

Spezifischer Widerstand und Thermokraft aufgedampfter Nickelfilme bei 273 °K

G. WEDLER, H. REICHENBERGER¹ und H. WENZEL^{2, *}

Institut für Physikalische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg

(Z. Naturforsch. 26 a, 1444—1451 [1971]; eingegangen am 18. Juni 1971)

Es wird eine Methode zur gleichzeitigen Messung des spezifischen Widerstandes und der Thermokraft aufgedampfter Metallfilme im Bereich der Raumtemperatur beschrieben.

Die Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen Widerstandes, des Widerstandstemperaturkoeffizienten und der Thermokraft werden für ein Einbandmodell mit Hilfe der Weglängentheorie von Fuchs und Sondheimer bzw. der Theorie der Streuung an den Kristallitgrenzen diskutiert. Es zeigt sich, daß die an Nickelfilmen mit Schichtdicken zwischen 25 und 1000 Å gewonnenen experimentellen Ergebnisse mit diesen Ansätzen qualitativ gut beschrieben werden können.

Zur Untersuchung der Vorgänge bei der heterogenen Katalyse an Übergangsmetallen werden häufig Messungen an dünnen, unter UHV-Bedingungen aufgedampften Schichten dieser Metalle durchgeführt. Vor einer Diskussion des Einflusses adsorbierter Gase (vgl. die nachfolgende Arbeit³) sollte allerdings versucht werden, zunächst die Eigenschaften der reinen Filme, in der vorliegenden Arbeit den elektrischen Widerstand und die Thermokraft von Nickelfilmen, bei verschiedenen Schichtdicken zu messen und durch ein Modell befriedigend zu beschreiben. Untersuchungen über die Thermokraft dünner Schichten verschiedener Metalle liegen unter anderem von JUSTI⁴, REIMER⁵, SAVORNIN⁶, NOSSEK⁷ und WOROBAY⁸ vor. Der spezifische Widerstand dünner Nickelfilme wurde ebenfalls in mehreren Arbeiten untersucht (vgl. z. B. ^{9, 10}).

In der vorliegenden Arbeit soll geprüft werden, inwieweit mit den für die Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen Widerstandes entwickelten Modellvorstellungen^{10, 11} eine Beschreibung der Thermokraft und des Widerstandstemperaturkoeffizienten von Nickelfilmen möglich ist.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. WEDLER, Institut für Physikalische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg, D-8520 Erlangen, Fahrstraße 17.

* Jetzt Institut für Technische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg.

¹ H. REICHENBERGER, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1970.

² H. WENZEL, Dissertation, TH Hannover 1968.

³ G. WEDLER, H. REICHENBERGER u. H. WENZEL, Z. Naturforsch. 26 a, 1452 [1971]; nachstehende Arbeit.

⁴ E. JUSTI, M. KOHLER u. G. LAUTZ, Z. Naturforsch. 6 a, 456 [1951].

⁵ L. REIMER, Z. Naturforsch. 12 a, 525 [1957].

⁶ F. SAVORNIN, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. Paris 248, 3133 [1959].

1. Experimentelles

Die Untersuchungen wurden an einer Ultrahochvakuumapparatur durchgeführt, an der auch die Adsorptionsmessungen an aufgedampften Metallfilmen vorgenommen wurden, die in der anschließenden Arbeit³ beschrieben werden. Abbildung 1 zeigt ein Blockdiagramm dieser in Ganzglasbauweise erstellten Apparatur. Die Einzelheiten sind aus der Legende zu entnehmen.

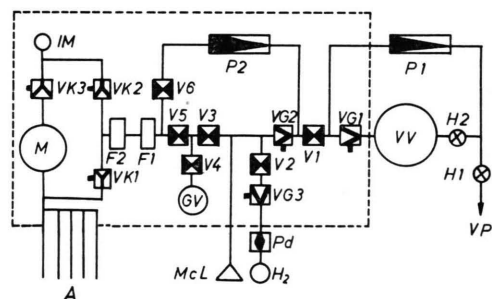


Abb. 1. Blockdiagramm der Ultrahochvakuumapparatur. VP: Vorpumpe, H: Schliffhahn, VV: Vorvakuumkolben, P: Quecksilberdiffusionspumpe, VG: quecksilbergedichtetes Glockenventil, V: Quecksilber-Standventil, VK: poliertes Kugelschliffventil, F: Kühlfalle, Pd: Palladiumröhrchen, H₂: Vorratsbehälter für Wasserstoff, GV: Gasvorratskolben, A: Rechen für CO-Ampullen, McL: McLeod-Manometer, IM: Ionisationsmanometerröhre, M: Meßzelle.

⁷ R. NOSSEK, Z. Physik 174, 296 [1963].

⁸ W. WOROBAY, P. LINDENFELD u. B. SERIN, in: R. NIEDERMAYER u. H. MAYER, Grundprobleme der Physik dünner Schichten, Vandenhoeck & Rupprecht, Göttingen 1966, S. 579.

⁹ G. WEDLER u. M. FOUAD, Z. Phys. Chem. N.F. 140, 1 [1964].

¹⁰ P. WISSMANN, Thin Solid Films 5, 329 [1970].

¹¹ E. H. SONDHEIMER, Adv. Phys. 1, 1 [1952].

