden, die sich über einige Minuten konstant hielt.

Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Kupfer-Konstantanthermoelement und war auf $\pm 1^\circ$ genau möglich.

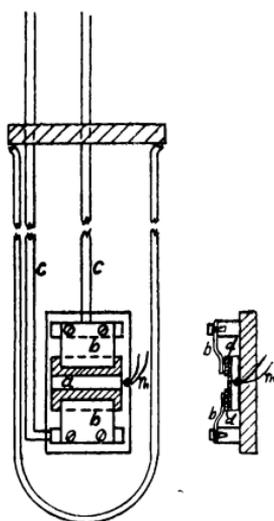


Fig. 1.

- a CuO-Probe
- b Kontaktfedern
- c Stromzuführungen
- d aufgedampfte Elektr.
- Th Thermoelementlötstelle

Ergebnisse.

Erfahrungsgemäß zeigt sich, daß bei Halbleitern eine Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von der Form $\sigma = A \cdot e^{\frac{-E}{kT}}$ vorliegt (15).

In Tabelle I wird eine Zusammenstellung des von uns aus den Messungen des Temperaturganges berechneten spezifischen Widerstandes ρ bei 20°C. , sowie der im Exponenten der obigen Formel auftretenden Größe E gegeben.

Auf eine Wiedergabe der Meßwerte für den Temperaturgang ist bei der großen Menge des Versuchsmaterials verzichtet worden. Es darf erwähnt werden, daß die Meßpunkte bei logarithmischer Darstellung ($\log \rho = \alpha + \frac{\beta}{T}$; $\alpha, \beta \dots$ Konstanten) innerhalb der Zeichengenauigkeit auf den jeweiligen Geraden liegen.

1) Zu höheren Temperaturen wurde nicht übergegangen, da dort Gefahr besteht, daß ein in der Probe „eingefrorenes“ Gleichgewicht von Cu_2O und Sauerstoff sich ändert.

Tabelle I.

Verzeichnis der Werte für $\log(\rho[\Omega \cdot \text{cm}])$ und E [Voltelektron].
Eigene Messungen.

Platte Nr.	Art	Dicke in μ	Herstellung und Behandlung	$\log \rho$ in $\Omega \cdot \text{cm}$	E in Volt- elektron
3	CuO auf Glas	0.9	5 Stunden an Luft bei 300° C.	1.33	0.14
5	"	0.8	6 Stunden in O ₂ bei 1 at und 450° C.	1.17	0.20
6	CuO auf Quarz	0.3	"	2.65	0.25
7	CuO auf Glimmer	0.7	"	2.21	0.29
8	CuO auf Hartglas	0.6	"	2.71	0.27
9	Folie	16	50 Stunden an Luft bei 1000° C.	3.81	0.29
10	CuO auf Glas	2.4	In 5 Schichten an Luft bei 300° C. je 3 Stunden	2.57	0.23
11	"	1.1	24 Stunden bei 1 at O ₂ und 500° C.	1.71	0.21
12	Folie	16	50 Stunden Luft 1000° C. 50 Stund. 1 at O ₂ 500° C.	4.02	0.20
13	"	16	50 Stund. 1 at O ₂ 500° C.	3.12	0.13
14	CuO auf Glas	0.5	2 Schichten je 20 Stunden in O ₂ bei 500° C.	1.33	0.16
15	"	0.5	"	1.97	0.18
16	"	3.4	"	1.39	0.12
17	"	0.5	"	2.81	0.17
18	"	3.6	"	2.54	0.18
19	"	0.9	"	2.49	0.16
20	"	1.6	"	0.91	0.12
21	Folie	16	wie bei 12	3.94	0.20
25	CuO auf Glas	2.0	150 Stunden bei 400° C. in 1 at O ₂	1.57	0.12
26	"	1.0	"	0.83	0.14
27	"	1.3	"	2.13	0.14
28	"	1.2	"	1.30	0.13
29	"	1.5	"	0.80	0.13

Aus Tabelle I kann man entnehmen, daß die von uns gemessene spezifische Leitfähigkeit der aufgedampften Schichten zwischen $1,5 \cdot 10^{-1}$ und $1,6 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ beträgt und daß die Größe E zwischen 0,12 und 0,24 Voltelektron schwankt.

