

Experimentelle Untersuchung des Einflusses der Chemisorption auf die Thermokraft metallischer Aufdampfschichten

Von KLAUS BLÄNSDORF und GÜNTER LAUTZ

Aus der Abteilung Festkörperphysik des Instituts für Reine und Angewandte Kernphysik
der Universität Kiel

(Z. Naturforschg. 17 a, 339–345 [1962]; eingegangen am 16. Februar 1962)

Bei der Chemisorption von Gasen an Festkörperoberflächen findet ein Elektronenaustausch statt, der zu einer Erhöhung oder Verminderung der Ladungsträgerdichte im Festkörper führen kann. In hinreichend dünnen Metallschichten ist dieser Effekt durch Messungen des elektrischen Widerstandes erfassbar. In der vorliegenden Arbeit wird am Beispiel der Chemisorption von Sauerstoff an Kupferaufdampfschichten gezeigt, daß außerdem eine Beeinflussung der differentiellen Thermospannung auftritt. Je nach Schichtdicke ergeben sich Abnahmen um 17 bis 57% des Ausgangswertes. Relativ zur Widerstandsänderung ist die Thermokraftänderung bei der ersten Chemisorption um den Faktor 2,5 bis 3 größer. Die Meßresultate stimmen mit Abschätzungen überein, die aus einer Theorie von BROSS und HÄCKER über die Thermokraft des kompakten Materials unter der Voraussetzung eines von der Chemisorption unbeeinflußten Streumechanismus zu erhalten sind. Die quantitativen Zusammenhänge zwischen Sauerstoffpartialdruck, Widerstands- und Thermokraftvariation bei den verschiedensten Versuchsbedingungen werden diskutiert. Im Prinzip ist durch den beschriebenen Effekt in Kombination mit Widerstandsmessungen die Möglichkeit gegeben, den Einfluß der Chemisorption auf die Trägerdichte und den Streumechanismus getrennt zu erfassen.

Werden Gasmoleküle oder -atome an Festkörperoberflächen adsorbiert, sind neben den physikalischen auch chemische Bindungskräfte durch einen mehr oder minder vollständigen Elektronenübergang beteiligt. Im Grenzfall starker Elektronegativität der Unterlage relativ zum adsorbierten Gas kann es zu einer Elektronenabgabe von den chemisorbierten Atomen oder Molekülen an den festen Körper kommen; bei starker Elektronegativität des Gases wird der Elektronenaustausch in der umgekehrten Richtung erfolgen. Die Änderungen der Elektronenzahl im Festkörper können mit Hilfe elektrischer Messungen erfaßt werden, wenn die Trägervariationen einen nennenswerten Bruchteil der Gesamtzahl ausmachen.

SUHRMANN und Mitarbeiter^{1–4} haben durch Widerstandsmessungen an metallischen Aufdampfschichten die Chemisorptionsvorgänge bei verschiedenen Gasen und Metallen ermittelt. Zur Deutung der Versuchsergebnisse wird dabei angenommen, daß die Zu- oder Abnahme des Leitwertes durch die Änderung der Trägerdichten im Metall bedingt ist. Ob nebenher noch Variationen in der Ladungsträgerstreuung in den oberflächennahen Zonen auftreten, bleibt offen.

Diese Frage kann prinzipiell durch die Messung einer weiteren Transportgröße in Abhängigkeit von

der Chemisorption entschieden werden. Schwierigkeiten ergeben sich lediglich dadurch, daß das Unterlagemetall häufig kein der einfachen Elektronentheorie genügender Festkörper ist und bei einem Mehrbändermechanismus noch weitere Größen auszumessen sind, um alle Parameter zu bestimmen.

In der vorliegenden Arbeit wird über Untersuchungen der differentiellen Thermospannung von Kupfer-Aufdampfschichten bei sukzessiver Chemisorption von Sauerstoff berichtet. Kupfer ist für die theoretische Auswertung der Versuchsergebnisse besonders geeignet, nachdem es zudem BROSS und HÄCKER^{5,6} gelungen ist, die Thermokraft des kompakten Materials dem Vorzeichen und der Größe nach erstmalig richtig zu berechnen. Die nachfolgenden Betrachtungen stellen damit den ersten Versuch dar, die Thermokraftänderungen bei einer Gasadsorption quantitativ mit Chemisorptionsvorgängen in Zusammenhang zu bringen.

BENEL⁷ hat bei Untersuchungen an einer Thermoelementkombination, die aus kompaktem Silber und einer dünnen Silberschicht bestand, Änderungen der Thermospannung in einer Wasserstoffatmosphäre empirisch beschrieben, ohne Schlußfolgerungen auf die dabei ablaufenden physikalischen Vorgänge zu ziehen.

¹ R. SUHRMANN u. K. SCHULZ, Z. Phys. Chem. NF **1**, 69 [1954].

² R. SUHRMANN u. K. SCHULZ, Z. Naturforschg. **10 a**, 517 [1955].

³ R. SUHRMANN u. H. KEUNE, Z. Elektrochem. **60**, 898 [1956].

⁴ R. SUHRMANN, Y. MIZUSHIMA, A. HERMANN u. G. WEDLER, Z.

