

Beeinflussung des spezifischen Widerstandes und der Thermokraft aufgedampfter Nickelfilme durch Kohlenmonoxid- und Wasserstoffadsorption bei 273 °K

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

Institut für Physikalische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1452–1458 [1971]; eingegangen am 18. Juni 1971)

An unter Ultrahochvakuumbedingungen aufgedampften Nickelfilmen werden bei 273 °K die durch die Kohlenmonoxid- und Wasserstoffadsorption hervorgerufenen Änderungen des spezifischen Widerstandes und der Thermokraft in Abhängigkeit von der Dicke der Metallfilme und der Begleitung untersucht.

Es wird gezeigt, daß die beobachteten Effekte von der Größenordnung sind, wie sie auch bei einigen binären Legierungen des Nickels gefunden werden und daß sich ihre Abhängigkeit von der Schichtdicke qualitativ mit einem Ansatz beschreiben läßt, bei dem die adsorbierten Teilchen als punktförmige Streuzentren betrachtet werden. Abweichungen bei sehr dünnen Filmen und die Größe der Thermokraftänderung deuten auf zusätzliche Einflüsse hin.

Die Adsorptionssysteme Nickel/Kohlenmonoxid und Nickel/Wasserstoff sind in den letzten Jahren intensiv untersucht worden (vgl. z. B. ^{3–9}). Dabei zeigte es sich, daß die experimentell leicht durchführbaren Widerstandsmessungen geeignet sind, die mit verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnisse zueinander in Beziehung zu setzen ⁸.

Theoretische Ansätze zur Beschreibung der Widerstandsänderungen wurden u. a. von SUHRMANN ³, SACHTLER und DORGELO ⁴, WEDLER und FOUAD ⁵ sowie kürzlich von WISSMANN ¹⁰ diskutiert. Für eine Prüfung der verschiedenen Modelle ist die Untersuchung der Schichtdickenabhängigkeit der Widerstandsänderung besonders geeignet.

In der vorliegenden Arbeit wird deshalb mit Hilfe einer verbesserten Methode (vgl. dazu die vorangehende Arbeit ¹¹) systematisch die Schichtdickenabhängigkeit der durch die Adsorption verursachten Widerstandsänderung gemessen. Als neue Meßgröße wird die Thermokraft der Filme herangezogen, die an diesen Systemen noch nicht untersucht wurde.

1. Experimentelles

Die für die Untersuchungen benutzte Apparatur und Meßzelle sowie die Herstellung der Nickelfilme werden im wesentlichen in der vorangehenden Arbeit über Widerstand und Thermokraft reiner Nickelfilme beschrieben ¹¹.

Für die Untersuchung der Adsorption von Kohlenmonoxid ² bzw. Wasserstoff ¹ an diesen Filmen ist es notwendig, genau bekannte Mengen dieser Gase zur Einwirkung zu bringen.

Die Zugabe von Kohlenmonoxid erfolgt aus Ampullen mit Zertrümmerungsventil, die nahe an der Meßzelle angesetzt sind (A in Abb. 1 von ¹¹), so daß das Gas nicht die Kühlfallen passieren muß. Die Ampullen wurden an einer gesonderten UHV-Apparatur mit einer definierten Menge an Kohlenmonoxid gefüllt, das durch thermische Zersetzung von Calciumoxalat entwickelt wurde.

Wasserstoff läßt man aus einem Vorratsgefäß durch ein indirekt beheiztes Palladiumröhrchen (Pd) in die Apparatur eindiffundieren, wo es in einem Gasvorratskolben (GV) gesammelt wird. Die Ventile V₃, V₄ und V₅ bilden eine Pipette, die die Zugabe kleiner Mengen des eingeleiteten Wasserstoffs erlaubt. Aus den mit dem McLeod-Manometer gemessenen Drucken und den Volumina verschiedener Abschnitte der Apparatur und der Meßzelle errechnet sich die Zahl der adsorbierten Teilchen.

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 R. SUHRMANN, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **60**, 804 [1956].

⁴ W. M. H. SACHTLER u. G. I. H. DORGELO, Z. Physik. Chem. (Frankfurt) **25**, 69 [1960].

⁵ G. WEDLER u. M. FOUAD, Z. Phys. Chem. N.F. **40**, 12 [1964].

⁶ W. A. CROSSLAND u. J. PRITCHARD, Surface Sci. **2**, 217 [1964].

⁷ G. WEDLER, G. FISCH u. H. PAPP, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **74**, 186 [1970].

⁸ G. WEDLER u. F. J. BRÖCKER, Surface Sci. **26**, 454 [1971].

⁹ G. WEDLER, Adsorption, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1970.

¹⁰ P. WISSMANN, Z. Phys. Chem. N.F. **71**, 294 [1970].

