

Abb. 1. CURIE-Punktsverschiebung in Abhängigkeit von der Temperdauer.

mender Temperdauer in Richtung auf einen später auftretenden dritten CURIE-Punkt bei 210 °C, den des Zementits (Fe_3C). Diese CURIE-Punktsverschiebung ist in den thermomagnetischen Untersuchungen, die CRANGLE, SUCKSMITH³ und APAJEV⁴ im gleichen Temperaturbereich an vergleichbarem Probenmaterial durchgeführt haben, nicht gefunden worden.

⁵ K. H. JACK, J. Iron Steel Inst. (London) **169**, 26 [1951].

Der wandernde CURIE-Punkt ist einer verspannten zementitähnlichen Phase zuzuschreiben, die von JACK⁵ schon röntgenographisch nachgewiesen wurde. Die Verspannung dieser Phase heilt beim Tempern aus, was in einer Wanderung des CURIE-Punktes in Richtung auf den CURIE-Punkt des unverspannten Zementits zum Ausdruck kommt.

BELOUS und CHEREPIN⁶ haben durch schrittweise Erhöhung des Kaltverformungsgrades eines Zementit enthaltenden Stahles eine CURIE-Punktsverschiebung in umgekehrter Richtung von 210 °C auf 250 °C gefunden.

Aus unseren Meßergebnissen kann gefolgert werden, daß sich während der 3. Temperstufe unter spontanem Zerfall des ε -Eisencarbids sowohl eine verspannte zementitähnliche Zwischenphase als auch γ -Carbid ($\sim \text{Fe}_{20}\text{C}_9$) und nach ausreichend langer Temperdauer aus beiden Phasen schließlich Zementit bildet. Über Einzelheiten der Bildungs- und Zerfallsorgänge wird an anderer Stelle an Hand der vorliegenden Ergebnisse noch ausführlich berichtet.

Herrn Prof. Dr. H. LANGE möchten wir für die stete Förderung unserer Arbeit recht herzlich danken.

⁶ M. V. BELOUS u. V. T. CHEREPIN, Fiz. Metal. i Metalloved. (engl. Übers.) **14**, 140 [1962].

Gasadsorptionsverhalten, Hall-Effekt und Struktur von Wismutschichten

Von L. FRITSCHE und H. SEUFERT

Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule
Karlsruhe

(Z. Naturforschg. **18 a**, 1013—1015 [1963]; eingeg. am 2. August 1963)

Die elektrischen Eigenschaften dünner Wismutschichten sind wegen der besonderen Stellung des Wismuts unter den Metallen häufig untersucht worden. Insbesondere über das Verhalten der spezifischen Leitfähigkeit und der Elektronen-Austrittsarbeit bei der Adsorption von Gasen liegen umfangreiche Messungen von SUHRMANN und Mitarbeitern vor (s. SUHRMANN und KEUNE¹, SUHRMANN und WEDLER², SUHRMANN, WEDLER und DIERK³). Die Deutung dieser Messungen, speziell die aus ihnen entwickelten Vorstellungen über den Bindungscharakter des Sauerstoffs bei der Adsorption sind nicht zwingend und werden z. Tl. bezweifelt (s. SUHRMANN und WEDLER², Diskussionsbemerkung SACHTLER). Die von SUHRMANN untersuchten Schichten zeigen ferner einen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstands, aus dem auf Halbleitereigenschaften geschlossen wird. Diese Vermutung wird gestützt durch Messungen

von COLOMBANI und Mitarbeitern (s. z. B. COLOMBANI und HUET⁴), der für Schichten, die bei Zimmertemperatur aufgedampft werden, stets negative HALL-Konstanten findet. Im Gegensatz hierzu stehen Messungen von BUCKEL und HILSCH (s. z. B. BUCKEL⁵) an Schichten, die bei 4 °K kondensiert werden. Sie liefern auch bei Zimmertemperatur positive Werte der HALL-Konstanten, haben also n-Leitungscharakter. COLOMBANI zeigt jedoch, daß Schichten seiner Herstellungsbedingungen — Wismut zwischen zwei amorphen Bi_2O_3 -Filmen eingebettet — durch Erhitzen über den Schmelzpunkt ebenfalls n-leitend werden. Dennoch kann der Temperaturkoeffizient des Widerstands negativ bleiben.

Eine Klärung dieses sehr uneinheitlich scheinenden Verhaltens des Wismuts kann nur von einer genauen Diskussion der Schichtstruktur erwartet werden, die sich bei den verschiedenen Herstellungsbedingungen ergibt.

