

# Elektrische Leitfähigkeitsmessungen an Selenkristallen.\*)

Von Theodor Müller.

(Aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen.)

## Inhalt.

|   | Seite |
|---|-------|
| Zusammenfassung . . . . .   | 7     |
| I. Fragestellung . . . . .  | 7     |
| II. Herstellung der Kristalle und Anbringung der Elektroden . . .   | 9     |
| III. Halterung der Selnadeln. Schaltungen . . . . .                 | 11    |
| IV. Die zeitliche Stromänderung . . . . .                           | 13    |
| V. Die Spannungsabhängigkeit des Widerstands . . . . .              | 15    |
| VI. Der spezifische Widerstand und seine Temperaturabhängigkeit . . | 17    |
| VII. Die Struktur der Selnadeln . . . . .                           | 23    |
| Literaturverzeichnis . . . . .                                      | 25    |

## Zusammenfassung.

Der Widerstand nadelförmiger Selenkristalle, die durch Sublimation im Vakuum hergestellt und mit aufgedampften Nickel- oder Goldelektroden versehen sind, wird im Temperaturbereich  $-180^{\circ}$  bis  $+170^{\circ}$  C untersucht. Bei Gleich- und Wechselspannung werden eine Spannungsabhängigkeit des Widerstands und eine reversible zeitliche Stromänderung beobachtet, deren Richtung und Größe von der Temperatur abhängen. Der spezifische Widerstand liegt bei  $10^5$  Ohm·cm mit einem Streubereich von  $1\frac{1}{2}$  Zehnerpotenzen; sein Temperaturkoeffizient ist negativ. Auf Grund der eigenen Meßergebnisse und älterer Beobachtungen von Brown und Bock wird die Auffassung vertreten, daß die Selnadel kein Einkristall, sondern ein Haufwerk schuppenförmiger Mikrokristalle ist.

## I. Fragestellung.

Über die elektrischen Eigenschaften des Selens sind über 1000 Untersuchungen veröffentlicht (1), und trotzdem besteht nicht einmal über eine Grundfrage wie Größe und Temperatur-

\*) Dissertation der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen.

abhängigkeit des spezifischen Widerstandes Klarheit. „Metallisches“ Selen gilt als Halbleiter. Bei sonstigen elektronischen Halbleitern (5), die chemische Verbindungen sind, kann die außerordentlich schwankende Leitfähigkeit auf Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung zurückgeführt werden; beim Element Selen mag man statt dessen zunächst an ein wechselndes Mischungsverhältnis der verschiedenen bekannten Modifikationen denken, unter denen sich — ganz abgesehen vom nichtleitenden glasigen Selen — auch statisch isolierende befinden.

Da Selen sehr leicht sperrende Grenzschichten bildet — man denke an Fotoelement und Gleichrichter — und bei einem kristallinen Haufwerk, wie es in den technischen Selenzellen vorliegt, auch noch mit einem Nebeneinander verschiedener Modifikationen gerechnet werden muß, wird man nur an Einkristallen einfache Verhältnisse erhoffen dürfen. In dieser Richtung sind schon früher Versuche angestellt worden.

Brown (3) hat 1914 die Herstellung von Kristallnadeln und -blättern grauen Selens durch Sublimation im Vakuum beschrieben und die physikalischen Eigenschaften seiner Kristalle untersucht. U. a. mißt er bei Zimmertemperatur die Abhängigkeit des Widerstands von der Spannung und vom mechanischen Druck (letztere nur an Kristallblättern). Die Kristalle sind dabei zwischen Metallbacken und -folien geklemmt. Die Richtung des Drucks stimmt stets mit der Stromrichtung überein. Er findet eine Widerstandsabnahme mit wachsender Spannung („Spannungseffekt“ (6)) und mit wachsendem Druck — bei Druckerhöhung auf 180 kg Gew./cm<sup>2</sup> um den Faktor 100 (!) —, außerdem eine Abnahme des Spannungseffekts bei Drucksteigerung; Spannungs- und Druckänderung rufen dabei eine rein örtliche Widerstandsänderung hervor. Der spezifische Widerstand schwankt für verschiedene Proben und Drucke zwischen 10<sup>7</sup> und 2·10<sup>2</sup> Ohm·cm.

Bock (2) mißt ebenfalls an Nadel- und Blätterkristallen, die er nach Browns Verfahren herstellt; er klemmt sie zwischen Zinnfolie. Die Widerstände der Nadeln liegen in der Größenordnung 10<sup>7</sup> Ohm, die der Blätter bei 10<sup>5</sup> Ohm. Bei Gleichspannung findet er Spannungseffekt, an Blättern außerdem Druckeffekt und Druckabhängigkeit des Spannungseffekts

in Übereinstimmung mit Brown. Außerdem beobachtet er eine Änderung des Stromes mit der Zeit, und zwar bei den meisten Kristallen ein Wachsen („Dunkelträchtigkeit“), bei einigen ein Abnehmen; den letzteren „anormalen“ Effekt führt er, ähnlich wie es Ries (8) bei Selenzellen getan, auf Feuchtigkeit zurück, die er aber im Gegensatz zu diesem zwischen Kristall und Elektrode annimmt. Aus seinen Wechselstromuntersuchungen seien folgende Ergebnisse herausgegriffen: Der Spannungseffekt ist von gleicher Art, der Widerstand (infolge der Dunkelträchtigkeit) etwas größer als bei Gleichspannung; eine Frequenzabhängigkeit des Widerstandes wird zwischen 12 und 43 Hertz nicht gefunden.

Diese Ergebnisse zeigen gegenüber den an Selenzellen gemachten Erfahrungen kaum den erhofften Gewinn an Übersichtlichkeit. So wird man sich, solange Spannungseffekt, zeitliche Stromänderung, Druckabhängigkeit vorhanden sind, nicht wundern, wenn z. B. keine einheitliche spezifische Leitfähigkeit beobachtet wird. Da in den letzten Jahren viele neue Erkenntnisse über Halbleiter und Sperrschichten gewonnen sind, haben wir erneut die elektrischen Eigenschaften einzelner Selenkristallnadeln untersucht, um womöglich entscheiden zu können, welches Verhalten dem Selengitter und welches lediglich Grenzflächen zuzuordnen ist. Vorweg muß bemerkt werden, daß wir zwar auf Grund bekannter und neu beobachteter Tatsachen zu einer neuen Vorstellung über die Struktur der Selennadeln gelangt sind, daß es aber auch uns nicht gelungen ist, das gesteckte Ziel zu erreichen.

