

# Über die elektronische Wechselwirkung bei der Adsorption und Okklusion von Wasserstoff und Deuterium durch dünne im Ultrahochvakuum aufgedampfte Palladiumfilme

Von R. SUHRMANN, G. SCHUMICKI \* und G. WEDLER

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Hannover  
(Z. Naturforsch. **19 a**, 1208—1216 [1964]; eingegangen am 1. Juni 1964)

Im Ultrahochvakuum aufgedampfte dünne Palladiumfilme werden bei 295°, 195°, 90° und 77 °K mit gemessenen Mengen  $n$  Wasserstoff oder Deuterium beladen und die hierdurch bewirkte Änderung des elektrischen Widerstandes  $R$  sowie der photoelektrischen Empfindlichkeit  $I/I_0$  der Filmoberfläche verfolgt.

Bei allen Temperaturen nimmt  $I/I_0$  zu Anfang sehr stark ab, d. h. es bildet sich zuerst eine nach außen negative Adsorptionsschicht,  $R$  wird gleichzeitig erhöht. Noch vor der Ausbildung einer *monatomaren* Adsorptionsschicht gewinnt ein zweiter Prozeß, der den Widerstand *absinken* läßt, das Übergewicht. Da  $I/I_0$  hierdurch nicht mehr beeinflußt wird, dringt das Gas bei dem zweiten Prozeß in den Film ein. Es kann bei 295 °K durch Abpumpen unter Widerstandszunahme zum Teil wieder desorbiert werden.

Bei 195 °K, 90 °K und 77 °K werden unter den angewandten Drucken ( $p < 10^{-1}$  Torr), nachdem die Oberfläche besetzt ist, in einem dritten Prozeß wesentlich *größere* Gasmengen vom Palladium im Volumen aufgenommen. Dabei wächst  $R$  linear mit der aufgenommenen Gasmenge bis um 90% des Anfangswiderstandes.  $I/I_0$  fällt nur sehr wenig ab. Bei Deuteriumaufnahme ist die Widerstandszunahme größer als bei Aufnahme von Wasserstoff. Bei 195 °K zerfällt die entstandene  $\beta$ -Phase, wenn der Gasdruck unter  $10^{-4}$  Torr erniedrigt wird; die negative Adsorptionsschicht wird nicht desorbiert.

Bei 90 °K und 77 °K ist die  $\beta$ -Phase auch bei Drucken unterhalb  $10^{-7}$  Torr beständig. Die Widerstandszunahme ist bei dem Atomverhältnis H/Pd bzw. D/Pd=1 beendet, die  $\beta$ -Phase also voll ausgebildet. Anschließend wird bis zu D/Pd bzw. H/Pd  $\approx 1,8$  weiteres Gas aufgenommen, das den Widerstand jedoch nur wenig absinken läßt und beim Abpumpen wieder abgegeben wird. Es ist anzunehmen, daß beim Aufbau der  $\beta$ -Phase bis H/Pd bzw. D/Pd=1 die D- bzw. H-Atome in die Oktaederlücken des Palladiumgitters eingebaut werden.

Da beim Atomverhältnis 0,6 in dem linearen Anstieg von  $\Delta R/R_0$  vs Atomverhältnis keinerlei Besonderheit auftritt, ist nicht das Auffüllen der 4d-Lücken des Palladiumgitters, sondern die Störung des Leitungsmechanismus durch die eingebauten Fremdatome die Ursache der Widerstandszunahme bei der Aufnahme des Wasserstoffs bzw. Deuteriums bis zum Atomverhältnis eins. Die Bildung der  $\beta$ -Phase erfolgt von einzelnen Keimen aus, die bei weiterer Gasaufnahme wachsen. Nach dem Aufbau der  $\beta$ -Phase kann der Film zusätzlich Wasserstoff bzw. Deuterium aufnehmen; das zusätzlich aufgenommene Gas verursacht nur eine geringe Widerstands-*Abnahme* und kann wieder abgepumpt werden.

Im allgemeinen wird angenommen, daß sich in den Systemen  $H_2/Pd$  und  $D_2/Pd$  je nach der Beladung mit Wasserstoff bzw. Deuterium zwei nicht-stöchiometrisch zusammengesetzte Phasen ausbilden, deren Koexistenzbereich stark temperaturabhängig ist. Man nimmt an, daß sich bei Zimmertemperatur bis zu einem maximalen H/Pd-Verhältnis von etwa 0,03 die an  $H_2$  bzw.  $D_2$  arme  $\alpha$ -Phase bildet und von H/Pd = 0,6 ab die an  $H_2$  bzw.  $D_2$  reiche  $\beta$ -Phase, in der sich weiterer Wasserstoff zu lösen vermag.

In einer früheren Mitteilung<sup>1</sup> konnte nun gezeigt werden, daß sich bei der Beladung eines im Ultra-

hochvakuum aufgedampften Pd-Films von etwa 100 Å Dicke mit Wasserstoff der *elektrische Widerstand* des Films bei 295°, 195°, 90° und 77 °K bis zu einer Besetzung der Oberfläche mit Wasserstoff von etwa  $2 \cdot 10^{15}$  Molekülen  $H_2$  pro  $cm^2$  Oberfläche qualitativ und nahezu quantitativ in derselben Weise ändert wie der Widerstand eines etwa gleich dicken Nickelfilms bei Besetzung mit Wasserstoff. Da die Widerstandszu- und -abnahme des Ni-Films auf die Chemisorption des Wasserstoffs *an* der Filmoberfläche (H-Atome nach  $H^-$  polarisiert) und *im* Film (H-Atome in Protonen und Elektronen dissoziiert)

\* Vgl. G. SCHUMICKI, Dissertation, Hannover 1962.

<sup>1</sup> R. SUHRMANN, G. WEDLER u. G. SCHUMICKI, Naturwiss. **46**, 600 [1959]; dieselben in NEUGEBAUER, NEWKIRK und VER-

MILYEA, Structure and Properties of Thin Films, John Wiley and Sons, New York-London 1959, S. 278.

zurückgeführt wird<sup>2-5</sup>, sollte das gleiche auch für den vom Palladiumfilm bis zu einer Belegung von ungefähr  $2 \cdot 10^{15}$  Molekeln/cm<sup>2</sup> aufgenommenen Wasserstoff gelten.

An die Belegung der *Oberflächenschicht* des Films schließt sich beim Pd-Film die Okklusion des Wasserstoffs durch das Kristallgitter an, die mit einer beträchtlichen Widerstands-Zunahme verbunden ist. Sie ist vom Druck  $p$  und der Temperatur abhängig, da der Zersetzungsdruck der bei der Okklusion gebildeten „ $\beta$ -Phase“ mit wachsender Temperatur zunimmt. Bei tiefer Temperatur (77 °K) ist die  $\beta$ -Phase noch bei  $p < 10^{-7}$  Torr beständig.

