

Elektronische Wechselwirkung zwischen Kohlenmonoxyd und aufgedampften Ge-Filmen mit reiner oder mit Sauerstoff vorbelegter Oberfläche

R. SUHRMANN, M. KRUEL¹ und G. WEDLER

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Hannover
(Z. Naturforschg. 18 a, 633—638 [1963]; eingegangen am 9. März 1963)

Ge-films are evaporated under high vacuum conditions at 77 °K. They are investigated either in the disordered state (before annealing at a higher temperature) or in the ordered state after annealing. The electric resistance R and the photoelectric work function Φ are measured before and after the influence of known amounts of carbon monoxide. R is plotted as a function of time and coverage n , Φ as a function of n . At 77 °K an electronic interaction between the CO molecules and the Ge-film follows from an observed irreversible and reversible increase in R ; Φ is not altered. The discussion by means of a band model shows that the CO molecules act as electron donors. At room temperature no interaction is found. Films precovered with oxygen show two simultaneous reactions during the adsorption of CO: a stronger adsorption on the spots precovered with oxygen and a weaker one on the bare Ge surface.

Die elektronische Wechselwirkung zwischen Kohlenmonoxyd und der Oberfläche des Adsorbens führt bei Adsorption von CO an aufgedampften Filmen verschiedener *d-Metalle* bei tiefen Temperaturen und Raumtemperatur zu starken Zunahmen des elektrischen Widerstandes²⁻⁵ R und des Austrittspotentials³⁻⁶ Φ . An Kupferfilmen⁴ jedoch wird CO nur bei tiefen Temperaturen (77 °K) irreversibel adsorbiert, und zwar unter starker Erhöhung⁴ von R und Abnahme^{4,6} von Φ . Es war daher von Interesse, die elektronische Wechselwirkung zwischen Kohlenmonoxyd und Germanium als einem *elementaren Halbleiter* zu studieren.

Die *Adsorption* von CO an aufgedampften Ge-Filmen wurde kürzlich von BENNETT und TOMPKINS⁷ bei Drucken zwischen 10^{-2} und 1 Torr untersucht. Sie fanden eine reversible Adsorption bei 77 und 90 °K sowohl an reinen als auch an oxydierten Ge-Filmen. Untersuchungen über die Beeinflussung von R und Φ sind nicht bekannt.

Das Widerstands-Temperaturverhalten reiner Ge-Filme⁹ ergibt zwei Aktivierungsenergien von 0,1

und 0,2 V, die wegen der p-Leitung der Filme als Abstände von Akzeptorniveaus (E_Z in Abb. 1) von der Valenzbandkante zu deuten sind.

Während aufgedampfte reine Metallfilme nur ein einziges Austrittspotential aufweisen, besitzt die Oberfläche von Ge-Filmen zwei photoelektrisch ermittelte Austrittspotentiale^{8,9} Φ_1 und Φ_2 von 5,0 bzw. 5,1 V. Die zugehörigen Mengenkonstanten¹⁰ $(\alpha M)_1$ bzw. $(\alpha M)_2$ zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Meßtemperatur, und zwar derart, daß die zum kleineren Austrittspotential Φ_1 (höheres Akzeptorniveau in Abb. 1) gehörende Mengenkonstante $(\alpha M)_1$ mit zunehmender Temperatur gegenüber $(\alpha M)_2$ anwächst, entsprechend der Zunahme der Besetzung der höheren Akzeptorniveaus in Abb. 1.

An Hand dieses Modells konnte die elektronische Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und der Oberfläche von Ge-Filmen erklärt werden¹¹. In der vorliegenden Arbeit werden die Änderungen von Widerstand und Elektronen-Austrittspotential von Ge-Filmen bei Adsorption von Kohlenmonoxyd untersucht. Da Φ_1 wesentlich genauer gemessen werden

¹ Vgl. auch M. KRUEL, Dissertation, Hannover 1961.

² R. SUHRMANN u. K. SCHULZ, Z. phys. Chem., N.F. 1, 69 [1954].

³ R. SUHRMANN u. G. WEDLER, Z. Elektrochem. 63, 748 [1959].

⁴ R. SUHRMANN, H. OBER u. G. WEDLER, Z. phys. Chem., N.F. 29, 305 [1961].

⁵ R. SUHRMANN, A. MATA-ARJONA u. G. WEDLER, Z. Elektrochem. 65, 786 [1961].

