

Elektrochemische Reaktionen an Halbleitern

H. Gerischer, München

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 10. Juli 1964

Die Rolle des Bindungszustandes der Elektronen in einem Festkörper für den Mechanismus von Oberflächenreaktionen läßt sich dann besonders deutlich verfolgen, wenn die Elektronen direkte Reaktionspartner sind. Das zeigte sich vor allem bei elektrochemischen Oberflächenreaktionen an Halbleitern, wie der anodischen Auflösung, der kathodischen Wasserstoffentwicklung oder anderen Redoxreaktionen. Bei der anodischen Auflösung von Ge, Si und GaAs werden im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt Defektelektronen verbraucht, d. h. die Lösung der Bindung von Oberflächenatomen wird durch Abgabe der bindenden Elektronen in nicht besetzte Elektronenterme des Valenzbandes eingeleitet. Im Germanium wird daneben ein Teil der Elektronen, die beim Durchlaufen der vier Oxydationsstufen abgeführt werden, in das Leitungsband übertragen. Bei Halbleitern mit größerer Bandlücke, wie Si oder GaAs, ist der letzte Schritt nicht mehr möglich; hier erfolgt die Ablösung vom Gitter zu 100 % durch Aufnahme von Defektelektronen.

Auch bei Redoxreaktionen kann man zwischen Elektronenübergängen unterscheiden, an denen entweder Elektronen des Leitungsbandes oder Elektronen des Valenzbandes beteiligt sind. Zum Beispiel werden bei der kathodischen Wasserstoffabscheidung an allen drei obengenannten Halbleitern Elektronen des Leitungsbandes verbraucht. Andererseits erfolgt die Reduktion von Fe^{3+} -Ionen an diesen Halbleitern durch Aufnahme von Elektronen aus dem Valenzband.

Aus einem Vergleich der Elektronenaustrittsarbeiten für die Elektronen im Leitungsband, im Valenzband und in den Komponenten des Redoxsystems läßt sich ableiten, daß der Elektronenaustausch im Leitungsband bei Redoxsystemen mit reduzierenden Eigenschaften, d. h. negativem Redoxpotential und entsprechend geringer Elektronenaffinität, bevorzugt sein sollte; der Elektronenaustausch im Valenzband bei Redoxsystemen mit hohem Redoxpotential, d. h. großer Elektronenaffinität. Diese theoretische Erwartung wird von den Experimenten bestätigt. [VB 843]

Die Reaktion des weißen Phosphors mit freien Radikalen aus der γ -Radiolyse organischer Flüssigkeiten

A. Henglein, Berlin

GDCh-Ortsverband Darmstadt, am 23. Juni 1964

γ -Strahlung erzeugt in Lösungen des weißen Phosphors in Tetrachlorkohlenstoff Trichlormethylphosphordichlorid, Phosphortrichlorid, roten Phosphor, Hexachloräthan und ein Polymeres $(\text{CCl}_2)_n$. Der rote Phosphor ist bei Zimmertemperatur das Hauptprodukt. In ihm ist eine CCl_3 -Gruppe (aus der Radiolyse des Lösungsmittels) pro 7 P-Atome chemisch gebunden. Oberhalb 80 °C entstehen fast nur die niedermolekularen phosphorhaltigen Produkte im Verlauf einer Kettenreaktion. Es wird ein Mechanismus angegeben, nach dem sich freie Radikale aus dem Lösungsmittel an P_4 -Molekeln anlagern und die entstandenen RP_4 -Teilchen entweder roten Phosphor aufbauen oder mit dem Lösungsmittel unter Chlorentzug reagieren. Der Entzug eines Cl-Atoms erfordert eine Aktivierungsenergie von 8,2 kcal/Mol und findet deshalb bevorzugt bei höheren Temperaturen während der Bestrahlung statt.

In Cyclohexanlösung reagieren freie Cyclohexylradikale (aus der Radiolyse des Lösungsmittels) mit gelöstem Phosphor. Dabei wird ein roter Phosphor gebildet, der eine C_6H_{11} -Gruppe pro 4 P-Atome enthält. 30 % des eingesetzten Phosphors erscheinen in Form löslicher organischer Phosphorverbindungen, die mehrere P-Atome pro Molekel enthalten. Der Radikalangriff in Cyclohexan führt weder zur Sprengung

aller PP-Bindungen der P_4 -Molekeln noch entsteht eine Kettenreaktion. Setzt man jedoch Tetrachlorkohlenstoff hinzu, so laufen bei höherer Temperatur während der Bestrahlung gleichzeitig drei Kettenreaktionen ab, die zu a) Chloroform und Cyclohexylchlorid, b) Trichlormethylphosphordichlorid und c) Cyclohexylphosphordichlorid führen. Da das CCl_3 -Radikal ein gemeinsames Zwischenprodukt der drei Kettenreaktionen ist, sind diese miteinander gekoppelt.