¹¹ G. WEDLER, H. REICHENBERGER u. H. WENZEL, Z. Naturforsch. **26 a**, 1444 [1971]; voranstehende Arbeit.



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.

Die Menge an Kohlenmonoxid bzw. Wasserstoff für eine Zugabe wird so gewählt, daß nach 10 bis 15 Zugaben eine Monoschicht an chemisorbiertem Gas erreicht wird.

Die Einleitung der Gase in die Meßzelle erfolgt über eine Gasbrause (B in Abb. 2 von ¹¹), die eine gleichmäßige Adsorption des Gases auf den auf Kugel und Träger aufgedampften Filmen bewirken soll ⁵. Daß dies weitgehend erreicht wird, erkennt man aus Abb. 1, in der für die Kohlenmonoxidadsorption (Abb. 1 a, Schichtdicke am Träger 106 Å, an der Kugel 91 Å) und die Wasserstoffadsorption (Abb. 1 b, Schichtdicke am Träger 98 Å, an der Kugel 96 Å) die am Träger (Kreise) und an der Kugel (Kreuze) gemessenen, auf den Widerstand R_u des unbelegten Films bezogenen, relativen Widerstandsänderungen $\Delta R_d/R_u$ in Abhängigkeit von der Belegung dargestellt sind.

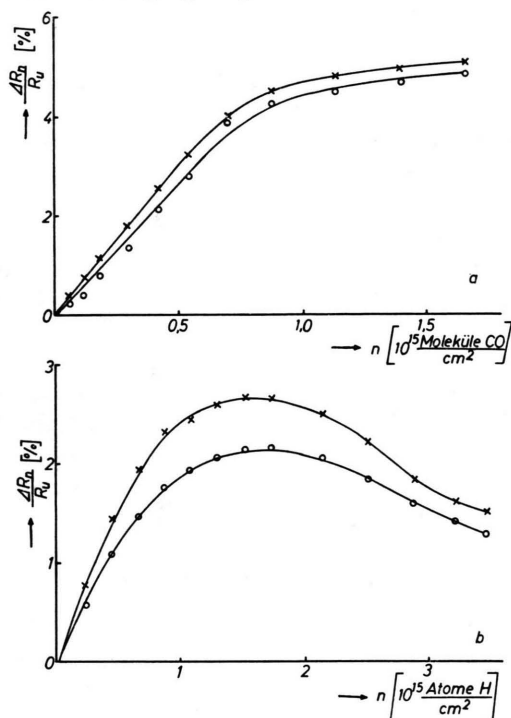


Abb. 1. Relative Widerstandsänderung bei der Adsorption von Kohlenmonoxid (a) und Wasserstoff (b) an Nickelfilmen bei 273 °K in Abhängigkeit von der Belegung n . Kreuze: Kugel, Kreise: Träger.

Für die Belegungsdichte n , die sich aus der Zahl der insgesamt adsorbierten Teilchen und der geometrischen Filmoberfläche ergibt, wird deshalb an Träger und Kugel jeweils der gleiche Wert angenommen.

Im weiteren Verlauf der Arbeit werden lediglich die am Träger gemessenen Widerstandsänderungen behandelt, da im Falle des Trägers der Geometriefaktor für die Berechnung des spezifischen Widerstandes im Gegensatz zur Kugel sehr zuverlässig zu bestimmen ist und auf Grund der Meßmethode keine störenden Übergangswiderstände auftreten.

Nach jeder Gaszugabe werden alle zur Bestimmung des spezifischen Widerstandes und der Thermokraft nötigen Meßgrößen (vgl. ¹¹) mindestens zweimal gemessen. Die Thermokraft der Filme und ihre Änderung durch adsorbierte Gase können nicht mit der Genauigkeit erfaßt werden wie die Widerstände. Das gilt besonders bei der Adsorption von Wasserstoff, da das System Ni/H₂ bei etwa 300 °K ein Desorptionsmaximum besitzt ⁷. Damit keine ungleichmäßige Verteilung des Wasserstoffs auf dem Träger erfolgt, mußte daher mit einer möglichst kleinen Temperaturdifferenz gearbeitet werden.

2. Änderung des spezifischen Widerstandes und der Thermokraft durch die Adsorption von Kohlenmonoxid oder Wasserstoff bei 273 °K

Eine Belegung der aufgedampften Nickelfilme mit Kohlenmonoxid oder Wasserstoff bewirkt eine Änderung ihres Widerstandes und ihrer Thermokraft.

