

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 41 (1968)

Heft: 6-7

Artikel: Leitfähigkeitsmessungen an Verbundkörpern Metall-Halbleiter

Autor: Schwab, Georg-Maria / Kritikos, Athanasios

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-113986>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 01.04.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Ortskorrelationen der an der Bindung beteiligten Elektronen quantitativere Aussagen gemacht werden. Die gemachten Annahmen gewinnen eine um so grössere Wahrscheinlichkeit, je mehr seither unzusammenhängende Erscheinungen auf sie zurückgeführt werden können. Eine Anzahl solcher Erscheinungen wurden hier besprochen. Zwar stammen sie nur aus dem Gebiet der B-B-Phasen, man findet aber, dass die Annahmen auch für Phasen aus anderen Legierungsgebieten von grossem Nutzen sind, ja sogar für typisch anorganische Verbindungen wie z. B. die hier besprochenen Quecksilberhalide. Es zeigt sich damit, dass die Untersuchung der Ortskorrelation der an der Bindung beteiligten Elektronen für die Strukturen aller kristallinen Phasen von Bedeutung ist. Zwar wird diese Untersuchung z. Z. nur im Hinblick auf eine sinnvolle Systematik der Strukturen betrieben, es bestehen aber wenig Zweifel, dass sie auch auf eine Anzahl von spezielleren Fragestellungen führen wird.

Literatur

- [1] D. TER HAAR, Rep. Progr. Phys. 24, 304 (1961).
- [2] vgl. T. B. MASSALSKI Herausg.: *Alloying Behavior and Effects in Concentrated Solid Solutions* (Gordon Breach, New York 1965).
- [3] K. SCHUBERT, *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen* (Springer, Berlin 1964).
- [4] J. H. WESTBROOK Herausg.: *Intermetallic Phases* (Wiley, New York 1967).
- [5] S. BHAN, K. SCHUBERT, demnächst.
- [6] P. KRAUTWASSER, S. BHAN, K. SCHUBERT, demnächst.
- [7] C. TYZACK, G. V. RAYNOR, Acta Cryst. 7, 505 (1954).
- [8] W. KLEMENT, J. Chem. Phys. 38, 298 (1963).

Leitfähigkeitsmessungen an Verbundkörpern Metall-Halbleiter

von **Georg-Maria Schwab** und **Athanasios Kritikos**

Physikalisch-chemisches Institut der Universität München

(21. III. 68)

Der aus der Beeinflussung der katalytischen Aktivität von Halbleitern durch metallische Träger indirekt erschlossene Ladungsübertritt zwischen Metall und Halbleiter-Randschicht wird durch Leitfähigkeitsmessungen an Verbundkörpern aus Silber mit *p*- und *n*-Halbleitern unmittelbar bestätigt.

Einleitung

Die katalytische Wirkung von festen Körpern auf Gasreaktionen, insbesondere auf Redox-Reaktionen, wird gewöhnlich auf zwei Faktoren, die voneinander nicht unabhängig sind, zurückgeführt: Den geometrischen und den elektronischen Faktor. Der erste beinhaltet Beziehungen zwischen Gitterdimensionen des Festkörpers und Atomabständen der reagierenden Molekeln. Der zweite bedeutet einen Ladungsübergang zwischen Katalysator und Molekeln und stellt dadurch Beziehungen zwischen der elektronischen Struktur eines Festkörpers und seiner katalytischen Wirkung her. Nachdem sich dieser Gesichtspunkt sowohl bei Metall- wie bei Halbleiterkatalysatoren