## II. Herstellung der Kristalle <sup>1)</sup> und Anbringung der Elektroden.

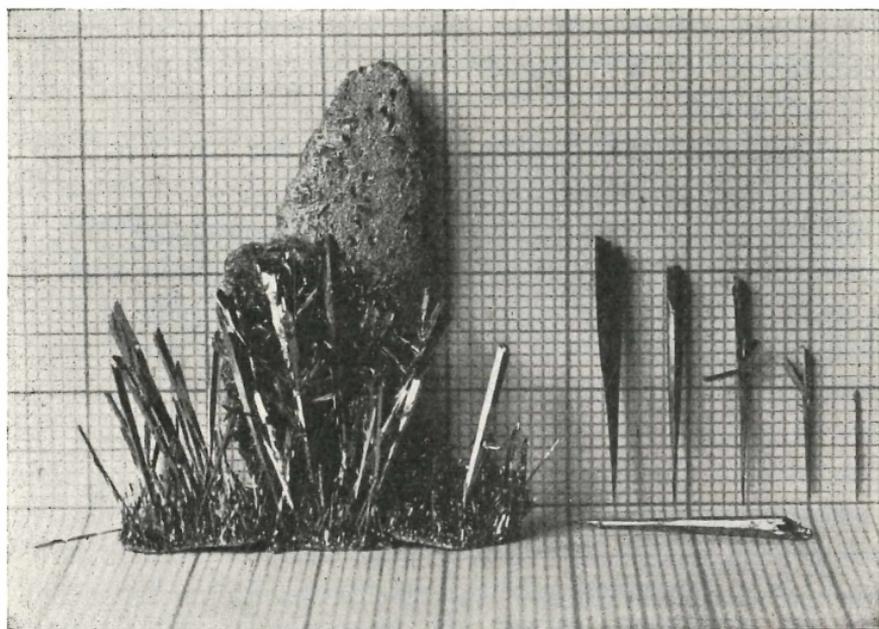
Etwa 10 g Selen purissimum von E. Merck wurden im Vakuum geschmolzen und dann in einen 6 cm langen Glaszylinder von 3 cm Durchmesser gebracht, der auf  $10^{-4}$  mm Hg-Druck unter Ausfrierung der Quecksilberdämpfe <sup>2)</sup> ausgepumpt

---

1) Für die Herstellung der Kristalle danken wir Herrn Dr. Fr. Fischer, ebenso für die Überlassung des Lichtbilds.

2) Quecksilber erniedrigt den Widerstand des Selens erheblich, wie Untersuchungen im hiesigen Institut zeigten.

und abgeschmolzen wurde. Dieses Glasrohr blieb dann 3 bis 8 Tage in einem elektrischen Ofen auf einer Temperatur von 180 bis 200° C. Von einer gleichmäßigen Schicht an den Wänden des Rohres wuchsen nadelförmige Kristalle frei in den Hohlraum hinein. Die größeren dieser Nadeln wurden verwendet; nach 6 Herstellungsgängen lag eine ausreichende Anzahl von ihnen vor. Sie hatten teilweise die Form eines Prismas, meist jedoch die einer sehr schlanken Pyramide mit mehr



**Lichtbild.**

Links: Gruppen von Selenadeln, wie sie beim Sublimationsvorgang entstehen.

Rechts: Einzelne Nadeln, von ihrer Ansatzstelle entfernt.  
(1,3 × nat. Gr.)

oder weniger vollständig und regelmäßig ausgebildetem sechseckigen Querschnitt. Mit der Spitze saß die Pyramide an der Wand fest; nach dem breiteren Ende zu wurde sie meist hohl. Die Länge der Nadeln betrug bis zu 20 mm, der Querschnitt einige Hundertel bis einige Zehntel mm<sup>2</sup>. (Siehe Lichtbild.)

Um den bei Brown und Bock möglichen Einwand auszuschließen, von den Klemmkontakten seien Eigenschaften wie Spannungs- und Druckeffekt verursacht, haben wir auf unsere

Kristalle Metallelektroden im Vakuum aufgedampft (unter Ausfrierung der Quecksilberdämpfe); damit wurden in ihrer Ausdehnung festgelegte und vom Druck unabhängige Stromzuführungen geschaffen. Jede zur Messung vorgesehene Nadel war an den beiden Enden vom Elektrodenmetall in undurchsichtiger Schicht zylindrisch umschlossen; in der Mitte blieb ein Streifen der Oberfläche von einigen mm Breite frei. Als Elektrodenmetall wurde meist Gold verwendet. Zwar bildet Gold auf Selen eine Sperrschicht; doch fällt der Übergangswiderstand gegenüber dem Eigenwiderstand der Nadeln (Größenordnung  $10^7$  Ohm) nicht ins Gewicht, wie auch aus den Sondenmessungen hervorgeht. Auf einige Nadeln wurde Nickel aufgedampft, da Selen gegenüber Nickel erfahrungsgemäß den kleinsten Sperrschichtwiderstand zeigt. Mit Nickelelektroden versehene und anschließend in Luft oder im Vakuum getemperte Proben hatten auch tatsächlich einen von der Stromrichtung unabhängigen Widerstand. Weil aber bei der Temperung der Widerstand erheblich stieg (siehe VI) und auch die Herstellung der Nickelelektroden schwieriger war, wurde Gold bevorzugt.

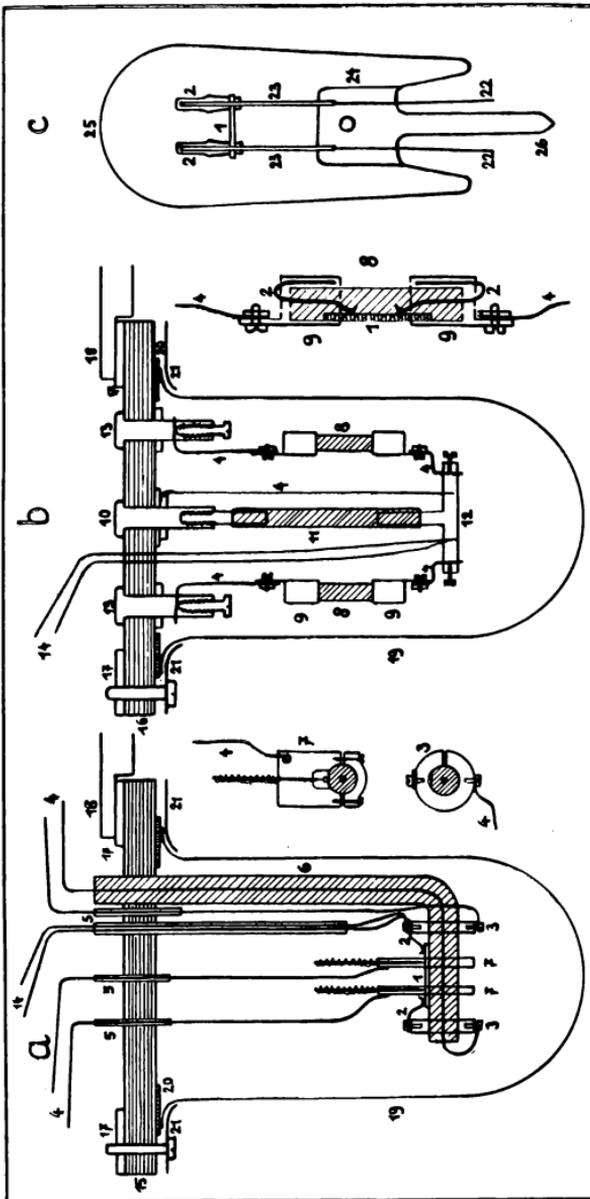
### III. Halterung der Sennadeln. Schaltungen.