¹² G. WEDLER, F. J. BRÖCKER, H. G. KOCK u. C. WÖLFING, in: R. NIEDERMAYER u. H. MAYER, Grundprobleme der Physik dünner Schichten, Vandenhoeck & Rupprecht, Göttingen 1966, S. 566.



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 digitalized 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.

nehmen. Zur Erzeugung des Ultrahochvakuums konnte der mit einer gestrichelten Linie umrandete Bereich bei etwa 400 °C ausgeheizt werden.

Die Meßzelle (Abb. 2) wurde aus den für Widerstandsmessungen gebräuchlichen Kugelzellen¹² ent-

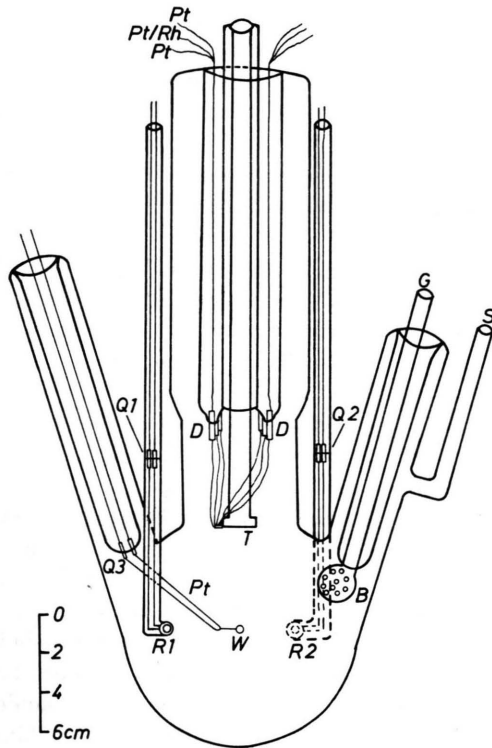


Abb. 2. Meßzelle zur gleichzeitigen Bestimmung des Widerstandes und der Thermokraft aufgedampfter Metallfilme. T: Schichtträger, D: Vakuumdurchführungen, Q₁, Q₂: zweipolige Quetschfüße, Q₃: vierpoliger Quetschfuß, R: Platin-Ringfolien, Pt: Platinbügel als Halterung der Wendel W, B: Gasbrause.

wickelt². Der an einen Einliterkolben angeschmolzene Aufsatz gestattet eine gleichzeitige Bestimmung des Widerstandes und der Thermokraft der auf den Träger T (Abb. 3) aufgedampften Metallfilme bei 273 °K.

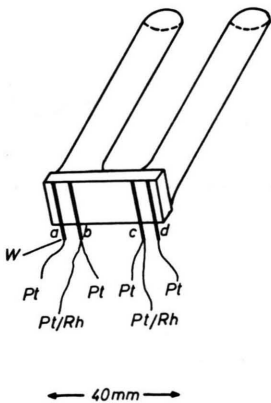


Abb. 3. Schichtträger.

Der Träger (40 × 15 × 4 mm³) besteht aus Wolframeinschmelzglas. Seine Stirnfläche ist optisch plan geschliffen. Als Kontakte dienen vier in das Glas eingeschmolzene Wolframstifte von 1 mm Durchmesser, die bei der Herstellung der planen Oberfläche mit angeschliffen wurden. Auf die Oberfläche der Stifte sind als Zuleitungen Platin- bzw. Platinrhodiumdrähte von 0,1 mm Durchmesser und etwa 50 mm Länge aufgepunktet. An diese dünnen Drähte sind dickere aus dem jeweils gleichen Material mit 0,3 mm Durchmesser angeschmolzen und über die Vakuumdurchführungen D nach außen geführt.

In einer ersten Zelle² werden die Zuleitungen durch in das Glas eingeschmolzene Vakuumröhrchen nach außen geführt. Die Drähte sind direkt, das heißt ohne Lot, mit den Vakuumröhrchen vakuumdicht verschweißt. In einer zweiten Zelle¹ erfolgt die Durchführung über in das Glas eingeschmolzene Wolframstifte (25 mm Länge, 1 mm Durchmesser), an die die Platin- bzw. Platinrhodiumdrähte jeweils innen und außen angepunktet sind.

Die Filme werden bei einem Vakuum $< 4 \cdot 10^{-10}$ Torr von einer Wendel aus spektralreinem Nickeldraht (Fa. Johnson, Matthey & Co., Ltd., London) mit einer Geschwindigkeit von 6 bis 10 Å/min auf die Kugel und den Träger aufgedampft. Beide werden durch flüssigen Stickstoff auf 77 °K gekühlt. Anschließend werden die Filme bei 333 °K getempert. Dabei wird darauf geachtet, daß der Film auf dem Träger eine Stunde lang auf dieser Temperatur gehalten wird. Im Anfangsstadium der Temperung steigt der Druck vorübergehend, von Film zu Film verschieden, auf $2 \cdot 10^{-9}$ bis $4 \cdot 10^{-8}$ Torr an. Dieser Druckstoß wird durch Gase hervorgerufen, die in der auf 77 °K gekühlten Zelle gegetert wurden. Es handelt sich vor allem um N₂, daneben um H₂, He und Ar¹³. Nach dem Tempern wird die Zelle in ein Eisbad von 273 °K gebracht.

