

Ein experimenteller Beitrag zur Thermokraft dünner Aufdampfschichten

Von LUDWIG REIMER

Physikalisches Institut der Universität Münster (Westf.)
(Z. Naturforsch. 12 a, 525—526 [1957]; eingegangen am 18. Mai 1957)

Bei der Aufdampfung dünner Schichten im Hochvakuum taucht die Frage auf, wie hoch die Unterlage während der Bedampfung durch Strahlungsheizung von der Verdampfungsquelle und durch Kondensationswärme erhitzt wird. Dieses Problem lässt sich mit Hilfe von Thermoelementen geringer Wärmekapazität in Form dünner Schichten untersuchen. Da bei dünnen Schichten Änderungen der Thermokraft mit der Schichtdicke zu erwarten sind, wurden zunächst Vorversuche unternommen, über deren Ergebnisse in dieser Arbeit berichtet werden soll, da nur sehr wenig experimentelles Material zur Änderung der Thermokraft mit abnehmender Schichtdicke vorliegt. Von älteren, mehr qualitativen Arbeiten^{1, 2} abgesehen, liegen aus neuerer Zeit nur Ergebnisse von JUSTI, KOHLER und LAUTZ³ an Bi- und Pb-Schichten und von SAVORNIN und COUCHET⁴ an Al-Schichten vor. Während JUSTI und Mitarb. einen Abfall der absoluten Thermokraft bei Schichtdicken in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen (2000 Å bei Bi) beobachteten, der im Anfangsteil mit einer von diesen Autoren aufgestellten Theorie erklärt werden kann, finden SAVORNIN und COUCHET bis herunter zu 130 Å Schichtdicke an Al keine Änderung der Thermokraft.

Von uns wurde folgende Versuchsanordnung benutzt (Abb. 1). Die eine Seite einer Glaskammer wurde mit Leitungswasser (16 °C), die andere aus einem Thermostaten (50 °C) durchspült. Auf der ebenen Unterseite wurde eine dicke Kupferbrücke (4000 Å) aufgedampft und anschließend die zu untersuchende Schicht. Die Drahtzuführungen waren an der kalten Seite auf eingebundene Goldkontakte gelötet. Die Aufdampfung beider Schichten erfolgte im Hochvakuum ($1 - 2 \cdot 10^{-5}$ Torr) mit einer Aufdampfgeschwindigkeit von 50 bis 100 Å/sec durch Verschieben von Blenden im Hochvakuum, so daß die Schichten überhaupt nicht mit Luft in Berührung kamen. Die Messung der Thermokraft erfolgte mit einer Kompensationsschaltung. Die Schichtdicken wurden durch Wägung bzw. bei sehr dünnen Schichten durch Elektronenabsorption (REIMER⁵) an Vergleichsproben im selben Abstand Probe—Verdampfungsquelle ermittelt. Die Messungen mußten jeweils bei der Schichtdicke abgebrochen werden, die einen elektrischen Widerstand größer als 500 kΩ aufwies, da dann die Empfindlichkeit der Kompensationsschaltung nicht mehr ausreichte.

Die experimentellen Ergebnisse sind in Abb. 2 bis 4 wiedergegeben. Die Messungen an Bi-Schichten stim-

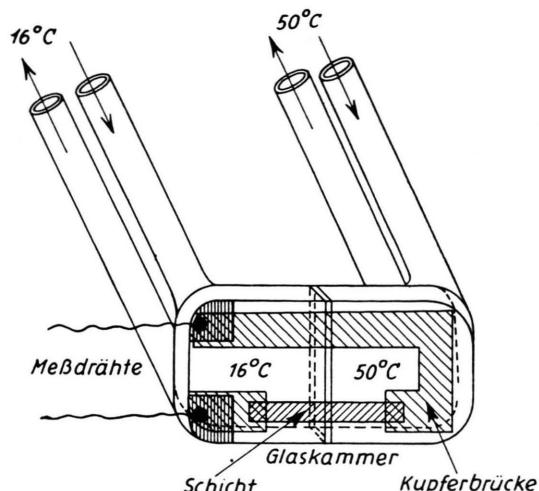


Abb. 1. Versuchsanordnung zur Messung der Thermokraft von Aufdampfschichten.