Für die Halterung der Nadeln wurden drei Anordnungen a) b) c) verwendet (Fig. 1). Bei a) und b) befanden sich die Kristalle in Luft, bei c) im Vakuum<sup>3)</sup>; bei a) und c) wurden nur je eine, bei b) gleichzeitig 6 Nadeln gemessen. Der dicht abgeschlossene Luftraum von a) und b) war durch  $P_2O_5$  getrocknet. Auf völlige Verdunkelung durch übergeschobene Metall- oder Papierzylinder wurde geachtet. Die elektrische Isolation betrug mindestens  $10^{11}$  Ohm. Alle drei Anordnungen konnten in ein Dewargefäß mit flüssiger Luft oder fester Kohlensäure oder in ein elektrisch geheiztes Ölbad getaucht werden.

---

3) Das Hochvakuum wurde mit einer zweistufigen Quecksilberpumpe mit Ölvorpumpe erzeugt. Ausgefroren wurde mit flüssiger Luft oder fester Kohlensäure. Bei der im Vakuumhalter untersuchten Sennadel Se 5/36 V wurde 8 Stunden lang auf  $10^{-5}$  mm Hg-Druck (unter Ausfrierung der Quecksilberdämpfe) gepumpt und dabei mit einem elektrischen Ofen der ganze Kolben auf ungefähr  $180-200^\circ$  C erhitzt.

Fig. 1.  
Halterung der Selnadeln.



Anordnung:

- a) für 1 Nadel in Luft,
- b) für 6 Nadeln in Luft,
- c) für 1 Nadel im Vakuum.

- 1 Selnadel
- 2 vergoldete Tombakfedern
- 3 Messingringe
- 4 Zuführungen aus Konstantandraht
- 5 Glasröhrchen
- 6 Hartglaskapillare
- 7 Sonden (Stahlspitzen in Messingblechführung)
- 8 Glasröhrchen mit Selnadel
- 9 Metallröhrchen
- 10 Mittelbuchse
- 11 Glasröhrchen (Wärmeisolation)
- 12 Messingscheibe
- 13 7 Randbuchsen (6 für Nadelzuführungen, 1 für Isolationsprüfung)
- 14 Kupfer-Konstantan-Thermoelement
- 15 Pertinaxscheibe
- 16 Hartgummischeibe
- 17 Metallring
- 18 Zeißstift
- 19 Glasbecher
- 20 Gummiring
- 21 Blechring
- 22 Durchführungsdrähte
- 23 vergoldete Eisendrähte
- 24 Glassockel
- 25 Glasglocke
- 26 Pumpstengel.

Wir arbeiteten mit drei verschiedenen Schaltungen; mit 1 und 2 wurde der Gleichstrom-, mit 3 der Wechselstromwiderstand ermittelt. Bei 1 wurde Dauerstrom gemessen; die Spannung zwischen zwei auf die Selnadel aufsetzbaren Sonden konnte statisch mit einem Zweifadenelektrometer beobachtet

werden. Bei 2 wurde der Stromstoß eines Pendelkontaktes ballistisch gemessen; die Stromschlußzeit wurde zwischen 0,04 und 0,2 Sekunden verändert und war gut reproduzierbar. Bei 3 wurde der Wechselstromwiderstand der Selnadel mit einem bekannten rein Ohmschen Widerstand verglichen. Die sinusförmige Spannung von 80 bis 8000 Hertz wurde mit einem Schwebungssummer erzeugt, der Strom mit einem Vierröhren-Widerstandsverstärker gemessen.

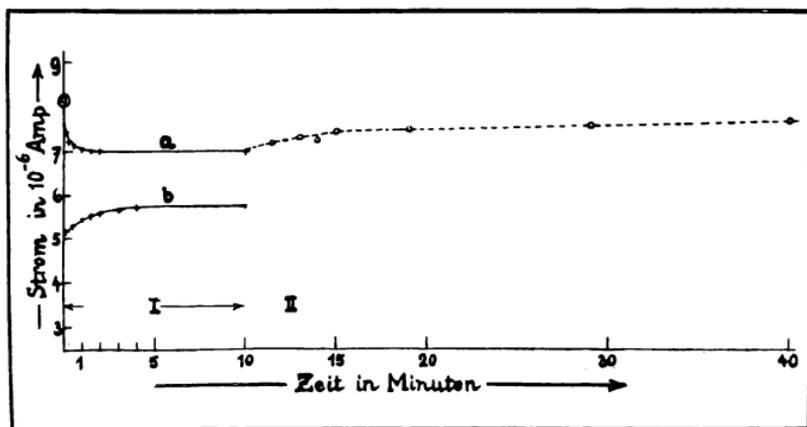


Fig. 2.

#### Zeitliche Stromänderung.

- a)  $+ 19^{\circ} \text{ C}$  (Se 5/21 Feldstärke 400 Volt/cm),
- b)  $+ 140^{\circ} \text{ C}$  (Se 5/36 V Feldstärke 185 Volt/cm).

I Punkte + : Dauerstrom, II Punkte o : Strom fließt nur bei jedem Meßpunkt, jeweils 0,1 Sek.

Zu a)  $\odot$  mit 0,1 Sek. Stromschlußzeit gemessener Wert vor Beginn des Dauerstroms;  $1\frac{1}{2}$  Stunden nach Abschalten des Dauerstroms wird dieser Wert wieder erreicht.

#### IV. Die zeitliche Stromänderung.

Alle Selnadeln einschließlich der im Vakuum untersuchten Probe zeigten bei angelegter Spannung eine zeitliche Änderung des Stromes; er strebt zunächst rasch, dann langsamer einem Dauerwert zu (Fig. 2). Der Betrag der Änderung ist von Nadel zu Nadel verschieden; über ihre Abhängigkeit von Temperatur und Spannung gilt aber für alle Nadeln folgendes: Bei Zimmertemperatur und tiefen Temperaturen nimmt der

Strom mit der Zeit ab und zwar bei tiefen Temperaturen verhältnismäßig stärker, bei Temperaturen über  $100^{\circ}$  C nimmt er zu; außerdem ändert er sich bei höheren Spannungen verhältnismäßig rascher und stärker als bei niedrigen Spannungen. Nach Abschalten stellt sich der ursprüngliche Widerstandswert wieder her, jedoch erst innerhalb von Stunden; schon bei Herabsetzung der Spannung geht eine vorangegangene Änderung langsam zurück.