Der Widerstand des Films auf der Kugel kann über die eingeschmolzenen Platinringfolien (R₁ und R₂) mit einer Wheatstone-Brücke der Fa. Otto Wolff, Berlin, ermittelt werden. Er wird nur zur Kontrolle, besonders bei Gasbelegung, mitgemessen.

Zur Bestimmung des Widerstandes am Träger fließt ein konstanter Strom durch einen Normalwiderstand R_N und über die beiden äußeren Zuleitungen a und d durch die Schicht. Aus dem Verhältnis des Spannungsabfalls U_N am Normalwiderstand bzw. U_{bc} zwischen den beiden inneren Kontakten b und c kann der spezifische Widerstand der Schicht berechnet werden:

$$\rho = R_N \frac{U_{bc}}{U_N} \frac{l}{b d} \quad (1)$$

mit l als Abstand zwischen den Stiften b und c, b als Breite des Trägers und der Schichtdicke d , die aus der spektralphotometrisch bestimmten Nickelmenge auf dem Träger berechnet wird.

Die absolute Thermokraft S eines Metalls kann nicht ohne weiteres gemessen werden. Werden aber zwei Me-

¹³ G. WEDLER, G. FISCH u. H. PAPP, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 74, 186 [1970].

talle A und B zu einem Thermopaar verbunden, so ergibt sich seine differentielle Thermokraft zu

$$S_{AB} = S_A - S_B = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} (U/\Delta T). \quad (2)$$

Bei der vorliegenden Versuchsanordnung bilden die Nickelschicht und die Platindrähte an den Kontakten b und c ein Thermopaar.

Damit die Thermokraft des aufgedampften Films bestimmt werden kann, wird zwischen den beiden inneren Wolframstiften eine Temperaturdifferenz erzeugt. Zu diesem Zweck sind auf der Rückseite des Trägers zwei Glasrohre aufgeschmolzen. Das eine Rohr wird mit Eis/Wasser-Gemisch gefüllt, das andere mit Wasser, das durch elektrische Heizung um einige Grad (meist zwei bis drei Grad) über den Schmelzpunkt erwärmt wird.

Die Temperaturdifferenz zwischen den Stiften b und c ergibt sich — wenn der zur Widerstandsmessung benötigte Strom ausgeschaltet ist — aus den Thermospannungen U_b und U_c der bei b und c aufgepunkteten Pt/Pt10%Rh-Thermoelemente, deren zweite Lötstelle außerhalb der Zelle in einem Eisbad liegt. Die durch die Temperaturdifferenz verursachte Thermospannung U'_{bc} des Paares Nickelfilm/Platindraht wird zwischen den Stiften b und c über die Platindrähte gemessen.

Da die absolute Thermokraft S_{Pt} des Platins und die differentielle Thermokraft $S_{Pt/PtRh}$ des Paares Pt/Pt10%Rh bei 273 °K bekannt sind¹⁴, kann die absolute Thermokraft der Nickelschicht berechnet werden:

$$S_{Ni} = S_{Pt} + S_{Pt/PtRh} \cdot U'_{bc} / (U_b - U_c). \quad (3)$$

Die Spannungsmessungen am Träger erfolgen mit einem fünfstelligen thermokraftfreien Kompensator der Fa. Otto Wolff, Berlin, mit einer Empfindlichkeit von 10^{-8} V.

2. Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen Widerstandes und der Thermokraft

In Abb. 4 sind die nach Gl. (1) für 273 °K bestimmten spezifischen Widerstände der Nickelfilme auf dem Träger doppeltlogarithmisch als Funktion der Schichtdicke aufgetragen. In Abb. 5 ist für die gleichen Nickelfilme die absolute Thermokraft bei 273 °K als Funktion der Schichtdicke dargestellt.

Die an zwei verschiedenen Trägern in den zwei verschiedenen Zellen gewonnenen Werte (Kreuze bzw. Kreise) weichen nicht wesentlich voneinander ab.

Ein Versuchs zur quantitativen Beschreibung dieser Ergebnisse sollte von der Tatsache ausgehen, daß Nickel ein ferromagnetisches Übergangsmetall ist. In diesem Fall muß die Behandlung der elektrischen Leitfähigkeit im allgemeinen mit einem Zweibandmodell erfolgen. Ferner muß die komplizierte Struktur der einzelnen Bänder berücksichtigt werden, wie sie zum Beispiel von CONNOLLY¹⁵ berechnet wurde. Die für das Widerstandsverhalten dünner Metallfilme existierenden Ansätze^{10, 11} beruhen aber auf dem Modell freier Elektronen in einem Leitungsband. Wenn diese Vorstellungen im folgenden auf die in den Abb. 4 und 5 dargestellten Ergebnisse an dünnen Nickelfilmen angewendet werden, kann es sich nur um eine erste grobe Näherung handeln.

Zur Deutung des Widerstandsverhaltens dünner Filme der verschiedensten Metalle wurde bisher fast

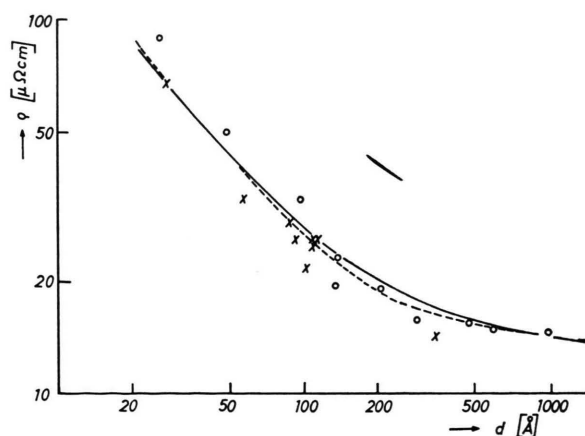


Abb. 4. Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen Widerstandes ρ aufgedampfter Nickelfilme bei 273 °K (Kreuze: Zelle 1, Kreise: Zelle 2).