⁶ R. CULVER, J. PRITCHARD u. F. C. TOMPKINS, Z. Elektrochem. 63, 741 [1959].

⁷ M. J. BENNETT u. F. C. TOMPKINS, Trans. Faraday Soc. 58, 816 [1962].

⁸ R. SUHRMANN u. L. VAN LESSEN, Abh. Braunsch. Wiss. Ges. 10, 35 [1958].

⁹ R. SUHRMANN, M. KRUEL u. G. WEDLER, Z. Phys. 173, 71 [1963]; hier auch weitere einschlägige Literaturzitate.

¹⁰ Der Faktor α in der Mengenkonstante berücksichtigt die Wahrscheinlichkeit der Wechselwirkung zwischen Photon und Elektron.

¹¹ R. SUHRMANN, M. KRUEL u. G. WEDLER, Z. Naturforschg. 18 a, 119 [1963]; hier auch weitere einschlägige Literaturzitate.

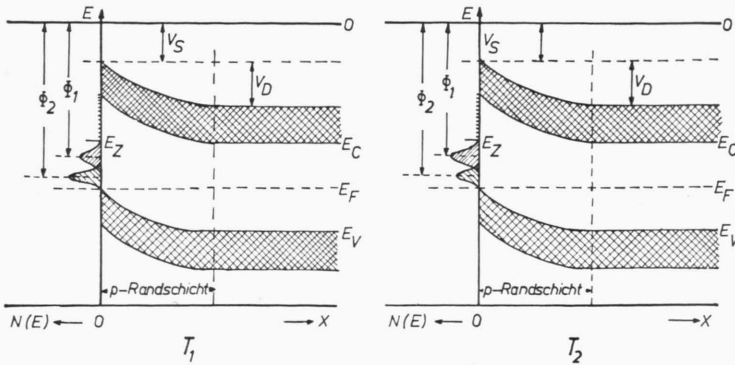


Abb. 1. Bändermodell eines Ge-Films bei tiefer (T_1) und höherer (T_2) Temperatur. Die einfach schraffierten Flächen geben die Besetzungswahrscheinlichkeit $N(E)$ der Oberflächenzustände E_Z an. V_S = durch die einseitige Polarisierung der obersten Ge-Atomlage entstehender Potentialsprung, V_D = Diffusionsspannung, E_Z = höchstes Niveau der besetzten Oberflächenzustände (fast states), E_C = untere Kante des Leitungsbandes, E_F = FERMI-Niveau, E_V = obere Kante des Valenzbandes, $x=0$ Oberfläche, Φ_1 und Φ_2 photoelektrische Austrittspotentiale.

kann als Φ_2 und beide Potentiale sich bei Adsorption von CO (wie auch bei Adsorption von Sauerstoff) innerhalb der Meßfehler gleich verhalten, werden im folgenden nur die Werte von Φ_1 angegeben.

Experimentelles

Die Experimente wurden mit einer Ultrahochvakuumapparatur durchgeführt, wie sie in einer vorhergehenden Arbeit¹¹ beschrieben wurde.

Φ_1 wurde aus der spektralen Ausbeute I an Photoelektronen berechnet unter Anwendung der FOWLERSchen Theorie^{12, 13}. Daß die FOWLERSche Theorie auch auf die Photoemission von Halbleitern angewendet werden kann, zeigen die Ergebnisse von Versuchen an halbleitenden Wismutfilmen¹³.

Das Kohlenmonoxyd wurde direkt aus Zertrümmersampullen (GA in Abb. 2 von Zitat 11) bei geschlossenem Schließventil SV zugegeben. Da CO in den mit flüssigem Stickstoff gekühlten Fallen F merklich adsorbiert wird, ist eine exakte Bestimmung der adsorbierten Mengen nur bei direkter Zugabe aus Ampullen (unter Vermeidung des Weges über Kühlfallen) möglich. Das CO war in einer getrennten Hochvakuumapparatur durch thermische Zersetzung von Calciumoxalat dargestellt und auf Ampullen abgefüllt worden.