Phys. Chem. NF **20**, 332 [1959].

⁵ W. HÄCKER, Diplomarbeit, Stuttgart 1961.

⁶ H. BROSS u. W. HÄCKER, Z. Naturforschg. **16 a**, 632 [1961].

⁷ H. BENEL, Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul C **21**, 26 [1956].



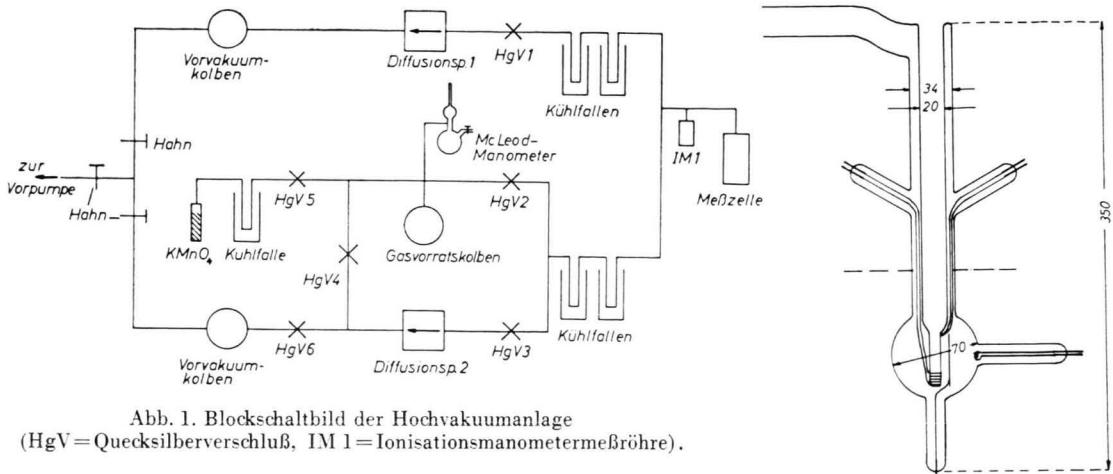
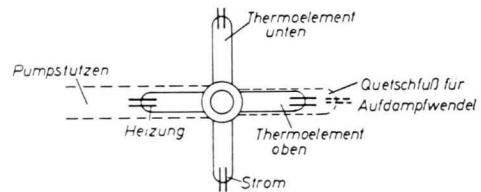


Abb. 1. Blockschaltbild der Hochvakuumanlage
(HgV = Quecksilberschluss, IM 1 = Ionisationsmanometermeßröhre).

Abb. 2.
Oben: Schnittzeichnung der Meßzelle,
unten: Anordnung der Quetschfüße
(Draufsicht).



Meßapparatur

Anfangsziel der vorliegenden Untersuchungen war es, die Größenordnung der Thermokraftänderung zu erfassen. Aus diesem Grunde wurde zunächst auf eine Ultrahochvakuumapparatur verzichtet, zumal nach SUHRMANN schon in einem Vakuum von 10^{-7} Torr eindeutig mit der Chemisorption in Zusammenhang stehende Widerstandsänderungen zu beobachten sind. Die benutzte hahn- und schliffreie Vakuumapparatur entspricht der Anordnung von SUHRMANN, wie das Blockschaltbild der Abb. 1 veranschaulicht.

Zum Ausheizen der Apparatur konnten die Ausfrierfallen, die Ionisationsmanometerröhre und die Meßzelle mit voneinander unabhängigen Öfen auf etwa 400°C erhitzt werden. Der Abkühlvorgang erfolgte in der zeitlichen Reihenfolge zunächst an den der Meßzelle abgewandten Fallen, dann an den inneren Kühlfallen und schließlich an der Meßzelle selbst. In dieser Weise wurde eine optimale Wirkung erreicht.

Der Gaseinlaßteil enthielt einen Vorrat aus reinstem KMnO_4 , das mit einem elektrisch gesteuerten Ofen bis zur Sauerstoffabgabe erhitzt werden konnte. Durch geeignete Fallen wurde dafür gesorgt, daß keine festen Teilchen, kein Wasserdampf und kein CO_2 in den Rezipienten gelangen konnten. Da flüssiger Stickstoff als Kältemittel zum Ausfrieren diente, konnte ein eventueller CO_2 -Gehalt des Sauerstoffs höchstens 10^{-8} Torr betragen, ein Wert, der um 1 bis 2 Zehnerpotenzen unter den benutzten Sauerstoffpartialdrucken liegt.

Die Meßzelle mußte so eingerichtet werden, daß das Aufdampfen der Kupferschicht, die Erzeugung eines

Temperaturgefälles innerhalb der Aufdampfschicht und die Anbringung verschiedener Thermoelemente möglich war. Abb. 2 zeigt eine Schnitzzeichnung dieser Zelle. Das einseitig geschlossene innere Glasrohr war an seinem unteren Ende zu einem hohen Quader verformt, dessen eine Deckfläche als Schichtträger möglichst plan gestaltet wurde. An den Seitenflächen mit einer geeigneten Metallehre und feinem Schmiergel eingeschliffene Riefen dienten als mechanische Führung für eine Nickelheizwendel, mit deren Hilfe am Schichtträger ein Temperaturgefälle erzeugt werden konnte. Platin/Platin-Rhodium-Thermoelemente waren am oberen und unteren Ende des zu bedampfenden Trägerteils möglichst punktförmig in das Glas aufgeschmolzen. Als Referenz-Lötstellen dienten die Glas-Metalleinschmelzungen ($\varnothing 1 \text{ mm}$) am oberen Meßzellenende, die mit der gesamten Zelle durch ein Flüssigkeitsbad mit einem Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten wurden. Gleichzeitig konnten die Platindrähte dieser Thermoelemente für Potentialmessungen an der Schicht verwandt werden. Getrennte Stromzuführungen wurden in ähnlicher Weise angebracht.

