

Elektronische Wechselwirkung zwischen Stickstoff und aufgedampften Nickelfilmen

Von R. SUHRMANN und K. SCHULZ

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforsch. **10a**, 517–521 [1955]; eingegangen am 12. April 1955)

Stickstoff wird von aufgedampften durchsichtigen und bei 100°C getemperten Nickelfilmen bei Raumtemperatur und kleinen Drucken nicht meßbar adsorbiert und beeinflußt bei dieser Temperatur auch nicht den elektrischen Widerstand des Films. Bei Abkühlung des Films auf 90°K hingegen wird Stickstoff teilweise irreversibel und etwa ebensoviel reversibel adsorbiert. Hierbei nimmt der Widerstand des Films um etwa 60% zu und beim Abpumpen des reversibel adsorbierten Stickstoffs um den gleichen Betrag wieder ab. Die bei 90°K in elektronische Wechselwirkung mit der Nickeloberfläche tretenden Stickstoffmolekeln beanspruchen also das Metallelektronengas in Richtung der adsorbierten Molekeln.

Problemstellung

Wie durch die Änderung des Austrittspotentials von Metalloberflächen^{1, 2, 3} und des elektrischen Widerstandes^{2, 4} dünner aufgedampfter Metallfilme gezeigt werden konnte, erfolgt bei der Adsorption von Gasen, deren *Elektronenaffinität groß* ist im Verhältnis zu der des Metalls, eine Verschiebung von Metallelektronen nach den adsorbierten Gasmolekeln hin, wodurch das Elektronen-Austrittspotential der Filmoberfläche und sein elektrischer Widerstand erhöht werden.

Bei der Chemisorption von *Sauerstoff* an Nickelfilmen^{2, 4} bei 90°K zerfällt die O₂-Molekel in Atome, die bei einem Film von $90 \cdot 10^{15}$ Atomen pro cm² Glasoberfläche (ca. 45 Atomsschichten oder 98 Å Dicke) eine Widerstandszunahme von ca. 60% hervorrufen. Durch Abpumpen des im Versuchsgefäß befindlichen Sauerstoffs kann die Widerstandsänderung nicht rückgängig gemacht werden, obwohl ein Teil des adsorbierten Sauerstoffs dabei desorbiert wird. Dieser letztere ist also in Form von elektronisch unbeeinflussten O₂-Molekeln adsorbiert.

Die spezifische Widerstandszunahme, d. h. die Widerstandszunahme dividiert durch die Besetzung Θ (gerechnet in O₂-Molekeln pro Oberflächen-Ni-Atom) ist bei 90° und 295°K die gleiche; sie nimmt mit zunehmender Besetzung von ca. 110% ab.

bis 30% ab, da zuerst Kristallflächen kleinen Austrittspotentials in Wechselwirkung mit den auftreffenden O₂-Molekeln treten und erst, wenn diese Flächen bedeckt sind, auch solche größeren Austrittspotentials, an denen die elektronische Wechselwirkung naturgemäß schwächer ist als an den ersteren.

Da das *Stickstoff*-Atom eine dreifache Elektronenlücke in der p-Schale besitzt, ist zu erwarten, daß es ähnlich wie das O-Atom bestrebt ist, bei der Adsorption Elektronen aus der Metalloberfläche aufzunehmen. Allerdings steht dem Zerfall der N₂-Molekel in Atome die große Dissoziationsenergie des molekularen Stickstoffs entgegen. In der Tat konnte Trapnell⁵ bei Raumtemperatur keine Chemisorption von Stickstoff an aufgedampften Nickelfilmen beobachten. Bei 90°K jedoch wurde der Stickstoff sehr schnell bei unmeßbar niedrigen Gleichgewichtsdrucken „schwach chemisorbiert“. Bei 273°K wurde der gesamte adsorbierte Stickstoff wieder abgegeben.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es nun zu untersuchen, ob auch bei der „schwachen Chemisorption“ des Stickstoffs an Nickel bei 90°K eine elektronische Wechselwirkung eintritt. Als Untersuchungsmethode wurde die von uns für solche Zwecke bereits benutzte⁴ Widerstandsmessung durchsichtiger Ni-Filme unter gleichzeitiger Messung der Menge adsorbierten Gases angewendet.

