

Über den Einfluß von Sauerstoff auf $n\text{-Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Sb}$

L. LEUCHTENBERG und G. SCHNEIDER

Institut für Technische Physik der Technischen Universität Braunschweig

(Z. Naturforsch. **24 a**, 803—807 [1969]; eingegangen am 19. Februar 1969)

Während für CdSb durch Dotierung mit In der n-Typ stabil hergestellt werden kann, zeigen In-dotierte Mischkristalle von CdSb mit ZnSb nach anfänglicher n-Leitung Umwandlungserscheinungen zum p-Typ bei Zimmertemperatur. Es kann gezeigt werden, daß die umgebende Atmosphäre einen Einfluß auf diese Umwandlungen hat; wahrscheinlich kommt es zu einer Chemisorption von Sauerstoff. Eine gleichzeitig in den Proben erfolgende In-Diffusion und -Ausscheidung ist nicht auszuschließen.

Von den beiden II – V-Verbindungen ZnSb und CdSb ist das CdSb mit Elementen der dritten Gruppe des Periodensystems (z. B. In) vom p- in den n-Typ invertierbar, dagegen konnte für ZnSb der n-Typ bisher nicht erhalten werden. Versuche mit Mischkristallen der beiden Verbindungen ergaben, daß stabile n-Leitung für CdSb-reiche Proben bei In-Dotierung erreicht werden kann; jedoch schon bei der Zusammensetzung $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Sb}$ werden die Proben instabil in der Weise, daß nach anfänglicher Invertierung mit In eine Rückwandlung vom n- zum p-Typ im festen Zustand bei Zimmertemperatur erfolgt. Diese Rückwandlung kann rückgängig gemacht werden durch erneutes Tempern der Proben, sie wird verzögert während des Einbaus in die Meßapparatur, und sie wird beschleunigt durch Abkühlung auf tiefe Temperaturen^{1, 2}. Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Gründe für die Verzögerung der Rückwandlung in der Meßapparatur, wodurch ein weiterer Aufschluß über den Umwandlungsmechanismus überhaupt erhofft wurde.

1. Probenherstellung und Meßanordnung

Die Ausgangsmaterialien hatten eine Reinheit von 99,999%. Das Zink wurde von Oxiden im Hochvakuum nachgereinigt. Dann erfolgte stöchiometrische Einwaage für die Proben der Zusammensetzung $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Sb}$ und anschließendes Zusammenschmelzen in evakuierten, abgeschmolzenen Quarzampullen. Die Proben wurden danach im strömenden Stickstoff abgekühlt, um beim Springen der Quarzampullen eine Oxydation zu vermeiden. Nun erfolgte eine Temperung bei 320 °C über eine Dauer von drei Tagen. Die so erhaltenen zylindrischen Proben waren polykristallin und hatten einen

Durchmesser von 5 – 6 mm und eine Länge von 20 bis 30 mm. Polykristallines Material wurde deshalb gewählt, weil nach anderen Untersuchungen die zu studierenden Effekte hier besonders stark in Erscheinung treten³. Zur Messung der Thermokraft und der elektrischen Leitfähigkeit wurden die Proben in eine evakuierbare Apparatur eingebaut, in der sie zwischen einer auf konstanter Temperatur gehaltenen Grundplatte aus Kupfer und einem Kupfergehäuse einer Heizspule eingeklemmt wurden. An den Kontaktstellen zwischen Probe und Kupfer befand sich in den meisten Fällen eine Indiumfolie. Thermoelement- und Kontaktdrähte wurden an die Probe angelötet oder angeklemt. In eine Apparatur konnten immer vier Proben gleichzeitig eingebaut werden. Das Vakuum betrug etwa 10^{-3} Torr. Mit den Heizspulen wurde eine Temperaturdifferenz längs der Probe von ungefähr 5 Grad eingestellt. Die Registrierung der Thermospannung der Probe und der an die Probe gelöteten Kupfer-Konstantan-Thermoelemente erfolgt mittels eines Kompensographen.