Bei verschiedenen Versuchen zeigte es sich, daß die Übergangswiderstände zwischen den eingeschmolzenen Elektroden und der dünnen Aufdampfschicht unerwünscht hohe Werte annahmen, die die Meßempfindlichkeit beeinträchtigten. Um diese Schwierigkeit zu beheben, wurde bei einem Teil der Experimente die unmittelbare Umgebung der Kontaktelktroden durch ein Blendensystem mit einer dicken Goldschicht überdampft, die dann ihrerseits einen besseren elektrischen Übergang an die dünne Kupferschicht aufwies. Bei hinrei-

chend kleinem Temperaturgefälle und geringer Flächenausdehnung der Goldbereiche treten innerhalb dieser Kontaktzonen nur vernachlässigbare Temperaturdifferenzen und zusätzliche Thermospannungen auf, wie durch Kontrollversuche nachprüfbar ist⁸. (Vgl. auch die gemessenen Thermokräfte der Cu-Schichten.) Zudem kam es bei den vorliegenden Fragestellungen im wesentlichen auf eine Relativmessung, weniger auf eine Absolutbestimmung der Thermokraft von Kupfer an.

Das spektroskopisch reine Kupfer wurde aus einer Wolfram-Wendel nach vorhergehendem Ausheizen im Hochvakuum aufgedampft, wobei sich die Zeit durch eine magnetisch betätigte Blende regulieren ließ. Die Schichtdicken variierten von Versuch zu Versuch und betrugen zwischen 100 und 1000 Å.

Die Messung der Sauerstoffpartialdrucke beim Gasenlaß erfolgte mit einem Ionisationsmanometer, wobei durch kurzzeitige Benutzung darauf geachtet wurde, daß die Gasaufzehrung in der Meßröhre ohne Einfluß blieb.

Meßergebnisse und deren Auswertung

Widerstands- und Potentialmessungen erfolgten mit einem DIESSELHORST-Kompensator. Bei Schichtwiderständen über 1000Ω wurde ein Mikrovoltmeter Typ 245 A (Hewlett-Packard) mit einem Eingangswiderstand von $1 M\Omega$ benutzt.

Die für die Widerstandsmessung an der Schicht notwendige Strombelastung blieb so gering, daß keine Wärme-Effekte auftreten konnten. Eine Abschätzung der PELTIER-Wärme führt z. B. bei $50 \mu\text{A}$ zu $1,2 \cdot 10^{-7} \text{ W}$, ein Wert, der gegenüber der Heizleistung von $0,3 \text{ W}$ der Nickelwicklung am unteren Schichtträgerende für die Erzeugung von wenigen Grad Temperaturdifferenz völlig zu vernachlässigen ist.

Die bei der Thermokraftbestimmung an der Schicht liegende Temperaturdifferenz wurde nach einer Eichung der Thermoelemente in einem Flüssigkeitsbad definierter Temperatur aus der Differenz der Einzeltemperaturen mit Hilfe einer Eichtabelle von SHENKER⁹ bestimmt. Es erwies sich aber bei den kleinen Temperaturdifferenzen und der guten Reproduzierbarkeit der Thermoelemente auch als möglich, die Differenzspannung mit einer mittleren Thermokraft bei der Mitteltemperatur direkt in ΔT -Werte umzurechnen.

Die Thermokraft des Cu gegen Platin ergibt sich aus den gemessenen Thermospannungen nach Division durch ΔT . Aus diesen Werten erhält man die absoluten Thermokräfte des Cu gemäß

$$\alpha_{\text{Pt}, \text{Cu}} = \alpha_{\text{Cu}} - \alpha_{\text{Pt}}$$

mit

$$\alpha_{\text{Pt}}^{40 \dots 45^\circ} = -(5,90 \dots 6,00) \mu\text{V}/^\circ\text{C} \quad (\text{vgl. } {}^{10})$$

Die mittlere Schichttemperatur betrug bei der Thermokraftmessung durchweg $40 \dots 45^\circ\text{C}$. Die Reproduzierbarkeit der Einzelmessung von $\alpha_{\text{Pt}, \text{Cu}}$ beträgt bei der vorliegenden Meßanordnung $\pm 1,5\%$; daraus läßt sich für α_{Cu} ein Wert von $\pm 6\%$ oder $\pm 0,12 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ abschätzen.