Ergebnisse

1. CO-Adsorption an reinen Ge-Filmen

Wie Abb. 2 zeigt, wurde bei Raumtemperatur keinerlei Adsorption von CO an den Ge-Filmen und auch keine Änderung von Widerstand und Austrittspotential beobachtet. Das Austrittspotential hatte den an reinen Ge-Filmen gemessenen Wert⁹. Bei 77 °K hingegen trat (Abb. 3 c und Kurve 1 in 3 a) eine

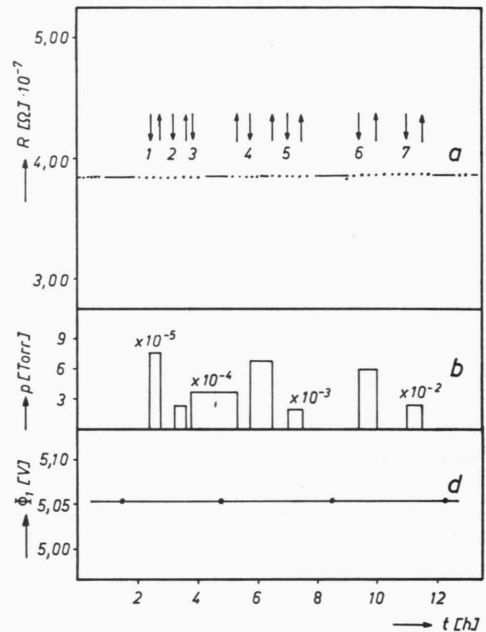


Abb. 2. Einwirkung von Kohlenmonoxyd bei 293 °K auf einen bei 373 °K geordneten Ge-Film von 590 Å Schichtdicke. a) Widerstand R ; b) Druck p ; d) Austrittspotential Φ_1 . Die nach unten gerichteten Pfeile bedeuten: Gaszugabe; die nach oben gerichteten: Abpumpen.

maximale irreversible Adsorption auf von $0,35 \cdot 10^{15}$ Molekeln CO pro cm^2 Makro-Oberfläche, entsprechend einem Belegungsgrad von $\Theta \approx 0,18$ Molekeln pro Ge-Oberflächenatom. Trotz der relativ geringen Belegung betrug die irreversible Widerstandserhöhung $\Delta R/R_0$ 180‰ (Abb. 3 a). Das Austrittspotential Φ_1 nahm jedoch nur um 0,01 V zu; die Änderung von Φ_1 liegt also innerhalb der Meßgenauigkeit (Abb. 3 d).

¹² H. SIMON u. R. SUHRMANN, Der lichtelektrische Effekt und seine Anwendungen, Verlag Springer, Berlin 1958.

¹³ R. SUHRMANN u. G. WEDLER, Z. angew. Phys. 14, 70 [1962].

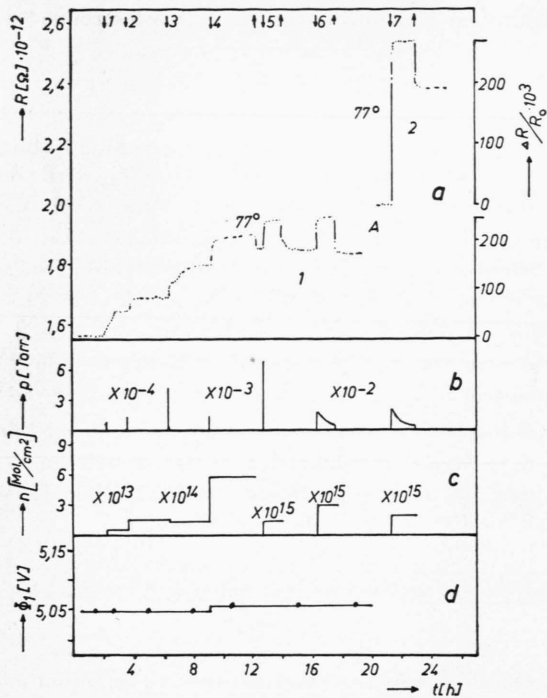


Abb. 3. Einwirkung von Kohlenmonoxyd bei 77 °K auf einen bei 293 °K geordneten Ge-Film von 725 Å Schichtdicke. a) Widerstand R und relative Widerstandsänderung $\Delta R/R_0 \cdot 10^3$; R_0 ist der Widerstand des Films vor der Einwirkung des CO; b) Druck p; c) Austrittspotential Φ_1 ; bei A zwischenzeitliche Erwärmung auf 293 °K. Die nach unten gerichteten Pfeile bedeuten: Gaszugabe; die nach oben gerichteten: Abpumpen.