¹ R. C. L. Bosworth, Trans. Roy. Soc. N.S.W. **79**, 53 [1946].

² R. Suhrmann, Z. Elektrochem. **56**, 351 [1952].

³ R. Suhrmann u. W. Sachtler, Z. Naturforsch. **9a**, 14 [1954].

⁴ R. Suhrmann u. K. Schulz, Z. Physik. Chem. N. F. **1**, 69 [1954]; J. Coll. Sci. Suppl. **1**, 50 [1954].

⁵ B. M. W. Trapnell, Proc. Roy. Soc. A **218**, 566 [1953].



Apparatives

Die zum Aufdampfen der durchsichtigen Nickelschichten verwendete Untersuchungszelle Z war in gleicher Weise wie früher⁴ konstruiert. Die zum Evakuieren und zur Adsorptionsmessung dienende Hochvakuumapparatur wurde in der aus Abb. 1 ersichtlichen Weise verbessert. Zur weiteren Vermeidung von

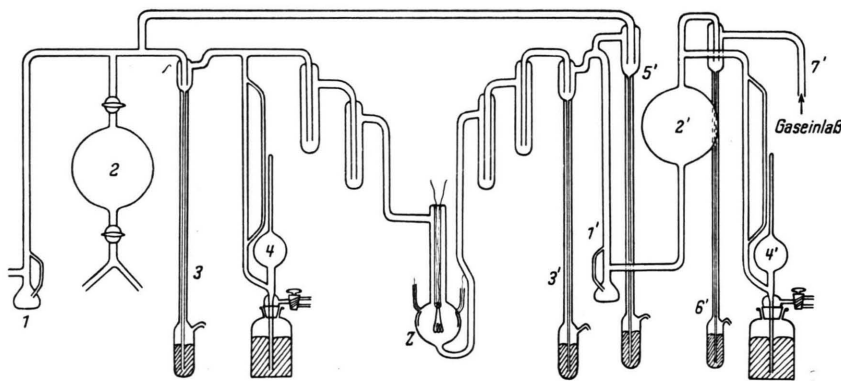


Abb. 1. Hochvakuumapparatur.

Schliffen waren die Hochvakuum Pumpen angeschmolzen und zwei Hähne durch Hg-Verschlüsse ersetzt. Außerdem konnte der Kolben 2' von 1 aus evakuiert werden.

Bei der Widerstandsmessung wurde ein Zernicke-Galvanometer mit einer Empfindlichkeit von $6 \cdot 10^{-8}$ Volt pro Skt. (Skalenabstand 5 m) benutzt.

Der zu adsorbierende Stickstoff wurde durch Erhitzen von in Alkohol umkristallisiertem und im Vakuum getrocknetem Natriumazid gewonnen und bei 7' in Abb. 1 eingeleitet. Der durchsichtige Ni-Film wurde wie in⁴ bei 90° K aufgedampft, auf Zimmertemperatur erwärmt und anschließend bei 100°C eine Stunde lang getempert. Darauf wurde das Untersuchungsgefäß Z auf die Versuchstemperatur abgekühlt und der Versuch ähnlich wie in⁴ durchgeführt.

V Versuchsergebnisse

a) Reine Oberfläche des Ni-Films

Bei 291,6° K war bei Stickstoffdrucken von $8,3 \cdot 10^{-2}$ Torr keine Widerstandszu- oder -abnahme gegenüber Klebevakuüm festzustellen innerhalb von 0,05%. Nach dem Zurückpumpen des zugegebenen Stickstoffs in den Kolben 2' war keinerlei Druckabnahme sowohl bei dem angegebenen als auch bei kleineren Adsorptions-Drucken zu beobachten (Abb. 2 a). Stickstoff wurde also bei

Zimmertemperatur nicht meßbar chemisorbiert, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Trapnell.