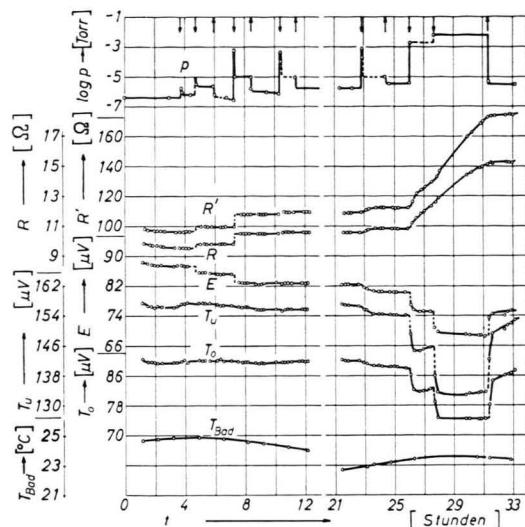


Abb. 3 a. Meßwerte der Zeitabhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes p , des elektrischen Widerstandes zwischen den Potentialelektroden (R) bzw. Stromelektroden (R'), der integralen Thermospannung E , der Temperaturen am oberen und unteren Schichtrand und des Flüssigkeitsbades. Dicke Kupfer-Aufdampfschicht ($d > 1000 \text{ \AA}$) mit chemisorbiertem Sauerstoff. Versuch 2.

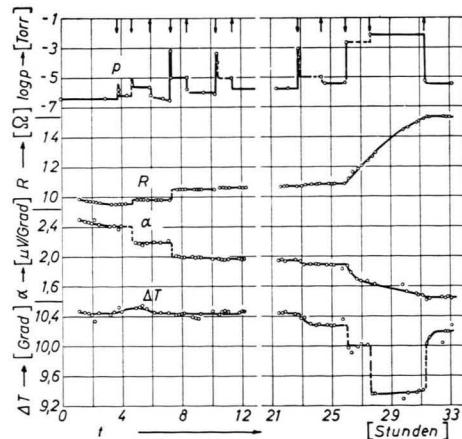


Abb. 3 b. Meßergebnisse der Zeitabhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes p , des Schichtwiderstandes R , der differentiellen Thermospannung α und der Temperaturdifferenz innerhalb der Schicht nach den Versuchswerten aus der Teilabb. a.

Bur. Stand. Circ. 561, Washington 1955.

¹⁰ G. BORELIUS, Handbuch der Metallphysik I, Akad. Verlagsges. Leipzig 1935, S. 321.

⁸ Cu und Au unterscheiden sich in ihren absoluten Thermokräften nur um $0,5 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$.

⁹ H. SHENKER, Reference Tables for Thermocouples, Nat.

In den Abbildungen 3 a und 4 a sind typische Zeitabhängigkeiten des Schichtwiderstandes, der integralen Thermospannung und der verschiedenen Temperaturen an der Schicht und im Flüssigkeitsbad bei verschieden starkem Sauerstoffeinlaß (↓) und anschließendem Abpumpen (↑) für eine relativ dicke und eine durchscheinende dünne Aufdampfschicht angegeben. Die Zeitskala zählt vom Beginn des Aufdampfens an.

Die bei allen Versuchen auftretende Chemisorption von Sauerstoff an Kupfer ist nach den elektri-

schen Messungen irreversibel. Die reversibel desorbierbaren Gasmengen blieben unter der Nachweisgrenze. Die Druckspitzen beim Gaseinlaß zeigen, daß eine rasche Gasadsorption (innerhalb 1 s) an den Gefäßwänden einsetzt und den Anfangsdruck erniedrigt. Der anschließende Druckabfall ist aus Maßstabsgründen in den Abb. 3 und 4 nicht richtig darstellbar.

Aus den Meßwerten ergeben sich die in den Teil- Abb. 3 b bzw. 4 b enthaltenen Zeitabhängigkeiten des elektrischen Widerstandes, der Temperaturdifferenz und der differentiellen Thermospannung. Mit einer durch Chemisorption bedingten Widerstandserhöhung ist deutlich eine Abnahme der Thermokraft verknüpft. Dabei ist das Verhalten der Schichten bei Drucken unter 10^{-3} Torr von dem über 10^{-3} Torr verschieden. Außerdem treten bei höheren Drucken Störungen der Temperaturverteilung auf, die nach dem Abpumpen des Gases im Gegensatz zu den elektrischen Meßwerten reversibel sind.

Tab. 1 enthält eine Zusammenstellung der verschiedenen Versuchsbedingungen und Meßwerte. Die absoluten Thermokräfte der Cu-Schichten ohne chemisorbierten Sauerstoff stimmen untereinander und mit dem Literaturwert von BORELIUS¹⁰ ($2,0 \mu\text{V}$ pro $^{\circ}\text{C}$) befriedigend überein¹¹. Angesichts der hohen Empfindlichkeit der thermoelektrischen Effekte gegenüber Inhomogenitäten (Strukturfehler, Fremdstoffe)¹² darf geschlossen werden, daß die Kontaktanordnung und die Schichtstruktur auf die Relativmessungen keinen entscheidenden Einfluß ausüben.