In Abb. 2 a ist der Verlauf der Widerstandsänderung bei 273 °K für einen Film mit einer Dicke von 106 Å in Abhängigkeit von der Belegung mit Kohlenmonoxid dargestellt. Die Änderung des spezifischen Widerstandes $\Delta \varrho_n$ ergibt sich als Differenz des spezifischen Widerstandes ϱ_n bei der Belegung n und des spezifischen Widerstandes ϱ_u des unbelegten Filmes.

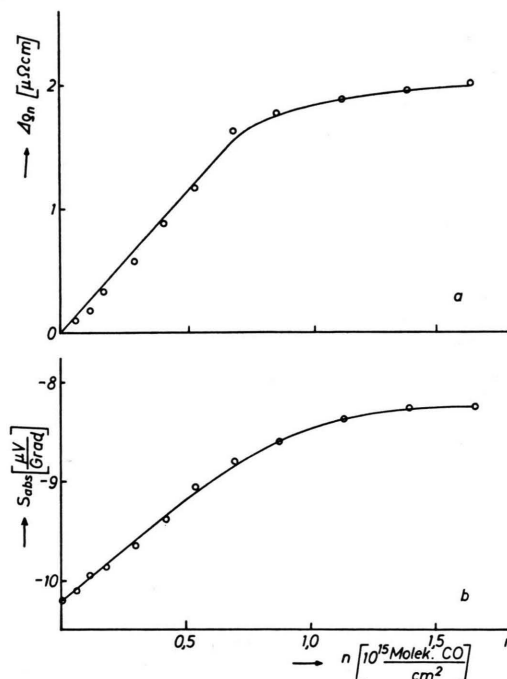


Abb. 2. Änderung des spezifischen Widerstandes (a) und der Thermokraft (b) bei der Adsorption von Kohlenmonoxid bei 273 °K an einem Nickelfilm von 106 Å Dicke in Abhängigkeit von der Belegung n .

Charakteristisch für diese Widerstandskurven ist, wie schon früher gezeigt wurde⁵, ein nahezu linearer Anstieg bei kleinen und der Übergang in einen Sättigungsgrad bei großen Belegungen. Die Sättigung tritt bei Gleichgewichtsdrucken von 10^{-4} bis 10^{-3} Torr auf.

Die Thermokraft des Films (Abb. 2 b) wird durch die Adsorption von Kohlenmonoxid in entsprechender Weise beeinflusst wie der Widerstand. Auch hier ergibt sich ein anfänglich linearer Anstieg und der Übergang in einen Sättigungswert.

Der Einfluß der Adsorption von Wasserstoff auf Widerstand und Thermokraft ist für einen Film von 98 Å Dicke in entsprechender Weise in Abb. 3 dargestellt.

In der Widerstandskurve zeigt sich ein Anstieg bis zu einem Maximum und daran anschließend eine Abnahme, die rund ein Drittel der anfänglichen Zunahme beträgt (vgl. auch⁸). Die Größe der maximalen Widerstandsänderung und die Belegung, bei der sie auftritt, können sich für Filme vergleichbarer Dicke, vermutlich auf Grund verschiedener Oberflächenrauigkeit, bis um den Faktor zwei unterscheiden. Es läßt sich aber zeigen^{1, 12}, daß alle

Filme, die unter gleichen und sauberen Bedingungen hergestellt werden, unabhängig von ihrer Schichtdicke die gleiche Form der Widerstandskurve haben. Bei 273 °K ist der Film bei einem Gleichgewichtsdruck von etwa 10^{-3} Torr mit Wasserstoff gesättigt. Die Belegung ist dann doppelt so groß wie am Widerstandsmaximum.

Für die Thermokraft findet man, wie bei der Adsorption von Kohlenmonoxid, ein der Widerstandskurve ähnliches Verhalten. Der Verlauf bei Belegungen hinter dem Widerstandsmaximum ist nicht so klar wie beim Widerstand. Bei den meisten Versuchen erfolgt eine schwache Abnahme, jedoch wurde auch ein von der Belegung unabhängiger Wert oder sogar eine leichte Zunahme der Thermokraft beobachtet.

Die theoretische Behandlung der Belegungsabhängigkeit des Widerstandes beschränkt sich im Augenblick auf eine qualitative Beschreibung der Kurvenform¹². Der unterschiedliche Verlauf für Kohlenmonoxid- bzw. Wasserstoffadsorption dürfte auf die Art und Größe der Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Teilchen bei höheren Belegungen zurückzuführen sein. Gegenwärtig liegen nur ungenügende Informationen über diese Einflüsse vor. Deshalb beschränkt sich die folgende Diskussion auf Ergebnisse bei geringen Belegungsdichten, bei denen sich, wie Änderungen des Austrittspotentials zeigen⁸, die Adsorptmolekeln noch nicht gegenseitig beeinflussen.