Weißer Phosphor greift in die durch γ -Strahlen induzierte Polymerisation des Styrols ein. Die Polymerisationsgeschwindigkeit wird schwach erhöht, aber das mittlere Molekulargewicht stark erniedrigt. Ferner wird Phosphor in das Polymer eingebaut mit größenordnungsmäßig einem Atom/100 Monomereinheiten. Die Ergebnisse weisen darauf hin, daß P_4 -Molekeln wachsende Styrolketten abfangen, dabei pro Abfang etwas mehr als eine neue Kette starten und daß der Abbruch der kinetischen Ketten durch gegenseitige Desaktivierung erfolgt. Aus der ermittelten Übertragungskonstante wird geschlossen, daß weißer Phosphor ein relativ träger Fänger für freie C-Radikale ist und mit diesen nicht bei jeder Begegnung reagiert.

Bei pulsradiolytischen Versuchen mit Lösungen des weißen Phosphors in Cyclohexan und in Tetrachlorkohlenstoff wurde ein kurzlebige Zwischenprodukt gefunden, das bei 650 m μ ein Absorptionsmaximum hat und je nach der P_4 -Konzentration durch Reaktionen erster oder zweiter Ordnung verschwindet. Dabei entsteht ein stabiles Teilchen, das bei 350 m μ absorbiert. Vermutlich handelt es sich bei dem kurzlebigen Körper um das $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{P}_4$ - bzw. CCl_3P_4 -Radikal.

[VB 834]

Über Doppeloxydsysteme des Vanadins

B. Reuter, Berlin

GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg, am 24. Juli 1964 in Tübingen

Es wurde über Untersuchungen an folgenden Vanadinspinellsystemen berichtet:

$\text{Mg}(\text{Mg}_x\text{V}_{2-x})\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,65$), $\text{Mn}(\text{Mn}_x\text{V}_{2-x})\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,69$),
 $\text{Zn}(\text{Zn}_x\text{V}_{2-x})\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,35$), $\text{Cd}(\text{Cd}_x\text{V}_{2-x})\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,025$),
 $\text{Co}(\text{Co}_x\text{V}_{2-x})\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,9$), $\text{Mg}(\text{Ni}_x\text{V}_{2-x})\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,47$),
 $\text{Co}(\text{Ni}_x\text{V}_{2-x})\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,89$), $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{V}_{2-x})\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$),
 $\text{Li}_x\text{Mg}_{1-x}(\text{V}_2)\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$).

Da diese Systeme auf den Oktaederplätzen des Spinellgitters nebeneinander V^{3+} - und V^{4+} -Ionen enthalten, zeigen sie Eigenschaften von Halbleitern. Die Systeme $\text{M}(\text{M}_x\text{V}_{2-x}^{\text{III}}\text{V}_x^{\text{IV}})\text{O}_4$ haben im allgemeinen ein Minimum des spezifischen Widerstandes ρ bei $x = 0,13$ bis $0,19$. Ausnahmen sind Systeme mit $\text{M} = \text{Co}$ oder Fe und einem Widerstandsminimum bei $x \approx 0$ und $x = 1$. Wahrscheinlich ist die Phase Fe_2VO_4 gar kein Vanadat(IV), sondern ein Ferrit. Im System $\text{Li}_x\text{Mg}_{1-x}(\text{V}_{2-x}^{\text{III}}\text{V}_x^{\text{IV}})\text{O}_4$ sinkt ρ monoton bis auf 0,012 Ohm-cm bei $x = 1$. Dieser niedrige Wert ist auf die nicht durch Fremdionen gestörte Leitung auf den Oktaederplätzen des $\text{Li}(\text{V}^{\text{III}}\text{V}^{\text{IV}})\text{O}_4$ zurückzuführen.

Vanadin(III)-Perowskite $\text{M}^{\text{III}}\text{V}^{\text{III}}\text{O}_3$ mit $\text{M} = \text{Lanthaniden}$ und Yttrium sind deformiert. Bei $\text{M} = \text{La}$ und Ce tritt tetragonale Deformation, bei $\text{M} = \text{Pr}$, Nd , Sm , Gd , Dy , Er und Y orthorhombische Deformation auf. In den Mischkristallsystemen $\text{Ca}_x\text{La}_{1-x}\text{V}_{1-x}^{\text{III}}\text{V}_x^{\text{IV}}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) und $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{V}_{1-x}^{\text{III}}\text{V}_x^{\text{IV}}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$) tritt ein ähnliches Leitungsverhalten wie bei Vanadinspinellsystemen auf, wobei das Minimum von ρ bei $x = 0,5$ liegt.

Das System $\text{Li}_x\text{V}_{1-x}\text{O}$ zeigt bis zur Grenze der VO-Phase bei $x \approx 0,27$ eine metallähnliche, von der Dotierung nahezu unabhängige Leitfähigkeit.

MgO und VO bilden keine Mischkristalle, sondern reagieren unterhalb 1050 °C unter Bildung von V und MgV_2O_4 . Oberhalb 1050 °C reduziert V in einer Sekundärreaktion MgO zu Mg unter Bildung von $\text{VO}_{1,2}$.

[VB 848]