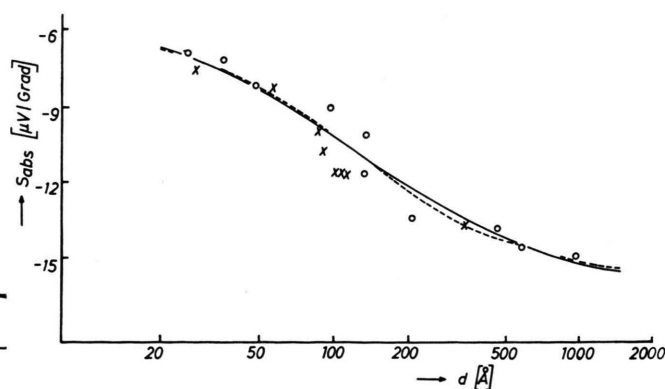


Abb. 5. Schichtdickenabhängigkeit der Thermokraft aufgedampfter Nickelfilme bei 273 °K (Kreuze: Zelle 1, Kreise: Zelle 2).

¹⁴ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Band II, Teil 6, Springer-Verlag, Berlin 1959.

¹⁵ J. W. D. CONNOLLY, Phys. Rev. **159**, 415 [1967].

ausschließlich die sogenannte Weglängentheorie von FUCHS und SONDHEIMER¹¹ herangezogen. Ein Einfluß der polykristallinen Struktur der Schichten wurde erst kürzlich von MAYADAS¹⁶ und WISSMANN¹⁰ berücksichtigt. Allen Modellen ist gemeinsam, daß sie von freien Elektronen in einem Band ausgehen. Die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Schichtdicke wird durch die Annahme beschrieben, daß bei dünnen Filmen eine Streuung der Leitungselektronen an zusätzlichen Grenzflächen erfolgt, die beim kompakten Metall nicht vorliegen.

Im folgenden wird für die Anwendung der Weglängentheorie und des Ansatzes nach Wißmann näherungsweise angenommen, daß der durch die Streuung verursachte schichtdickenabhängige Zusatzwiderstand ϱ_d additiv zum Gesamtwiderstand beiträgt

$$\varrho = \varrho_0 + \varrho_d; \quad (4)$$

ϱ_0 ist dabei der spezifische Widerstand des entsprechenden Materials mit unendlicher Schichtdicke. Die Dichte der freien Elektronen wird unabhängig von der Schichtdicke angenommen.

Bei der Weglängentheorie wird nur der Einfluß der Streuung an den Filmoberflächen berücksichtigt. Mit der zusätzlichen Annahme einer schichtdickenunabhängigen Fehlordnung im Film ergibt sich dann

für den spezifischen Widerstand bei der Schichtdicke d als gute Näherung¹²

$$\varrho(d) = \varrho_0(1 + 0,4(1-p) l_0/d), \quad (5)$$

wenn l_0 die mittlere freie Weglänge der Elektronen bei unendlicher Schichtdicke bedeutet und p den Bruchteil der Elektronen, der an den Oberflächen spiegelnd reflektiert wird.

Der Ansatz von WISSMANN¹⁰ geht von dem experimentellen Befund^{17,18} aus, daß aufgedampfte Nickelfilme aus Kristalliten aufgebaut sind, deren mittlere Größe D stark von der Schichtdicke d abhängt. Abbildung 6 zeigt diese Abhängigkeit für verschiedene Filme, die bei unterschiedlichen Temperaturen getempert wurden. Die Kurven für 150 °K, 300 °K und 500 °K beruhen auf Meßwerten¹⁹, die Kurve für 333 °K wurde durch Interpolation gewonnen. Für den Widerstand ergibt sich mit der Annahme $p=1$, das heißt völlig spiegelnder Reflexion der Elektronen an den Filmoberflächen, und für würfelförmige Kristallite¹⁰:

$$\varrho(d) = \varrho_0(1 + K l_0/D(d)). \quad (6)$$

Die Konstante K ist charakteristisch für die Streuung der Elektronen an den Kristallitgrenzen.