Der Vorgang spielt sich nicht an den Elektroden, sondern im Innern der Nadel ab; denn die Spannung zwischen zwei aufgesetzten Sonden bleibt während der Stromänderung konstant<sup>4)</sup>. Auch Raumladungen kommen als Begründung nicht in Betracht, weil die eingetretene verhältnismäßige Stromänderung bei rascher Spannungsumkehr oder -änderung die gleiche bleibt und auch der bei Anlegen von Wechselspannung bis zu einer Frequenz von 8000 Hertz fließende Wechselstrom die gleiche zeitliche Änderung zeigt. Ebenso kann die Stromwärme nicht die Ursache sein; denn einmal ist die Erscheinung zu träge, zum anderen müßte bei dem im gesamten Temperaturgebiet negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstands (siehe VI) durchwegs zeitliche Widerstandsabnahme erwartet werden.

Die zeitliche Stromänderung konnte bei Dauerstrom bis herab zu 1 Sekunde, ballistisch bis zu 0,04 Sekunden verfolgt werden. Der Kurvenverlauf im Bereich 0,04 bis 5 Sekunden ergab, daß der wahre Einsatzwert des Stromes nicht wesentlich, wahrscheinlich sogar nicht meßbar höher liegt als bei 0,1 Sekunden.

Weder bei ein und derselben Nadel noch beim Vergleich verschiedener Nadeln zeigte sich ein quantitativer Zusammenhang der Stromänderung mit anderen Größen, wie etwa Absolutwert und Temperaturkoeffizient des Widerstandes; eine genauere Untersuchung erschien daher ohne Belang.

Um Störungen unserer sonstigen Messungen durch diese zeitliche Änderung zu vermeiden, haben wir die Einschaltzeiten der Spannung möglichst kurz gehalten. Bei der ballistischen Messung mit 0,1 Sek. Stromschlußzeit und Pausen von etwa 5 Minuten zwischen zwei Meßpunkten waren die Werte gut

---

4) B o c k s (2) Begründung trifft jedenfalls bei uns nicht zu.

reproduzierbar. Für eine Reihe von Nadeln genügte auch noch eine Einschaltdauer von etwa 1 Sek., mit der beim Schleifengalvanometer (bei hängender Schleife) auszukommen war. Nur bei den Sondenmessungen konnte ein Fließen des Stromes von etwa 15 Sek. Dauer nicht vermieden werden und so verzichteten wir auf die Sonden, sobald sie die Ergebnisse ohne Sonden bestätigt hatten.

## V. Die Spannungsabhängigkeit des Widerstands.

Auch bei unseren aufgedampften Elektroden zeigten die Selnadeln eine Spannungsabhängigkeit des Widerstands, einen „Spannungseffekt“. Es sei betont, daß sich die Widerstandswerte bei Spannungsänderung völlig reversibel einstellten; bleibende Änderungen, etwa durch Ausbildung oder Zerstörung (Durchschlag) einer Sperrschicht hervorgerufen, wurden nicht beobachtet.

Bei Raumtemperatur sinkt der Widerstand  $R$  mit steigender Spannung  $V$  (Fig. 3). Die Form der Kurven  $R = f(V)$  ist aber bei den einzelnen Nadeln verschieden, auch wenn man sie auf gleiche Feldstärke bezieht. Bei einzelnen Proben findet sich im Gebiet kleiner Feldstärken (unter  $50 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ ) eine Konstanz oder sogar eine geringe Zunahme des Widerstands mit der Spannung. Außerdem zeigen fast alle Nadeln eine geringe Gleichrichterwirkung.

Die Größe und merkwürdigerweise sogar das Vorzeichen des Spannungseffektes hängt von der Temperatur ab (Fig. 4 a—c). Die bei Zimmertemperatur beobachtete Widerstandsabnahme mit wachsender Spannung wird bei Abkühlung größer, bei Erwärmung kleiner; bei Temperaturen über  $100^{\circ} \text{C}$  nimmt der Widerstand mit steigender Spannung sogar zu.

Die Vermutung liegt nahe, daß Sperrschichten an den Elektroden den Spannungseffekt bedingen. Bei der Widerstandsabnahme mit steigender Spannung wäre dies allenfalls möglich; dagegen kann die Widerstandszunahme mit bekannten Sperrschichteigenschaften nicht gedeutet werden. Entscheidend wird diese Vermutung aber durch Sondenmessungen widerlegt: Der mit der Sonden­spannung berechnete Widerstand hat die

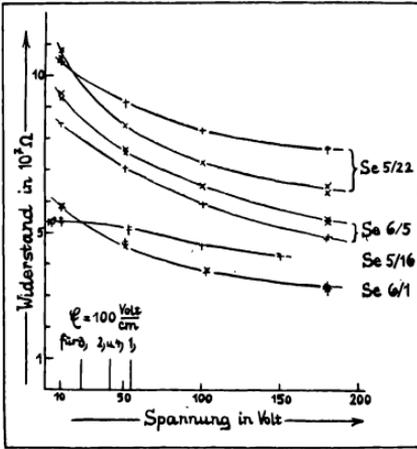


Fig. 3.

Spannungseffekt bei Zimmertemperatur.

1. Se 5/16,            2. Se 5/22
3. Se 6/1,            4. Se 6/5.

Punkte  $\times$  : (Willkürliche) — Richtung der Spannung,  
 Punkte  $+$  : (Willkürliche)  $+$  Richtung der Spannung.

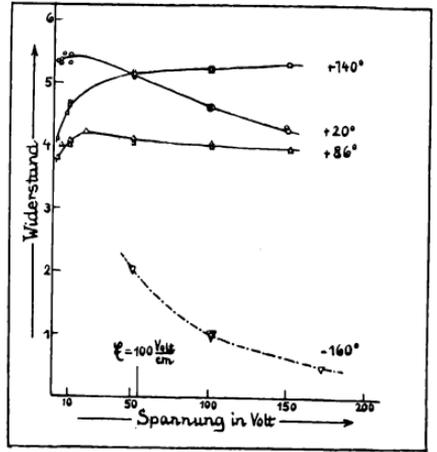


Fig. 4 a.

Temperaturabhängigkeit des Spannungseffekts.

Se 5/16

Widerstand für Kurven — in  $10^7$  Ohm,  
 für Kurve - - - - in  $10^{10}$  Ohm.

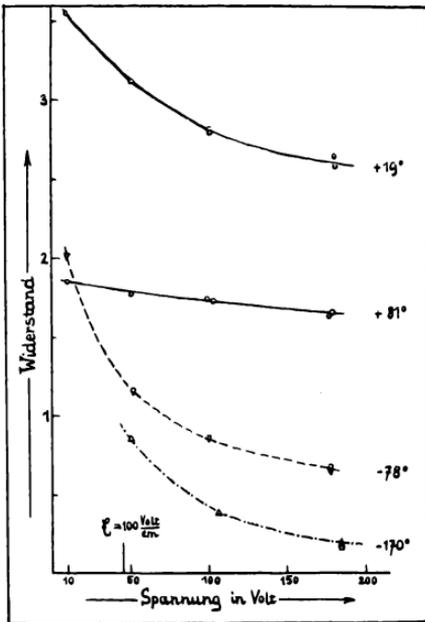


Fig. 4 b. Temperaturabhängigkeit des Spannungseffekts.