Die zu betrachteten Größen sind in diesem Fall die Anfangssteigungen der Kurven $\Delta Q = f(n)$ und $S = (f)n$, nämlich

$$(d\Delta Q/dn)_{n \rightarrow 0} \quad \text{und} \quad (dS/dn)_{n \rightarrow 0}.$$

Die theoretische Behandlung der Versuchsergebnisse wird ebenfalls auf möglichst einfache Annahmen beschränkt. Wie schon im Fall der unbelegten Filme¹¹ können gegenwärtig die komplizierte elektronische Struktur des Nickels und die Wechselwirkung mit dem Adsorpt nicht quantitativ erfaßt werden. Die in den folgenden Abschnitten benutzten Ansätze zur Beschreibung der Schichtdickenabhängigkeit, die wieder als zusätzlicher Parameter eingeführt wird, sollten daher nur als eine erste Näherung angesehen werden.

3. Schichtdickenabhängigkeit der Widerstandsänderung

Zur Deutung der durch Adsorption verursachten Widerstandsänderungen von Metallfilmen wurden

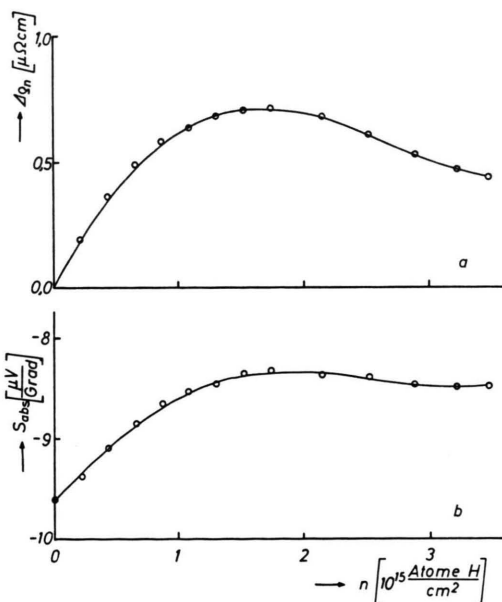


Abb. 3. Änderung des spezifischen Widerstandes (a) und der Thermokraft (b) bei der Adsorption von Wasserstoff bei 273 °K an einem Nickelfilm von 98 Å Dicke in Abhängigkeit von der Belegung n .

¹² G. WEDLER, F. BRÖCKER u. G. SANTELMANN, in Vorbereitung.

bereits mehrere Modelle vorgeschlagen^{3-5, 10}. Vor kurzem¹³ gelang für eine Reihe von Systemen eine befriedigende Beschreibung der Schichtdickenabhängigkeit der Widerstandsänderung mit einem Ansatz, bei dem die adsorbierten Teilchen als punktförmige Streuzentren betrachtet werden, die den elektrischen Widerstand ähnlich beeinflussen wie entsprechende Zentren im kompakten Material.

Bei Annahme freier Elektronen und kleiner Adsorptionskonzentration gilt für den Beitrag der zusätzlichen Streuung zum Widerstand¹⁰

$$\Delta \varrho_n = \varrho_0 l_0 P_1 (n/d). \quad (1)$$

ϱ_0 bedeutet den spezifischen Widerstand eines unbelagten Films mit unendlicher Schichtdicke (vgl. 11), l_0 die entsprechende freie Weglänge, P_1 den effektiven Streuquerschnitt, d die Schichtdicke des Films. n/d entspricht der auf das Volumen des Metallfilms bezogenen Konzentration an adsorbierten Teilchen. Für die Anfangssteigung der Kurven $\Delta \varrho_n = f(n)$ gilt dann

$$\left(\frac{d\Delta \varrho}{dn} \right)_{n \rightarrow 0} = \varrho_0 l_0 P_1 (1/d), \quad (2)$$

das heißt, bei doppeltlogarithmischer Auftragung sollte zwischen der Anfangssteigung und der Schicht-

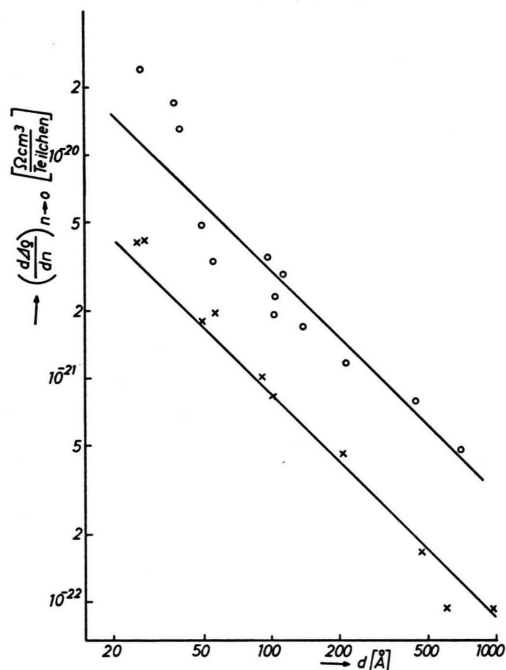


Abb. 4. Anfangssteigung der Widerstandskurven entsprechend Abb. 2 a bzw. 3 a in Abhängigkeit von der Schichtdicke d zur Prüfung der Gl. (2). Kreise: Kohlenmonoxid; Kreuze: Wasserstoff.