2. Durchführung der Experimente

Abb. 1 zeigt den Verlauf der Thermokraft einer In-dotierten $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Sb}$ -Probe nach der Herstellung in Abhängigkeit von der Zeit. Es erfolgt im Laufe der Zeit eine Rückwandlung der zunächst n-leitenden Probe in Richtung zum p-Gebiet. Diese Rückwandlung wird beschleunigt bei Ausbau der Probe aus der Apparatur, nach dem Wiedereinbau dagegen ist eine Verzögerung der Rückwandlung klar erkennbar. Die in die Apparatur eingebaute Probe wird an den Enden auf In-Plättchen gepreßt, an ihr liegt ein Temperaturgradient, wodurch eventuell die mittlere Probentemperatur erhöht wird, und die Probe befindet sich im Vakuum. Der Einfluß einer erhöh-

¹ E. JUSTI, E. LANG u. G. SCHNEIDER, Advan. Energy Conversion **4**, 15 [1964].

² G. SCHNEIDER, Abh. Braunschweig. Wiss. Ges. **18**, 131 [1966].

³ H.-J. AHLGRIMM u. G. SCHNEIDER, Z. Naturforsch. **24 a**, 629 [1969].



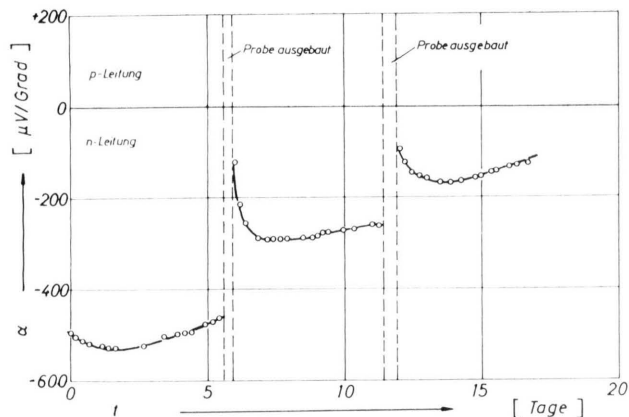


Abb. 1. Thermokraft α in Abhängigkeit von der Zeit t bei der n-p-Umwandlung einer In-dotierten $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Sb}$ -Probe.

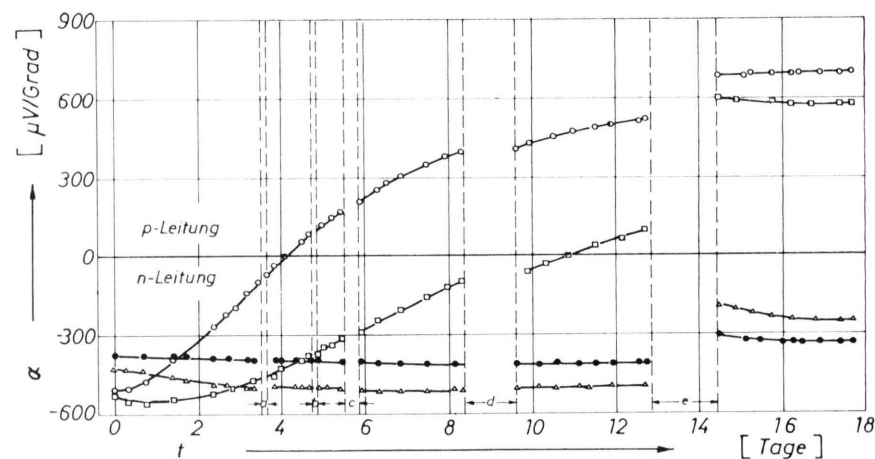


Abb. 2. Einfluß der Apparaturbelüftung auf die Umwandlung verschieden stabiler Proben.