Der irreversiblen Adsorption und Widerstandszunahme überlagert sich bei Gleichgewichtsdrucken von etwa $6 \cdot 10^{-3}$ Torr eine reversible (abpumpbare) Adsorption, die den Widerstand um weitere 76 0/00 erhöht.

Bei A in Abb. 3 a wurde der Film auf Raumtemperatur erwärmt, wobei das gesamte adsorbierte CO abgegeben und in das Vorratsvolumen gepumpt wurde. Nach erneutem Einkühlen auf 77 °K hatte sich der Widerstand des unbelegten Films durch die Zunahme der Ordnung beim zwischenzeitlichen Erwärmen von $1,6 \cdot 10^{12}$ auf $2,0 \cdot 10^{12} \Omega$ erhöht¹⁴. Die erneute Adsorption des vorher abgepumpten CO ließ den Widerstand insgesamt um 275 0/00, irreversibel um 195 0/00, ansteigen (Abb. 3, Kurve 2), also um etwa die gleichen Beträge wie bei der ersten Einwirkung. Der Widerstandsanstieg nach A erfolgte

¹⁴ Diese Vergrößerung von R_0 ist auf die Abnahme der Zahl der Akzeptoren des p-leitenden Films zurückzuführen (vgl. Zitat⁹).

momentan, die Adsorption der auftreffenden Molekeln geht also unmeßbar rasch vor sich.

An einem ungeordneten Film (Abb. 4) beobachtet man die gleichen Effekte wie bei einem bei 293 °K getemperten. Die Widerstandszunahme $\Delta R/R_0$ ist größer, weil die Schichtdicke geringer ist und die Belegung größer.

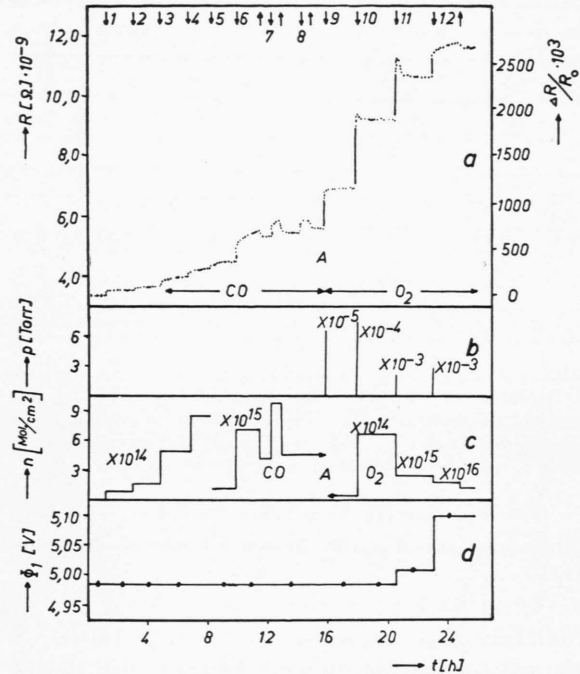


Abb. 4. Einwirkung von Kohlenmonoxyd und anschließend Sauerstoff bei 77 °K auf einen ungeordneten (nicht getemperten) Ge-Film von 490 Å Schichtdicke.

Bei A in Abb. 4 wurde nach dem Abpumpen des reversibel adsorbierten CO Sauerstoff zugegeben. Dadurch steigen Widerstand und Austrittspotential in der gleichen Weise an wie bei der Sauerstoffeinwirkung auf einen unbelegten Ge-Film (vgl. Zitat¹¹, Abb. 4). Das vorher irreversibel adsorbierte Kohlenmonoxyd konnte nach der Einwirkung des Sauerstoffs im Gasraum nachgewiesen werden; es wurde offenbar durch den adsorbierten Sauerstoff von der Oberfläche völlig verdrängt, wie daraus hervorgeht, daß adsorbierte Menge und Stärke der Einwirkung des Sauerstoffs auf Widerstand und Austrittspotential die gleichen sind wie bei unbelegten Filmen.