¹³ G. WEDLER u. P. WISSMANN, Surface Sci. 26, 389 [1971].

dicke ein linearer Zusammenhang mit der Steigung -1 bestehen.

Abbildung 4 zeigt eine entsprechende Darstellung für die Adsorption von Kohlenmonoxid (Kreise) bzw. Wasserstoff (Kreuze) an aufgedampften Nickel-filmen bei 273 °K. Zusätzlich ist jeweils eine Gerade mit der Steigung -1 so eingezeichnet, daß sie mit den Meßwerten bei dickeren Filmen übereinstimmt. Für Schichtdicken unter 50 Å liegen die Meßwerte für Kohlenmonoxid merklich über dieser Geraden. Bei Adsorption von Wasserstoff befinden sich eventuelle Abweichungen noch im Rahmen der Streuung der Punkte.

Eine Auftragung der Meßwerte für Filme mit Dicken über 50 Å als Funktion von $1/d$ zeigt Abb. 5.

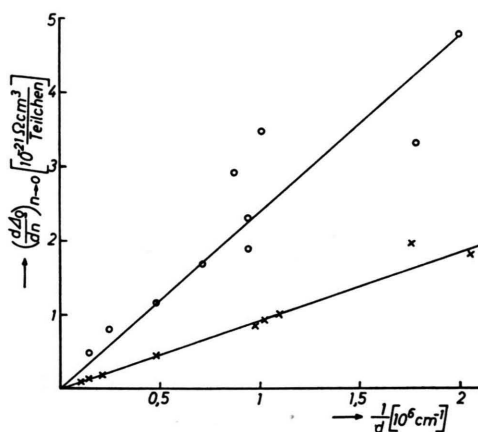


Abb. 5. Anfangssteigung der Widerstandskurven als Funktion von $1/d$. Kreise: Kohlenmonoxid, Kreuze: Wasserstoff.

Aus der Steigung der eingezeichneten Geraden ergeben sich für die Konstanten in Gl. (2) die Werte

$$\varrho_0 l_0 P_1 = 24 \cdot 10^{-28} \frac{\Omega \text{ cm}^4}{\text{Molekül CO}}$$

für Adsorption von Kohlenmonoxid

und
$$\varrho_0 l_0 P_1 = 9 \cdot 10^{-28} \frac{\Omega \text{ cm}^4}{\text{Atom H}}$$

für Adsorption von Wasserstoff.

Für einen Vergleich mit Legierungen ist die Größe der Widerstandsänderung pro Prozent chemisorbier-ten Gases bezogen auf den gesamten Film von Interesse. Aus den obigen Werten errechnet man

$$\Delta \varrho = 2,2 \mu\Omega \text{ cm/Mol-\% CO}$$

$$\Delta \varrho = 0,8 \mu\Omega \text{ cm/Atom-\% H.}$$

Bei binären Legierungen des Nickels findet man Werte von vergleichbarer Größe, zum Beispiel

$$\Delta \varrho = 1 \mu\Omega \text{ cm/Atom-\% Cu}^{14}.$$

Die oben aufgeführten Werte wurden aus Messungen am planen Träger erhalten. WEDLER und WISSMANN¹³ teilten kürzlich aus Messungen mit Kugelnzellen gewonnene Resultate mit, die für die CO-Adsorption um etwa 30%, für die Wasserstoffadsorption um den Faktor 2 höher liegen. Die Unterschiede dürften von der Unsicherheit bei der Bestimmung des spezifischen Widerstandes in Kugelnzellen herühren.

Bei der Betrachtung der Abb. 4 hatte sich ergeben, daß bei 273 °K die Kohlenmonoxidadsorption an Nickelfilmen mit Schichtdicken unter 50 Å durch den zur Gl. (1) führenden Ansatz nicht erfaßt wird. Ähnliche Abweichungen treten bei der Kohlenmonoxid- und Wasserstoffadsorption¹ bei 77 °K auch an dickeren Nickelfilmen auf. Eine Erweiterung des Ansatzes läge in einer Berücksichtigung der tatsächlichen Bandstruktur des Nickels. Das ist bei dem heutigen Stand der Theorie noch nicht möglich.