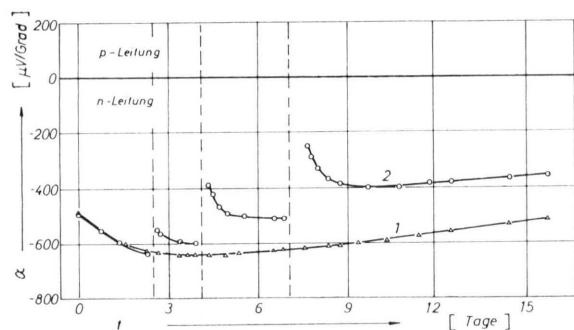


Abb. 3. Umwandlung einer wiederholt der Luft ausgesetzten (2) und einer stets unter Vakuum gehaltenen (1) Probe.

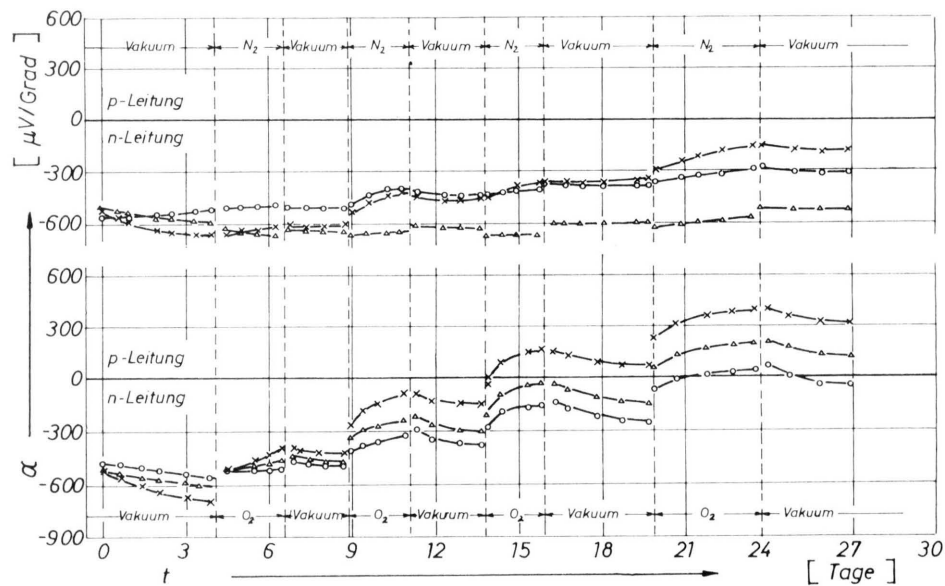


Abb. 4. Untersuchung des Einflusses von Sauerstoff oder Stickstoff auf die Umwandlungserscheinungen.

ten Probertemperatur, wodurch die Probe ja infolge Temperwirkung wieder mehr ins n -Gebiet gedrückt wird, kann dadurch ausgeschaltet werden daß man die mittlere Probertemperatur unter die Umgebungstemperatur einreguliert. Es ergaben sich dann qualitativ die gleichen Kurvenverläufe. Ersetzen des In-Kontaktmaterials an den Probenenden durch andere Elemente wie Silber, Kupfer, Aluminium und Blei brachte keine Veränderung der Ergebnisse, so daß eine merkliche Diffusion von In-Kontaktmaterial von außen nicht vorhanden ist. Eine als möglich vermutete Thermodiffusion durch den bei der Messung anliegenden Temperaturgradienten konnte mit den hier vorliegenden Resultaten nicht bestätigt werden.