Vollkommen anders liegen die Verhältnisse bei 90° K, wie die Abb. 3 und Tab. 1 erkennen lassen. Der Maßstab in Abb. 3 ist so gewählt, daß 1% Widerstandsänderung der eingezeichneten Strecke entspricht. Die Meßwerte wurden erhalten, nachdem die zuerst bei Zimmertemperatur untersuchte Schicht auf 90,5° K abgekühlt und der Hg-Verschluß 3 geschlossen war. Der zuerst bei einem Druck von $8,5 \cdot 10^{-5}$ Torr im Vorratskolben 2' zugegebene Stickstoff (A_1) wird sofort adsorbiert, so daß der danach gemessene Druck p_1 kleiner

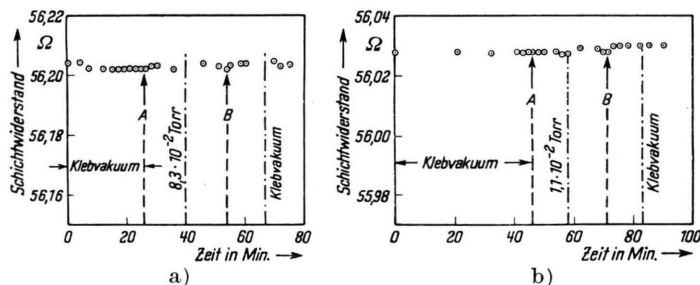


Abb. 2. Ausbleiben der Widerstandsänderung eines durchsichtigen Ni-Filmes unter Stickstoffeinwirkung. a) bei 291,6° K (vor dem Einkühlen), b) nach Wiedererwärmen auf 289,2° K. A: N_2 zugegeben, B: N_2 abgepumpt.

als 10^{-6} Torr ist. Nach der Adsorption steigt der Widerstand noch etwas an. Dieses Verhalten wurde mehrfach beobachtet, wenn zu Anfang eine geringe Menge N_2 auf einen Ni-Film mit vollkommen unbesetzter Oberfläche einwirkte. Es ist vermutlich so zu erklären, daß die an Ni-Kristalliten größeren Austrittspotentials, also weniger aktiven Zentren sitzenden N_2 -Molekeln noch so viel Beweglichkeit besitzen, daß sie auf Kristallflächen kleineren Austrittspotentials (aktivere Zentren) übergreifen können, wo sie in stärkere Wechselwirkung treten.

Nun wurde der Kolben 2' von der Pumpe 1 aus leerpumpt und der Hg-Verschluß 5' wieder abgesperrt. Darauf wurde die Pumpe 1' angeheizt, bei B_1 (Abb. 3) der Hg-Verschluß 3' geöffnet und nach 15 min Pumpzeit wieder verschlossen. Eine

N ₂ -Druck in Torr (Meßwerte aus Abb. 3)	Adsorbierte N ₂ -Menge in Molekeln N ₂				Gesamte Widerstandsänderung ΔR in ‰ des Anfangswertes		
	Vor dem Abpumpen		Nach dem Abpumpen		ΔR vor d. Ab- pumpen	ΔR nach d. Ab- pumpen	$(\Delta R/\Theta)_r$
	pro cm ² Makro- Oberfl.	pro Oberfl.- Ni- Atom Θ	pro cm ² Makro- Oberfl.	pro Oberfl.- Ni- Atom Θ			
$p_1 = < 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{16}$	0,09	$1,0 \cdot 10^{16}$	0,05	1,5	1,5	—
$p_2 = 3,8 \cdot 10^{-3}$	$2,87 \cdot 10^{17}$	1,35	$1,44 \cdot 10^{17}$	0,68	10,6	4,3	$6,3/0,67 = 9,5$
$p_3 = 1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{17}$	1,24	$1,4 \cdot 10^{17}$	0,68	10,6	4,3	$6,3/0,56 = 11,2$
$p_4 = 1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{17}$	1,24	$1,4 \cdot 10^{17}$	0,68	11,1	5,1	$6,0/0,56 = 10,7$

Tab. 1. Stickstoffadsorption bei 90,5° K und verschiedenen Einwirkungsdrucken.