Se 5/21

Widerstand für Kurven — in  $10^7$  Ohm,  
 für Kurve - - - in  $10^8$  Ohm,  
 für Kurve - · - · - in  $10^{10}$  Ohm.

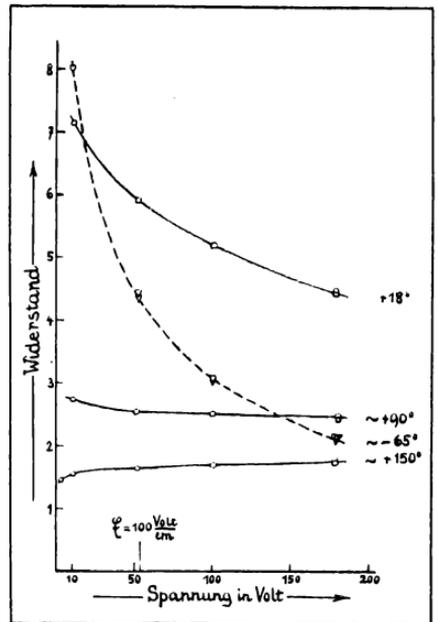


Fig. 4 c. Temperaturabhängigkeit des Spannungseffekts.

Se 5/36V (Nadel im Vakuum)

Widerstand für Kurven — in  $10^7$  Ohm,  
 für Kurve - - - in  $10^8$  Ohm.

gleiche Spannungsabhängigkeit. Lediglich die Unterschiede zwischen den Stromstärken in (willkürlich bezeichneter)  $+$ - und  $-$ -Richtung sind hier geringer und überschreiten kaum 10%.

Auch die Stromwärme, die sonst häufig für Abweichungen vom Ohmschen Gesetz verantwortlich zu machen ist (4), scheidet hier als Ursache des Spannungseffekts aus<sup>5)</sup>. Beispielsweise verlaufen die Kurven  $R = f(V)$  bei ballistischer Messung mit 0,1 Sek. genau so wie bei Dauerbelastung. Überdies erscheint uns schon als ausreichender Gegengrund die Tatsache, daß das Vorzeichen des Spannungseffekts von der Temperatur abhängt, während der Temperaturkoeffizient des Widerstands im ganzen Bereich negativ ist (VI).

Daß der Spannungseffekt bei Wechselspannung bis zu 8000 Hertz der gleiche ist wie bei Gleichspannung, verwundert nicht, da sich nach IV der Widerstand in Abhängigkeit von der Zeit unterhalb von 0,1 Sekunden nicht mehr nennenswert ändert.

## VI. Der spezifische Widerstand und seine Temperaturabhängigkeit.

Die Angabe eines spezifischen Widerstands für einen Stoff, der Zeit- und Spannungsabhängigkeit des Widerstandes zeigt, erscheint wenig sinnvoll. Nachdem jedoch der Einfluß der zeitlichen Änderung durch Beschränkung auf die „Einsatzwerte“ des Widerstands (IV) beseitigt ist, liegt es nahe, nach einem besonders ausgezeichneten Wert der Feldstärke zu suchen, auf den man bei jeder Nadel und bei jeder Temperatur den Widerstand beziehen könnte. Die Wahl der Feldstärke Null als Bezugspunkt ist deshalb nicht zu rechtfertigen, weil gerade bei kleinen Feldstärken verfälschende Übergangswiderstände besonders ins Gewicht fallen. Ein Grenzwert des Widerstands, der feldstärkenunabhängig ist, kann aus dem Verlauf unserer Kurven, die gewöhnlich bis etwa  $300 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$  reichen, nicht gebildet werden; besonders bei tiefen Temperaturen ist seine Lage nicht einmal anzudeuten. Auch sonst wurde kein ausgezeichneter Wert der Feldstärke gefunden.

---

5) Schon Luterbacher hat dies rechnerisch für Selenzellen gezeigt (6).

Da für die folgenden Betrachtungen die Größenordnung genügt, haben wir der Berechnung eines spezifischen Widerstands und der Wiedergabe der Temperaturabhängigkeit willkürlich die Feldstärke  $100 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$  zugrunde gelegt.

Die Werte des spezifischen Widerstands, berechnet mit Elektroden- bzw. Sondenabstand und mittlerem Querschnitt, streuen weit stärker, als dies durch die freilich beträchtliche Unsicherheit der Querschnittsbestimmung hervorgerufen sein kann (siehe Tabelle). Trotz mikroskopischer Ausmessung sind die Zahlen für den Querschnitt wegen der schwierigen Berücksichtigung häufig auftretender Hohlräume in den Nadeln wohl nur bis auf 30% genau. Die 17 eingehender untersuchten Selen-

Tabelle.

Jede Nadel ist gekennzeichnet durch die Nummer des Herstellungsganges und eine weitere willkürliche Nummer.

R Widerstand der Nadel bei der Feldstärke  $100 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$  bei Zimmertemperatur vor einer Erwärmung.

d Elektrodenabstand, s Sondenabstand,

q mittlerer Querschnitt,

$\rho$  Spezifischer Widerstand.

| Nadel<br>Se | R<br>10 <sup>6</sup> Ohm | d<br>mm | q<br>mm <sup>2</sup> | $\rho$<br>10 <sup>4</sup><br>Ohm·cm | Nadel<br>Se | R<br>10 <sup>6</sup> Ohm | d<br>mm | q<br>mm <sup>2</sup> | $\rho$<br>10 <sup>4</sup><br>Ohm·cm |
|-------------|--------------------------|---------|----------------------|-------------------------------------|-------------|--------------------------|---------|----------------------|-------------------------------------|
| 2/9         | 10,6                     | 5,6     | 0,32                 | 6                                   | 5/21        | 14,3                     | 4,5     | 0,19                 | 6                                   |
| 3 11        | 20,5                     | 4,4     | 0,35                 | 16                                  | 5/22        | 37                       | 4,2     | 0,08                 | 7                                   |
| 3/27        | 6,9                      | 2,4 (s) | 0,62                 | 18                                  | 5 33        | 14,3                     | 4,5     | 0,18                 | 5                                   |
| 5/3         | 20                       | 1,8     | 0,35                 | 40                                  | 5/34        | 13,3                     | 5,3     | 0,06                 | 1,5                                 |
| 5/4         | 15,4                     | 1,8     | 0,3                  | 25                                  | 5/36        | 6,2                      | 5,4     | 0,3                  | 3,5                                 |
| 5 10        | 11,5                     | 3,2 (s) | 0,17                 | 6                                   | *5/36V      | 59                       | 5,4     | 0,3                  | 33                                  |
| 5 11        | 8,7                      | 5,1     | 0,3                  | 5                                   | 6 1         | 12,5                     | 2,3     | 0,35                 | 19                                  |
| 5/16        | 51                       | 5,5     | 0,12                 | 11                                  | 6 5         | 31                       | 4,3     | 0,2                  | 14                                  |
| 5/18        | 25,6                     | 5,4     | 0,1                  | 4,5                                 | 6/2<br>quer | 1,66                     | 0,15    | 3,6                  | 400                                 |

\* Se 5/36 V ist die in der Vakuumhalterung gemessene Nadel Se 5/36; die Widerstandserhöhung auf das 10fache ist durch die Temperung hervorgerufen (siehe III und VI).

nadeln zeigen bei Zimmertemperatur vor jeder Wärmebehandlung spezifische Widerstände um  $10^5$  Ohm·cm mit einem Streubereich von  $1\frac{1}{2}$  Zehnerpotenzen. Angesichts der Tatsache, daß alle Nadeln auf die gleiche Art und, soweit sie derselben Serie angehören, sogar unter identischen Bedingungen entstanden sind — höchstens um einige Grad mag die Temperatur an verschiedenen Stellen des Rohres verschieden gewesen sein —, ist diese Übereinstimmung schlecht, wenn auch für Halbleiter keineswegs auffallend.