Da die früher gezogenen Schlußfolgerungen sich lediglich auf das Widerstandsverhalten und die Analogie zum Verhalten des Systems H<sub>2</sub>-Ni stützten, werden in der vorliegenden Mitteilung die Versuche erweitert durch Hinzunahme des *lichtelektrischen* Verhaltens, das Aussagen über Veränderungen speziell an der *Oberfläche* ermöglicht. Außerdem werden Versuche mit *Deuterium* durchgeführt, um festzustellen, ob die beiden Wasserstoffisotope sich unterschiedlich verhalten.

**A. Experimentelles**

Abb. 1 zeigt das Schema der verwendeten, bei 350 °C ausheizbaren Ultrahochvakuum-Apparatur. Wasserstoff

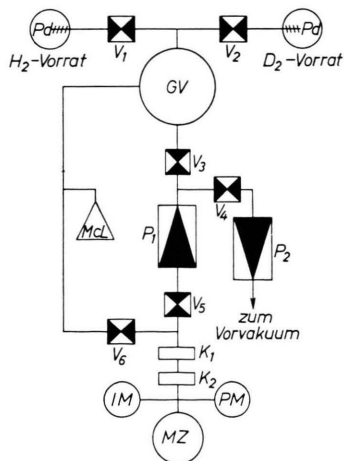


Abb. 1. Ultrahochvakuum-Apparatur. MZ Untersuchungsgefäß, IM Ionisationsmanometer, PM Pirani-Manometer, K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub> Kühlfallen, V<sub>1</sub> bis V<sub>6</sub> Quecksilberschlüsse, P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> Quecksilber-Diffusionspumpen, McL McLEODsches Manometer, GV Gasvorratsvolumen, Pd elektrisch heizbare Palladiumröhrchen.

<sup>2</sup> R. SUHRMANN, G. WEDLER u. D. SCHLIEPHAKE, Z. Phys. Chem., N.F. **12**, 128 [1957].  
<sup>3</sup> W. M. H. SACTLER u. G. J. H. DORGELO, Bull. Soc. Chim. Belgique **67**, 465 [1958].

und Deuterium – letzteres durch Elektrolyse von D<sub>2</sub>O gewonnen – befinden sich in den Vorratsvolumina unter einem Druck von etwa 720 Torr und können durch die Pd-Röhrchen Pd bei geöffneten V<sub>1</sub> oder V<sub>2</sub> in GV (5,362 l) eingeschleust werden; ihr Druck (10<sup>-4</sup> bis 10<sup>-1</sup> Torr) wird mit dem McLEOD gemessen. Bei geschlossenen V<sub>4</sub> und V<sub>6</sub> kann das Gas mittels P<sub>1</sub> aus dem Zellenteil in das Vorratsvolumen GV zurückgepumpt werden.

Die Meßzelle aus Jenaer Duranglas 50 zeigt Abb. 2. Zwei mittlere Windungen von A sind zum Aufdampfen der Filme mit spektralreinem Pd-Draht von Johnson, Matthey & Co., London, umwickelt. Der

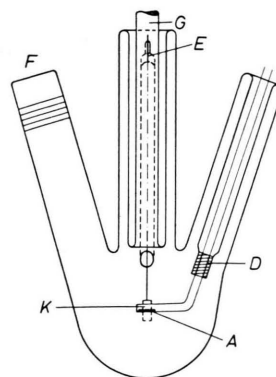


Abb. 2. Untersuchungsgefäß in Abb. 1. A Wolframwendel mit Palladium (gleichzeitig Anode für die Photoelektronen), K Platinkontaktfolien vor und hinter der Zeichenebene (gleichzeitig Kathodenzuführung), D 4-polige Wolfram-Durchführung, F Quarzfenster, E Wolfram-Einschmelzungen, G Gaszufuhr.

Widerstand des Pd-Films wird von E aus über K gemessen. Zur Messung der photoelektrischen Empfindlichkeit der Filmoberfläche wird unzerlegtes Licht einer Quarz-Quecksilberlampe durch F eingestrahlt. Die Konstanz der Strahlungsintensität wurde geprüft. Das Kathodenpotential betrug 120 V; die Photoelektronenströme wurden mit dem Verstärker des Ionisationsmanometers gemessen (maximale Empfindlichkeit  $1 \cdot 10^{-13}$  A).

Der Druck in der nach dem Ausheizen auf Raumtemperatur abgekühlten Apparatur betrug vor dem Aufdampfen des Pd-Films 2 bis  $3 \cdot 10^{-10}$  Torr. Das Aufdampfen erfolgte bei gekühlter Meßzelle (77 °K) und bei laufenden Pumpen. Innerhalb von 40 bis 50 Minuten erreichte der Film einen Widerstand von 100 Ω. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur und einstündigen Tempern bei 100 °C stieg der Druck maximal auf  $6 \cdot 10^{-9}$  Torr an. Der getemperte Film hatte bei 22 °C einen Widerstand von etwa 50 Ω, bei 77 °K von etwa 30 Ω. Die Filmdicke lag zwischen 80 und 130 Å.

<sup>4</sup> R. SUHRMANN, Y. MIZUSHIMA, A. HERMANN u. G. WEDLER, Z. Phys. Chem., N.F. **20**, 332 [1959].  
<sup>5</sup> W. M. H. SACTLER, Z. Phys. Chem., N.F. **25**, 69 [1960].

## B. Ergebnisse

### 1. Adsorption bei 295 °K

Abb. 3 zeigt, daß der Widerstand  $R$  bei jeder Zugabe bis zur Belegung mit  $n = 1 \cdot 10^{15}$  Molekeln  $D_2/cm^2$  (Abb. 3 d) zuerst momentan ansteigt und anschließend ein wenig abfällt. Nach dem Überschrei-