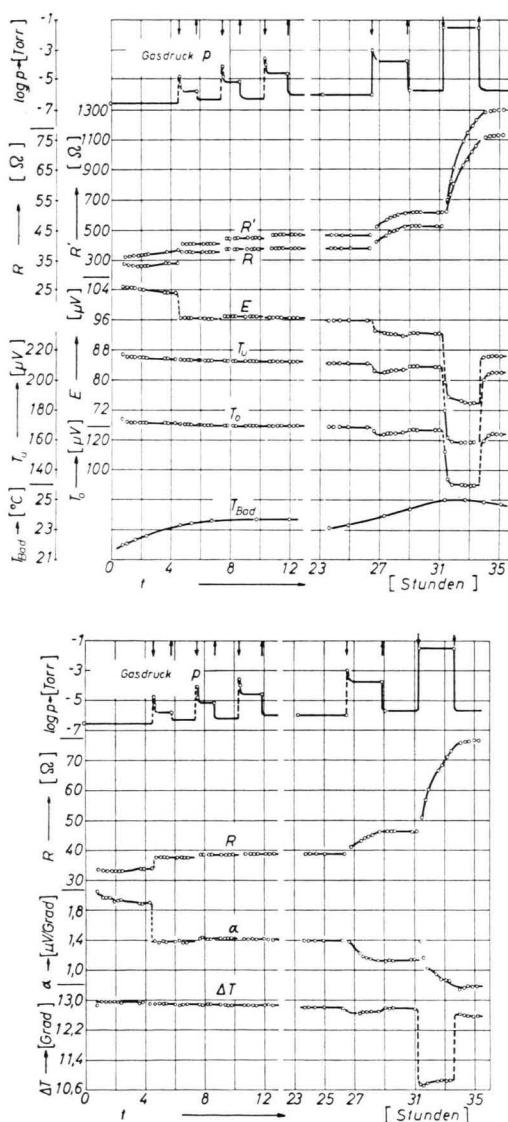


Abb. 4 a, b. Wie Abb. 3 a, b, jedoch für eine dünne, grünlich durchscheinende Kupfer-Aufdampfschicht mit chemisorbiertem Sauerstoff. Versuch 8.

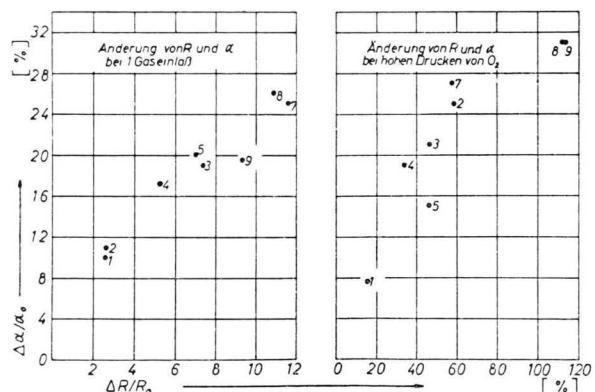


Abb. 5. Abhängigkeit der relativen Thermokraftänderung von der gleichzeitig auftretenden relativen Widerstandsänderung für Kupfer-Aufdampfschichten bei der Chemisorption von Sauerstoff ($\alpha_0 = 2 \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$). Die Zahlen kennzeichnen die verschiedenen Versuche (vgl. Tab. 1). a) Änderungen beim ersten Gaseinlaß ($p_0_2 \leq 10^{-5}$ Torr). b) Änderungen bei Sauerstoffdrucken über 10^{-3} Torr.

Versuch-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
R_0 in Ω	7,8	9,5	17,1	10,8	30,1	1700	129	33,8	18,3
α_0 in $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$	2,4	2,0		2,2	2,0	2,6	2,6	1,9	1,95
Aufdampfzeit in sec	40	30		70	240	290	150	15	15
Änderung durch ersten Gaseinlaß $\Delta R/R_0$ in %	2,5	2,6	7,4	5,3	7,0	11,2	11,6	10,9	9,3
Änderung durch ersten Gaseinlaß $\Delta\alpha/\alpha_0$ in %	10	11	19	17,5	20	18	24,5	26	19,5
Änderung bei höheren Drucken $\Delta R/R_0$ in %	15,2	59,1	46,0	33,7	46,4	70,6	57,3	112	113
Änderung bei höheren Drucken $\Delta\alpha/\alpha_0$ in %	7,5	25	21	19	15	11,5	26,5	31	31

Tab. 1. Zusammenstellung der Meßergebnisse.

In Abb. 5 sind zudem die relativen Thermokraftänderungen der Einzelversuche mit den zugehörigen Widerstandsänderungen korreliert worden, wobei das unterschiedliche Verhalten bei niedrigen und höheren Sauerstoffdrucken durch getrennte Darstellungen berücksichtigt ist.

Diskussion der Meßresultate

Die Widerstandserhöhung beim Sauerstoffeinlaß steht mit der Annahme eines Elektronenüberganges vom Kupfer zum chemisorbierten Sauerstoff im Einklang. Offenbar ist der Druckanstieg unmittelbar nach dem Gaseinlaß für das Verhalten der Schicht von Bedeutung. Erreicht diese zeitlich rasch abklingende Druckspitze den Wert von 10^{-3} bis 10^{-4} Torr, so ist aus dem elektrischen Widerstand eine Sättigung der Chemisorption zu erschließen. Erst bei höheren Drucken und längerer Einwirkung treten zeitlich langsamer ablaufende Vorgänge auf, die mit einer Oxydation des Cu bzw. Diffusion des chemisorbierten Sauerstoffs verknüpft sein können.