bewährt hatte, wurde er auch auf Mischkatalysatoren ausgedehnt [1], die katalytisch aktive Metalle auf halbleitenden Trägern enthalten, wie es in der technischen Chemie üblich ist. Erheblich stärkere Effekte wurden aber erzielt, wenn katalytisch aktive Halbleiter auf metallischen Trägern eingesetzt wurden. So steigt die Aktivierungsenergie der CO-Verbrennung von 16 kcal/Mol an trägerfreiem NiO oder Schichten auf Silber von mehr als 1000 Å Dicke bis auf 46 kcal/Mol bei Schichtdicken auf Silber von 120 Å an [2], diejenige der SO₃-Synthese fällt von 31 kcal/Mol an trägerfreiem Fe₂O₃ bis auf 7 kcal/Mol bei einer Schichtdicke von 64 Å auf Silber mit 5% Quecksilber [3]. Beide Befunde lassen sich verstehen, wenn angenommen wird, dass bei Eintritt leitenden Kontakts zwischen Träger und Katalysator Elektronen aus dem Silber in eine Randschicht des Katalysators übergehen, bis die Fermi-Energien sich ausgeglichen haben. Die entstandene Bandverbiegung nach niedrigeren Elektronenenergien hin in der Randschicht vermindert in dieser den Abstand zwischen Leitband und Fermi-Niveau und vergrößert denjenigen zwischen Valenzband und Fermi-Niveau, was nach Dotierungsversuchen gerade die gefundenen Effekte auf die Aktivierungsenergie der chemischen Reaktion haben muss. Es ist einleuchtend, dass dieser Effekt sowohl durch abnehmende Schichtdicke, wie durch veränderte Elektronenkonzentration des Metalles (Einlegieren) gesteuert werden kann. Diese Deutung ist indirekt von den chemischen Befunden abgeleitet worden. Wegen ihrer Bedeutung für die Theorie von Mischkatalysatoren ist eine unmittelbare Bestätigung durch physikalische Messungen wünschenswert.

Versuchsprogramm

Für die Leitfähigkeit σ_n eines n -Halbleiters mit der Elektronenkonzentration n , der Elektronenbeweglichkeit μ_n und der Elektronenladung e gilt:

$$\sigma_n = e \mu_n n \quad (1)$$

und entsprechend für einen p -Leiter mit der Defektelektronenkonzentration p :

$$\sigma_p = e \mu_p p \quad (2)$$

Andererseits ist bei nicht-entarteten Halbleitern:

$$n = n_0 \exp\left(\frac{E_F - E_L}{k T}\right) \quad (3)$$

bzw.

$$p = p_0 \exp\left(\frac{E_V - E_F}{k T}\right) \quad (4)$$

mit E_F als Fermi-Niveau, E_L als Unterkante des Leitbandes und E_V als Oberkante des Valenzbandes.

Einsetzen ergibt:

$$\sigma_n = e \mu_n n_0 \exp\left(\frac{E_F - E_L}{k T}\right) \quad (5)$$

bzw.

$$\sigma_p = e \mu_p p_0 \exp\left(\frac{E_V - E_F}{k T}\right) \quad (6)$$

Wenn nun, z.B. durch Dotieren, das Fermi-Niveau innerhalb der verbotenen Zone angehoben wird, muss bei n -Leitern eine Zunahme, bei p -Leitern eine Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit eintreten. Das wird auch immer beobachtet. Dasselbe muss

auch innerhalb der Randschicht eintreten, wenn durch einen Eintritt von Elektronen die beiden Bandkanten relativ zum Fermi-Niveau gesenkt werden. Messungen der Leitfähigkeit von dünnen Halbleiterschichten auf metallischer Unterlage wurden in Angriff genommen. Bequemer jedoch als die Messung quer durch eine solche dünne (Rand)-Schicht ist die Messung der Leitfähigkeit eines Haufwerks von zusammengepressten Partikeln, deren Durchmesser in der Grössenordnung von Randschichten liegt und die, wenigstens zum erheblichen Teil, in ihrer Leitfähigkeit durch einen Kontakt mit einem Elektronen spendenden Metall (Silber) modifiziert worden sind. Man muss also die spezifische Leitfähigkeit von Presskörpern aus Halbleiterkörnern ohne und mit eingepresstem Metall messen, wobei die Metallkonzentration immerhin so niedrig gehalten werden muss, dass keine Metallbrücken längs der Strombahn entstehen. Dies war im allgemeinen unterhalb 17, zuweilen sogar unterhalb 35 Gewichtsprozent Silber der Fall. Wenn die Beimengung des Metalls keinen anderen Einfluss hätte, als das Kurzschliessen eines Teils der Halbleiterkörner (der Eigenwiderstand des Metalls ist, wie eine Überschlagsrechnung zeigte, zu vernachlässigen), würde man maximal erwarten, dass sich die spezifische Leitfähigkeit σ des Verbundkörpers von derjenigen σ_0 des reinen Halbleiterkörpers unterschiede gemäss:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{1}{1-\beta}, \quad (7)$$