Von zahlreichen Messungen zeigt Abb. 2 die Rückwandlungskurven von vier Proben der Zusammensetzung $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Sb} + 0,1$ Atom-Proz. In, und zwar für zwei verhältnismäßig stabile Proben und für zwei Proben mit schneller Umwandlungsgeschwindigkeit. Dabei ist die Thermokraft α als Kriterium für p - und n -Leitung aufgetragen über der Zeit. In den Bereichen a, b, c und d wurde der Temperaturgradient von den Proben entfernt. Die Kurven laufen ziemlich glatt durch. Im Bereich e wurde der Temperaturgradient auch entfernt, die Apparatur aber gleichzeitig belüftet. Die Kurven weisen eindeutige Sprünge auf. Die umgebende Atmosphäre wird also eine entscheidende Rolle bei der Umwandlung spielen.

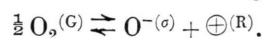
Abb. 3 zeigt das Verhalten von zwei Proben, die während der ersten Messung bei $t=0$ gleiche Werte zeigten. Beide Proben blieben ständig mit angelegtem Temperaturgradienten in der Apparatur eingebaut. Probe 1 stand dabei immer unter Vakuum, dagegen wurde die Apparatur der Probe 2 mehrfach einige Stunden lang belüftet. Nach jedem Lufteintritt konnte man einen deutlichen Sprung der Thermokraft in Richtung zum p -leitenden Gebiet beobachten. Mit der Wiederherstellung des Vakuums trat zwar ein Erholvorgang auf, die Probe wurde wieder stärker n -leitend; sie erreichte jedoch nicht mehr den ursprünglichen α -Wert vor der Luftzufuhr. Im ganzen hat also die Behandlung der Probe 2 verglichen mit Probe 1 eine Beschleunigung der Umwandlung zur Folge. Die stets unter Vakuum gehaltene Probe zeigte nach Erreichen eines Maximums der Thermokraft zwar auch eine Rückwandlungstendenz, aber der n -Typ blieb länger erhalten.

Schließlich zeigt Abb. 4 das Verhalten von zwei Probengruppen von je drei Proben. Für die eine

Gruppe (Abb. 4 unten) wurde die Thermokraft abwechselnd im Vakuum bzw. in Sauerstoffatmosphäre, für die andere (Abb. 4 oben) entsprechend im Vakuum bzw. in Stickstoffatmosphäre gemessen. Die erste Gruppe zeigte jeweils nach dem Sauerstoffeinlaß einen Sprung der Thermokraft in Richtung zur p -Leitung. Nach drei Wochen hatten alle drei Proben das p -Gebiet erreicht und zeigten positive Werte der Thermokraft von 0 bis $300 \mu\text{V}/\text{Grad}$. Der Sauerstoff wirkt also danach eindeutig begünstigend auf die Rückwandlung. Das wird noch deutlicher, wenn man damit die Gesamttendenz der Rückwandlung bei den mit Stickstoff behandelten Proben vergleicht. Hier ergaben sich — wenn überhaupt — nur sehr geringe Unstetigkeiten, die wahrscheinlich durch sekundäre Einflüsse hervorgerufen werden. Nach vier Wochen hatte eine Probe noch etwa den Anfangswert von $-550 \mu\text{V}/\text{Grad}$, aber auch die beiden anderen lagen noch im negativen Gebiet mit -200 bzw. $-300 \mu\text{V}/\text{Grad}$. Ein ähnliches Verhalten in bezug auf Sauerstoff- bzw. Stickstoffatmosphäre und Vakuum zeigten weitere Meßreihen, die nicht weiter diskutiert seien; nur vereinzelte Proben benahmen sich nicht so eindeutig.

3. Diskussion der Meßergebnisse

Die Meßergebnisse zeigen, daß offenbar der Sauerstoff bei den Umwandlungserscheinungen der ZnSb-CdSb -Legierungen, speziell bei der Zusammensetzung $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Sb}$, eine entscheidende Rolle spielt. Besonders die Tatsache, daß durch Abpumpen des Gases die Rückwandlung in Richtung zum p -Gebiet teilweise rückgängig gemacht werden kann, deutet darauf hin, daß es sich dabei wohl nicht so sehr um einen Einbau ins Gitter, sondern vielmehr um eine Chemisorption von Sauerstoff handelt. Auch die sehr schnelle Einstellung anderer Thermokraftwerte nach dem Sauerstoffeinlaß spricht dafür, daß es zu keinem direkten Gittereinbau, sondern zur Ausbildung von Chemisorptionsschichten an Kristallitoberflächen kommt. Es erfolgt dabei eine Bindung von Leitungselektronen aus dem Kristall an den chemisorbierenden Sauerstoff. Für das Gleichgewicht zwischen Gasphase (G), Randschicht (R) und Chemisorptionsschicht (σ) gilt dann eine Beziehung der Art:



Der Kristall tendiert mehr zum p -Typ vor allem in den Randschichten. Die Lage des Fermi-Niveaus wird

in der an Elektronen verarmten Schicht mehr zum Valenzband verschoben^{4, 5}.

Die chemisorbierte Menge wird nicht nur durch den Gasdruck, sondern auch durch die Art der Fehlordnung bestimmt. Das stabilere Verhalten zonen-geschmolzener Proben mit größeren Kristalliten gegenüber Polykristallen findet so eine plausible Erklärung. Beim polykristallinen Material werden die p-leitenden Randschichten der Kristallite schneller das zunächst n-leitende Grundgitter überwiegen und eine raschere Umwandlung herbeiführen als bei Einkristallen oder Proben mit größeren Kristalliten, die bedeutend weniger Korngrenzen und Versetzungen aufweisen.

Beim Einlassen von Sauerstoff in die Apparatur kommt es nach dieser Darstellung zu einer schnellen Chemisorption des Sauerstoffs durch die Probe und damit zu einer Abnahme der Leitungselektronen. Die Thermokraft wird positiver. Die Geschwindigkeit dieses Vorganges läßt allmählich nach, wenn die gut zugänglichen Oberflächen bedeckt sind. Durch anschließendes Abpumpen des Sauerstoffs kann ein Teil von den Oberflächen entfernt werden, die Thermokraft wird wieder negativer, erreicht allerdings nicht den alten Wert vor dem Sauerstoffeinlaß. Es kann eben nicht der gesamte Sauerstoff wieder abgepumpt werden, da ein Teil ins Probeninnere gewandert und fest chemisorbiert sein wird. Diese Wanderung wird sich auch während des jetzt erfolgenden Pumpens fortsetzen, so daß bei erneuter Belüftung viele gut zugängliche Plätze für erneute Chemisorption zur Verfügung stehen und ein Sprung noch mehr in Richtung p-Leitung erfolgt. Der gewöhnliche Trend der Proben zu negativeren α -Werten nach dem ersten Einbau in die Meßapparatur wird auch zum Teil durch die Entfernung von Sauerstoff beim Evakuieren der Apparatur bedingt sein. Andererseits kann dieser Vorgang aber auch gerade mit einer Umwandlung in entgegengesetzte Richtung, das heißt in Richtung zum p-Typ zusammenhängen, weil ja dabei gewöhnlich zunächst eine überwiegende Elektronenabnahme und demzufolge eine größere negative Thermokraft resultiert, bevor die Defektelektronenkonzentration vergleichbar wird, und der Betrag der negativen Thermokraft abnimmt³. Daß Temperaturerhöhung die Rückwandlung zum p-Typ verlangsamt bzw. sogar rückgängig macht, Temperaturniedrigung die Rückwandlung beschleunigt²,