Wird die Zahl der Grenzflächenatome auf das gesamte Volumen der Schicht bezogen, so besagen die

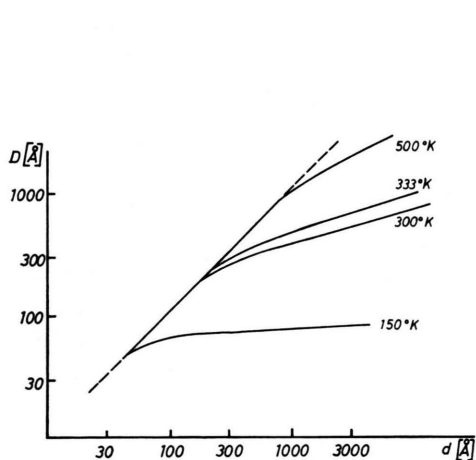


Abb. 6. Mittlere Kristallitgröße D verschieden hoch getemperteter Nickelfilme in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

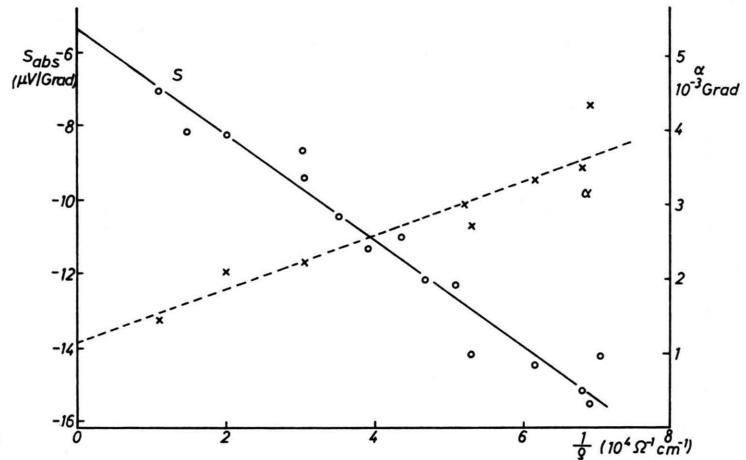


Abb. 7. Absolute Thermokraft ϱ_{abs} (Kreise) und Widerstandstemporkoeffizient α (Kreuze) aufgedampfter Nickelfilme in Abhängigkeit von der spezifischen Leitfähigkeit $1/\varrho$.

¹⁶ A. F. MAYADAS, M. SHATZKES u. J. F. JANAK, Appl. Phys. Letters **14**, 345 [1969].

¹⁷ R. SUHRMANN, R. GERDES u. G. WEDLER, Z. Naturforsch. **18a**, 1208 [1963].

¹⁸ G. WEDLER u. P. WISSMANN, Z. Naturforsch. **23a**, 1544 [1968].

¹⁹ P. WISSMANN, Thin Solid Films **6**, R 67 [1970].

Gln. (5) und (6), daß der schichtdickenabhängige Zusatzwiderstand ϱ_d proportional zur Konzentration der Grenzflächenatome ist, die selbst wiederum umgekehrt proportional zum Abstand d bzw. D zweier paralleler Grenzflächen ist.

Nach diesen Gleichungen berechnete, den Meßwerten angepaßte Kurven sind in Abb. 4 eingezeichnet: Die durchgezogene Kurve ergibt sich nach der Weglängentheorie [Gl. (5)] mit den Werten

$$\varrho_0 = 12,5 \mu\Omega \text{ cm} \quad \text{und} \quad (1-p) \cdot l_0 = 300 \text{ \AA},$$

die gestrichelte Kurve nach Gl. (6) und den Werten für D nach Abb. 6 (interpolierte Kurve für die Temperatur 333°K) mit den Konstanten

$$\varrho_0 = 10,2 \mu\Omega \text{ cm} \quad \text{und} \quad K l_0 = 150 \text{ \AA}.$$

Bedingt durch den Knick in der Kurve $D=f(d)$ hat die gestrichelte Kurve eine stärkere Krümmung bei mittleren Schichtdicken, die eine etwas bessere Anpassung an die experimentellen Werte erlaubt. Für kompaktes Nickel hat der spezifische Widerstand bei 273°K den Wert $6,14 \mu\Omega \text{ cm}^{14}$. Das deutet darauf hin, daß die Nickelfilme bei der durchgeführten Behandlung noch nicht vollständig ausgetempert sind und einen merklichen Restwiderstand besitzen.

Die Dickenabhängigkeit der Thermokraft der aufgedampften Filme (Abb. 5) soll ausgehend von den Ansätzen beschrieben werden, die für den spezifischen Widerstand bestehen.

Die Thermokraft eines Metalls setzt sich im wesentlichen aus zwei Beiträgen zusammen, der Diffusionsthermokraft und der Phonon-Drag-Thermokraft. Der Phonon-Drag-Effekt spielt bei Nickel erst bei Temperaturen unter 150°K eine merkliche Rolle²⁰; er kann also im untersuchten Temperaturbereich um 273°K vernachlässigt werden.

Für die Diffusionsthermokraft gilt²¹

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{|e| E_F} \cdot \frac{\partial \ln \varrho}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} = C \cdot \frac{\partial \ln \varrho}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} \quad (7)$$

Dabei bedeuten k die Boltzmann-Konstante, e die elektrische Elementarladung und E_F die Fermi-Energie. C hat bei einer Fermi-Energie von 9 eV^{15} den Wert $C = 0,62 \mu\text{V}/\text{Grad}$. Voraussetzung bei Gl. (7) ist, daß die Streuung der Leitungselektronen an Fehlstellen oder Phononen die Einstellung eines

Gleichgewichtszustandes für die Elektronen und Gitterschwingungen bewirkt²², das heißt, daß die Existenz einer mittleren freien Weglänge angenommen werden kann.

Diese Bedingung ist einerseits bei sehr tiefen Temperaturen erfüllt, wenn die Streuung an Gitterstörungen oder Fremdatomen stark überwiegt, andererseits bei Temperaturen von der Größe der Debye-Temperatur, wenn die Wechselwirkung der Elektronen mit hochfrequenten Gitterschwingungen den Hauptbeitrag zum Widerstand liefert.

