

Thermokraftmessungen an Kupferoxydul bei hohen Temperaturen

Von Helmut Müser und Helmut Schilling

Physikalisches Institut der Universität
Frankfurt-Main

(Z. Naturforschg. 7a, 211-212 [1952]; eingeg. am 15. Dez. 1951)

Bei Hall-Effektmessungen an Kupferoxydul fanden Schottky und Waibel^{1, 2}, daß bei sauerstoffarmen Proben das Vorzeichen der Hall-Spannung von Defekt- zu Überschußleitung umschlägt, wenn man die Temperatur über 500°C steigert. Spätere, ähnliche Messungen von Feldman³ ergaben keine Vorzeichenumkehr.

Die vorliegenden Untersuchungen sollten klären, ob das Kupferoxydul bei hohen Temperaturen ein amphoterer Halbleiter oder stets ein Elektronendefektleiter ist. Dazu wurde eine Kupferprobe bei 900–1000°C langsam oxydiert und die Thermokraft während der Oxydation gemessen. Die Thermokraftmessungen gestatten dann, den Bildungsvorgang des Kupferoxyduls zu verfolgen. Es ergab sich, daß man bei sehr vorsichtiger Dosierung des Sauerstoffs überschußeitendes Kupferoxydul herstellen und es einige Zeit überschußeitend erhalten kann.

Versuchsanordnung

In einem Quarzrohrföfen, in dem ein Temperaturgefälle bestand, wurde eine Kupferprobe aus CCC-Kupferblech* mit ihren Enden an je einem Pt-PtRh-Thermoelement befestigt. Die beiden Pt-Schenkel dienten gleichzeitig als Spannungssonden für die Thermokraftmessungen. Die Thermospannungen wurden in Kompensationsschaltung gemessen.

Als oxydierende Gase verwendeten wir mit Luft verunreinigten technischen Stickstoff oder Kohlendioxyd. Die Messungen wurden bei einer derartigen Temperatur durchgeführt, daß man sich im Existenzgebiet des reinen Kupferoxyduls befindet. Der in den Gasen vorhandene Sauerstoffpartialdruck war < 15 Torr. Das Existenzgebiet des Kupferoxyds erreicht man aber bei 1000°C nach Untersuchungen von Roberts und Smyth⁴ erst bei Sauerstoffpartialdrücken > 100 Torr; wir befanden uns also sicher stets weit unterhalb dieses Wertes.

Die Kupferproben waren 10 × 5 mm große Blechstücke von etwa 20 µ Dicke. Die mittlere Temperatur im Ofen betrug 900–1000°C; zwischen den Spannungssonden wurde eine Temperaturdifferenz von etwa 15°C aufrecht erhalten. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gases im Ofen war etwa 0,75 l/h.

* Das Kupferblech stellte in dankenswerter Weise die Firma Siemens-Schuckert, Dienststelle Pretzfeld, zur Verfügung.

¹ W. Schottky u. F. Waibel, Physik. Z. **34**, 858 [1933].

Nach Angaben der Herstellerfirma betrug der Sauerstoffgehalt des Stickstoffs etwa 2%; den der Kohlen-säure schätzen wir auf 0,5%.

Experimentelle Ergebnisse

1. Sauerstoffreiche Proben

Verwendet man zur Herstellung den verunreinigten Stickstoff, also ein relativ sauerstoffreiches Gas, so erhält man immer Defektleiter. Abb. 1 zeigt den für eine solche Probe typischen Kurvenverlauf. Der Anfangswert ist die Thermokraft des Kupfers gegen

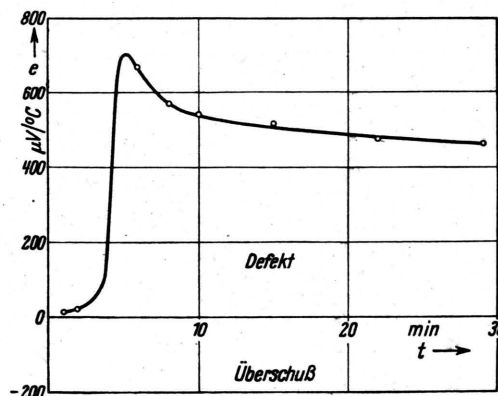


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Thermokraft bei der Oxydation mit relativ sauerstoffreichem Gas.

Platin (bei 900°C etwa 20 µV/°C). Nach etwa 4 Minuten ist alles Kupfer mindestens an einer Stelle des Leiterkreises in Kupferoxydul verwandelt; die Thermokraft steigt rasch an und erreicht bei etwa 700 µV/°C ein Maximum. Noch weiter eingebauter Sauerstoff bildet Störstellen im Kupferoxydulgitter. Da mit wachsender Störstellenzahl die Thermokraft abnimmt, beobachtet man im weiteren Verlauf ein Absinken der Kurve.

2. Sauerstoffarme Proben

Bei Verwendung von relativ sauerstoffarmen Gasen, (Kohlendioxyd bzw. Stickstoff, dessen Sauerstoffgehalt auf chemischem Wege verringert wurde) ergeben sich Kupferoxydulproben, deren Thermokraft das Gebiet der Überschußleitung durchläuft und erst bei weiterer Sauerstoffzufuhr zur Defektleitung umschlägt (Abb. 2).

Da bei diesem Versuch mit kleinen Sauerstoffdrücken gearbeitet wurde, ist die Überschußleitung durch ein Überwiegen der metallischen Störstellen

² W. Schottky u. F. Waibel, Physik. Z. **36**, 912 [1935].

³ W. Feldman, Physic. Rev. **64**, 113 [1943].