Der Temperaturkoeffizient des Widerstands ist bei allen Nadeln und im gesamten Temperaturbereich von  $-180$  bis  $+170$  ° C negativ.

Da bei der geringen Wärmekapazität der Nadeln nicht zu erwarten war, daß das Thermoelement jederzeit die Temperatur der Nadel selbst zeigt, wurde in Richtung tiefer Temperaturen nur bei den Fixpunkten flüssiger Luft und fester Kohlensäure gemessen, wo die Temperatur auf längere Zeit konstant gehalten werden konnte. Nach oben waren willkürliche Temperaturen bis  $+170$  ° C einzustellen.

Bei Abkühlung von Zimmertemperatur nach unten wächst der Widerstand, bezogen auf die Feldstärke  $100 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ , für  $-78$  ° auf das 3- bis 10fache, für  $-180$  ° auf das  $10^2$ - bis  $10^4$ fache <sup>6)</sup>. Entsprechend dem viel größeren Spannungseffekt bei tiefen Temperaturen nimmt dieser Faktor mit wachsender Spannung ab.

Bei Erwärmung von Zimmertemperatur aufwärts überlagert sich dem Sinken des Widerstands eine irreversible Widerstandserhöhung; sie zeigt sich bei Rückkehr zu Zimmertemperatur (Fig. 5); auch mit Sonden ist sie nachgewiesen. Der Widerstand bei Zimmertemperatur nach der Erwärmung ist gegenüber dem vor der Erwärmung um so mehr vergrößert, je höher die angewandte Temperatur ist; wir haben Widerstandserhöhungen bis auf das 4fache beobachtet. Eine Beziehung zur

---

6) Wie wichtig während des ganzen Kühlvorgangs die völlige Verdunkelung der Probe ist, betont Scharawsky (9) unter Hinweis auf eine Arbeit Piersols (7). Auch wir stellten fest, daß eine geringfügige Belichtung der gekühlten Nadel ihren Widerstand auf die Dauer von Stunden um einige Zehnerpotenzen herabsetzt und zwar unabhängig davon, ob während der Belichtung Spannung anliegt oder nicht.

Erhitzungs- oder Abkühlungsgeschwindigkeit ist nicht gefunden. Ebenso erfolgt die Widerstandserhöhung sowohl unabhängig davon, ob bei der hohen Temperatur Spannung angelegt wird oder nicht, als auch davon, ob die Erwärmung in Luft oder in einem Vakuum von  $10^{-5}$  mm Hg vor sich geht. Allein die von der Nadel erreichte Höchsttemperatur ist für den Widerstand bei

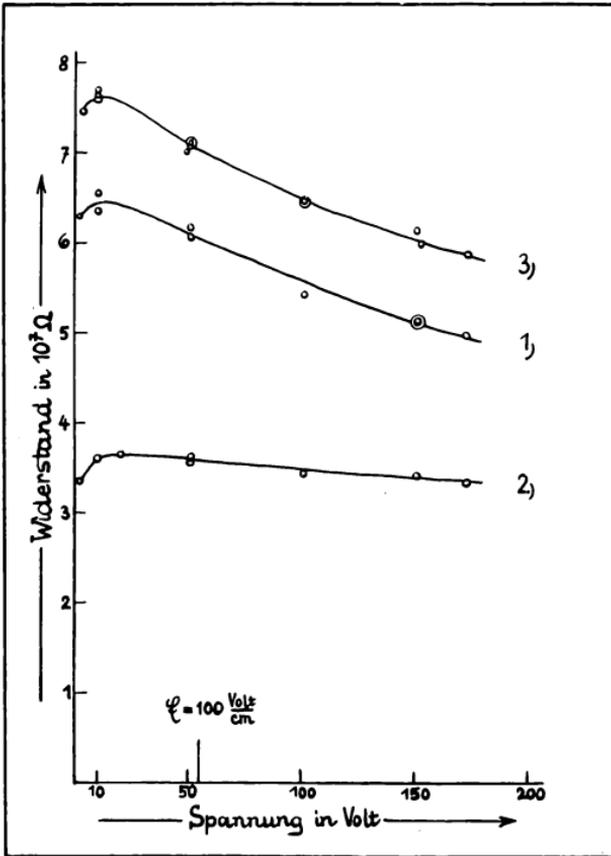


Fig. 5.  
Irreversible Widerstandserhöhung bei Erwärmung.

Se 5'16

Zeitliche Reihenfolge: 1. Temperatur  $+ 16^{\circ} \text{C}$ ,  
2. "  $+ 84^{\circ} \text{C}$ ,  
3. "  $+ 19^{\circ} \text{C}$ .

eine langsame Zunahme des Widerstandes mit der Zeit.

Um einen Temperaturkoeffizienten des Widerstands bei höheren Temperaturen zu ermitteln, muß also erst die höchste beabsichtigte Temperatur eingestellt und dann zu tieferen Temperaturen hin gemessen werden; denn bei der Abkühlung treten

niedrigeren Temperaturen entscheidend; wird nämlich bei einer Erwärmung diese Höchsttemperatur nicht mehr überschritten, so tritt keine irreversible Widerstandssteigerung mehr ein.

Streng gültig ist diese Regel allerdings nicht: Liegen Pausen von einer oder mehr Wochen zwischen zwei Erwärmungen, so wird auch dann eine irreversible Erhöhung des Widerstands gefunden, wenn die zweite hohe Temperatur nicht höher ist als die erste. Außerdem zeigt sich

durchwegs auch ohne Erwärmung

im Gegensatz zur Erwärmung keine irreversiblen Veränderungen auf. Bemerkenswert ist übrigens, daß der Temperaturkoeffizient weitgehend unverändert bleibt, wenn der Widerstand selbst durch Wärmebehandlung erhöht wird.

Bei Temperatursteigerung von Zimmertemperatur auf  $+100^{\circ}\text{C}$  sinkt der Widerstand bei  $100 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$  auf  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{4}$ ; wegen der Temperaturabhängigkeit des Spannungseffekts ist wie bei tiefen Temperaturen auch hier der Widerstandsunterschied bei großen Spannungen geringer als bei kleinen.