Die Proben 6, 7 und 8 fallen etwas aus dem Rahmen der übrigen heraus. Das führen wir darauf zurück, daß die erzeugten Oxydschichten nur auf Glas gut haften blieben, aber auf anderen Unterlagen (Quarz, Glimmer, Hartglas) bei der durch ihre Herstellung bedingten großen thermischen Beanspruchung fast regelmäßig absprangen. Wir sind nicht sicher, ob dieses Verhalten nur auf größere Unterschiede im thermischen Ausdehnungskoeffizienten des CuO und der verwendeten Unterlagen zurückzuführen ist.

Auch die Probe 10 unterscheidet sich von den übrigen, was aber hier durch die kurze Oxydationsdauer bedingt ist, die eine völlige Umwandlung in CuO verhindert hat.

Die spezifischen Widerstände der oxydierten 10μ starken Kupferfolien liegen ebenfalls durchschnittlich um eine Zehnerpotenz höher als die der oxydierten aufgedampften Schichten.

Diese Unterschiede können nicht an einer falschen Dickenbestimmung der auf Glas hergestellten Schichten liegen. Jedoch können wir andererseits auch nicht an einen Einfluß eines Restbestandes von Cu_2O in der Folie glauben. Selbst wenn man annimmt, daß die Schicht in Wahrheit nur aus einzelnen Kupferoxydkörnern mit einem Oxydulkern besteht, so darf sich der Oxydulgehalt dennoch keineswegs so deutlich in der Leitfähigkeit äußern.

Wir halten es für wahrscheinlich, daß die Widerstandserhöhung auf nicht vermeidbare Siebwiderstände in der CuO-Schicht (ähnlich wie bei Graphit und Silizium) zurückzuführen ist.

Als Anwendung dieser Ergebnisse wurde nach dem Vorgang von W. Meyer (14) die Größe E (die in der Literatur manchmal als Ablösearbeit der Elektronen gedeutet wird) in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur aufgetragen. Diese Zeichnung ist in Fig. 2 wiedergegeben. Gleichzeitig wurden in diese Figur alle uns aus der Literatur bekannten Werte für E und $\log \rho$ bei 20° C . eingetragen, soweit sich ρ proportional zu $e^{\frac{E}{kT}}$ ergab.

Die betreffenden Werte, die wir aus den jeweiligen Angaben berechnet, sind in Tabelle II wiedergegeben.