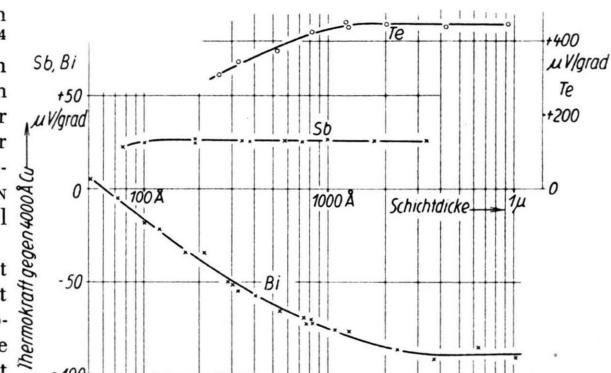


Abb. 2. Schichtdickenabhängigkeit der Thermokraft von Wismut-, Antimon- und Tellurschichten gegen 4000 Å Cu-Schicht.

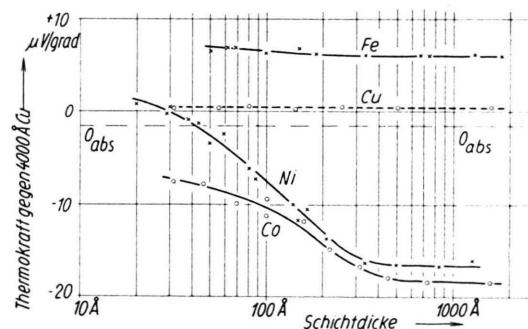


Abb. 3. Schichtdickenabhängigkeit der Thermokraft von Kupfer-, Nickel-, Eisen- und Kobaltschichten. 0_{abs} bedeutet die Lage des absoluten Nullpunkttes der Thermokraft.

¹ R. M. HOLMES, Phys. Rev. 21, 386 [1923]; ebd. 22, 137 [1923].

² R. DEAGLIO, C. R. Acad. Sci., Paris 202, 831 [1936].

³ E. JUSTI, M. KOHLER u. G. LAUTZ, Z. Naturforschg. 6 a, 456 [1951]; ebd. 6 a, 544 [1951].

⁴ J. SAVORNIN u. G. COUCHET, C. R. Acad. Sci., Paris 234, 1608 [1952].

⁵ L. REIMER, Z. angew. Phys. 9, 34 [1957].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

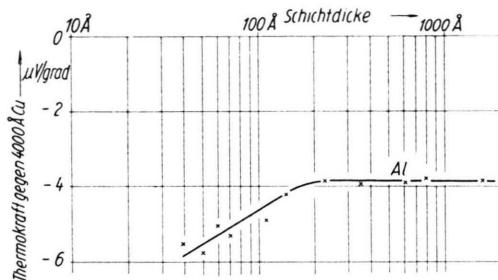


Abb. 4. Schichtdickenabhängigkeit der Thermokraft von Aluminiumschichten.

men qualitativ gut mit denjenigen von JUSTI und Mitarbb. überein. (Ein direkter Vergleich läßt sich nicht durchführen, da diese Autoren die Schichtdicke aus dem elektrischen Widerstand nach der FUCHS-SONDHEIMERSchen Formel berechnet haben.) Unsere Messungen erstrecken sich bis herunter zu Schichtdicken von 50 Å, bei denen sogar ein Vorzeichenwechsel der absoluten Thermokraft beobachtet wird. Die gleiche Erscheinung wurde an Nickelschichten dünner als 40 Å beobachtet. Bei Nickel beginnt der Abfall bei 400 bis 500 Å – ein Wert, der ebenfalls in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen liegt. Demgegenüber zeigen Kupferschichten, für die man eine mittlere freie Weglänge der gleichen Größenordnung zu erwarten hat, keinerlei Änderung der

Thermokraft. (Die geringen beobachteten Thermokräfte stellen wilde Thermospannungen im Meßkreis dar.) Die absolute Thermokraft wird nach BORELIUS⁶ zu $E_{abs, Cu} = +1,93 \mu V/grad$ angenommen, was die in Abb. 3 gestrichelt eingezeichnete Lage des absoluten Nullpunktes der Thermokraft ergibt. Die von SAVORNIN und COUCHET an Al-Schichten beobachtete Schichtdicken-unabhängigkeit der Thermokraft bis herunter zu 130 Å ließ sich ebenfalls bestätigen (Abb. 4).