Die Thermokraftverminderung korreliert zu diesem Verhalten. Ebenso wie beim Widerstand erfolgt die Einstellung des neuen Wertes beim Gaseinlaß innerhalb von 1 s und weniger.

Beide Effekte können nun zueinander in Beziehung gesetzt werden. Wäre das Kupfer ein einfacher Elektronenleiter mit der bei freien Elektronen geltenden Abhängigkeit der Elektronenenergie vom Wellenzahlvektor und mit isotropem Schwingungsspektrum, würde man aus den beiden Meßreihen die Verminderung der freien Träger in der Schicht und die mögliche Änderung des Streumechanismus unmittelbar quantitativ berechnen können. Da aber der Leitungsmechanismus des Kupfers komplizierter ist, muß zur weiteren Auswertung eine neuere Theorie von BROSS und HÄCKER^{5,6} herangezogen werden. Mit dem Ansatz

$$E = \zeta + a_1(k - k_F) + \frac{1}{2} b_1(k - k_F)^2 \quad (1)$$

(ζ = FERMISCHE Grenzenergie, k = Betrag des Wellenzahlvektors, k_F = Betrag des Wellenzahlvektors an der FERMI-Kante, a_1 , b_1 = Konstanten) kann man unter Berücksichtigung des von BROSS¹³ bestimmten anisotropen Gitterschwingungsspektrums im Kupfer und der dadurch bedingten Anisotropie in den Übergangswahrscheinlichkeiten bei der Elektron-Phonon-Wechselwirkung die gestörte Verteilungsfunktion mit Hilfe eines Variationsverfahrens nach BROSS und SEEGER¹⁴ ermitteln und aus dieser Leitfähigkeit und Thermokraft als Komponenten der Transporttensoren berechnen. Für die Leitfähigkeit ergibt sich eine

beträgt die absolute Thermokraft für reines getempertes Kupfer bei 45°C $1,95 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$.

¹² 1% Sb im Cu bringt z. B. die absolute Thermokraft des Cu auf $-0,8 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$.

¹³ H. BROSS, Z. Naturforschg. **14a**, 560 [1959].

¹⁴ H. BROSS u. A. SEEGER, J. Phys. Chem. Solids **4**, 161 [1958].

¹¹ Allerdings scheint nach neueren Messungen von R. H. KROPSCHOT u. F. J. BLATT (Phys. Rev. **116**, 617 [1959]) bzw. A. V. GOLD, D. K. C. MACDONALD, W. B. PEARSON u. J. M. TEMPLETON (Phil. Mag. **5**, 765 [1960]) der Wert für 50°C eher bei $1,8 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ zu liegen. Nach F. J. BLATT, M. GARBER, R. H. KROPSCHOT u. B. SCOTT (Aust. J. Phys. **13**, 233 [1960])

Beziehung, die bis auf etwa 6% durch den Ausdruck

$$\sigma = \frac{e^2}{3} \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{\hbar} \cdot \left\{ A^0(\zeta) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{d^2 A^0}{dE^2} \Big|_{E=\zeta} \right\} \Psi^{(1)}_0^0 \quad (2)$$

mit $A^0(E) = \frac{2\pi^2}{a^2} \frac{1}{(2-E/E_0)^2}$ (3)

(a = Gitterkonstante, E_0 = Energieparameter) gegeben wird, wobei $\Psi^{(1)}_0^0$ ein numerisch berechenbarer und von den Übergangswahrscheinlichkeiten und den Energieflächen abhängiger Entwicklungskoeffizient von der Größenordnung $4 \cdot 10^{-6}$ cm ist. Da die zweite Ableitung von A^0 von der Ordnung $(a\zeta)^{-2}$ ist, stellt der zweite Klammerterm nur eine Korrektur des ersten dar¹⁵. Für eine Abschätzung wird es daher ausreichend sein, die Leitwertänderung bei der Chemisorption mit einer entsprechenden Variation der Größe $A^0(\zeta)$ in Zusammenhang zu bringen.

Beachtet man, daß bei kugelförmigen Energieflächen die Elektronendichte durch

$$n = \frac{1}{3\pi^2} \left\{ [A^0(\zeta)]^{1/2} + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{d^2}{dE^2} [A^0(E)]^{1/2} \Big|_{E=\zeta} \right\} \quad (4)$$

gegeben ist, wobei für eine Abschätzung der zweite Summand wiederum unwesentlich ist, so muß sich $[A^0(\zeta)]^{1/2}$ beim Übergang von Elektronen aus dem Festkörper an das chemisorbierte Gas um den Bruchteil vermindern, der dieser Elektronenabgabe entspricht. Setzt man versuchsweise die ausschließliche Beeinflussung der Trägerdichte im Festkörper bei der Chemisorption voraus, folgt mit Gl. (4) für $E=\zeta$ und

$$\Delta R/R_0 = -\Delta n/n_0$$

bei $A^0(\zeta)$ eine relative Abnahme um $\frac{2}{3} (\Delta R/R_0)$. Aus Gl. (2) ergibt sich dann zwangsläufig eine Abnahme des $\Psi^{(1)}_0^0$ um $\frac{1}{3} (\Delta R/R_0)$.