Die Änderung des Widerstands mit der Temperatur (Fig. 6)

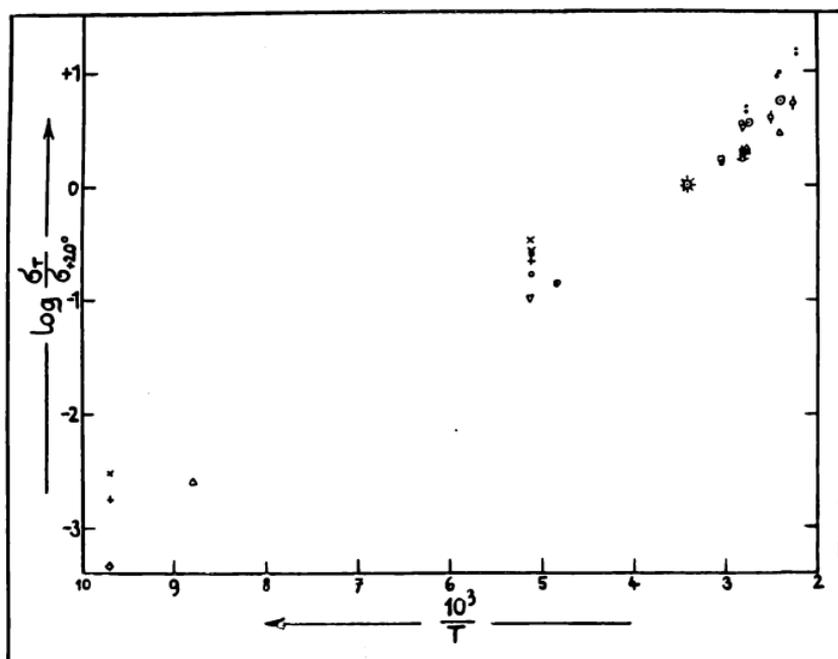


Fig. 6.

**Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit.**

( $\sigma$  bei  $100 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ )

Bezugspunkt für alle Nadeln: \* Temperatur  $+20^{\circ}\text{C}$ ,  $\log \frac{\sigma_T}{\sigma_{20^{\circ}}} = 0$ .

|        |   |         |   |          |   |
|--------|---|---------|---|----------|---|
| Se 2/9 | ○ | Se 5/16 | △ | Se 6'1   | ▽ |
| 3 11   | ◇ | 5/21    | + | 6'2 quer | • |
| 3,27   | □ | 5/22    | × | 6/5      | ○ |
| 5,10   | ⊙ | 5/36V   | ⊗ |          |   |

erfolgt größenordnungsmäßig nach dem bekannten Exponentialgesetz

$$\sigma = a \cdot e^{-\frac{b}{T}} = a \cdot e^{-\frac{\varepsilon E}{kT}};$$

worin  $\sigma$  die Leitfähigkeit,  $a$ ,  $b$  und  $E$  Konstanten,  $T$  die absolute Temperatur,  $\varepsilon$  die Elementarladung und  $k$  die Boltzmann-Konstante sind. Die  $E$ -Konstante hat Werte um 0,1 Volt. Doch sei betont, daß zwar einige Nadeln bei der Feldstärke Null diese Gleichung recht gut erfüllen, daß aber keine Nadel bei beliebiger Feldstärke dieser Gleichung genügt und daß im allgemeinen die Übereinstimmung der gemessenen Werte mit dieser Formel nur roh ist<sup>7)</sup>; häufig müßte bei hohen Temperaturen ein größerer  $E$ -Wert eingesetzt werden als bei tiefen. Auch paßt die Beziehung zwischen  $E$ -Konstante und spezifischer Leitfähigkeit gar nicht in den für die sonstigen Halbleiter beobachteten Zusammenhang (5) (Fig. 6 a).

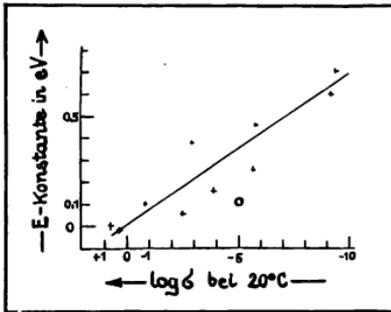


Fig. 6 a.

### Beziehung zwischen Leitfähigkeit $\sigma$ und $E$ -Konstante

1. o bei unseren Selenadeln (Mittelwert),
  2. — und + bei den sonstigen Halbleitern.
- ( $\sigma$  in  $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ,  $E$ -Konstante in Volt)  
Gerade — und am weitesten von ihr entfernte Punkte + aus (5).

7) Scharawsky (9) findet an Selenschichten, die er durch Aufdampfen im Vakuum und anschließende Wärmebehandlung hergestellt hat, das Exponentialgesetz erfüllt. Seine  $E$ -Konstante 0,11 V stimmt gut mit der unseren überein. Allerdings mißt er nur bei einer einzigen Spannung (die einer Feldstärke von etwa 300 Volt/cm entspricht) und berichtet nichts über den bei der Asymmetrie seiner Anordnung: Eisenplatte, Selenschicht, Goldelektrode zu erwartenden Gleichrichtereffekt. Es scheint uns daher nicht ausgeschlossen, daß die gute Übereinstimmung mit der Gleichung nur zufällig ist.

## VII. Die Struktur der Selenadeln.

Unsere Untersuchungen haben die Ergebnisse von Brown (3) und Bock (2) über den Spannungseffekt bei Zimmertemperatur voll bestätigt und damit den Einwand entkräftet, Grenzflächeneffekte an den Elektroden könnten die Ursache sein. Dagegen ist die von Bock beobachtete „Dunkelträgheit“ des Stroms bei keiner unserer Nadeln aufgetreten; ebenso trifft seine wie die Riessche Erklärung der „anomalen“ zeitlichen Stromabnahme bei Zimmertemperatur jedenfalls für die von uns beobachtete zeitliche Stromänderung nicht zu (IV). Während Bock keine spezifischen Widerstände seiner Kristalle angibt — die absoluten Widerstände seiner Nadeln liegen in der gleichen Größenordnung wie bei uns —, fällt der niedrigste Wert von Brown  $\rho = 200 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$  zunächst auf. Offenbar entspricht aber dieser Wert einem hohen Druck, der nach seiner Angabe den Faktor 100 gegenüber Normaldruck hervorruft; ein spezifischer Widerstand von  $2 \cdot 10^4 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$  fällt aber in den Bereich der von uns gemessenen Werte. Daß der von Brown beobachtete Druckeffekt ein reiner Elektrodeneffekt ist, halten wir wegen der dabei gefundenen niedrigen Widerstände für ausgeschlossen; höchstens könnte der hohe  $\rho$ -Wert  $10^7 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$  teilweise durch unvollständigen Kontakt hervorgerufen sein.