Abschließend läßt sich an Hand dieses experimentellen Materials sagen, daß der reine Weglängeneffekt, dem nach einer Zusammenfassung von MAYER⁷ besondere theoretische Bedeutung zukommt, offenbar durch andere Störeffekte völlig überdeckt wird. Als solche wären zu nennen: Veränderung der Bandstruktur bei abnehmender Schichtdicke (vornehmlich bei Bi zu erwarten, worauf schon JUSTI und Mitarbb.⁸ hinwiesen), Änderung der Zahl der freien Leitungselektronen, innere Spannungen und Oxydation der Schichten (letzteres wird vor allem bei den dünneren Aluminiumschichten mitspielen, da Al selbst im Hochvakuum sofort dünne Oxydschichten bildet). Es wird daher kaum möglich sein, diese Einflüsse alle zu trennen, vor allem solange noch nicht einmal eine quantitative Theorie der Thermokraft des kompakten Materials vorliegt. Möglicherweise haben Messungen der Thermokraft an Alkalischichten besseren Erfolg. Diese würden aber ein höheres Vakuum erfordern, was das anfangs skizzierte Ziel dieser Untersuchungen überschreiten würde.

⁶ G. BORELIUS, Handbuch der Metallphys., Akad. Verl.-Ges. Leipzig 1935.

⁷ H. MAYER, Physik dünner Schichten II, Wiss. Verl.-Ges. Stuttgart 1955.

Die Beweglichkeiten von NO_3^- und Cl^- in einer geschmolzenen $\text{AgNO}_3\text{-AgCl}$ -Mischung

Von E. U. MONSE

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforsch. 12 a, 526–528 [1957]; eingegangen am 16. Mai 1957)

SCHWARZ hatte sich in seinen letzten Lebensjahren mit der Bestimmung von Überführungszahlen in geschmolzenen Salzgemischen befaßt und hatte dafür Diffusionspotentialmessungen empfohlen¹. Um diese Methode zu demonstrieren, publizierte er eine Versuchsreihe an geschmolzenen $\text{AgNO}_3\text{-AgCl}$, $\text{AgNO}_3\text{-AgBr}$ und $\text{AgNO}_3\text{-AgJ}$ -Gemischen². Dabei kam er zu dem sonderbaren Ergebnis, daß in diesen Mischungen das Nitrat-Ion durchwegs beweglicher sei als das Halogenid-Ion^{2a}. Zweifel an diesem Ergebnis waren der Anlaß zu folgenden Überführungsmessungen:

¹ K. E. SCHWARZ, Z. Elektrochem. 45, 740 [1939].

² K. E. SCHWARZ, Z. Elektrochem. 47, 144 [1941].

^{2a} A n. m. b. d. K o r r. : S. HILL u. F. S. W. WETMORE (Can. J. Chem. 32, 864 [1954]) glauben dies durch Überführungsmessungen bestätigt zu haben.

Das zu untersuchende Salzgemisch (65.9 Mol-% $\text{AgNO}_3 + 34.1 \text{ Mol-}\%$ AgCl) wurde in der Kette $\text{Ag}(\text{Anode})/\text{AgNO}_3 + \text{AgCl}/\text{AgNO}_3/\text{LiNO}_3/\text{V}_2\text{A-Stahl} + 2 \text{NO}_2 + \text{O}_2$ (Kathode)

in einem Apparat aus Jenaer Geräte-Glas nach Abb. 1 elektrolysiert. Das Meß-Rohr hatte 5 mm Innendurchmesser und enthielt kein Diaphragma, so daß die Stromdichte bei einer Stromstärke von 150 mA 770 mA pro cm^2 betrug. Die Anode wurde als ein Ag-Zylinder von 10 mm Durchmesser ausgebildet, weil nur bei genügend niedriger Stromdichte an der Anode keine Gasentwicklung, sondern lediglich Auflösung von Silber erfolgt. An der bereits früher erprobten Kathode³ geht eine äquivalente Menge NO_3^- ionisiert in Lösung. Zur Beheizung diente der früher beschriebene⁴ durchsichtige Ofen mit längsgespannten Heizbändern.

Nach Einschalten des Stromes zeigte sich alsbald, daß die Grenze zwischen AgNO_3 - und $\text{AgNO}_3 + \text{AgCl}$ -Gemisch während der Elektrolyse schärfer wurde, wor-

³ J. I. HOOVER u. C. E. HOLLOWAY, NRL-Report 3897 [1951]. – A. LUNDÉN, C. REUTERSWÄRD u. N. SJÖBERG, Z. Naturforsch. 10 a, 279 [1955]. – A. LUNDÉN, E. U. MONSE u. N. SJÖBERG, Z. Naturforsch. 11 a, 75 [1956].

⁴ A. KLEMM u. E. U. MONSE, Z. Naturforsch. 12 a, 319 [1957].