Für die Thermokraft berechnet HÄCKER⁵

$$\begin{aligned} a_{\text{Cu}} &= -\frac{\pi^2}{3e} \frac{k^2 T}{A^0(\zeta)} \frac{1}{dE} \frac{dA^0}{dE} \Big|_{E=\zeta} - \frac{\pi^2}{3e} \frac{k^2 T}{\zeta} \frac{\psi^{(1)}_1^0}{\psi^{(1)}_0^0} \\ &+ \frac{\pi^4}{9e} \frac{k^4 T^3}{\zeta^2} \frac{1}{A^0(\zeta)} \frac{dA^0}{dE} \Big|_{E=\zeta} \frac{\psi^{(1)}_2^0}{\psi^{(1)}_0^0} \quad (5) \\ &= (-1,455 + 2,880 + 0,096) \mu\text{V}/^\circ\text{C} \\ &= 1,520 \mu\text{V}/^\circ\text{C} \quad \text{für } 293 \text{ }^\circ\text{K.} \end{aligned}$$

¹⁵ Mit den Zahlenwerten von HÄCKER liegt der zweite Summand bei Zimmertemperatur unter 1% von $A^0(\zeta)$.

¹⁶ Herrn Dr. H. Bross danken wir für briefliche Diskussionen dieser Frage und den Hinweis auf den Einfluß des d-Bandes.

Die numerischen Resultate lassen erkennen, daß im wesentlichen die ersten beiden Terme für die Größe der Thermokraft bestimmd sind, wobei der zweite Term das positive Vorzeichen bedingt. Über den Koeffizienten $\Psi^{(1)}_1^0$ besteht im Gegensatz zu dem Verhalten des $\Psi^{(1)}_0^0$ eine außerordentlich starke Abhängigkeit der Thermokraft von der zweiten Ableitung der Größe $A^0(E)$ an der Stelle der FERMI-Energie, die nur numerisch zu erfassen ist.

Um die von dieser Theorie geforderte Thermokraftänderung bei der Chemisorption zu ermitteln, betrachten wir zunächst die relativen Änderungen der ersten und zweiten Ableitung der Größe $A^0(\zeta)$ und die Änderung der FERMI-Energie ζ . Aus Gl. (3) folgt:

$$\frac{dA^0}{dE} \Big|_{E=\zeta} = \sqrt{2\pi} a \frac{[A(\zeta)]^{1/2}}{E_0}. \quad (6)$$

Der Energieparameter E_0 steht in unmittelbarem Zusammenhang mit dem winkelunabhängigen Anteil der FOURIER-Entwicklung $E(\mathbf{f})$. Da bei der hier diskutierten Deutung die Lage der Energieterme im Innern des Metalls als von der Chemisorption unabhängig erachtet wird, darf E_0 als konstant angesehen werden. Damit wird:

$$\frac{\Delta(dA^0/dE \Big|_{E=\zeta})}{dA^0/dE \Big|_{E=\zeta}} = \frac{3}{2} \frac{\Delta A^0(\zeta)}{A^0(\zeta)} = -\frac{\Delta R}{R_0}. \quad (7)$$

In analoger Weise erhält man aus Gl. (3) :

$$\frac{\Delta(d^2A^0/dE^2 \Big|_{E=\zeta})}{d^2A^0/dE^2 \Big|_{E=\zeta}} = 2 \frac{\Delta A^0(\zeta)}{A^0(\zeta)} = -\frac{4}{3} \frac{\Delta R}{R_0}. \quad (8)$$

Schließlich ist die Kenntnis der Größe $\Delta\zeta/\zeta$ notwendig. Nach HÄCKER⁵ kann man die FERMI-Energie aus Gl. (3) berechnen, wenn für E_0 ein Wert eingesetzt wird, der aus dem Elektronenanteil der spezifischen Wärme bestimmbar ist. Die in dieser Weise ermittelte FERMI-Energie ist um einen Zahlenfaktor 2 zu groß¹⁶. Ursache für diese Diskrepanz ist der Einfluß des d-Bandes im Cu, das nach neueren Untersuchungen von SEGALL¹⁷ vollständig im s-Band liegt. Die Wechselwirkung der beiden Bänder bedingt, daß der tiefere Teil des Leitfähigkeitsbandes zum d-Band und der obere Teil des d-Bandes Leitfähigkeitsband wird. Da für die hier erforderlichen Betrachtungen immer nur Größen an der FERMI-Kante benötigt werden, wird der Einfluß des d-Ban-

¹⁷ B. SEGALL, Phys. Rev. Lett. 7, 154 [1961]; General Electric Res. Lab. Rep. No. 61-RL-2887 G; vgl. auch G. A. BURDICK, Phys. Rev. Lett. 7, 156 [1961]; J. F. CORNWELL, Phil. Mag. 6, 727 [1961].

des in erster Näherung unberücksichtigt bleiben dürfen. Für die FERMI-Energie nehmen wir dann mit HÄCKER an, daß

$$\zeta = [\hbar^2 / (2 m^*)] k_F^2 \quad (9)$$

wie im Modell quasifreier Elektronen gilt. Mit dem aus der spezif. Wärme festgelegten E_0 -Wert folgt