Die bei 4 °K kondensierten, zunächst amorphen Wismutfilme unterscheiden sich oberhalb ihrer Kristallisationstemperatur von 20 °K qualitativ nicht vom polykristallinen Kompaktmaterial. Es ist daher zu vermuten, daß Schichten, die oberhalb 20 °K unmittelbar als polykristalliner Niederschlag entstehen, noch eine zusätzliche Überstruktur besitzen, die ihre besonderen

¹ R. SUHRMANN u. H. KEUNE, Z. Elektrochem. **60**, 898 [1956].

² R. SUHRMANN u. G. WEDLER, Z. Elektrochem. **63**, 748 [1959].

³ R. SUHRMANN, G. WEDLER u. E.-A. DIERK, Z. Phys. Chem. **18**, 256 [1958].

⁴ A. COLOMBANI u. P. HUET, C. R. Acad. Sci., Paris **244**, 755 [1957].

⁵ W. BUCKEL, Beitrag in: Structure and Properties of Thin Films, John Wiley & Sons, Inc., New York u. London 1959, S. 53.



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.

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.

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.

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.

elektrischen Leitungseigenschaften erklärt und auch bei der Deutung des Gasadsorptionsverhaltens zu berücksichtigen ist.

Zur Untersuchung dieses Zusammenhangs haben wir Wismutfilme bei einer Unterlagentemperatur von 300 °K im Ultrahochvakuum mit einer Massenbeladungsdichte von einigen $10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$ hergestellt. Auf Glas als Unterlage bilden solche Schichten bei Normaltemperatur keinen zusammenhängenden Film. Deshalb verwenden SUHRMANN und Mitarbeiter 90 °K als Kondensationstemperatur. Erfahrungsgemäß werden aber beim Erhitzen der Verdampfungsspiralen bzw. -Öfen größere Mengen CO und CO₂ frei, die bei dieser Temperatur zusammen mit dem Wismut kondensieren und damit von vornherein die Reinheit der Versuchsbedingungen in Frage stellen. Wir verwenden daher Bi₂O₃ als Unterlage, das wegen seiner Adhäsionswirkung auf die kondensierenden Wismutatome auch bei 300 °K eine Inselbildung verhindert. Die Schichten werden nach dem Destillationsverfahren von ORT⁶ aufgedampft. Die etwas abgewandelte Anordnung hierzu besteht aus zwei Teilen (Abb. 1). Der von außen magnetisch bewegbare Verdampfer wird induktiv erhitzt und bei ca. 1200 °C gründlich ent gast. Danach wird eine kleine

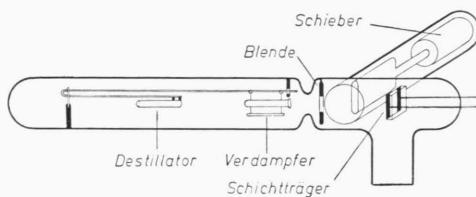


Abb. 1. Meßzelle.

Menge Wismut (spektralrein, Hersteller: Johnson & Matthey Ltd., London) in den Verdampfer überdestilliert, wobei sich die Öffnungen von Verdampfer und Destillator gegenüberstehen. Der Restgasdruck beträgt bei diesem Prozeß ca. $1 \cdot 10^{-8}$ Torr. Das Destillat ist i. allg. ausreichend ent gast, anderenfalls erzielt man durch wiederholtes Hin- und Rückdampfen Verbesserung. Bei der Herstellung der Schicht nimmt der Verdampfer die dargestellte Lage ein. Der Schichtträger hat einen Abstand von ca. 50 mm. Der Restgasdruck beträgt bei einer Bedampfungsgeschwindigkeit von $1 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ während der Bedampfungszeit von 3–5 min ca. $2 \cdot 10^{-9}$ Torr. (Nach der Restgasanalyse mit dem Omegatron hat der Sauerstoffpartialdruck dabei höchstens den Wert von $1 \cdot 10^{-10}$ Torr.) Der Schichtträger aus Duranglas ist mit Goldkontakteen versehen und wird zuvor in einer Anordnung nach GILLHAM und PRESTON⁷ mit einem 150 Å dicken Bi₂O₃-Film bis zur Mitte der Kontaktstreifen bedeckt. Die Meßzelle ist an eine UHV-Apparatur — bestehend aus einer Oldiffusionspumpe

⁶ W. ORT, Z. Phys. **163**, 230 [1961].

⁷ E. J. GILLHAM u. J. S. PRESTON, Chem. Age **1952**, S. 67.

⁸ M. N. MARKOV u. J. S. LINDSTROM, Soviet Phys.-Solid State **1**, 749 [1959].

⁹ R. SUHRMANN u. H. SCHNACKENBERG, Z. Phys. **119**, 287 [1942].

und einer $8 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ -Vac-Ion-Pumpe — angeschmolzen. Für Adsorptionsversuche werden die Gase in spektralreiner Form über ein Ventil (System Granville-Phillips) aus Vorratsflaschen eingelassen.