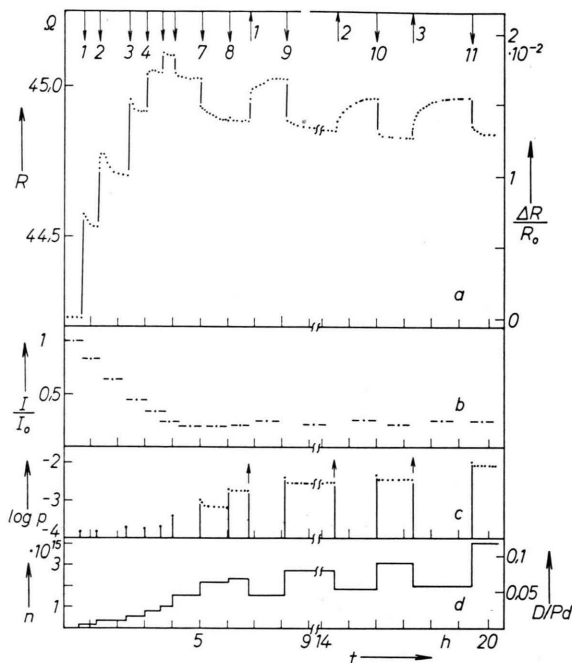


Abb. 3. Widerstand  $R$  (a) und relative photoelektrische Empfindlichkeit  $I/I_0$  (b) eines Pd-Films bei 295 °K in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  bei Adsorption von Deuterium; Schichtdicke 103 Å ( $6,9 \cdot 10^{16}$  Pd-Atome pro  $cm^2$ ), (c) Gleichgewichtsdruck  $p$  (Torr); (d) Belegung  $n$  in Molekeln  $D_2$  pro  $cm^2$  geometrischer Oberfläche bzw. Atomverhältnis  $D/Pd$ . Pfeil nach unten: Gaszugabe; Pfeil nach oben: Abpumpen. Zum Zeitpunkt einer jeden Gaszugabe wurde der Druck eingetragen (vertikaler Strich), der sich ohne Adsorption eingestellt hätte.  $I_0$  photoelektrische Empfindlichkeit vor der Belegung.

ten eines Maximums von  $R$  fällt der Widerstand bei jeder Gaszugabe bis zu einem gewissen Endwert und steigt beim Abpumpen bis zu einem unterhalb des Maximums gelegenen Endwert an. Bei jeder Gaszugabe (7, 8 usw.) nach dem Überschreiten des Maximums stellt sich ein mit dem PIRANI-Manometer meßbarer Gleichgewichtsdruck ein (Abb. 3 c).

Die jeweiligen Endwerte von  $\Delta R/R_0$  ( $R_0$  Widerstand vor der Belegung) als Funktion der Belegung  $n$  sind in Abb. 4 eingetragen. Der Kurvenverlauf in Abb. 3 und 4 ist der gleiche wie bei der Belegung von Pd-Filmen mit normalem Wasserstoff<sup>1</sup>.

Das Maximum von  $\Delta R/R_0$  in Abb. 4 deutet das

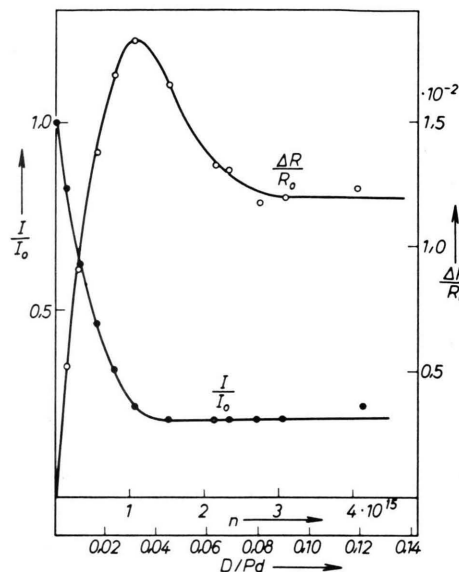


Abb. 4. Widerstandsänderung  $\Delta R/R_0$  in Abb. 3 und relative photoelektrische Empfindlichkeit  $I/I_0$  in Abhängigkeit von der Belegung  $n$  in Molekeln  $D_2$  pro  $cm^2$  geometrischer Oberfläche.

Zusammenwirken zweier entgegengesetzter Einflüsse an, die wie beim System  $H_2 - Ni$  darin bestehen dürften, daß einerseits D-Atome an der äußeren Oberfläche an Stellen hinreichend kleinen Austrittspotentials nach  $D^-$  polarisiert werden und andererseits in die Oberfläche eindringende D-Atome in Deuteronen und Elektronen dissoziieren.

Daß diese für das Verhalten des Systems  $H_2 - Ni$  gegebene Deutung auch für die Systeme  $H_2 - Pd$  und  $D_2 - Pd$  zutreffen dürfte, läßt sich auch aus dem lichtelektrischen Verhalten entnehmen (Abb. 3 b u. 4). Während des Widerstands-Anstiegs und bis kurz nach dem Überschreiten des Maximums fällt  $I/I_0$  steil ab, entsprechend der Bildung einer negativen Belegung der äußeren Oberfläche; während des weiteren Widerstands-Abfalls hingegen bleibt  $I/I_0$  unverändert, ein Anzeichen dafür, daß sich jetzt Vorgänge unterhalb der Austrittstiefe der Photoelektronen ( $10^{-7}$  cm), also innerhalb des Films, abspielen.

Beim Abpumpen 1, 2 und 3 (nach oben gerichtete Pfeile!) in Abb. 3 beobachtet man jedesmal eine zwar geringe, aber deutlich wahrnehmbare Zunahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit. Diese Erscheinung deutet auf das Gleichgewicht zwischen dem im Film und dem an der Oberfläche adsorbierten Deuterium hin. Nur nach einer, wenn auch geringen Verminderung der Zahl an der Oberfläche adsorbierter Molekeln kann die Desorption im Film auf-

genommenen Deuteriums über den adsorbierten Zustand erfolgen. Dadurch wird auch die Ladungsdichte der negativen Atomschicht an der Oberfläche beim Abpumpen verringert, und die lichtelektrische Empfindlichkeit nimmt zu.

Der schwache Widerstandsabfall nach dem anfänglichen momentanen Anstieg bei den D<sub>2</sub>-Zugaben 1 bis 3 (nach unten gerichtete Pfeile!) in Abb. 3 zeigt, daß die Beweglichkeit der D-Atome bei 295 °K ausreicht, um einige D-Atome von Plätzen, an denen sie nach D<sup>-</sup> polarisiert waren, in den Film diffundieren zu lassen. Dem entspricht, daß die Widerstands-Abnahmekurven in Abb. 3 vor dem Maximum einer Reaktion 1. Ordnung gehorchen, wie Abb. 5 erkennen läßt. In diesem Falle ist

$$\log(\Delta R_\infty - \Delta R) = - (k \log e) t + \log \Delta R_\infty, \quad (1)$$

wobei  $\Delta R_\infty$  die bei dem betreffenden Vorgang insgesamt erfolgende Widerstandsabnahme,  $\Delta R$  die zur

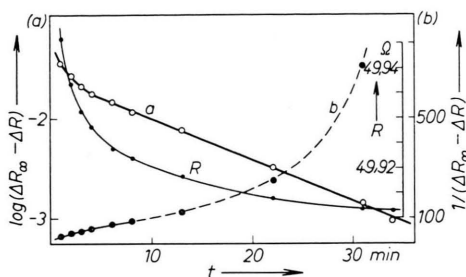


Abb. 5.  $R=f(t)$  nach der 3. Zugabe in Abb. 3; (a) Reaktion 1. Ordnung:  $\log(\Delta R_\infty - \Delta R)=f(t)$  ist linear. (b) Reaktion 2. Ordnung:  $1/(\Delta R_\infty - \Delta R)=f(t)$  wäre linear.