Die Widerstandsmessungen an den Nickelfilmen zeigen, daß hier der Beitrag der Streuung an den Grenzflächen vergleichbar ist mit dem temperaturabhängigen Widerstand. Die Auswirkung dieser Tatsache und eine unter Umständen durch die Grenzflächen verursachte Veränderung des Spektrums der Gitterschwingungen wird im weiteren nicht berücksichtigt.

Wird ϱ nach Gl. (5) bzw. (6) in Gl. (7) eingesetzt und die Differentiation durchgeführt, so ergibt sich bei Berücksichtigung der Energieabhängigkeit der Parameter $(1-p)$ bzw. K für die Schichtdickenabhängigkeit der Thermokraft nach der Weglängentheorie

$$S(d) = S_0 + C \cdot \left(1 + \frac{d}{0,4 l_0 (1-p)} \right)^{-1} \cdot \left(\frac{\partial \ln l_0}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} + \frac{\partial \ln (1-p)}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} \right) \quad (8)$$

bzw. für die Streuung an den Kristallitgrenzen

$$S(d) = S_0 + C \cdot \left(1 + \frac{D(d)}{K l_0} \right)^{-1} \cdot \left(\frac{\partial \ln l_0}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} + \frac{\partial \ln K}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} \right). \quad (9)$$

$S_0 = C \cdot \frac{\partial \ln \varrho_0}{\partial \ln E} \Big|_{E_F}$ ist die Thermokraft bei unendlicher Schichtdicke.

Ein der Gl. (8) entsprechender Ausdruck, jedoch ohne Berücksichtigung der Energieabhängigkeit von p , wurde erstmals von KOHLER²³ auf der Grundlage der exakten Weglängentheorie hergeleitet. Im allgemeinen Fall jedoch können p bzw. K nicht als energieunabhängig angenommen werden.

Mit Hilfe von Gl. (8) bzw. (9) berechnete Kurven sind in Abb. 5 eingezeichnet. Die beste Anpassung an die Meßwerte wurde für die Weglängen-

²⁰ F. J. BLATT, Proc. Phys. Soc. London A **83**, 1065 [1964].

²¹ N. F. MOTT u. H. JONES, Theory of Metals and Alloys, Clarendon Press, Oxford 1936.

²² D. K. C. MACDONALD, Thermoelectricity, John Wiley & Sons, New York, London 1962.

²³ E. JUSTI, M. KOHLER u. G. LAUTZ, Z. Naturforsch. **6a**, 544 [1951].

theorie mit

$$l_0(1-p) = 300 \text{ \AA}, \quad S_0 = -16,5 \text{ \mu V/Grad},$$

$$\left(\frac{\partial \ln l_0}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} + \frac{\partial \ln(1-p)}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} \right) = 19$$

bzw. für Streuung an Kristallitgrenzen mit

$$l_0 K = 200 \text{ \AA}, \quad S_0 = -19,5 \text{ \mu V/Grad},$$

$$\left(\frac{\partial \ln l_0}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} + \frac{\partial \ln K}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} \right) = 23$$

erreicht. Die Werte für $l_0(1-p)$ bzw. $l_0 K$ stimmen gut mit den aus den Widerstandsmessungen gewonnenen überein. Die Thermokraft des kompakten Nickels bei 273 °K beträgt $-19 \text{ \mu V/Grad}^{14}$.

Die Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen Widerstandes und der Thermokraft der untersuchten Nickelfilme kann mit den Formeln, die aus dem einfachen Modell folgen, qualitativ gut beschrieben werden. Für die Konstanten ergeben sich Werte von vernünftiger Größe. Lediglich der Wert von etwa 20 für

$$\frac{\partial \ln l_0}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} + \frac{\partial \ln K}{\partial \ln E} \Big|_{E_F}$$

weicht weit von $\frac{\partial \ln l_0}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} = 2$ ab, wie sich für freie Elektronen ergeben sollte. Das ist aber nicht überraschend, da die tatsächliche Bandstruktur des Nickels nicht berücksichtigt wurde.

An aufgedampften Kupferfilmen konnte GOUAULT (vgl. l. c.²⁴) den Verlauf des Widerstandes und der Thermokraft gut mit den aus der Weglängentheorie entwickelten Gleichungen beschreiben. Kupfer, mit positiver Thermokraft für kompaktes Material, und Nickel zeigen also qualitativ die gleiche Schichtdickenabhängigkeit, allerdings ist bei Nickel die Änderung der Thermokraft etwa um den Faktor 10 stärker als bei Kupfer. Dementsprechend fand Gouault für Kupfer, bei Annahme von $p=0$, einen Wert

$$\frac{\partial \ln l_0}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} = 2,13,$$

der nur unwesentlich vom Wert für freie Elektronen abweicht.

3. Zusammenhang zwischen spezifischem Widerstand, Widerstandstemperaturkoeffizient und Thermokraft

Im Rahmen der Modellvorstellungen, die im vorangegangenen Abschnitt benutzt wurden, sollten, wie nachfolgend gezeigt wird, einfache Zusammenhänge

zwischen den Größen ϱ , S und dem Widerstandstemperaturkoeffizienten (WTK) α , bestehen. Der WTK ist definiert durch

$$\alpha = \frac{1}{\varrho} \frac{d\varrho}{dT} = \frac{d \ln \varrho}{dT}. \quad (10)$$

Diese Gleichung ist von ähnlicher Form wie Gl. (7) für die Thermokraft und erlaubt eine weitgehend parallele Behandlung der Größen α und S .