Nach diesen von uns im wesentlichen bestätigten Beobachtungen von Brown und Bock wie nach unseren zusätzlichen Feststellungen, die quantitativ uneinheitliche und teilweise unerwartete Ergebnisse liefern, hat man die Wahl zwischen zwei Vorstellungen über die Selenadeln:

Will man an der durch die Herstellung der Nadeln und ihre spiegelnden Flächen nahegelegten Auffassung festhalten, daß sie wirkliche Einkristalle sind, so muß man annehmen, daß im Selengitter ein völlig einzigartiger Leitungsmechanismus besteht. In keinem anderen Fall ist für Volumleitung das Ohmsche Gesetz als ungültig gefunden (5). Ebenso wenig sind die beobachtete zeitliche Stromänderung und die durch Temperaturbehandlung hervorgerufene irreversible Widerstandserhöhung nach den Erfahrungen bei anderen Einkristallen verständlich.

Uns erscheint es daher näherliegend, die Vorstellung von der Einkristallstruktur aufzugeben und diese Nadeln trotz ihrer

glatten, spiegelnden Oberflächen als Haufwerk von Schuppen, ähnlich Graphit, aufzufassen. Die Leitungsvorgänge werden dann wesentlich bestimmt durch den Elektronenübergang von Schuppe zu Schuppe, so daß nicht nur der Spannungseffekt, sondern auch die zeitliche Stromänderung und insbesondere der gemessene spezifische Widerstand und seine Temperaturabhängigkeit keine Eigenschaften des Selengitters selbst sind.

Freilich ist auch in dieser Vorstellung die Deutung der beobachteten Tatsachen noch schwierig und keineswegs selbstverständlich. So wurde ein zu erwartender Zusammenhang zwischen spezifischem Widerstand und Spannungseffekt nicht gefunden.

Es liegt nahe, eine bevorzugte Lage der Schuppen in der Selennadel anzunehmen; dadurch wäre dann eine Richtungsabhängigkeit des spezifischen Widerstands der Nadel bedingt. Zur Prüfung dieser Frage wurde die Probe Se 6/2 für „Querleitung“ hergerichtet. Die Nadel, die besonders breite Flächen hatte, wurde zunächst in Längsrichtung gespalten, um ein einzelnes Wandstück zu bekommen; auf dieses wurde allseitig Gold aufgedampft. Durch Wegspalten und -schneiden der Ränder erhielten wir schließlich eine ungefähr rechteckige Platte mit den Kantenlängen 4,5, 0,84 und 0,15 mm, deren zwei größte Flächen von Goldelektroden bedeckt waren. Sie zeigte zeitliche Stromänderung, Spannungseffekt, Temperaturabhängigkeit des Widerstandes und irreversible Widerstandserhöhung bei Behandlung mit hohen Temperaturen in der gleichen Weise wie die Längsleitungsproben. (Erwähnt sei ihr kleiner Spannungseffekt bei Zimmertemperatur und ihr großer Temperaturkoeffizient des Widerstandes.) Doch liegt ihr spezifischer Widerstand um eine volle Zehnerpotenz über dem der schlechtestleitenden Längsleitungsprobe. Demnach erstrecken sich die Grenzflächen der einzelnen Schuppen hauptsächlich in Längsrichtung der Nadel parallel den Außenflächen. Der Einwand, daß der hier größere Einfluß von Sperrschichten an den Elektroden die Ursache für den hohen spezifischen Widerstand sei, ist zwar unwahrscheinlich, konnte aber nicht experimentell widerlegt werden, weil die Anbringung von Sonden unmöglich war.

Wenn der spezifische Widerstand des Selengitters möglicherweise um Zehnerpotenzen kleiner ist als derjenige der untersuchten Nadeln, so könnte durch kapazitive Überbrückung

der Grenzen zwischen den einzelnen Schuppen eine Abnahme des Wechselstromwiderstandes mit steigender Frequenz eintreten. Bei dem großen Widerstand der Selenadeln und unvermeidlichen Parallelkapazitäten der Größenordnung  $10^{-12}$  Farad gelang es uns allerdings nicht, eine Frequenzabhängigkeit nachzuweisen. Das Ergebnis, daß die Kapazität einer Nadel jedenfalls kleiner als  $10^{-12}$  Farad ist, darf freilich nicht verwundern; denn selbst wenn in der Nadel bei dem geringen Abstand von Schuppe zu Schuppe größere Einzelkapazitäten auftreten, so wird deren Wirkung durch Hintereinanderschaltung vieler solcher Grenzen wieder geschwächt.

Obwohl wir nicht in der Lage sind, für alle beobachteten Erscheinungen eine befriedigende Deutung auf Grund unserer Vorstellung von der Struktur der Selenadeln zu geben, so spricht doch keines unserer Ergebnisse gegen die Auffassung, daß auch einheitlich reflektierende Selenadeln noch ein Haufwerk schuppenförmiger Mikrokristalle sind. Diese Auffassung macht auch die von Brown untersuchte Abhängigkeit des Widerstandes und des Spannungseffektes vom Druck verständlich.

---

Für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele wertvolle Ratschläge möchte ich Herrn Prof. Dr. B. G u d d e n herzlich danken.

Der Helmholtz-Gesellschaft, von der verschiedene Hilfsmittel zur Durchführung dieser Arbeit stammen, sind wir ebenso wie den Vereinigten Sauerstoff-Werken G.m.b.H. Nürnberg für die kostenlose Überlassung der benötigten flüssigen Luft zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

### Literaturverzeichnis.

- (1) G. P. B a r n a r d: The Selenium Cell; its Properties and Applications. Constable and Company Ltd. London 1930.
- (2) W. B o c k: Das Verhalten von Selenkristallen gegenüber Wechselstrom. Dissertation Göttingen 1925.
- (3) F. C. B r o w n: The Crystal Forms of metallic Selenium and some of their physical Properties. Phys. Rev. 4, 85, 1914.  
— The electrical, photoelectrical and electromechanical Properties of certain Crystals of metallic Selenium. Phys. Rev. 5, 167, 1915.

- (4) E. Engelhard und B. Gudden: Zur Frage der Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes bei  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Zeitschr. f. Phys. 70, 701, 1931.
- (5) B. Gudden: Elektrische Leitfähigkeit elektronischer Halbleiter. Ergebn. d. ex. Naturw. 13, 223, 1934.
- (6) J. Luterbacher: Der Einfluß der elektromotorischen Kraft auf den elektrischen Widerstand des Selens. Ann. d. Phys. 33, 1392, 1910.
- (7) R. J. Piersol: Influence of Temperature on Selenium Photo-Sensitivity. Phys. Rev. 29, 362, 1927.
- (8) Chr. Ries: Das Selen. Jos. C. Hubers Verlag, Diessen vor München 1918.
- (9) P. Scharawsky: Über die Abhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit des Selens von der Temperatur. Phys. Zeitschr. d. Sowjet-Union 5, 511, 1934.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen](#)

Jahr/Year: 1938

Band/Volume: [70](#)

Autor(en)/Author(s): Müller Theodor

Artikel/Article: [Elektrische Leitfähigkeitsmessungen an Selenkristallen. 7-26](#)