Zeit  $t$  gemessene bedeuten. Bei einer Reaktion 2. Ordnung wäre

$$1/(\Delta R_\infty - \Delta R) = (k/\Delta R_\infty) t + 1/\Delta R_\infty. \quad (2)$$

Aus dem linearen Verlauf der Kurve a in Abb. 5 ersieht man, daß Gl. (1) von der vierten Minute ab zutrifft.

Die nach der Besetzung der Stellen kleineren Austrittspotentials in den Film eindringenden D-Atome können sich dort zum Teil nur bei Gleichgewichtsdrücken  $p > 10^{-3}$  Torr halten (Abb. 3 a und 3 c). Wird abgepumpt, so werden sie zum Teil wieder abgegeben. Die hiermit verbundene Widerstands-Zunahme untersucht man reaktionskinetisch, indem man zunächst  $\Delta R_\infty$  bestimmt<sup>6</sup>. Hierzu trägt man

<sup>6</sup> R. SUHRMANN, G. SCHWANDT u. G. WEDLER, Z. Phys. Chem., N.F. 35, 47 [1962].

einmal  $\Delta(\Delta R)/\Delta t$  gegen  $\Delta R$  auf, ein andermal  $\sqrt{\Delta(\Delta R)/\Delta t}$ . Liegt eine Reaktion 1. Ordnung vor, so hängt  $\Delta(\Delta R)/\Delta t$  linear von  $\Delta R$  ab; bei einer Reaktion 2. Ordnung  $\sqrt{\Delta(\Delta R)/\Delta t}$ . Der Abschnitt auf der Abszissenachse ergibt jeweils  $\Delta R_\infty$ , und zwar recht genau wegen der großen Genauigkeit der  $R$ -Messung (vgl. Abb. 6, Kurve R).

In Abb. 6 ist nun nach Gl. (1) und (2) für die Widerstandszunahme beim Abpumpen  $\log(\Delta R_\infty - \Delta R)$  (Kurve a) bzw.  $1/(\Delta R_\infty - \Delta R)$  (Kurve b) gegen  $t$  aufgetragen. Man erkennt an dem linearen

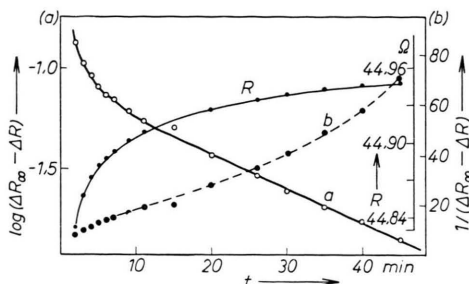


Abb. 6.  $R=f(t)$  nach dem 2. Abpumpen in Abb. 3. Auftragung wie in Abb. 5.

Verlauf von  $\log(\Delta R_\infty - \Delta R)$  gegen  $t$  (Kurve a), daß von 10 bis 50 Minuten nach dem Beginn des Abpumpens eine Reaktion 1. Ordnung besteht. Während der ersten 7 Minuten hingegen ist eine weitere Reaktion überlagert, deren  $\Delta R$ -Werte man durch Extrapolation des linearen Teils der Kurve a und Differenzbildung ermitteln kann. Berechnet man für sie in gleicher Weise  $\log(\Delta R_\infty - \Delta R)$  und  $1/(\Delta R_\infty - \Delta R)$ , so erkennt man, daß diese überlagerte Funktion von der 2. Ordnung ist (Abb. 7).

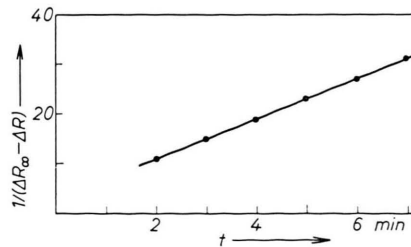


Abb. 7. Die in den ersten 7 Minuten in Abb. 6 überlagerte Reaktion 2. Ordnung.

Aus dem zeitlichen Verlauf der mit dem Abpumpen des Deuteriums verbundenen Widerstandszunahme (Abb. 6, Kurve R) ergibt sich also, daß bei der Desorption zu Anfang Vorgänge 2. Ordnung (Rekombination der D-Atome) eine Rolle spielen,

daß aber späterhin Vorgänge 1. Ordnung (Diffusionsvorgänge) die Desorptionsgeschwindigkeit bestimmen. Bei der Desorption des Wasserstoffs wurden die gleichen Gesetzmäßigkeiten gefunden<sup>1</sup>.

## 2. Adsorption und Okklusion bei 195 °K

Erfolgt die Adsorption des Wasserstoffs oder Deuteriums bei 195 °K, so verhalten sich Widerstand und photoelektrische Empfindlichkeit zunächst genau wie bei 295 °K:  $R$  steigt zuerst an, während  $I/I_0$  abfällt (Abb. 8). Es bildet sich also ebenfalls zuerst eine Dipolschicht an der Oberfläche aus, deren nega-

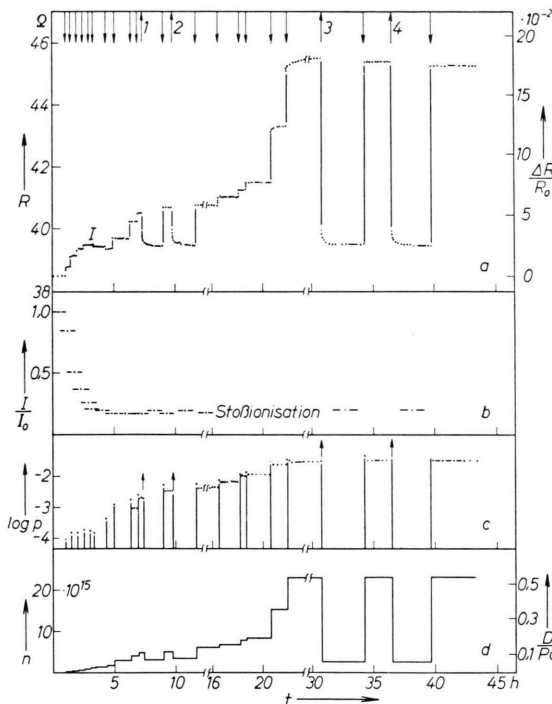


Abb. 8. Widerstand  $R$  (a) und relative photoelektrische Empfindlichkeit  $I/I_0$  (b) eines Pd-Films bei 195 °K in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  bei Adsorption (Maximum I) und Okklusion von Deuterium. Schichtdicke 127 Å ( $8,6 \cdot 10^{16}$  Pd-Atome pro  $\text{cm}^2$ ); (c) Gleichgewichtsdruck  $p$  (Torr); (d) Belegung  $n$  in Molekeln  $\text{D}_2$  pro  $\text{cm}^2$  geometrischer Oberfläche bzw. Atomverhältnis  $\text{D}/\text{Pd}$ .

tive Belegung nach außen gerichtet ist ( $\text{D}^-$ ). Bei einer Belegung von  $1 \cdot 10^{15}$  Molekeln  $\text{D}_2/\text{cm}^2$  (Abb. 8 d) erreicht  $R$  ein Maximum (I) und fällt bei stärkerer Belegung wieder etwas ab (Eindiffundieren von D-Atomen in den Film), wobei sich  $I/I_0$  kaum verändert.