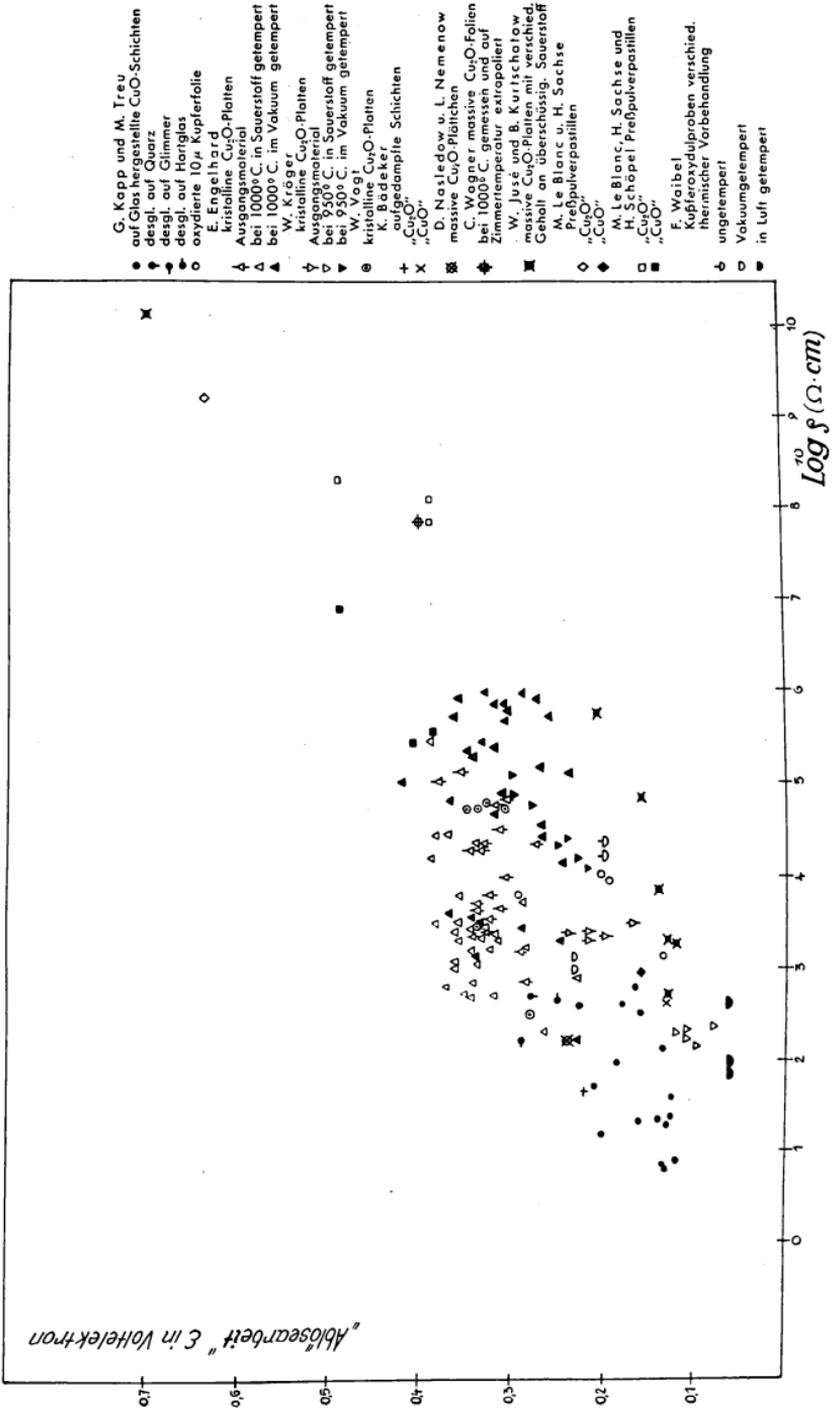


Fig. 2.

Tabelle II.

Werte für $\log(\rho [\Omega \cdot \text{cm}])$ und E (Voltelektron)
aus der Literatur

Platte Nr.	$\log \rho$ bei 20° C.	E in Voltelektron	Platte Nr.	$\log \rho$ bei 20° C.	E in Voltelektron
E. Engelhard, Ann. d. Phys. (5), 17, 501, 1933 kristalline Cu_2O - Platten			in O_2 getempert		
ungetempert			42	3.30	0.31
1	3.68	0.33	44	2.69	0.32
2	4.27	0.35	2	3.39	0.36
5	4.71	0.32	5	3.34	0.36
7	4.28	0.33	20	2.86	0.35
15	5.04	0.38	21	3.01	0.36
18	4.85	0.31	23	4.19	0.39
20	3.18	0.29	25	3.81	0.36
21	3.37	0.35	28	3.45	0.35
23	5.12	0.36	29	4.37	0.34
24	4.33	0.33	41	2.30	0.26
25	3.66	0.31	42	3.06	0.34
28	4.37	0.28	7	3.21	0.33
29	4.52	0.31	20	2.79	0.37
31	4.49	0.36	24	3.20	0.35
33	4.00	0.31	25	3.47	0.33
39	3.64	0.34	28	2.71	0.35
40	3.43	0.33	desgl. bei 1000° C. vakuumgetempert		
41	3.51	0.33	1	5.31	0.35
42	3.82	0.30	2	4.54	0.27
44	2.87	0.28	5	5.44	0.33
desgl. in O_2 getempert			7	3.51	0.33
1	3.50	0.38	20	3.30	0.25
5	3.37	0.32	21	3.13	0.34
7	3.51	0.36	23	5.72	0.36
15	4.47	0.37	24	3.60	0.37
18	5.48	0.39	25	5.17	0.27
23	4.45	0.38	28	5.73	0.26
24	3.07	0.36	29	5.35	0.35
29	3.72	0.29	31	5.01	0.42
31	3.33	0.33	33	5.93	0.36
33	2.89	0.28	40	5.98	0.29
39	2.69	0.35	41	5.93	0.28
40	3.23	0.28	42	5.38	0.32
			44	4.46	0.27
			2	3.54	0.35

Fortsetzung von Tabelle II.