Die Untersuchungen ergeben folgendes Verhalten der Schichten:

1. Die spezifische Leitfähigkeit der Schichten von 300 Å Dicke ist um den Faktor 7 kleiner als die des Kompaktmaterials (vgl. hierzu MARKOV und LINDSTROM⁸). Nach dem Aufdampfen erniedrigt sich der Schichtwiderstand nach einem hyperbolischen Zeitgesetz (vgl. hierzu SUHRMANN und SCHNACKENBERG⁹). Tempern bis zu 120 °C beschleunigt diesen Prozeß. Der Temperaturkoeffizient des Widerstands ist negativ, nach Messungen von WOLBER¹⁰ ebenso das Vorzeichen der HALL-Konstanten.

2. Oberhalb der Schmelztemperatur fällt der Widerstand steil ab. Nach dem Wiedererstarren hat die HALL-Konstante ihr Vorzeichen gewechselt¹⁰, der Temperaturkoeffizient nur in manchen Fällen (vgl. hierzu z. B. COLOMBANI¹¹).

3. Ungetemperte Schichten von ca. 100 Å Dicke zeigen bei Drucken von $1 \cdot 10^{-8}$ Torr eingelassenen Sauerstoffs eine meßbare Widerstanderniedrigung, die bei $1 \cdot 10^{-5}$ Torr auf 1% maximal angewachsen ist. Bei größeren Zugabedrucken tritt eine erhebliche Widerstandserhöhung auf (vgl. SUHRMANN und KEUNE¹). Bis 120 °C getemperte Schichten liefern im ganzen Druckbereich nur Widerstandserhöhung bei zunehmendem Betrag der HALL-Konstanten¹⁰.

4. Durch Zugabe von Wasserstoff kann die Widerstandszunahme einer mit Wasserstoff belegten, ungetemperten Schicht rückgängig gemacht und der Anfangswiderstand sogar unterschritten werden (Abb. 2). Der Betrag der HALL-Konstanten nimmt dabei ab¹⁰. Bei einer bis 120 °C getemperten, anschließend mit Wasserstoff belegten Schicht kann — unter sonst gleichen Versuchsbedingungen — die Widerstandszunahme nur z. Tl. rückgängig gemacht werden (Abb. 3).

5. Ohne Vorbelegung mit Wasserstoff bewirkt Wasserstoffzugabe bis zu 10^{-3} Torr eine Widerstanderniedrigung von nur 3%.

6. Ebenso erzeugt Wasserdampf bis zu $3 \cdot 10^{-3}$ Torr an unbelegten, ungetemperten Filmen eine Widerstandsnahme von nur 2%.

Diese Ergebnisse legen folgende Deutung nahe:

1. Die Schichten bilden ein poröses Kristall-Konglomerat mit merklichen Übergangswiderständen an den Kontaktstellen der Körner (vgl. hierzu EHRLICH¹², der von ähnlichen Überlegungen ausgeht). Durch Altern und Tempern werden diese Übergangswiderstände erniedrigt, außerdem durch die gegenseitige thermische Ausdehnung der Körner bei Temperaturerhöhung, da der Schichtträger einen kleineren thermischen Ausdeh-

¹⁰ W. WOLBER, Diplomarbeit, Karlsruhe 1963.

¹¹ A. COLOMBANI u. P. HUET, Beitrag in: Structure and Properties of Thin Films, John Wiley & Sons, Inc., New York und London 1959, S. 253.

¹² G. EHRLICH, J. Chem. Phys. **35**, 2165 [1961].

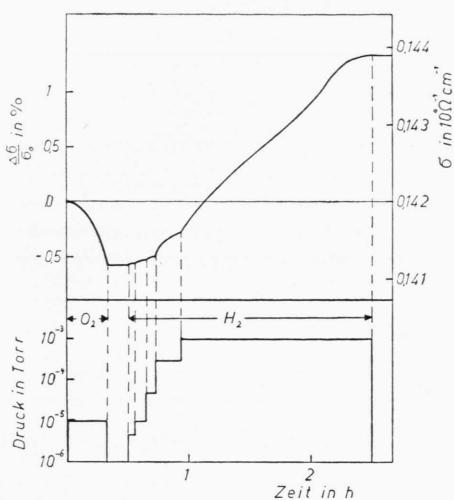


Abb. 2. Leitfähigkeitsänderung bei Adsorption von Sauerstoff und anschließend Wasserstoff an einer ungetemperten Schicht.