müßte dann durch die Abhängigkeit des Chemisorptionsgleichgewichts von der Temperatur gedeutet werden. Daß es auch bei ständig vorhandenem Vakuum zu einer allmählichen Rückwandlung kommt, kann an dem verhältnismäßig schlechten Vakuum liegen. Es ist aber durch die vorliegenden Versuche noch nicht abzugrenzen, wie weit bei den geschilderten Erscheinungen auch Diffusionseffekte von In eine Rolle spielen, auf die wir zunächst unsere Deutung aufgebaut hatten². Dabei wurde vor allem an eine Diffusion von In zwischen Donatorplätzen (z. B. Cd- bzw. Zn-Plätze) einerseits und Korngrenzen und Versetzungen andererseits gedacht. Die Frage, warum CdSb mit In invertierbar ist, das ganz analog aufgebaute ZnSb dagegen nicht, konnte hier mit den zu engen Zn-Plätzen aber ausreichenden Cd-Plätzen für In als Donator gedeutet werden. Bei Mischkristallen $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Sb}$ ergeben sich dann anschaulich die geschilderten Umwandlungserscheinungen vom n- zum p-Typ durch Diffusion und Ausscheidung des In. Um diese Frage der Invertierbarkeit mit dem Bilde der Chemisorption von Sauerstoff erklären zu können, müßte man daran denken, daß die größere Reaktionsaktivität von Zn gegenüber Sauerstoff im Vergleich zum Cd auch bei den Verbindungen mit Sb vorhanden ist, oder daß das Zn schon auf dem Herstellungsgang der ZnSb-Proben mehr Sauerstoff mitbringt. Entsprechendes gilt dann für die Mischkristalle.

4. Ausblick

Um einer endgültigen Lösung der aufgezeigten Probleme näher zu kommen, wird es notwendig sein, Versuche in besserem Vakuum vorzunehmen, damit die einzelnen Größen exakter erfaßt werden können. Die vorliegenden Messungen erfolgten in einem mäßigen Vakuum das gewöhnlich für unsere Thermokraftmessungen bei stabilen Proben genügt und wobei die geschilderten Erscheinungen gefunden werden konnten. Schon hier konnte ein entscheidender Einfluß der umgebenden Atmosphäre festgestellt werden.

In weiteren Versuchen sollen Proben nach der Herstellung nie mit Luft in Verbindung kommen. Schließlich soll versucht werden, den Sauerstoff auch weitgehend aus den Ausgangsmaterialien und den geschmolzenen Proben zu entfernen. Nur so kann

⁴ K. HAUFFE, Reaktionen in und an festen Stoffen, Springer-Verlag, Berlin 1955.

⁵ K. HAUFFE, Naturwiss. **44**, 299 [1957].

entschieden werden, ob bei Vermeidung der Chemisorption von Sauerstoff stabile n-leitende Mischkristalle $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Sb}$ und sogar auch n-ZnSb hergestellt werden kann. Dabei sollte sich dann weiterhin herausstellen, wieweit auch zu enge Zn-Plätze und Indiffusion vor allem bei der auch im Vakuum vorhandenen Umwandlung (Abb. 3) eine Rolle spielen.

Dotierungsversuche mit anderen Elementen können hier zur weiteren Klärung beitragen.

Herrn Prof. Dr. E. JUSTI danken wir für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Untersuchungen im Institut für Technische Physik der Technischen Universität Braunschweig, der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Sachbeihilfen.

Zur anodischen Bildung von Silberoxiden¹

I. Ladekurven und Deckschichten

K. GOSSNER, TH. EFTYCHIADIS und D. KÖRNER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

(Z. Naturforsch. **24 a**, 807—813 [1969]; eingegangen am 14. Februar 1969)

Die anodische Oxydation von Silber wurde in alkalischem Milieu (0,01-n. NaOH) galvanostatisch und potentiostatisch verfolgt, und parallel dazu wurde die Bildung der Oxidphasen durch Elektronenbeugung untersucht und den Ladekurven zugeordnet. Die Ladekurven zeigen bei galvanostatischer Versuchsführung unabhängig von der vorgegebenen Stromdichte einen gleichartigen Verlauf; bei potentiostatischer Versuchsführung verlaufen sie je nach Polarisationsbereich verschieden. Sowohl bei galvanostatischer als auch bei potentiostatischer Oxydation wird stets die Bildungsreihenfolge $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{AgO}_x \rightarrow \text{AgO}$ gefunden. Im Bereich der beginnenden Sauerstoffentwicklung tritt manchmal Ag_2O_3 auf.