Wird ϱ von Gl. (4) in Gl. (7) eingesetzt, so ergibt sich

$$S = C \frac{\partial \ln \varrho}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} = C \frac{\varrho_0}{\varrho_0 + \varrho_d} \frac{\partial \ln \varrho_0}{\partial \ln E} \Big|_{E_F}$$

$$+ C \frac{\varrho_d}{\varrho_0 + \varrho_d} \frac{\partial \ln \varrho_d}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} \quad (11)$$

$$= \frac{\varrho_0}{\varrho} S_0 + \frac{\varrho_d}{\varrho} S_d = S_d + \frac{\varrho_0}{\varrho} (S_0 - S_d).$$

Diese Beziehung ist die sogen. Nordheim-Gorter-Regel²². Bei ihrer Herleitung wird angenommen, daß jeder Streuprozess eine für ihn charakteristische Thermokraft hervorruft. S_d sollte also dem Beitrag der Grenzfläche zur Thermokraft entsprechen.

Ein Ausdruck von der Form der Gl. (11) kann aus Gl. (10) auch für den WTK gebildet werden:

$$\alpha = \alpha_d + \frac{\varrho_0}{\varrho} (\alpha_0 - \alpha_d); \quad (12)$$

$\alpha_d = d \ln \varrho_d / dT$ kann dabei als Beitrag des zusätzlichen Streuvorganges zum WTK betrachtet werden. Die Gln. (11) bzw. (12) besagen, daß eine Auftragung der experimentellen Werte für die Thermokraft bzw. den WTK gegen den Reziprokwert des spezifischen Widerstandes einen linearen Zusammenhang ergeben sollte. Die Gültigkeit von Gl. (11) für die Thermokraft wurde an verschiedenen kompakten Metallen für zusätzliche Streuung an Gitterstörungen oder an Fremdatomen bestätigt^{7, 22}.

Für die Nickelfilme, deren spezifischer Widerstand und Thermokraft in Abb. 4 bzw. 5 dargestellt ist, wurde in Abb. 7 die Thermokraft (Kreise) bzw. der WTK (Kreuze) als Funktion von $1/\varrho$ aufgetragen.

α wurde aus den in der zweiten Zelle bei 333 °K und 273 °K gemessenen Widerständen berechnet:

$$\alpha = (R_{333} - R_{273}) / 60 R_{273}. \quad (13)$$

Für den WTK des kompakten Nickels wird im Temperaturbereich von 273 °K bis 373 °K $\alpha = 6,92 \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1}$ als wahrscheinlichster Wert angegeben.

²⁴ J. GOUAULT, J. Physique **28**, 931 [1967].

ben¹⁴. Der WTK ändert sich in diesem Bereich nicht sehr stark, so daß die mit Gl. (13) berechneten Werte ein gutes Maß für α bei 273 °K sein sollten.

Für den Beitrag der Grenzflächen zur Thermokraft bei 273 °K ergibt sich aus dem Achsenabschnitt der eingezeichneten Geraden

$$S_d = -5,5 \mu\text{V/Grad.}$$

Aus der Steigung

$$\varrho_0(S_0 - S_d) = -1,4 \cdot 10^{-4} \mu\text{V/Grad} \cdot \Omega\text{cm}$$

folgt für die Thermokraft S_0 des Nickels bei unendlicher Schichtdicke mit den entsprechenden ϱ_0 -Werten nach der Weglängentheorie:

$$S_0 = -16,7 \mu\text{V/Grad},$$

bei Streuung an den Kristallitgrenzen:

$$S_0 = -19,2 \mu\text{V/Grad}.$$

Für den Beitrag der Grenzflächen zum WTK ergibt sich entsprechend

$$\alpha_d = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1}$$

sowie

$$\alpha_0 = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1}$$

nach der Weglängentheorie bzw.

$$\alpha_0 = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1}$$

für Streuung an den Kristallitgrenzen.

S_d und α_d sind unabhängig von der Schichtdicke. Die Grenzflächen liefern also nicht nur einen charakteristischen Beitrag zur Thermokraft⁷, sondern auch zum WTK unabhängig von der auf das Volumen bezogenen Konzentration an Grenzflächenatomen.