Zeit von 12 min reichte aus, um das Volumen zwischen 3 und 3' bis auf Klebvakuum im McLeod 4 leerpumpen. Der Widerstand änderte sich jetzt nicht mehr, obwohl eine geringe Gasmenge, einer Abnahme der Besetzung der Ni-Oberfläche von $\Theta = 0,09$ bis $\Theta_1 = 0,05$ N₂-Molekeln pro Oberflächen-Ni-Atom* entsprechend, abgepumpt wurde. Die gesamte irreversible Widerstandserhöhung $(\Delta R)_i$ betrug $1,50/_{00}$, die spez. irreversible Widerstandserhöhung ist also $(\Delta R/\Theta)_i = 30/_{00}$.

Bei A₂ wurde vom Kolben 2' aus ein höherer N₂-Druck von $7,3 \cdot 10^{-3}$ Torr (im Kolben) zugegeben, der während der Adsorption auf $p_2 = 3,8 \cdot 10^{-3}$ Torr absank. Der Widerstand stieg jetzt momentan um $9,10/_{00}$ des Anfangswertes an, so daß der gesamte Widerstandsanstieg $10,60/_{00}$ betrug. Hiervon war aber ein beträchtlicher Bruchteil reversibel, d. h. nur in Gegenwart des Stickstoffs zu beobachten, wie der teilweise Rückgang der Widerstandsvergrößerung, um $(\Delta R)_r = 6,30/_{00}$ des Anfangswertes, beim Abpumpen des Gases (B₂ in Abb. 3) erkennen läßt. Hierbei nahm die Oberflächenbesetzung von $\Theta = 1,35$ bei $p_2 = 3,8 \cdot 10^{-3}$ Torr ab bis $\Theta_1 = 0,68$ N₂-Molekeln pro Oberflächen-Ni-Atom bei Klebvakuum. Die spez. Widerstandszunahme unter dem Einfluß der bei Druck zusätzlich adsorbierten N₂-Molekeln betrug demnach

$$(\Delta R/\Theta)_r = (\Delta R)_r/\Theta_r = 6,3/0,670/_{00} = 9,50/_{00}.$$

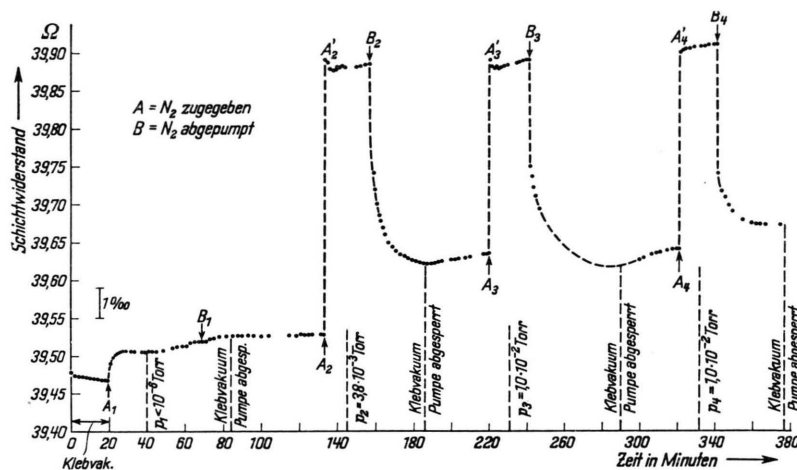
* Bzgl. der Ermittlung von Θ vgl. Zitat 4.

Abb. 3. Irreversible und reversible Widerstandszunahme des Ni-Films von Abb. 2 unter Stickstoffeinkwirkung bei 90,5° K.

Auch in diesem Fall nahm der Widerstand, nachdem das freie Gas bereits abgepumpt war, wieder etwas zu, was wie oben durch ein Übergleiten der N₂-Molekeln von Stellen schwächerer auf solche stärkerer Wechselwirkung erklärt werden kann. Der geringe Widerstandsabfall bei A₂' und A₃' (Abb. 3), der in jedem neuen Versuch bei den ersten Einwirkungen größerer N₂-Drucke beobachtet wurde, ist wahrscheinlich auf die entgegengesetzte Erscheinung zurückzuführen.