Wird die Belegung noch weiter erhöht, was bei 195 °K schon bei Gleichgewichtsdrucken oberhalb

$10^{-4}$  Torr möglich ist (Abb. 8 c), so erfolgt ein abermaliger Widerstands-Anstieg, der jedoch ohne Änderung der photoelektrischen Empfindlichkeit verläuft. Dieser sehr beträchtliche Anstieg von  $R$  ist reversibel, d. h. beim Abpumpen (1 und 2) sinkt  $R$  wieder auf den Wert herab, den der Widerstand nach dem Überschreiten des Maximums aufwies. Da sich diese Erscheinung bis zu D/Pd-Verhältnissen von 0,5 und darüber beobachten läßt (Abb. 8 d), muß das Gas jetzt vom Pd-Gitter aufgenommen werden unter Bildung der  $\beta$ -Phase, die bei dieser Temperatur jedoch nur bei Drucken oberhalb  $10^{-4}$  Torr beständig ist.

So wie die Widerstands-Zunahme beim Abpumpen zur kinetischen Untersuchung der Desorption des bei 295 °K in den Film eingedrungenen Deuteriums verwendet wurde (Abb. 6 und 7), kann man die Widerstands-Abnahme beim Abpumpen zur Untersuchung der Desorption des bei 195 °K vom Gitter aufgenommenen Deuteriums heranziehen. Der lineare Verlauf der Kurve a in Abb. 9 und der in Abb. 10 lassen erkennen, daß auch bei diesem Vorgang zu Anfang eine Reaktion 2. Ordnung (Abb. 10) und eine 1. Ordnung (Abb. 9) überlagert sind, also Rekombinations- und Diffusionsvorgänge die Desorptionsgeschwindigkeit bestimmen, während späterhin nur Diffusionsvorgänge maßgebend sind.

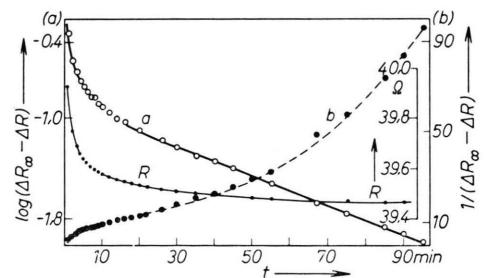


Abb. 9.  $R=f(t)$  nach dem 1. Abpumpen in Abb. 8; Auftragung wie in Abb. 5.

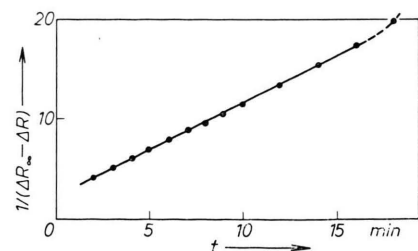


Abb. 10. Die in den ersten 18 Minuten in Abb. 9 überlagerte Reaktion 2. Ordnung.

3. Adsorption und Okklusion bei 90° und 77 °K

Auch wenn die Einwirkung von Deuterium oder Wasserstoff auf einen reinen Pd-Film im Temperaturbereich von 90° und 77 °K erfolgt, verhalten sich Widerstand  $R$  und photoelektrische Empfindlichkeit  $I/I_0$  zu Anfang, also bei schwacher Besetzung in der gleichen Weise wie bei 295° und 195 °K:  $R$  steigt an und überschreitet ein niedriges Maximum I ( $\Delta R/R_0 \approx 2$  bis 4%);  $I/I_0$  fällt während des Anstiegs von  $R$  steil ab. Bei allen untersuchten Temperaturen erfolgt also die erste Gasaufnahme durch die Film-Oberfläche.

Eine Aufnahme der Gase durch das Palladium-Gitter ist bei den hier verwendeten Gleichgewichtsdrücken nur bei 195 °K und darunter zu beobachten, und zwar bei um so niedrigeren Gleichgewichtsdrücken, je niedriger die Temperatur ist. Da die sich bildende  $\beta$ -Phase bei 90° und 77 °K beständiger ist als bei 195 °K, wächst die bei Gleichgewichtsdrücken unterhalb von  $10^{-4}$  Torr aufgenommene Gasmenge mit abnehmender Temperatur. Der Widerstand steigt durch die Gasaufnahme, die bis zu einem Verhältnis  $D/Pd$  bzw.  $H/Pd$  von 1,9 und mehr ansteigen kann, bis zu 87% des Ausgangswiderstandes  $R_0$ . Durch Erwärmen auf Zimmertemperatur unter Abpumpen des Gases vermag man den Widerstand wieder bis nahe  $R_0$  zurückzubringen (vgl. Abb. 12).

Abb. 11 zeigt, wie zunächst die Oberfläche des Films belegt wird (niedriges Widerstandsmaximum I in a und Absinken von  $I/I_0$  in b), und anschließend die Gasaufnahme durch das Gitter erfolgt (steiler Anstieg von  $R$  bei jeder Gaszugabe bis zum Maximum II), bei der  $I/I_0$  nur wenig abnimmt. Auch nachdem das Maximum II erreicht ist, wird noch Gas zusätzlich aufgenommen, das den Widerstand ein wenig abnehmen läßt. Es steht unter einem mit dem PIRANI-Manometer meßbaren Gleichgewichtsdruck (Abb. 11 c) und kann wieder abgepumpt werden, wobei der Widerstand wieder bis fast zu dem Wert am Maximum II zunimmt (Abb. 11 a und d). Die photoelektrische Empfindlichkeit (Abb. 11 b) ist unter dem Gleichgewichtsdruck höher (Stoßionisation!) als nach dem Abpumpen (Pfeil nach oben!).