Die Gln. (11) und (12) lassen sich auf die Form

$$S = S_0 + \frac{\varrho_d}{\varrho} (S_d - S_0) \quad (14)$$

$$\text{bzw.} \quad \alpha = \alpha_0 + \frac{\varrho_d}{\varrho} (\alpha_d - \alpha_0) \quad (15)$$

bringen. Ein Vergleich von Gl. (14) mit (9) zeigt unter Berücksichtigung von (6), daß für Streuung an Kristallitgrenzen, bei Ersatz von K durch $(1-p)$ auch für die Weglängentheorie,

$$S_d - S_0 = C \left(\frac{\partial \ln l_0}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} + \frac{\partial \ln K}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} \right) \quad (16)$$

gilt. Entsprechend kann für α abgeleitet werden

$$\alpha_d - \alpha_0 = \frac{\partial \ln l_0}{\partial T} + \frac{\partial \ln K}{\partial T} \quad (17)$$

Existiert eine freie Weglänge für die Leitungselektronen, so gilt in Verallgemeinerung des Mo-

dells freier Elektronen²¹

$$\varrho_0 \sim \frac{1}{l_0 A} \quad (18)$$

mit der Fermi-Fläche A . Das bedeutet:

$$S_0 = -C \left(\frac{\partial \ln l_0}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} + \frac{\partial \ln A}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} \right) \quad (19)$$

$$\text{und} \quad \alpha_0 = -d \ln l_0 / dT. \quad (20)$$

Aus den Gln. (16) und (17) folgt daher

$$S_d = C \left(\frac{\partial \ln K}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} - \frac{\partial \ln A}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} \right) \quad (21)$$

$$\text{und} \quad \alpha_d = \frac{d \ln K}{d \ln T} \cdot \frac{1}{T}. \quad (22)$$

Mit den Werten für S_d und C ergibt sich aus (21)

$$\left(\frac{\partial \ln A}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} - \frac{\partial \ln K}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} \right) = 9$$

für Streuung an Kristallitgrenzen. $\partial \ln A / \partial \ln E|_{E_F}$ sollte für freie Elektronen den Wert 1 haben. GOUAULT²⁴ fand für Kupfer den Wert -3,5.

Aus (22) folgt mit dem experimentell gefundenen Wert für α_d bei 273 °K

$$d \ln K / d \ln T = \frac{1}{3}.$$

Demnach sollte die Streuung an den zusätzlichen Kristallitgrenzen deutlich temperaturabhängig sein. An anderer Stelle²⁵ wird gezeigt, daß diese Temperaturabhängigkeit temperungsabhängig ist und bei Temperung der Filme bei 373 °K verschwindet.

Da jeweils ein linearer Zusammenhang zwischen S und $1/\varrho$ bzw. α und $1/\varrho$ besteht, sollte also auch S linear mit α zusammenhängen. Diese Beziehung ergibt sich für Streuung an den Kristallitgrenzen, wenn aus Gl. (14) und (15) ϱ_d/ϱ eliminiert und Gl. (16) und (17) berücksichtigt werden.

$$(S - S_0) = (\alpha - \alpha_0) C \left(\frac{\partial \ln l_0}{\partial \ln E} + \frac{\partial \ln K}{\partial \ln E} \right) \cdot \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} - \alpha_0 \right)^{-1}. \quad (23)$$

Bei Anwendung der Weglängentheorie wird K durch $(1-p)$ ersetzt. Eine Beziehung von der Form der Gl. (23) wurde, ohne Berücksichtigung der Temperatur- und Energieabhängigkeit der Streukonstante, erstmalig von SAVORNIN⁶ auf der Grundlage der Weglängentheorie abgeleitet und für dünne Kobaltfilme experimentell bestätigt.

²⁵ H. REICHENBERGER, G. WEDLER, H. WENZEL, P. WISSMANN u. C. WÖLFING, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., im Druck.

Aus den Abb. 4, 5 und 7 geht hervor, daß ϱ , S und α über den gesamten untersuchten Schichtdickenbereich von 25 bis 1000 Å den für metallisches Verhalten abgeleiteten Beziehungen gehorchen. Das ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von NEUGEBAUER²⁶, der fand, daß im UHV aufgedampfte Nickelfilme mindestens bis zu Schichtdicken von 27 Å die gleiche Sättigungsmagnetisierung und Curie-Temperatur aufweisen wie kompaktes Nickel.

4. Zusammenfassung

In den beiden vorangegangenen Abschnitten wurde gezeigt, daß sich bei 273 °K die Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen Widerstandes und der Thermokraft aufgedampfter Nickelfilme qualitativ gut mit einer aus der Weglängentheorie folgenden Näherung und noch etwas besser mit dem Modell der Streuung an Kristallitgrenzen beschreiben lassen. Bei diesen Modellen, die beide von der Annahme freier Elektronen in einem Band ausgehen,

bestehen einfache Zusammenhänge zwischen spezifischem Widerstand, WTK und Thermokraft. Diese werden durch die Versuchsergebnisse bestätigt. Für einige Konstanten ergeben sich jedoch bei einer quantitativen Auswertung, vor allem der Thermokraft, Werte von einer Größe, die deutlich zeigt, daß die den Ansätzen zugrunde gelegten Vorstellungen zu einfach sind. Bei Anwendung eines Zweibandmodells erhält man komplizierte Ausdrücke von ähnlicher Form, wie sie zum Beispiel CADEVILLE²⁷ für die Konzentrationsabhängigkeit des Widerstandes und der Thermokraft von Legierungen angegeben hat. Für diesen Fall gelten die experimentell gefundenen Zusammenhänge zwischen ϱ , S , α und d im allgemeinen nicht mehr. Eine Untersuchung darüber, unter welchen Bedingungen diese Zusammenhänge für ein Zweibandmodell zu erwarten sind, steht noch aus.

Die Arbeiten wurden in dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie gefördert.

²⁶ C. A. NEUGEBAUER, Phys. Rev. **116**, 1441 [1959].

²⁷ M. C. CADEVILLE u. J. ROUSSEL, private Mitteilung.