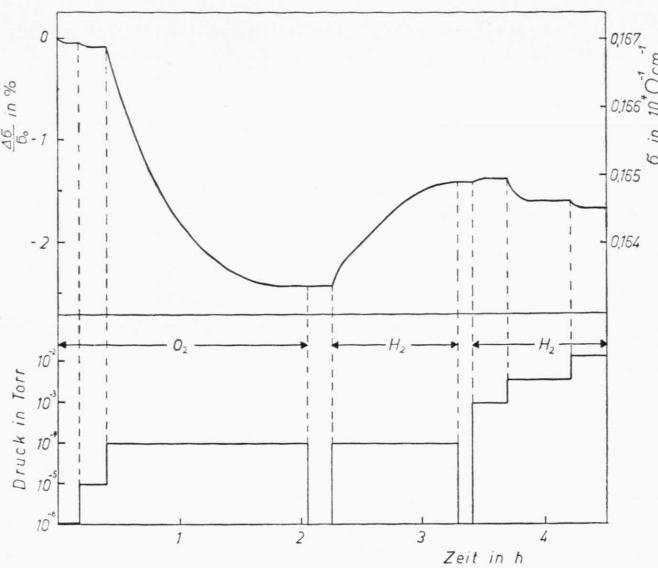


Abb. 3. Leitfähigkeitsänderung bei Adsorption von Sauerstoff und anschließend Wasserstoff an einer getemperten Schicht.

nungskoeffizienten hat. Daraus folgt ein negativer Temperaturkoeffizient des Widerstands.

Die Schichten wachsen partiell orientiert, mit der trigonalen Achse des Bi vorwiegend senkrecht zur amorphen Unterlage auf (s. hierzu LANE¹³, BOUND und RICHARDS¹⁴). Bei der HALL-Effektmessung ist das Magnetfeld parallel zu dieser Vorzugsrichtung. Wismut-Einkristalle zeigen bei einer solchen Anordnung ebenfalls Überschuß-p-Leitung (s. hierzu GITSU und IVANOV¹⁵).

2. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt geht das Wismut in die sehr viel besser leitende amorphe Phase über, wie sie bei den Experimenten von BUCKEL und HILSCH (vgl. BUCKEL⁵) unterhalb von 4°K in eingefrorener Form auftritt. Nach dem Wiedererstarren ist die Vorzugsorientierung der Kristallite zerstört. Man mißt jetzt die positive HALL-Konstante des polykristallinen Wismuts.

3. Eingelassener Sauerstoff wird bei jedem Druck auf der Oberfläche der Wismutkristallchen chemisorbiert. Dabei bilden die Mikrospalte an Kontaktübergängen besonders reaktive Stellen. Nach Messungen von ORT⁶ bewirkt aber ein Film chemisorbierten Sauerstoffs in solchen Spalten eine Erniedrigung des Kontaktwiderstandes. Sind die Spalten mit Sauerstoff gesättigt, kann keine weitere Erniedrigung mehr erzielt werden. Bei größeren Drucken des Sauerstoffs erfolgt die Chemisorption nur mehr an den freien Oberflächen, insbesondere an den festen Kontaktbrücken (vgl. EHRlich¹²). Dadurch erhöht sich der Widerstand, da durch

die Chemisorption die Zahl der Leitungselektronen abnimmt.

Bei getemperten Schichten sind die Mikrospalte eliminiert und können zum Gasadsorptionsverhalten nicht mehr beitragen.

4. Wegen der reaktiven Eigenschaften der Mikrospalte wird nachträglich eingesetzter Wasserstoff vorzugsweise dort angreifen und die Bindung des Sauerstoffs lockern oder ganz aufheben (Abb. 2). Es wäre denkbar, daß eine sich dort bildende Wasserkontaktbrücke herstellt. Bei größeren Zugabedrucken des Wasserstoffs kommen wieder die freien Oberflächen ins Spiel. Lockern und Entfernen des Sauerstoffs durch Reaktion mit dem Wasserstoff erhöht die Zahl der Leitungselektronen, und der Betrag der (negativen) HALL-Konstanten nimmt ab¹⁰. Offenbar können die freien Oberflächen aber nicht vollständig reduziert werden, denn bei getemperten Schichten verbleibt ein Resteffekt des Sauerstoffs (Abb. 3).

5. Nach Messungen von SIEVERTS und KRUMBHAAR¹⁶ tritt bei Wasserstoff keine Chemisorption an reinen Wismutoberflächen auf. Entsprechend ist die Widerstandsänderung klein. Das gleiche gilt auch für Wasserdampf.

Eine ausführliche Beschreibung und Diskussion weiterer Untersuchungen wird an anderer Stelle gegeben werden.

Wir benutzten zahlreiche Instrumente und sonstige Hilfsmittel, die Herrn Professor WOLF von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt waren.

¹³ C. T. LANE, Phys. Rev. **48**, 193 [1935].

¹⁴ M. BOUND u. D. A. RICHARDS, Proc. Roy. Soc., Lond. **51**, 256 [1939].

¹⁵ D. V. GITSU u. G. A. IVANOV, Soviet Phys.-Solid State **2**, 1323 [1961].

¹⁶ A. SIEVERTS u. W. KRUMBHAAR, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 893 [1910].