Um den Unterschied bei der Einwirkung von Wasserstoff und Deuterium zu studieren, wurden Versuche durchgeführt, bei denen ein und derselbe Film zuerst bei 77 °K mit Wasserstoff beladen, dann unter Abpumpen auf 293 °K erwärmt, darauf abgekühlt auf 77 °K und nun mit Deuterium beladen wurde. Wie Abb. 12 zeigt, erfolgt wieder zuerst die

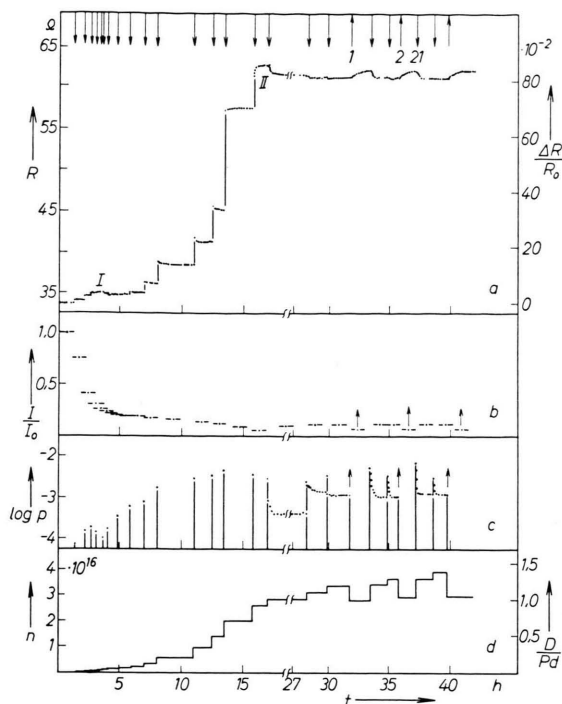


Abb. 11. Widerstand  $R$  (a) und relative photoelektrische Empfindlichkeit  $I/I_0$  (b) eines Pd-Films bei 90 °K in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  bei Adsorption (Maximum I) und Okklusion von Deuterium. Schichtdicke 83 Å ( $5,6 \cdot 10^{16}$  Pd-Atome pro  $cm^2$ ); (c) Gleichgewichtsdruck  $p$  (Torr); (d) Belegung  $n$  in Molekeln  $D_2$  pro  $cm^2$  geometrischer Oberfläche bzw. Atomverhältnis  $D/Pd$ .

Beladung der Oberfläche (I) und anschließend in beiden Fällen die Gasaufnahme durch das Pd-Gitter verbunden mit einer starken Widerstandszunahme. Während die letztere vollkommen reversibel ist, wenn man auf 293 °K unter Abpumpen erwärmt, kann die Oberflächenbelegung durch Abpumpen und Erwärmen auf 293 °K nur teilweise entfernt werden, wie man daraus ersieht, daß der Photoeffekt hierdurch nur bis auf ein Drittel von  $I_0$ , dem Effekt der unbesetzten Pd-Oberfläche, zurückgebracht wird. Die zusätzliche Adsorption von Deuterium in Form von  $D^-$ -Atomen läßt ihn dann wieder absinken.

Bemerkenswert ist der Unterschied der  $R$  vs  $t$ -Kurven bei den einzelnen Zugaben von  $H_2$  und  $D_2$ . In beiden Fällen steigt  $R$  zwar spontan an, sinkt aber bei  $H_2$ -Zugabe anschließend stärker ab als bei  $D_2$ -Zugabe. Auch nach dem Überschreiten des Maximums II ist die Widerstandsabnahme bei  $H_2$ -Zugabe größer als bei  $D_2$ -Zugabe; man kann sie durch Abpumpen teilweise rückgängig machen. Der die Stromleitung begünstigende Effekt ist bei Aufnahme von



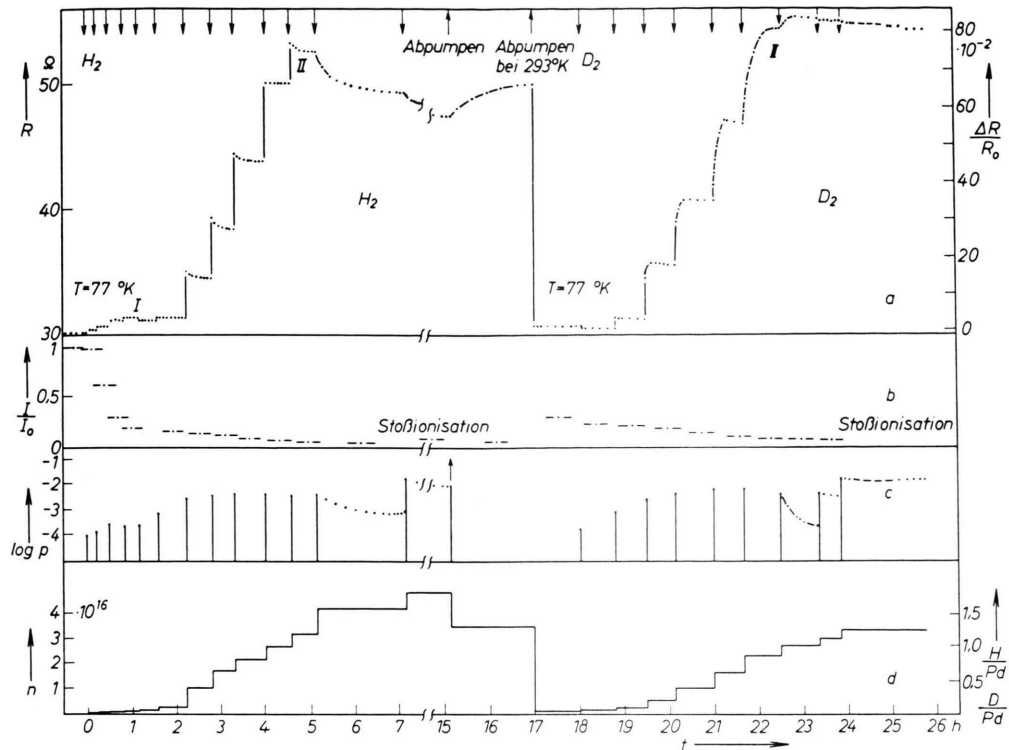


Abb. 12. Widerstand  $R$  (a) und relative photoelektrische Empfindlichkeit  $I/I_0$  (b) eines Pd-Films bei  $77^\circ\text{K}$  in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  bei aufeinander folgender Beladung mit Wasserstoff und Deuterium. Dazwischen Abpumpen des Wasserstoffs unter Erwärmen auf  $293^\circ\text{K}$ . Schichtdicke  $78 \text{ \AA}$  ( $5.2 \cdot 10^{16}$  Pd-Atome pro  $\text{cm}^2$ ).

Wasserstoff größer als bei Aufnahme von Deuterium. Der die Stromleitung durch die Beladung des Gitters mit Wasserstoff und Deuterium *störende* Effekt ist jedoch bei Beladung mit Deuterium merklich größer, denn bei etwa gleichem Verhältnis  $D/\text{Pd}$  bzw.  $H/\text{Pd}$  (Abb. 12 d) beträgt  $\Delta R/R_0$  bei Aufnahme von Deuterium 83%, bei Aufnahme von Wasserstoff 66%.