Die irreversible Besetzung hatte von A₂ bis A₃ um $\Delta \Theta_i = 0,63$ zugenommen, der Widerstand irreversibel um $(\Delta R)_i = 2,740/_{00}$, so daß die irreversible spez. Widerstandszunahme von A₂ bis A₃ nur $(\Delta R/\Delta \Theta)_i = 4,40/_{00}$ betrug. Es sind also außer den zu Anfang irreversibel besetzten Zentren mit sehr hoher spez. Wechselwirkung gegenüber dem Stickstoff ($30/_{00}$) auch noch solche vorhanden, deren spez. Wechselwirkung geringer ist als die der reversibel (nur bei Druck) besetzten Zentren.

Bei A_3 wirkte ein gegenüber A_2 weiterhin erhöhter N_2 -Druck im Kolben 2' von $1,8 \cdot 10^{-2}$ Torr ein, der bei der Adsorption auf $p_3 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ Torr absank. Wiederum stieg der Widerstand des Ni-Films steil an um $6,30/_{00}$, also um denselben Betrag, um den er vorher beim Abpumpen des Gases abgefallen war. Die Besetzung unter Druck betrug nun $\Theta = 1,24$ und fiel beim Abpumpen auf $\Theta_1 = 0,68$, nahm also um $\Theta_r = \Theta - \Theta_1$ ab. Gleichzeitig sank hierbei der Widerstand um $(\Delta R)_r = 6,30/_{00}$. Die reversible spez. Widerstandszunahme durch die unter dem höheren Druck adsorbierte Stickstoffmenge betrug jetzt

$$(\Delta R/\Theta)_r = (\Delta R)_r/\Theta_r = 6,3/0,560/_{00} = 11,20/_{00}.$$

Derselbe in den Kolben 2' wieder zurückgepumpte Stickstoff wirkte nun beim gleichen Druck (im Kolben) von $1,8 \cdot 10^{-2}$ Torr erneut auf den Ni-Film ein (A_4) und ergab jetzt eine Widerstandszunahme von $6,80/_{00}$ bei einer Besetzung unter Druck von $\Theta = 1,24$; beim Abpumpen (B_4) fiel der Widerstand um $(\Delta R)_r = 6,00/_{00}$. Die Besetzung mit Stickstoff nahm hierbei ab auf $\Theta_1 = 0,68$, so daß

$$(\Delta R/\Theta)_r = 6,0/0,560/_{00} = 10,70/_{00}.$$

Im Mittel beträgt also die spez. reversible Widerstandszunahme $10,50/_{00}$.

Nachdem der McLeod 4 wieder Klebvakuum anzeigte, wurde außer dem Hg-Verschluß 3 auch der Verschluß 3' abgesperrt und das Kühlgefäß von der Versuchszelle abgenommen. Als die Zelle Zimmertemperatur angenommen hatte, wurde am Mc-Leod 4 ein Druck von $1,0 \cdot 10^{-3}$ Torr abgelesen, entsprechend einer vorherigen irreversiblen Besetzung bei $90,5^\circ K$ von $\Theta_1 = 0,59$. Da die Bestimmung der irreversiblen Adsorption bei den zuletzt angewandten Drucken von $1,8 \cdot 10^{-2}$ Torr mit einem größeren Fehler behaftet ist, liegt die Abweichung dieses Θ_1 -Wertes von $\Theta_1 = 0,68$ innerhalb des Meßfehlers. Innerhalb der Fehlergrenze wurde also aller bei $90,5^\circ K$ irreversibel adsorbierte Stickstoff bei Zimmertemperatur wieder desorbiert, in Übereinstimmung mit dem Versuchsergebnis von Trapnell⁵. Nach dem Wiedereinkühlen der Zelle stellte sich erneut Klebvakuum ein. Rech-