Andererseits wäre neben der reinen Streuung noch der Einfluß einer durch die Adsorption verursachten Änderung der Elektronenkonzentration⁵ zu diskutieren. Nach den Vorstellungen von ELEY¹⁵ wird dadurch eine Verschiebung der Fermi-Grenze hervorgerufen, die ihrerseits über die Zustandsdichte die freie Weglänge der Elektronen und damit den spezifischen Widerstand beeinflussen soll. Rechnet man diese Verhältnisse durch^{1, 2}, so erhält man einen gegenüber Gl. (1) erweiterten Ausdruck der Form

$$\Delta \varrho = P_2(1/d) + P_3 \cdot (1/d D(d)), \quad (3)$$

wenn zur Beschreibung des spezifischen Widerstandes des reinen Films Gl. (6) aus Zitat¹¹ verwendet wird. Darin bedeutet $D(d)$ die mittlere Kristallitgröße. Die in dieser Arbeit mitgeteilten Ergebnisse reichen noch nicht zu einer Überprüfung der Gl. (3) aus. Die Widerstandsänderungen bei Kohlenmonoxid- und Wasserstoffadsorption bei 77 °K lassen sich durch einen Ausdruck dieser Form beschreiben^{1, 16}.

4. Schichtdickenabhängigkeit der Thermokraftänderung

In Abb. 6 sind die durch die Adsorption von Kohlenmonoxid (Kreise) bzw. Wasserstoff (Kreuze) verursachten Änderungen der Thermokraft der Nickelfilme in Abhängigkeit von der Schichtdicke

dargestellt. Bei der Belegung mit Kohlenmonoxid konnten die Anfangssteigungen $(dS/dn)_{n \rightarrow 0}$ der Kurven $S = f(n)$ (vgl. Abb. 2 b) bestimmt werden. Bei den Versuchen mit Wasserstoff war dies wegen der Streuung der Werte bei den einzelnen Zugaben nicht immer möglich. Daher wurde hier die Ände-

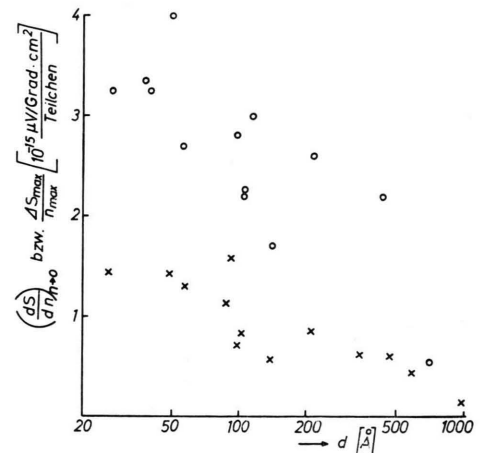


Abb. 6. Steigungen der Thermokraftkurven entsprechend Abb. 2 b und 3 b in Abhängigkeit von der Schichtdicke d . Kreise: Kohlenmonoxid, Kreuze: Wasserstoff.

rung der Thermokraft bis zum Widerstandsmaximum $\Delta S_{\max}/n_{\max}$ ausgewertet. Bei einem Vergleich der Größe der durch Kohlenmonoxid und Wasserstoff verursachten Thermokraftänderungen ist daher zu berücksichtigen, daß die Größe $(dS/dn)_{n \rightarrow 0}$ im System Nickel/Wasserstoff etwa den Wert $2 \Delta S_{\max}/n_{\max}$ hat¹.

Ein Ausdruck zur Beschreibung der durch die Adsorption verursachten Änderung der Thermokraft soll aus den gleichen stark vereinfachten Annahmen hergeleitet werden, die zu Gl. (1) für die Widerstandsänderung führen: Die auf der Oberfläche chemisorbierten Teilchen sollen wie dem Volumen zulegierte Fremdatome als Streuzentren wirken. Ausgangspunkt ist Gl. (7) in¹¹, die für die Thermokraft

$$S = C \frac{\partial \ln \varrho}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} \quad (4)$$

ergibt. Für die Änderung der Thermokraft ΔS_n bei der Belegung n folgt daraus

$$\begin{aligned} \Delta S_n &= C \left[\frac{\partial \ln(\varrho_u + \Delta \varrho_n)}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} - \frac{\partial \ln \varrho_u}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} \right] \\ &= C \frac{\Delta \varrho_n}{\varrho_u + \Delta \varrho_n} \cdot \left(\frac{\partial \ln \Delta \varrho_n}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} - \frac{\partial \ln \varrho_u}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} \right). \end{aligned} \quad (5)$$

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

¹⁵ D. D. ELEY u. J. PETRO, Nature London **296**, 501 [1966].

¹⁶ H. REICHENBERGER und H. WENZEL, in Vorbereitung.