Wasserstoff wird leichter aufgenommen als Deuterium. Dies zeigt sich bei der Okklusion einer Mischung beider Isotope. Ließ man z. B. auf einen unbelegten Pd-Film eine Mischung von 49,7%  $\text{D}_2$  und 50,3%  $\text{H}_2$  bei  $77^\circ\text{K}$  und  $8 \cdot 10^{-2}$  Torr einwirken, so enthielt die Gasphase nach der Okklusion 57,3%  $\text{D}_2$  und 42,7%  $\text{H}_2$ . Nach dem Abpumpen des okkludierten Gases unter Erwärmen auf  $295^\circ\text{K}$  enthielt die Gasphase wieder 49,6%  $\text{D}_2$  und 50,4%  $\text{H}_2$ , also die Ausgangsmischung<sup>7</sup>.

Da ein mit dem PIRANI-Manometer meßbarer Gleichgewichtsdruck bei Okklusion sowohl von Was-

serstoff wie von Deuterium auftritt, sobald das Maximum II erreicht ist, dürfte die Bildung der  $\beta$ -Phase beim Maximum II abgeschlossen sein. Wie man aus Abb. 11, 12 und 13 ersieht, ist das Atomverhältnis  $H/\text{Pd}$  bzw.  $D/\text{Pd}$  am Maximum II sehr nahe bei eins.

Die durch den Zerfall der auf den unbelegten Film auftretenden  $\text{H}_2$ - bzw.  $\text{D}_2$ -Moleküle entstehenden Atome werden, nachdem sie die Oberfläche besetzt haben (Maximum I), in das Gitter eingebaut. Das kubisch flächenzentrierte Gitter des Palladiums wird hierbei zwar aufgeweitet, bleibt aber als solches erhalten. Für den Einbau kommen Oktaeder- und Tetraederlücken in Betracht. Ein Atomverhältnis  $H/\text{Pd}$  bzw.  $D/\text{Pd}=1$  kommt dann zustande, wenn der Einbau in *Oktaederlücken* erfolgt, denn dann entsteht ein Gitter vom NaCl-Typ, das pro Elementarzelle 4 H- bzw. D-Atome und 4 Palladiumatome enthält. Bei einer Besetzung der *Tetraederlücken* wäre die doppelte Anzahl von Gasatomen erforderlich; sie kommt also nicht in Betracht. Auch

<sup>7</sup> Die Analyse erfolgte massenspektrometrisch (vgl. hierzu R. SUHRMANN, G. SCHUMICKI u. G. WEDLER, Z. Phys. Chem., N.F., im Druck).

Neutronenbeugungsversuche<sup>8</sup> ergeben eine Anordnung entsprechend einem NaCl-Gitter.

Die bei der Bildung der  $\beta$ -Phase eingebauten Fremdatome rufen einen *Zusatzwiderstand* hervor, der ihrer Zahl proportional ist, daher ist nicht die Abnahme  $\Delta R/R$  der *Leitfähigkeit*<sup>9</sup> proportional der Menge aufgenommenen Gases, sondern die *Widerstandszunahme*  $\Delta R/R_0$ , wie Abb. 13 zeigt.

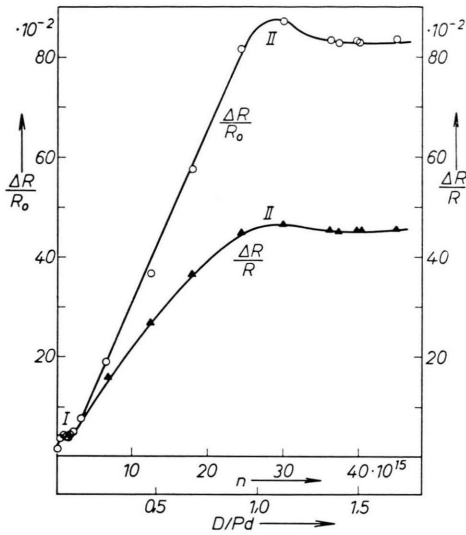


Abb. 13. Widerstandszunahme  $\Delta R/R_0$  und Leitfähigkeitsabnahme  $\Delta R/R$  in Abhängigkeit von der Belegung eines Pd-Films mit Deuterium bei 77 °K.

Eine Reihe von Gründen<sup>10</sup> spricht dafür, daß im Pd-Gitter das 4d- und das 5s-Band der Leitungselektronen einander überlappen, so daß 0,6 Elektronen pro Pd-Atom aus dem 4d-Band in das 5s-Band übergehen. Ein von einem H- oder D-Atom abgegebenes Elektron, das in die 4d-Lücken gelangen kann, würde energetisch tiefer liegen als in dem eingelagerten H- oder D-Atom. Es besteht also die Tendenz, die 4d-Lücken mit Elektronen der H- oder D-Atome aufzufüllen. In der Tat haben magnetische Messungen gezeigt, daß der Paramagnetismus des Palladiums bei der Aufnahme von Wasserstoff absinkt und bei H/Pd = 0,6 ganz verschwindet<sup>11</sup>.

Da bei H/Pd bzw. D/Pd = 0,6 in den  $\Delta R/R_0$  vs  $n$ -Kurven keinerlei Besonderheit auftritt, ist das Auf-

füllen der 4d-Lücken allein offenbar ohne Einfluß auf den Widerstand des Films. Dies ist verständlich, denn die Zahl der 5s-Elektronen wird ja nicht geändert. Die dem aufgenommenen Wasserstoff oder Deuterium proportionale Widerstandszunahme  $\Delta R/R_0$  ist also lediglich dem Einbau der H- bzw. D-Atome zuzuschreiben, die als Störzentren einen Zusatzwiderstand bewirken.

Das nach der Ausbildung der  $\beta$ -Phase *zusätzlich* aufgenommene Gas (Wasserstoff oder Deuterium) erniedrigt den Widerstand, da es zusätzlich Elektronen liefert, deren die Leitfähigkeit begünstigende Einfluß den Störeinfluß der gleichzeitig entstehenden Protonen oder Deuteronen offenbar überwiegt. Die bei der Zunahme des Atomverhältnisses D/Pd in Abb. 11 von 1,04 (nach dem Abpumpen 2) auf 1,32 (nach der 21. Zugabe) beobachtete Widerstands-*Abnahme*  $\Delta(\Delta R/R_0)$  beträgt 83,94 – 81,50 = 2,44% oder (bezogen auf eine zusätzliche Vergrößerung von D/Pd um 1) 2,44/0,28 = 8,7%. Auch bei 295 °K wurde der Widerstand nach Besetzung des Films mit irreversibel adsorbiertem Gas durch zusätzliche Gasaufnahme verkleinert, in Abb. 3 z. B. bei einer Zunahme des Atomverhältnisses D/Pd von 0,052 (nach dem Abpumpen 2) auf 0,086 (nach der Zugabe 10) betrug die Widerstandsabnahme  $\Delta(\Delta R/R_0) = 1,498 - 1,201 = 0,297\%$  oder (bezogen auf eine zusätzliche Vergrößerung von D/Pd um 1) 0,297/0,034 = 8,7%. In beiden Fällen hat die Widerstands-*Abnahme* durch *zusätzlich* aufgenommenes Gas die gleiche Größe; es handelt sich also offensichtlich um den gleichen Effekt.