net man mit dem wahrscheinlich genaueren Wert $\Theta_1 = 0,59$ die insgesamt beobachtete spez. irreversible Widerstandszunahme aus, so erhält man $(\Delta R/\Theta)_i = 7,90/_{00}$; dieser Wert liegt wesentlich niedriger als der zu Anfang erhaltene von $300/_{00}$ und ist auch kleiner als der für die spez. reversible Widerstandszunahme gefundene von $(\Delta R/\Theta)_r = 10,50/_{00}$. Wie bei der Adsorption von Sauerstoff ist also die elektronische Wechselwirkung bei der anfänglichen irreversiblen Adsorption des Stickstoffs stärker als bei der nachfolgenden.

Zum Schluß wurde die Stickstoffeinwirkung auf den Widerstand des Ni-Films noch einmal bei Zimmertemperatur untersucht. Auch jetzt wurde keine Widerstandsänderung innerhalb von $0,050/_{00}$ beobachtet (vgl. Abb. 2b).

b) Oberfläche des Ni-Films schwach vorbelegt

Während die reversible Widerstandszunahme bei $90^\circ K$ von Ni-Filmen mit reiner Oberfläche in verschiedenen Versuchen ähnliche Werte wie im oben geschilderten Versuch aufwies, war die Widerstandszunahme, aber auch die adsorbierte N_2 -Menge wesentlich geringer, wenn der Film eine schwache, nicht mehr meßbare Luftsauerstoffvorbelegung hatte. Einen derartigen Versuch gibt

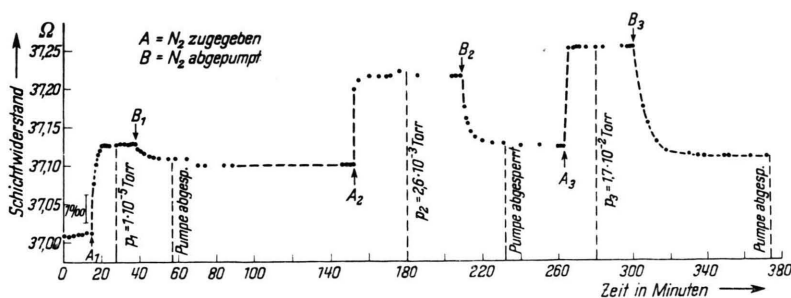


Abb. 4. Irreversible und reversible Widerstandszunahme eines durchsichtigen, mit Luftsauerstoff schwach vorbelegten Ni-Films unter Stickstoffeinwirkung bei $90,4^\circ K$.

Abb. 4 wieder. Auch hier war bei Zimmertemperatur keinerlei N_2 -Adsorption und keine Widerstandsänderung bei Drucken bis $8 \cdot 10^{-2}$ Torr zu beobachten.

Bei $90,4^\circ K$ zeigte auch dieser Film eine Widerstandszunahme durch Stickstoffeinwirkung. Da die anfängliche N_2 -Adsorption (A_1 in Abb. 4) bei einem etwas höheren Druck ($p_1 = 1 \cdot 10^{-3}$ Torr) als bei dem in Abschnitt a) geschilderten Versuch stattfand, bewirkt gleich zu Anfang ein Teil des adsor-

bierten Stickstoffs eine *reversible* Widerstandszunahme, die durch Abpumpen bei B_1 rückgängig gemacht wird. Stickstoffzugabe bei A_2 bewirkt bei $p_2 = 2,6 \cdot 10^{-3}$ Torr eine reversible Widerstandszunahme von $2,4\%$ und eine Besetzung von $\Theta_r = 0,23$, also eine spez. Widerstandszunahme von $(\Delta R/\Theta)_r = 10,6\%$. Von der schwach vorbelegten Oberfläche wird somit weniger Stickstoff adsorbiert als von der reinen; aber die spez. Wechselwirkung mit den reversibel adsorbierten N_2 -Molekeln ist dieselbe wie die einer reinen Oberfläche.