wobei β der Volumbruchteil des Silbers ist, gleiche Korngrösse vorausgesetzt. Das würde bei 10% Zuschlag 10% Leitfähigkeitszunahme, bei 15% Zuschlag 18% Zunahme bedeuten. Wir werden sehen, dass die gemessenen Effekte mehrere 100% betragen, der Kurzschlussfaktor also zu vernachlässigen ist.

Experimenteller Teil

1. Die untersuchten Substanzen

sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Das Chrom(III)oxid wurde aus Chlorid p. a. (Fa. РОТН) mit Ammoniak p. a. gefällt und bei 1000° getempert.

Tabelle 1

Stoff	Reinheit	Lieferant	Korngrösse μm	Bemerkungen
Ag	99,97%	Schuchardt	37–60	
Fe ₂ O ₃	p. a.	Riedel de Haen	< 80	nach Brandt
ThO ₂	f. Forschung	Schuchardt	< 100	
Cu ₂ O	rein	Merck	< 80	rot
SiO ₂	wasserfrei	Schuchardt	~ 3	
TiO ₂	?	Merck	< 80	
NiO		Riedel de Haen	< 80	
ZnO	p. a.	Merck	< 80	
Cr ₂ O ₃		–	< 80	grün

2. Herstellung und Vorbehandlung der Proben

Halbleiter und Silber wurden zunächst durch 15 bis 20stündiges Umwälzen gut gemischt und dann 2 Minuten lang mit 3500 kp·cm⁻² zu Zylindern von 6 mm \varnothing

und 4–6 mm Länge gepresst. Die Zylinder wurden 6–8 Stunden bei 650–750 °C in Stickstoff oder Luft gesintert, um sie zu stabilisieren und eventuell (Cr_2O_3) Gleichgewichte einzustellen. Beim Sintern in Luft bildete Silber leicht gelbes Silikat, blaues Zinkat, Thoriat und Titanat, während im Stickstoff auch die silberhaltigen Presslinge weiss bzw. grau blieben. Um die Oxydation von Cu_2O auszuschliessen, wurde der Stickstoff nachgereinigt. In solchem Stickstoff wurde auch die mit Wasserstoff vorbehandelte Probe von Cr_2O_3 gemessen.

3. Versuchsanordnung

Die Leitfähigkeiten wurden jeweils in dem Temperaturbereich der Gültigkeit von Gleichungen (5) und (6), also oberhalb des Störleitungsbereiches gemessen. Die hierzu benutzten Öfen sind von SCHWAB, BEER und FOITZICK [4] beschrieben worden. Wesentlich ist, dass wegen der sehr geringen Leitfähigkeit nicht mit Wechselstrom gemessen werden darf, um Verschiebungsströme zu vermeiden. Es wurde ein Teraohmmeter der Firma KNICK verwendet, teilweise auch Strom und Spannung gemessen. Die Tabletten wurden an den Stirnflächen mit Polierplatin 175 (DEGUSSA) kontaktiert.