Platte Nr.	log ρ bei 20° C.	E in Voltelektron	Platte Nr.	log ρ bei 20° C.	E in Voltelektron
desgl. bei 1000° C. vakuumgetempert			desgl. CuO-Pulver		
5	5.84	0.32		2.95 ¹⁾	0.16
7	5.69	0.31	H. Dünwald u. C. Wagner, ZS. phys. Chem. (B), 22, 212, 1933		
20	2.22	0.23	massives Cu ₂ O bei 1000° C. und 1 mm O ₂		
21	4.81	0.37		7.85 ¹⁾	0.4
24	5.09	0.24	Nasledow und Nemenow, massive Cu ₂ O-Plättchen		
28	5.84	0.31	ZS. f. Phys. 81, 584, 1933		
29	5.81	0.31		2.2	0.24
41	4.14	0.25	W. Vogt, Ann. d. Phys. (5), 7, 183, 1930		
42	6.01	0.33	kristalline Cu ₂ O-Platten		
2	4.88	0.31	1	4.73	0.34
25	4.67	0.32	2	4.72	0.31
41	3.45	0.29	3	4.72	0.35
Jusé und Kurtschatow, Phys. ZS. Sowjetunion 2, 453, 1932			4	4.77	0.33
massives Cu ₂ O verschiedenen Sauer- stoffgehaltenes			5	3.45	0.34
1	10.06 ¹⁾	0.70	6	2.50	0.28
3	5.74	0.21	K. Bädeker, Ann. d. Phys. (4), 22, 749, 1907		
4	4.84	0.16	auf Glas aufgestäubte und oxydierte Kupferschichten		
5	3.85	0.14	„Cu ₂ O“	1.65	0.22
6	3.32	0.13	„CuO“	2.63	0.13
7	3.28	0.12	W. Kröger, Ann. d. Phys., erscheint demnächst		
8	2.72	0.13	kristalline Cu ₂ O-Platten ungetempert		
LeBlanc, Sachse u. Schöpel, Annal. d. Phys. (5), 17, 334, 1933			K 11	3.35	0.20
Cu ₂ O-Pulver gepreßt			K 12	3.30	0.22
	8.29	0.49	K 13	3.41	0.22
	8.11	0.39	K 14	3.40	0.24
	7.85	0.39	K 15	3.48	0.17
desgl. CuO-Pulver gepreßt			bei 950° C. in Sauerstoff getempert		
	6.89	0.49	K 1	2.15	0.10
	5.44	0.41	K 2	2.23	0.11
	5.55	0.39	K 3	2.23	0.11
Le Blanc und Sachse, Ann. d. Phys. (5), 11, 727, 1931			K 4	2.33	0.11
Cu ₂ O-Pulver gepreßt			K 5	2.30	0.12
	9.20 ¹⁾	0.64	K 6	2.37	0.08

1) extrapoliert.

Fortsetzung von Tabelle II.

Platte Nr.	$\log \rho$ bei 20° C.	E in Voltelektron	Platte Nr.	$\log \rho$ bei 20° C.	E in Voltelektron
W. Kröger, Ann. der Phys. erscheint demnächst bei 950° C. im Vakuum getempert			F. Waibel, Wiss. Veröffentl. aus dem Siemenskonzern, (Heft 4), 10, 65, 1931 massive Cu ₂ O-Platten unge- tempert		
K 16	4.42	0.24		4.32	} 0.20
K 17	4.10	0.22		4.20	
K 18	4.22	0.23	in Luft getempert	2.26	} 0.06
K 19	4.80	0.28		1.83	
K 20	5.10	0.30		2.00	
K 21	4.88	0.30		2.59	
K 22	4.35	0.25	vakuumgetempert	3.10	} 0.23
				2.95	

Die Werte für die Leitfähigkeit sind dabei zum Teil auf Zimmertemperatur extrapoliert, da entweder die Messungen in der Originalarbeit bei ganz anderen Temperaturen vorgenommen wurden (wie bei C. Wagner), oder auch die Leitfähigkeitswerte bei Zimmertemperatur größere Abweichungen von dem übrigen Gang der Kurve verrieten (wie bei Le Blanc).

Die Gesamtheit aller dieser Werte zeigt wie bei W. Meyer einen deutlichen Gang der Ablösearbeit mit der Leitfähigkeit.