ϱ_u , der schichtdickenabhängige Widerstand des unbelegten Films, wird nach den Ergebnissen von Abschnitt 2 in ¹¹ durch

$$\varrho_u = \varrho_0 \frac{1}{\psi(d)} = \varrho_0 \left(1 + \frac{K l_0}{D(d)} \right) \quad (6)$$

beschrieben. Dabei gibt $\psi(d)$ die Schichtdickenabhängigkeit der reinen Filme wieder, K ist die Konstante für die Streuung der Elektronen an den Kristallitgrenzen. Wird $\Delta\varrho_n$ nach Gl. (1) ersetzt und $\Delta\varrho_n \ll \varrho_u$ berücksichtigt, so folgt

$$\Delta S_n = C l_0 P_1 n \frac{\psi(d)}{d} \left[\frac{\partial \ln l_0 P_1}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} - \psi(d) \frac{K l_0}{D(d)} \frac{\partial \ln K l_0}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} \right]. \quad (7)$$

Damit ergibt sich für die Anfangssteigungen:

$$\left(\frac{d\Delta S_n}{dn} \right)_{n \rightarrow 0} = \left(\frac{dS_n}{dn} \right)_{n \rightarrow 0} = C l_0 P_1 \frac{\psi(d)}{d} \left[\frac{\partial \ln l_0 P_1}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} - \frac{\psi(d)}{D(d)} K l_0 \frac{\partial \ln K l_0}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} \right]. \quad (8)$$

In Abb. 7 sind die Änderungen der Thermokraft aus Abb. 6 zur Überprüfung von Gl. (8) als Funktion von $\psi(d)/d$ aufgetragen. $\psi(d)$ wurde mit dem

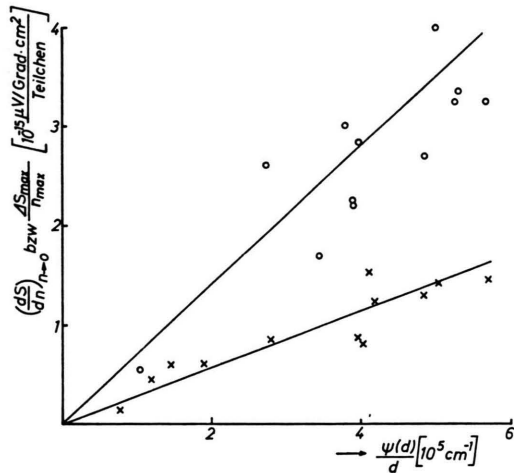


Abb. 7. Steigungen der Thermokraftkurven als Funktion von $\psi(d)/d$ zur Prüfung von Gl. (8).
Kreise: Kohlenmonoxid, Kreuze: Wasserstoff.

Wert $K l_0 = 150 \text{ \AA}$ berechnet (vgl. ¹¹). Die Punkte streuen, besonders bei der Adsorption von Kohlenmonoxid (Kreise) so stark, daß ein linearer Zusammenhang zwischen der Thermokraftänderung und der Schichtdickenfunktion nur annähernd zu erken-

nen ist. Ein eventueller Einfluß des zweiten Terms in Gl. (8) wird durch die Streuung der Werte überdeckt.

Aus den Steigungen der eingezeichneten Geraden ergeben sich die Werte

$$0,7 \cdot 10^{-20} \frac{\mu\text{V/Grad} \cdot \text{cm}^3}{\text{Molekül CO}}$$

für die Kohlenmonoxidadsorption

$$\text{und } 0,57 \cdot 10^{-20} \frac{\mu\text{V/Grad} \cdot \text{cm}^3}{\text{Atom H}}$$

für die Wasserstoffadsorption,

wenn man in diesem Fall, wie bereits oben erwähnt, den Faktor 2 berücksichtigt. Aus diesen Werten läßt sich wiederum die Größe der Thermokraftänderung pro Prozent chemisorbierten Gases bezogen auf die gesamte Schicht berechnen:

$$\Delta S = +6,5 \mu\text{V/Grad pro Mol-\% CO},$$

$$\Delta S = +5,0 \mu\text{V/Grad pro Atom-\% H}.$$

Diese Werte sind von der Größenordnung, wie sie auch für einige binäre Legierungen des Nickels gefunden wurden. Bei kleiner Konzentration an Fremdatomen treten bei Zimmertemperatur etwa folgende Änderungen der Thermokraft auf:

$$\Delta S = -2 \mu\text{V/Grad pro Atom-\% Cu}^{14},$$

$$\Delta S = -4 \mu\text{V/Grad pro Atom-\% Mn}^{17},$$

$$\Delta S = +11 \mu\text{V/Grad pro Atom-\% Ti}^{17},$$

$$\Delta S = +19 \mu\text{V/Grad pro Atom-\% V}^{17}.$$

Von BARANOWSKI¹⁸ wurde die Thermokraft der Ni/H-Volumenphase untersucht. Für Atomverhältnisse H/Ni zwischen 0,2 und 0,9 ergibt sich aus seinen Messungen bei 240 °K eine Änderung von etwa +0,15 $\mu\text{V/Grad}$ pro At.-Prozent in das Volumen aufgenommenen Wasserstoffs. Der auf der Oberfläche chemisorbierte Wasserstoff beeinflusst also die Thermokraft des Nickels wesentlich stärker und wahrscheinlich auf andere Weise als auf elektrochemischem Weg in das Volumen eingebrachter Wasserstoff.

Mit den Werten $C = 0,62 \mu\text{V/Grad}$ und $\varrho_0 = 10,2 \mu\Omega \text{ cm}^{11}$ und den aus der Thermokraft- und der Widerstandsänderung gewonnenen Größen ergibt sich etwa

$$\frac{\partial \ln l_0 P_1}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} - \frac{\psi(d)}{D(d)} K l_0 \frac{\partial \ln K l_0}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} = 50$$

für Adsorption von CO

¹⁷ W. KÖSTER u. W. GMÖHLING, Z. Metallkde. **52**, 713 [1961].

¹⁸ B. BARANOWSKI u. T. SKOSKIEWICZ, Acta Physica Polon. **33**, 349 [1968].

und
$$\frac{\partial \ln l_0 P_1}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} - \frac{\psi(d)}{D(d)} K l_0 \frac{\partial \ln K l_0}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} = 100$$
 für Adsorption von H_2 .

Das zweite Glied in der Klammer von Gl. (8) hat mit Gl. (6) die Form

$$\begin{aligned} \frac{\psi(d)}{D(d)} K l_0 \frac{\partial \ln K l_0}{\partial \ln E} \Big|_{E_F} \\ = \frac{1}{2 + \frac{K l_0}{D(d)} + \frac{D(d)}{K l_0}} \frac{\partial \ln K l_0}{\partial \ln E} \Big|_{E_F}. \end{aligned} \quad (9)$$

Für $D = K l_0$ hat es den maximalen Wert

$$\frac{1}{4} \frac{\partial \ln K l_0}{\partial \ln E} = 5,$$

wenn für $\partial \ln K l_0 / \partial \ln E \Big|_{E_F}$ der in ¹¹ angegebene Wert 20 eingesetzt wird. Für alle anderen Schichtdicken wird dieser Term kleiner. Er liefert also nur eine schwache Schichtdickenabhängigkeit des Klammerausdruckes in Gl. (8) und trägt nur unwesentlich zur gesamten Größe bei.

Eine so starke Energieabhängigkeit der freien Weglänge l_0 und des Streuquerschnittes P_1 , wie sie die Werte 50 bzw. 100 für $\partial \ln l_0 P_1 / \partial \ln E \Big|_{E_F}$ angeben, kann nicht begründet werden.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die den Ansätzen zugrunde gelegten Annahmen nur als eine erste qualitative Näherung zu betrachten sind und eine Erweiterung der Modellvorstellungen notwendig wird.

Wird eine Änderung der Elektronenkonzentration durch die Adsorption angenommen, wie sie im Anschluß an die Widerstandsänderungen besprochen wurde, so dürfte für die Änderung der Thermokraft von besonderer Bedeutung sein, daß sich durch die Adsorption die Lage der Fermi-Grenze verschiebt¹⁵. Rechnet man diesen Fall durch^{1, 2}, so ergibt sich für die Thermokraftänderung ein Ausdruck der Form

$$\left(\frac{dS}{dn} \right)_{n \rightarrow 0} = \frac{\psi(d)}{d} \left(Q_1 + \frac{Q_2}{D(d)} \right). \quad (10)$$

Der Term Q_1 enthält dabei neben den Größen aus Gl. (8) unter anderem die zweite Ableitung der Fermi-Fläche und der Zustandsdichtekurve an der Stelle der Fermi-Energie. Da diese Größen für Nickel auf komplizierte Art und teilweise stark von der Energie abhängen¹⁹, könnte sich eine Änderung der Elektronenkonzentration merklich auf die Thermokraft auswirken. Voraussagen über die Größe von Q_1 und Q_2 bzw. ein Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen sind beim gegenwärtigen Stand der Theorie noch nicht möglich.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, der Verband der Chemischen Industrie und die Max-Buchner-Forschungsförderung unterstützten diese Arbeiten in dankenswerter Weise durch Gewährung von Sach- und Personalmitteln.

¹⁹ J. W. D. CONNOLLY, Phys. Rev. **159**, 415 [1967].