4. Ergebnisse

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die erste Spalte enthält die Art des Halbleiters, die zweite den Zusatz an Silber in Volumprozent, die dritte das Messintervall, die vierte die gefundene Aktivierungsenergie ($E_L - E_F$ bzw. $E_F - E_V$ nach Gleichung (5) und (6)), die fünfte die Leitfähigkeit selbst bei der in der 6. Spalte angegebenen Bezugstemperatur, die siebente die

Tabelle 2

Stoff	% Ag	Temperatur- Intervall °C	ΔE (eV)	σ_T	Bezugs- Temp. °C	ΔE (eV) Lit.	Literatur	Bemerkungen	$e \mu p_0$ $e \mu n_0$
SiO_2	0	400–600	1,215	$2,05 \cdot 10^{-10}$	–	–	–	–	–
SiO_2	8	400–600	1,125	$5,2 \cdot 10^{-10}$	400	–	–	–	0,3
SiO_2	23	400–600	1,048	$8,0 \cdot 10^{-10}$	–	–	–	–	–
TiO_2	0	440–620	0,914	$3,65 \cdot 10^{-7}$	440	0,875	[5]	–	0,7
TiO_2	17,8	440–620	0,872	$1,17 \cdot 10^{-6}$	440	–	–	–	–
Cr_2O_3	0	390–560	0,968	$1,28 \cdot 10^{-8}$	390	–	–	nach H_2 -Be-	0,2
Cr_2O_3	17,5	390–560	0,907	$3,1 \cdot 10^{-8}$	390	–	–	handlung in N_2 gemessen	–
Cr_2O_3	0	250–450	0,476	$6 \cdot 10^{-6}$	282	0,60	[6]	in Luft	0,2
Cr_2O_3	17,5	250–450	0,557	$3 \cdot 10^{-6}$	282	0,236	[7]	gemessen	–
ZnO	0	125–300	0,794	$4,5 \cdot 10^{-9}$	125	0,915	[8]	–	25
ZnO	24,6	125–300	0,718	$1,38 \cdot 10^{-8}$	125	–	–	–	–
Cu_2O	0	330–530	0,338	$2,35 \cdot 10^{-3}$	352	0,325	[9]	–	2
Cu_2O	25,7	330–530	0,410	$1,2 \cdot 10^{-3}$	352	–	–	–	–
Fe_2O_3	0	330–600	1,10	$1,7 \cdot 10^{-7}$	352	0,9–	[10]	–	70
Fe_2O_3	35	330–600	1,012	$3,4 \cdot 10^{-7}$	352	1,25	–	–	–
ThO_2	0	180–360	0,430	$2,75 \cdot 10^{-10}$	180	–	–	–	10^{-5}
ThO_2	15,8	180–360	0,539	$7,8 \cdot 10^{-11}$	180	–	–	–	–
NiO	0	130–260	0,386	$5,2 \cdot 10^{-3}$	130	0,375	[11]	–	700
NiO	26,2	130–260	0,478	$1,05 \cdot 10^{-3}$	130	0,23	[12]	–	–

Aktivierungsenergie nach Literaturangaben, die achte das Literaturzitat hierzu, die neunte gibt die numerischen Mittelwerte von $e\mu p_0$ bzw. $e\mu n_0$, die nicht systematisch von der Silberzugabe abhängen.

Zusammenfassend kann man die Ergebnisse in vier Punkten ausdrücken:

1. Die gemessenen Temperaturkoeffizienten entsprechen in etwa den in der Literatur angegebenen.

2. Die Veränderungen der Leitfähigkeit durch den Silberzusatz sind erheblich grösser als dem Kurzschlusseffekt (Gleichung (7)) entspräche.

3. Bei SiO_2 , TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 und vorreduziertem Cr_2O_3 nimmt die Leitfähigkeit durch Silberzusatz zu und die Aktivierungsenergie ab (Gruppe I). Bei Cu_2O , NiO , ThO_2 und voroxydiertem Cr_2O_3 verhalten sie sich umgekehrt (Gruppe II).