Schlußfolgerungen.

Unsere Messungen sollten in erster Linie darüber entscheiden, ob CuO besser oder schlechter leitet als Cu₂O, da die bisherigen Ergebnisse verschiedener Forscher hier einander widersprechen.

Berücksichtigt man die geringe Dicke der ursprünglichen Cu-Schichten, bzw. -Folien, die lange Dauer der Oxydation und insbesondere den Temperaturbereich, in dem gearbeitet wurde und der derart ausgewählt war, daß die Beständigkeitsgrenzen von CuO möglichst weitab vom Arbeitsgebiet der Temperung lagen, so darf man wohl behaupten, daß die Bedingungen zur Entstehung von CuO mindestens so günstig gewählt waren, wie bei Le Blanc und Sachse und bei Wagner (6, 7, 2, 5).

Wenn dennoch noch Zweifel darüber bestehen können, ob die gemessene spezifische Leitfähigkeit, die also bei Zimmertemperatur zwischen $1,5 \cdot 10^{-1}$ und $1,6 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ liegt, als kennzeichnend für das Kupferoxyd gelten darf, so liegt das an folgenden Beobachtungen.

Die Dichte von Kupferoxydul ist röntgenographisch zu $6,05 \text{ gr/cm}^3$, die von Kupferoxyd dagegen zu etwa 6,4 bestimmt. Da nun aber die Dichte von Kupfer etwa 8,9 beträgt, muß folglich bei der Oxydation, die doch natürlich zunächst über das Oxydul zum Oxyd führt, zuerst ein Auseinanderbreiten und dann wieder eine Schrumpfung eintreten. Es ist aber nicht gesagt, ob bei diesem Schrumpfprozeß das Gitter als Ganzes zusammensinkt, oder ob nicht vielleicht kleine Teile des Gitters in der Reihenfolge, in der sie zum höheren Oxyd oxydiert werden diesen Vorgang durchmachen, sodaß also das Endergebnis zwar Kupferoxyd ist, jedoch nicht in völlig zusammenhängender Schicht vorliegt.

Eine andere Möglichkeit wäre, daß die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs im Kupferoxyd so gering ist, daß selbst während der langen Zeit der Sauerstoffbehandlung das Kupferoxydul nicht völlig in Oxyd umgewandelt wurde.

Wir bemerken hierzu, daß eine aufgedampfte Kupferschicht, die nicht ganz 1μ dick war und 25 Stunden bei 300°C . an Luft erhitzt wurde, die an der Färbung kenntliche Umwandlung des Oxyduls in das Oxyd erst an einzelnen Fleckchen zeigte.

Es wäre aber auch möglich, daß wegen der erwähnten Schrumpfung und wegen der geringen Bildungsgeschwindigkeit des Kupferoxyds nur ein Haufwerk von kleinsten, mit einer dünnen CuO -Schicht bedeckten Oxydulkryställchen entsteht¹⁾.

Für diese letztere Vermutung könnte man das ganze Aussehen jener Proben anführen, die durch Aufdampfen hergestellt

1) Anmerkung: Wir haben deshalb auch noch versucht, durch den Vergleich der Debye-Scherreraufnahmen dieser Schichten mit entsprechenden Aufnahmen reiner Cu_2O - bzw. CuO -Pulver über ihren Charakter Aufschluß zu erhalten. In diesen Aufnahmen sind die Beugungslinien des Oxyduls völlig verschwunden, was einen Cu_2O -Gehalt von mehr als einigen Prozent ausschließt. (Fig. 3—5).

Für die Ueberlassung der Vergleichsaufnahmen danken wir Herrn cand. phys. F. Hommel. Wir bemerken, daß es sich dabei um Aufnahmen von Merckschen pro analysi-Präparaten handelt.

worden waren. Denn in Schichten von rund $2\ \mu$ Dicke sind die Proben bereits derart undurchsichtig, daß man die Sonnenscheibe bei Betrachtung durch die Platten nur noch als rote Scheibe sah. Durch kleine zufällige Löcher in der Schicht wird aber das Licht in tiefdunkelroter Farbe gebeugt.