Die gesamte spez. Wechselwirkung der irreversibel adsorbierten N_2 -Molekeln ist jedoch etwas kleiner; sie beträgt $(\Delta R/\Theta)_i = 2,70/0,59\% = 4,6\%$. Die gesamte irreversible Besetzung Θ_i wurde auch hier in der Weise ermittelt, daß die Zelle nach dem Abpumpen des Gases am Schluß des Versuches bei $90,4^\circ\text{K}$ auf Raumtemperatur erwärmt und der hierbei beobachtete Druck von $1,0 \cdot 10^{-3}$ Torr gemessen wurde. Er entspricht einer Besetzung von $\Theta_i = 0,59$ wie bei dem in Abschnitt a) besprochenen Versuch. Die schwache Vorbelegung der Ni-Oberfläche blockiert also vor allem diejenigen Zentren, an welchen die starke, mit irreversibler N_2 -

Adsorption verbundene Wechselwirkung zustande kommt. Dies dürfte auch der Grund dafür sein, daß der Kurvenverlauf unmittelbar nach der Adsorption und nach dem Abpumpen bei dem vorbelegten Film ausgeglichener ist als bei dem reinen.

Die vorliegenden Versuche zeigen, daß die von Trapnell beobachtete „schwache Chemisorption“ des Stickstoffs an Nickel bei 90°K auf einer elektronischen Wechselwirkung beruht, bei welcher Metallelektronen in Richtung der adsorbierten N_2 -Molekeln verlagert oder beansprucht werden, so daß die Elektronenleitung innerhalb des Metallfilms behindert ist. Eine Dissoziation in Atome findet zumindest bei der reversiblen Wechselwirkung offenbar nicht statt, aber wahrscheinlich eine Abstandsvergrößerung der N-Atome innerhalb der N_2 -Molekel, also eine Art Prädissoziation. Bei Raumtemperatur kann die Wechselwirkung und damit Chemisorption wegen der stärkeren Wärmebewegung nicht eintreten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung der Versuche durch Instrumente und Geldmittel.

Zur magnetischen Widerstandsänderung von Ge-Einkristallen zwischen 10° und 300°K

Von G. LAUTZ und W. RUPPEL

Aus dem Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforschg. **10a**, 521—526 [1955]; eingegangen am 20. Mai 1955)

Messungen der transversalen Widerstandsänderung an p- und n-leitenden Ge-Einkristallen im Temperaturbereich von 10° bis 300°K bei Feldstärken bis zu 24000 G stimmen nur hinsichtlich des allgemeinen Kurvenverlaufs mit den besten heute bekannten isotropen Theorien, wie z. B. der von Appel, überein. Die gemessenen Absolutwerte liegen wesentlich über den berechneten. So wird an einer besonders reinen n-Typ-Probe bei 11°K eine Widerstandsänderung von $\Delta \rho/\rho_0 = 1200\%$ beobachtet, ohne daß in Abhängigkeit von der Feldstärke eine Sättigungstendenz zu erkennen ist. Die Reinheit dieses Kristalls kann u. a. aus der hohen Hall-Beweglichkeit von $160000\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ bei 11°K erschlossen werden. Obwohl die gleichzeitig auftretenden hohen longitudinalen Widerstandsänderungen beim n-Ge auf starke Anisotropien der Bandstruktur hinweisen, kann doch die Orientierungsabhängigkeit nicht durch die bekannten Anisotropietheorien gedeutet werden. Vielmehr müssen die hohen $\Delta \rho/\rho_0$ -Werte auf einem bisher nicht erfaßten Mechanismus beruhen. In der vergleichenden Diskussion wird auf die Quantisierung der Elektronenbahnen bei tiefen Temperaturen als mögliche Ursache verwiesen.

Pearson und Suhl¹ haben die magnetische Widerstandsänderung von Ge-Einkristallen bei Zimmertemperatur und 77°K in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke und der kristallographischen Orientierung gemessen. Untersu-

chungen über die Temperaturabhängigkeit dieses Effektes existieren bisher nur in einem sehr kleinen Bereich der He-Temperaturen bei relativ kleinen

¹ G. I. Pearson u. H. Suhl, Phys. Rev. **83**, 768 [1951].