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2} \frac{dA^0}{dE} \Big|_{E=\zeta} = 1,43 m_0. \quad (10)$$

Nach Gln. (10) und (7) ist auch für die in der Zustandsdichte auftretende scheinbare Masse eine Änderung bei der Chemisorption zu fordern:

$$\Delta m^*/m^* = -\Delta R/R_0. \quad (11)$$

Da fernerhin $A^0(\zeta) = k_F^2$ ist, wird

$$\frac{\Delta \zeta}{\zeta} = \frac{\Delta(k_F^2)}{k_F^2} - \frac{\Delta m^*}{m^*} = \frac{1}{3} \frac{\Delta R}{R_0}. \quad (12)$$

Aus Gln. (2), (4) und (7) erhält man für den ersten Term in Gl. (5) eine Größenverminderung um $\frac{1}{3}(\Delta R/R_0)$. Beim zweiten Term tritt eine Überlagerung der Änderungen von ζ , $\Psi^{(1)}_0^0$ und $\Psi^{(1)}_1^0$ auf, dessen Größe durch die zweite Ableitung von A^0 wesentlich bestimmt wird. Die Variation von ζ^{-1} fordert eine Betragsverminderung um $\frac{1}{3}(\Delta R/R_0)$, diejenige von $\Psi^{(1)}_0^0$ eine Vergrößerung um $\frac{1}{3}(\Delta R/R_0)$, so daß die Änderung des zweiten Summanden in Gl. (5) allein auf der Änderung von $\Psi^{(1)}_1^0$ beruht. Hier ist die Auswirkung der Variationen von A^0 und $dA^0/dE \Big|_{E=\zeta}$ ohne erheblichen Rechenaufwand nicht zu übersehen. Nach HÄCKER⁵ ist die Größe $d^2A^0/dE^2 \Big|_{E=\zeta}$ wesentlich. Beschränkt man sich allein auf diesen Einfluß, so muß $\Psi^{(1)}_1^0$ durch die Abnahme der zweiten Ableitung von A^0 um $\frac{1}{3}(\Delta R/R_0)$ entsprechend kleiner werden. Da der dritte Term in Gl. (5) für unsere Abschätzung als klein vernachlässigbar ist, darf man in einer von HÄCKER⁵ gegebenen Darstellung die zugehörigen α -Werte interpolieren. Es folgt für diesen Anteil:

$$\begin{aligned} \Delta' \alpha &= 4,11 \frac{\Delta(d^2A^0/dE^2 \Big|_{E=\zeta})}{d^2A^0/dE^2 \Big|_{E=\zeta}} \\ &= -4,11 \cdot \frac{4}{3} (\Delta R/R_0) \mu\text{V}/^\circ\text{C}. \end{aligned} \quad (13)$$

Insgesamt fordert die Theorie für die angegebenen Widerstandsänderungen durch Chemisorption eine Variation der Thermokraft um

$$\begin{aligned} \Delta \alpha &= 1,455 \cdot \frac{1}{3} (\Delta R/R_0) - 4,11 \cdot \frac{4}{3} (\Delta R/R_0) \mu\text{V}/^\circ\text{C} \\ &= -5,0 (\Delta R/R_0) \mu\text{V}/^\circ\text{C}. \end{aligned} \quad (14)$$

Bezieht man diese Abnahme für einen Vergleich mit den Werten in Tab. 1 auf den theoretischen Betrag von $1,52 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$, so resultiert $\Delta \alpha/\alpha = -3,3 (\Delta R/R_0)$ bei $293 \text{ }^\circ\text{K}$ gegenüber einer mittleren gemessenen Änderung von $-3 (\Delta R/R_0)$.

Vorzeichen und Größe der Thermokraftänderung bei der Chemisorption werden damit von der Theorie in der richtigen Weise erfaßt. Die geringfügigen quantitativen Diskrepanzen sind zum Teil durch Meßunsicherheiten bei den Untersuchungen an dünnen Aufdampfschichten, zum Teil durch Vernachlässigungen bei der überschlägigen Abschätzung und schließlich durch gewisse Unterschiede bedingt, die auch beim kompakten Metall zwischen Theorie und Experiment bestehen.

Damit ist für die vorliegenden Untersuchungen die Schlußfolgerung berechtigt, daß die bei der Chemisorption auftretende Beeinflussung der elektrischen Transportvorgänge in Festkörpern über eine Variation der Elektronenzahl und nicht wesentlich durch eine Änderung des Streumechanismus in den oberflächennahen Schichten, etwa in der Art von Weglängeneffekten¹⁸, erfolgt, die sicherlich bei sehr dünnen Schichten zu erwarten sind.

Herrn Prof. Dr. E. Justi danken wir für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Versuche in seinem Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Bereitstellung von Leihgaben und Betriebsmitteln.

¹⁸ E. JUSTI, M. KOHLER u. G. LAUTZ, Z. Naturforsch. **6a**, 456, 544 [1951]. — R. NOSSEK, Z. Naturforsch. **16a**, 1162 [1961].