Vielleicht spricht für die obige Vermutung auch noch die Beobachtung, die wir bei der unvorsichtigen, d. h. zu schnellen Oxydation dickerer Schichten von aufgedampftem Kupfer machten, sowie bei fast allen Versuchen, Kupferoxyd auf anderen Unterlagen als dem von uns gewöhnlich verwendeten Glas herzustellen. Die Schicht blättert dabei fast stets in kleinen Schüppchen ab, wie schon bei Baedeker erwähnt wird.

Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß auch in den Proben, die wir für unsere Messungen verwendeten, innere Spannungen und womöglich auch Sprünge vorhanden sind, die die Leitfähigkeit kleiner erscheinen lassen, als sie vielleicht in Wirklichkeit ist.



Fig. 3. Debye-Scherrer Aufnahme von Probe 26 (auf Glas aufgedampfte und oxydierte Kupferschicht).



Fig. 4. Cu_2O .



Fig. 5. CuO .

Vergleichsaufnahmen von reinem Cu_2O - und CuO -Pulver.
(Die Aufnahmen sind für die Wiedergabe retuschiert.)

Zusammenfassung.

1. Es wird über Messungen an dünnen, auf Glas aufgedampften und völlig oxydierten Kupferschichten berichtet, sowie über Messungen an durchoxydierten freitragenden Kupferfolien.

2. Dabei wird die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit im Gebiet von $+20^{\circ}$ bis -100° C. untersucht.

3. Im Mittel ergab sich die Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur zu $2 \cdot 10^{-2} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und die „Ablösearbeit“ der Elektronen zu 0,15 Voltelektron.

4. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß es sich bei den untersuchten Proben vielleicht doch noch nicht um kompaktes Kupferoxyd handelt; es liegt vielleicht nicht so sehr ein Haufwerk von Kupferoxydulkristallen mit Oxydüberzug vor als vielmehr eine nicht völlig zusammenhängende Schicht von Kupferoxyd.

5. Im Anschluß an W. Meyer wird eine Zusammenstellung der in der Literatur bekannten Werte der Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur und der „Ablösearbeit“ gegeben.

Es ist uns eine angenehme Pflicht Herrn Prof. Dr. Gudden für stete Unterstützung und viele Ratschläge während der Arbeit zu danken.

Ferner danken wir der Direktion des Physiologischen Institutes der Universität Erlangen, sowie den Herren Dr. ing. Graf und cand. phys. Stühler für Hilfeleistung bei der Anfertigung der Debye-Scherreraufnahmen und den Vereinigten Sauerstoffwerken G. m. b. H. Nürnberg für Überlassung von flüssiger Luft.

Literatur.

1. E. Engelhard, Ann. Phys. (5) **17**, 501, 1933.
2. H. Dünwald und C. Wagner, ZS. f. phys. Chem. (B) **22**, 212, 1933.
3. B. Gudden, Sitzungsber. der Phys.-med.-Soz. Erlangen. **62**, 289, 1930.
4. B. Brattain, The Phys. Review (2) **45**, 745, 1934.
5. H. H. v. Baumbach, H. Dünwald und C. Wagner, ZS. f. phys. Chem. (B) **22**, 226, 1933.
6. M. Le Blanc und H. Sachse, Ann. Phys. (5) **11**, 727, 1931.

7. M. Le Blanc, H. Sachse und H. Schöpel, Ann. Phys. (5) 17, 334, 1933.
 8. F. Waibel, Wiss. Veröff. Siemenskonzern 10, Heft 4, 63, 1931.
 9. W. Jusé und B. Kurtschatow, Phys. ZS. Sowjetunion 2, 453, 1932.
 10. D. Nasledow und L. Nemenow, ZS. Phys. 81, 584, 1932.
 11. B. Gudden, Ergebnisse der exakten Naturw. erscheint demnächst.
 12. K. Bädeker, Ann. Phys. (4) 22, 749, 1907.
 13. P. Guillery, Ann. Phys. (5) 14, 216, 1932.
 14. W. Meyer, ZS. Phys. 85, 278, 1933.
 15. J. Königsberger, Jahrbuch d. Radioakt.-Elektronik 4, 158, 1907 und 11, 84, 1914.
-

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: 1933-1934

Band/Volume: [65-66](#)

Autor(en)/Author(s): Kapp G., Treu M.

Artikel/Article: [Über die Leitfähigkeit von Kupferoxyd. 215-228](#)