Da eine schwache Abnahme von  $R$  auch schon vor H/Pd = 1 bei den einzelnen Wasserstoffzugaben zu beobachten ist (vgl. Abb. 12), ist anzunehmen, daß sich der bei tiefen Temperaturen in das Gitter eingebaute Wasserstoff nicht auf den Film gleichmäßig verteilt, sondern daß im Pd-Film einzelne  $\beta$ -Phasenkeime entstehen, die bei weiterer Wasserstoffaufnahme wachsen und auch überschüssigen, den Widerstand vermindernenden Wasserstoff aufnehmen können. Bei Deuteriumaufnahme ist dieser letztere Effekt weniger ausgeprägt wegen der geringeren Diffusionsfähigkeit des Deuteriums im Gitter der  $\beta$ -Phase.

<sup>8</sup> J. E. WORSHAM, N. K. WILKINSON u. C. A. SHULL, J. Phys. Chem. Solids 3, 303 [1957]. — J. COHEN u. J. WUCHER, C. R. Acad. Sci., Paris 244, 49 [1957]. — J. COHEN u. F. DE BERGEVIN, C. R. Acad. Sci., Paris 246, 3055 [1958].

<sup>9</sup> Da  $R = R_0 + \Delta R$ , ist

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R - R_0}{R} = \frac{1/\lambda - 1/\lambda_0}{1/\lambda} = 1 - \frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda_0}$$

<sup>10</sup> N. F. MOTT u. H. JONES, The Theory of the Properties of Metals and Alloys. Dover Publications, Oxford 1958.

<sup>11</sup> Vgl. C. WAGNER, Z. Phys. Chem. 193, 407 [1944].



### C. Zusammenfassung

Die vorliegenden Versuche führen zu folgendem Ergebnis: Werden im Ultrahochvakuum aufgedampfte dünne Palladiumfilme mit Wasserstoff oder Deuterium beladen, so ist lichtelektrisch und durch Widerstandsmessung die Bildung einer nur wenig Gas enthaltenden „ $\alpha$ -Phase“ nicht zu beobachten, sondern bei schwachen Belegungen lediglich unter Widerstandszunahme die Bildung einer negativen H- bzw. D-Schicht an der Oberfläche und die Aufnahme von Wasserstoff bzw. Deuterium im Film unter gleichzeitiger Widerstandserniedrigung. Bei

stärkerer Beladung bildet sich (unter starker Widerstandszunahme) bis zum Atomverhältnis eins die „ $\beta$ -Phase“ aus, die noch zusätzlich Wasserstoff oder Deuterium bis zum Atomverhältnis von 1,9 und mehr aufzunehmen vermag. Widerstand und lichtelektrische Empfindlichkeit werden durch die zusätzliche Gasaufnahme nicht mehr wesentlich geändert.

Die Verfasser danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung und dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung der Untersuchungen.

## Metallabscheidung an Si-Oberflächen beim chemischen Polieren

Von A. POLITYCKI und G. RÄDLEIN

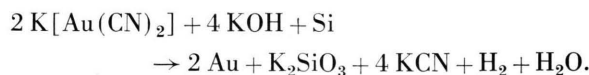
Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium der Siemens & Halske AG, München

(Z. Naturforschg. **19 a**, 1216—1219 [1964]; eingegangen am 11. Juni 1964)

Mittels radioaktiver Tracer konnte gezeigt werden, daß Schwermetalle, die im Gemisch von konz. Flußsäure und rauchender Salpetersäure 1 : 1 enthalten sind, beim chemischen Polieren von Silicium auf dem Halbleiter niedergeschlagen werden. Je höher das elektrochemische Potential des betreffenden Metalles, desto größer ist auch die pro Flächeneinheit abgeschiedene Menge. Die Verteilung des Metalles auf der Siliciumoberfläche ließ sich im Fall des Silbers autoradiographisch sichtbar machen.

Ergebnisse von BEMSKI und STRUTHERS<sup>1</sup> sowie ZIEGLER und ZERBST<sup>2</sup> gaben Anlaß zur Untersuchung der Frage, inwieweit Siliciumoberflächen beim chemischen Polieren durch Metallspuren des Elektrolyten verunreinigt werden können. Dieser Frage kommt insofern große Bedeutung zu, als man bei der Herstellung von Halbleiter-Bauelementen meist gesägtes Scheibenmaterial verwendet, das zur Entfernung der gestörten Oberflächenbereiche chemisch poliert wird. Dafür hat sich ein Gemisch von Flußsäure und Salpetersäure bewährt. Handelsübliche Säuren der Qualität „pro analysi“ enthalten jedoch bis zu  $5 \cdot 10^{-6}$  g/ml Schwermetallverunreinigungen, die sich unter Umständen auf dem Halbleiter absetzen. Sie können bei nachfolgender Temperung in das Innere des Materials eindiffundieren und dessen elektrische Eigenschaften verschlechtern.

Verschiedene Autoren haben bereits Ätzverfahren für Germanium und Silicium beschrieben, bei denen Schwermetallverbindungen als Elektrolytzusätze verwendet werden, um Versetzungen an der Oberfläche sichtbar zu machen<sup>3-6</sup>, z. B. Kupfer-, Silber- oder Quecksilbernitrat. Zum anderen ist bekannt, daß man p-n-Übergänge durch chemisches Plattieren mittels Kupferchlorid-, Silberacetat-, Palladiumchlorid-<sup>7</sup> oder cyankalischer Goldsalzlösung sichtbar machen kann. Die Abscheidung des Metalles vollzieht sich auf Grund eines Zementationsprozesses, der für das zuletzt genannte Beispiel wie folgt formuliert wurde<sup>8</sup>:



Das Silicium geht vierwertig in Lösung und gibt seine Elektronen teilweise an die Goldionen ab, die

<sup>1</sup> G. BEMSKI u. J. D. STRUTHERS, J. Electrochem. Soc. **105**, 588 [1958].

<sup>2</sup> G. ZIEGLER u. M. ZERBST, Z. Naturforschg. **14 a**, 93 [1959].

<sup>3</sup> F. L. VOGEL u. L. C. LOVELL, J. Appl. Phys. **27**, 1413 [1956].

<sup>4</sup> W. J. FEUERSTEIN, Trans. AIME **212**, 210 [1958].

<sup>5</sup> D. GEIST u. E. PREUSS, Z. Angew. Phys. **9**, 526 [1957].

<sup>6</sup> E. SIRTIL u. A. ADLER, Z. Metallkunde **52**, 529 [1961].

<sup>7</sup> H. ROBBINS, J. Electrochem. Soc. **109**, 63 [1962].

<sup>8</sup> S. J. SILVERMANN u. D. R. BENN, J. Electrochem. Soc. **105**, 170 [1958].