4. Die temperaturunabhängigen Faktoren sind in Anbetracht ihrer Ungenauigkeit wegen der weiten Extrapolation bei allen untersuchten Halbleitern in derselben Grössenordnung, nur bei ThO_2 erheblich kleiner und bei NiO etwas grösser als bei dem Rest.

Diskussion

Zu der Gruppe I mit Erhöhung der Leitfähigkeit und Herabsetzung der Aktivierungsenergie gehören die notorischen *n*-Leiter TiO_2 , ZnO und Fe_2O_3 (bezüglich des letzten vgl. [13]). Bei ihnen wird offenbar durch den Silberzusatz die Unterkante des Leitungsbandes in randnahen Bezirken dem durch Donatoren erhöhten Fermi-Niveau angenähert und daher die Leitfähigkeit erhöht und die Aktivierungsenergie $E_L - E_F$ erniedrigt. Dass SiO_2 auch in diese Gruppe gehört, deutet auf eine im Vergleich mit Fe_2O_3 , das etwa die gleiche Aktivierungsenergie aufweist, schwache *n*-Leitung hin. Cr_2O_3 nach Wasserstoffbehandlung schliesst sich dieser Gruppe ebenfalls an; nach VOLTZ und WELLER [14] ist es in der Tat in reduzierender Atmosphäre ein *n*-Leiter.

In Gruppe II mit Erniedrigung der Leitfähigkeit und Erhöhung der Aktivierungsenergie, was bemerkenswerter Weise bedeutet, dass der Zusatz des besser leitenden Metalles die gesamte Leitfähigkeit erniedrigt, finden wir die notorischen *p*-Leiter NiO und Cu_2O . In ihnen wird also durch den Silberzusatz die Oberkante des Valenzbandes in Randbereichen von dem durch Akzeptoren herabgedrückten Fermi-Niveau entfernt, somit die Aktivierungsenergie für die Bildung von freien Defektelektronen $E_F - E_V$ erhöht und deren Konzentration erniedrigt. Anders ausgedrückt, die aus dem Metall eingedrungenen Elektronen rekombinieren mit den Defektelektronen des Halbleiters. Auch Cr_2O_3 im oxydierten Zustand gehört in diese Gruppe, und in der Tat ist es nach oxydierender Behandlung nach [14] *p*-leitend.

Eine scheinbare Ausnahme bildet ThO_2 . Nach [15] ist es höchstwahrscheinlich ein schwacher *n*-Leiter. Wenn auch hier Elektronen aus dem Silber eindringen, sollte es also zu Gruppe I gehören. Es muss demnach angenommen werden, dass in diesem Falle umgekehrt Elektronen aus dem Halbleiter in das Metall übertreten.

Die Frage, in welcher Richtung der Elektronenübergang stattfindet, hängt von den Austrittsarbeiten von Metall und Halbleiter ab. Wenn diejenige des Metalles die kleinere ist, werden Elektronen aus dem Metall in den Halbleiter übertreten, wenn sie aber grösser ist, umgekehrt. Leider sind die Austrittsarbeiten von Metallen nur mit mässiger Genauigkeit bekannt, wenn es gilt, Vergleiche zu ziehen, diejenigen von

Oxiden dagegen mit beträchtlicher Unsicherheit. Der eine von uns (A.K.) hat in seiner Dissertation [16] die vorhandenen Daten über Austrittsarbeiten und Kontaktpotentiale kritisch ausgewertet unter Ausnutzung des Erfahrungssatzes, dass die Austrittsarbeiten der Oxide gewöhnlich um mehrere Zehntel e -Volt grösser sind als die der zugehörigen Metalle. Legt man für Silber einen Wert von 4,38 eV zugrunde, so ergab sich, dass in der Tat für NiO, ZnO, Cu₂O und TiO₂ die Austrittsarbeiten höher liegen, dass also der Elektronenübertritt vom Metall zum Halbleiter erfolgt, wie bei der Deutung unserer Befunde vorausgesetzt. Eisen und Chrom haben schon als Metalle höhere Austrittsarbeiten als Silber, so dass für deren Oxide das gleiche gilt. Nur für ThO₂ ergibt sich wegen der sehr geringen Austrittsarbeit des Thoriums von nur 3,35 e -Volt ein Wert, der sicher kleiner ist als der des Silbers, so dass hier der umgekehrte Elektronenübergang zu erwarten ist, wie oben vorausgesetzt.