Für die elektrochemische Oxydation des Silbers ist in den letzten Jahren ein zunehmendes Interesse erwacht; Anlaß dazu gab vor allem die Entwicklung leistungsfähiger Stromspeicher mit alkalischen Silberoxid-Elektroden², die z. B. zur Stromversorgung von Satelliten Verwendung finden³. Es liegt bereits eine umfangreiche Literatur vor⁴. Trotzdem bestehen noch viele Unklarheiten bezüglich des Oxydationsmechanismus und im besonderen auch hinsichtlich der Existenz und Struktur der auftretenden Silberoxide.

Die älteren Untersuchungen beschränken sich meist entweder allein auf galvanostatische oder nur auf potentiostatische Messungen. Überdies wird nur gelegentlich ein direkter Nachweis oder eine Identifizierung der auftretenden Oxidphasen etwa durch

Röntgen-Beugung⁵ oder Elektronenbeugung⁶ unternommen. DIRKSE⁷ begnügt sich z. B. damit, die jeweilige Oxydationsstufe durch Berechnung des Sauerstoffgehaltes der Anoden zu bestimmen.

Folgende Oxide werden diskutiert: 1. das bekannte kubische Ag_2O (Silber(I)-Oxid), 2. das AgO , das erst 1961 eindeutig als monoklines Silber(I)-Silber(III)-Oxid identifiziert wurde⁸ und 3. ein kubisches Ag_2O_3 ⁹, dessen Existenz bis heute von verschiedener Seite angezweifelt wird.

Vor kurzem haben GOSSNER und POLLE¹⁰ beim Wasserstoffperoxidzerfall an Silber ein neues Oberflächenoxid gefunden, das mit keinem der bisher bekannten identisch ist. Die vorläufig als „ AgO_x “ (Ag(II)-Oxid?) bezeichnete Verbindung besitzt kubische Struktur ($a = 5,55 \text{ \AA}$) mit flächenzentrier-

¹ Vgl. Diplomarbeit TH. EFTYCHIADIS, Universität München, Oktober 1968, und vorläufige Mitt.: K. GOSSNER, TH. EFTYCHIADIS u. D. KÖRNER, Naturwiss. **56**, 137 [1969].

² Vgl. S. EIDENSOHN, J. Electrochem. Soc. **99**, 29 [1952]. — V. N. FLEROV, Zh. Prikl. Khim. **36**, 1921 [1963].

³ Science **130**, 195 [1959].

⁴ Für eine Zusammenfassung bis etwa 1961 siehe J. A. McMILLAN, Chem. Rev. **62**, 65 [1962]; bezügl. neuerer Originalarbeiten der wichtigsten Arbeitskreise vgl. z. Tl. die laufenden Zitate dieser und der nachfolgenden Veröffentlichung.

⁵ C. P. WALES u. J. BURBANK, J. Electrochem. Soc. **106**, 885 [1959]. — S. YOSHIZAWA u. Z. TAKEHARA, J. Electrochem. Soc. Japan **31**, 91 [1963].

⁶ M. FLEISCHMANN u. H. R. THIRSK, in: Adv. in Electrochemistry and Electrochem. Eng. (Hrsg. P. DELAHAY), New York 1963, Bd. 3, S. 137 ff.

⁷ T. P. DIRKSE, J. Electrochem. Soc. **106**, 920 [1959].

⁸ V. SCATTURIN u. P. L. BELLON, J. Electrochem. Soc. **108**, 819 [1961].

⁹ I. NÁRAY-SZABÓ u. K. POPP, Z. Anorg. Allgem. Chem. **322**, 286 [1963].

¹⁰ K. GOSSNER u. H. POLLE, Z. Phys. Chem. Frankfurt **54**, 93 [1967].