⁴ H. S. Roberts u. F. H. Smyth, J. Amer. chem. Soc. **42**, 2582 [1920].

über die metalloiden zu deuten. Die fortgesetzte Zufuhr von Sauerstoff verringert die Zahl der metallischen Störstellen zugunsten der metalloiden. Dadurch nimmt der Betrag der Thermokraft im Überschußgebiet immer mehr ab und strebt schließlich nach immer größeren Werten im Defektleitungsgebiet, um dort wie in Abb. 1 ein Maximum zu erreichen.

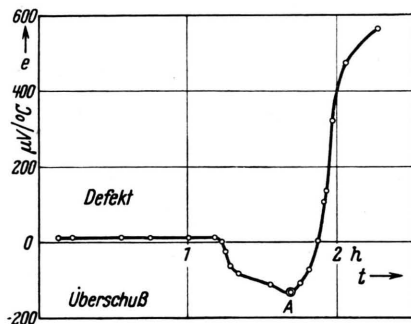


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf der Thermokraft bei der Oxydation mit relativ sauerstoffarmen Gasen.

Es ist möglich, die Thermokraft einer Probe, die beim Zustand A der Abb. 2 angelangt ist, mehrere

Stunden auf diesem Wert zu halten. Dazu muß die Probe mit einer Sauerstoffatmosphäre ins Gleichgewicht gebracht werden, die einen für die Überschulleitung geeigneten Druck besitzt. Einen derartigen Druck kann man einstellen, indem man den Ofen mit einem zweiten verbindet, der eine oberflächlich mit Kupferoxydul überzogene Kupferspirale enthält. Durch geeignete Einstellung der Temperatur dieses Vorofens läßt sich die Thermokraft der Probe mehrere Stunden auf dem Wert A im Überschußgebiet halten.

Der absolute Betrag der Thermokraft im Überschußgebiet könnte sicher größere Werte annehmen als den in Abb. 2 gezeigten Wert von $150 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$, da offenbar neben der Bildung der metallischen auch schon die Bildung der metalloiden Störstellen einherging. Es ist bisher nicht gelungen, überschulleitende Proben mit ausschließlich metallischen Störstellen und großer Thermokraft herzustellen. Das soll in weiteren Experimenten versucht werden.

Herrn Prof. Dr. W. Schottky danken für wir die liebenswürdige Art, mit der er uns während der Messungen beraten hat; Herrn Prof. Dr. M. Czerny für die Überlassung von Institutsmitteln.

BESPRECHUNGEN

X-Ray Analysis of Crystals. By J. M. Bijovet, N. H. Kolkmeijer, C. H. MacGillavry. Butterworths Scientific Publications, London 1951. 302 Seiten. Preis sh 50.—.

Die röntgenographische Untersuchung von Kristallen war gestern eine Wissenschaft von selbständigem Interesse, ist heute eine Methode zur Erforschung von Fragen chemischer Bindung und wird morgen ein Verfahren bei der industriellen Stoffbeurteilung sein. Der zur Zeit vorhandene bereits breite Benützerkreis bedarf einer vom pädagogischen Standpunkt einwandfreien Einführung in diese Disziplin. Dem Ref. ist kein Buch bekannt, das er so von ganzem Herzen für diesen Zweck empfehlen könnte wie das vorliegende Werk der holländischen Autoren. In ansteigendem Schwierigkeitsgrad wird berichtet über die einzelnen Schritte der Feinstrukturanalyse: Elementarzellenbestimmung, Zellinhaltsbestimmung, Trial- und Fouriermethoden. Einige Kapitel über Kristallchemie dienen zur Veranschaulichung des Gelernten und als Beweis für die Leistungsfähigkeit der Methode. Eine größere Zahl von Anhängen behandeln Sonderthemen wie Linienbreite, Patterson-Synthese und Elektronen- bzw. Neutronenbeugung. — Der Text ist überall eingehend, präzise und auf der Höhe der Zeit. Er wird — was für ein Lehrbuch der Feinstrukturanalyse wesentlich ist — ergänzt durch eine große Anzahl vorzüglicher Abbildungen. An Hand von umfangreichen Literaturhinweisen wird dem Leser der Weg

zu weiteren Studien geebnet. Möge dieses Buch auch recht vielen deutschen Lesern ein Führer in das schöne Gebiet der Feinstrukturröntgenographie werden!
K. Schubert, Stuttgart.

Temperaturmessung. Von F. Henning. Verlag J. A. Barth, Leipzig, 1951. 294 S. mit 80 Abb.; Preis DM 25.80, geb. DM 26.80.

Verf. hat seine reichen Erfahrungen auf dem Gebiet der Messung von tiefsten bis zu höchsten Temperaturen niedergelegt, und es ist dabei ein Buch entstanden, das es verdient, als Standardwerk auf diesem Gebiet anerkannt zu werden. Es bietet nicht nur die unerläßlichen experimentellen und technischen Grundlagen, sondern auch die Theorie wird im notwendigen Umfang kurz und klar wiedergegeben.

Nach zwei einleitenden Kapiteln über die allgemeinen Grundlagen der Temperaturmessung werden die Gas-, Flüssigkeits-, Widerstands- und Tensionsthermometer sowie die Thermolemente behandelt. Sodann folgen die Grundlagen über schwarze und nicht-schwarze Strahlung sowie die experimentell sehr wichtigen Kapitel über Temperaturbäder und thermometrische Festpunkte; schließlich werden einige spezielle, technisch wichtige Verfahren beschrieben, z. B. die Temperaturmessung durch Indikatoren. — Insbesondere für den Experimentator wird das Buch durch die Fülle des Gebotenen unentbehrlich sein.

H. Behrens, Weil a. Rhein.