Schlussfolgerung

Es ist durch diese Messungen also erwiesen, dass beim Kontakt-Metall-Halbleiter Elektronenübergänge durch die Berührungsf lächen stattfinden, die die elektrischen Eigenschaften der Randschicht gesetzmässig verändern, und die aus den chemischen Befunden erschlossene Erklärung der katalytischen Eigenschaften von Verbund- oder Zweischichten-Katalysatoren ist bestätigt. Dies zeigt einerseits, dass es immer noch berechtigt ist, katalytische Erscheinungen, was den elektronischen Faktor betrifft, mit kollektiven Eigenschaften der Katalysatoren in Beziehung zu setzen. Eine Betrachtung lokalisierter Orbitale in der Oberfläche, wie sie sich gegenwärtig anbahnt [17], wird nicht zu grundsätzlich anderen Ergebnissen führen, da deren Besetzungsgrad von der Lage des Fermi-Niveaus in der Randschicht gesteuert wird [18]. Zum anderen eröffnet sich die Hoffnung, in der gezielten Synthese von geeigneten Mischkatalysatoren für Redox-Reaktionen einen Schritt weiterzukommen.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben diese Untersuchung in dankenswerter Weise unterstützt.

Literaturverzeichnis

- [1] G.-M. SCHWAB, J. BLOCK und D. SCHULTZE, *Angew. Chem.* 77, 101 (1959).
- [2] G.-M. SCHWAB und R. SIEGERT, *Z. phys. Chem., N.F.* 50, 191 (1966).
- [3] G.-M. SCHWAB und H. DERLETH, *ebenda* 53, 1 (1967).
- [4] G.-M. SCHWAB, A. BEER und J. FOITZICK, *Z. angew. Phys.* 14, 763 (1962).
- [5] M. A. EARL, *Phys. Rev.* 67, 56 (1942).
- [6] D. I. M. BEVAN, I. P. SHELTON und I. S. ANDERSON, *J. Chem. Soc. (London)* 1948, 1729.
- [7] K. HAUFFE und J. BLOCK, *Z. phys. Chem.* 198, 232 (1951).
- [8] I. DEREN, I. HABER und T. WILKOWA, *Z. Phys.* 155, 453 (1959).
- [9] K. HAUFFE, *Reaktionen an und in festen Stoffen*, 2. Auflage, Berlin 1966, Seite 186.
- [10] K. HAUFFE, *ebenda*, Seite 217.
- [11] E. G. SCHLOSSER, *Z. Elektrochem.* 65, 453 (1961).
- [12] G.-M. SCHWAB und H. SCHMID, *J. appl. Phys.* 33, 426 (1962).
- [13] R. F. G. GARDNER, F. SWEET und D. W. TANNER, *J. Phys. Chem. Solids* 24, 1175 (1963).
- [14] S. E. E. VOLTZ und S. W. WELLER, *J. phys. Chem.* 59, 569 (1935).
- [15] D. A. WRIGHT, *Proc. Phys. Soc. B* 62, 188 (1949); siehe auch [9], S. 266.
- [16] A. KRITIKOS, *Diss. Universität München* 1968.
- [17] D. A. DOWDEN in: W. D. GARNER, *Chemisorption*, London 1958, S. 3.
- [18] G.-M. SCHWAB, *Umschau* 65, 766 (1965).