In Abb. 5 ist die Abhängigkeit der Widerstandszunahme $\Delta R/R$ und des Austrittspotentials Φ_1 von der Belegung n mit Kohlenmonoxyd dargestellt. Die

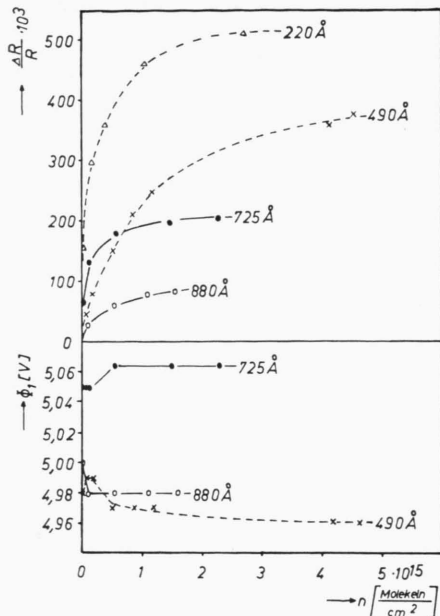


Abb. 5. Relative Widerstandsänderung $\Delta R/R$ und Austrittspotential Φ_1 verschieden dicker, ungeordneter (---) und bei 293 °K geordneter (—) Ge-Filme in Abhängigkeit von der Belegung n mit CO bei 77 °K. R bedeutet den jeweils nach der Gaszugabe gemessenen Widerstand.

gestrichelten Kurven beziehen sich auf ungeordnete, die ausgezogenen auf geordnete Filme verschiedener Dicke.

Da die Ge-Filme p-leitend sind⁹, kann der beträchtliche Widerstandsanstieg bei der Adsorption von CO nur dadurch zustande kommen, daß Defekt-

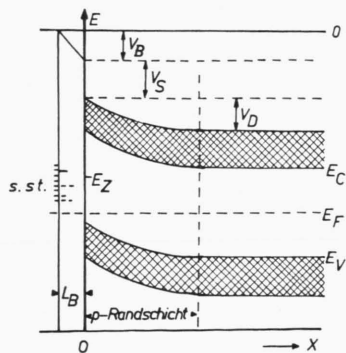


Abb. 6. Bändermodell eines Ge-Films nach Chemisorption einer Oberflächenschicht der Dicke L_B (nach BARDEEN und BRATTAIN¹⁵). Legende s. Abb. 1, V_B Potentialsprung an der Adsorptionsschicht, s. st. = slow states.

¹⁵ W. H. BRATTAIN u. J. BARDEEN, Bell Syst. Techn. J. **32**, 1 [1953].

¹⁶ Bei geringen Sauerstoffbelegungen wird der in Atome dissoziierende Sauerstoff von den obersten Ge-Atomen gebun-

den; hierdurch werden die beim Aufbau der p-Randschicht des unbelegten Films an die Oberflächen-Zustände gelangten Elektronen wieder frei und können mit Defektelektronen der p-Randschicht rekombinieren.

elektronen der p-Randschicht mit Elektronen aus den Oberflächen-Zuständen („fast states“) E_Z in Abb. 1 rekombinieren. Diese Elektronen werden frei durch Absättigung der Oberflächen-Zustände, d. h. der freien Valenzen der äußeren Ge-Atome durch die adsorbierten CO-Molekeln. Hierbei wird das Diffusionspotential V_D erniedrigt (Abb. 6 im Vergleich mit Abb. 1). Aus der Unveränderlichkeit des Austrittspotentials bei der CO-Adsorption ist zu schließen, daß die CO-Molekeln gleichzeitig einen negativen Oberflächenfilm ausbilden, mit einem Potentialsprung V_B , welcher der Abnahme von V_D entspricht.

Wirkt Sauerstoff auf einen mit CO besetzten Film ein, so treten an Stelle der CO-Donatoren nun O-Atome als Elektronen-Donatoren (vgl. Zitat¹¹), so daß die CO-Molekeln desorbiert werden.

2. CO-Adsorption an mit Sauerstoff vorbelegten Ge-Filmen.

Da die Wechselwirkung zwischen Germanium und Kohlenmonoxyd viel schwächer ist als die zwischen Germanium und Sauerstoff, ist zu erwarten, daß die Ge-Filme durch Sauerstoff-Vorbelegung für die CO-Adsorption bei tiefen Temperaturen inaktiv gemacht werden können, sofern nicht an dem gebildeten Germaniumoxyd eine CO-Adsorption erfolgt.

Versieht man einen Ge-Film bei 77 °K mit einer Sauerstoff-Vorbelegung von $\Theta^* \approx 0,47$ O-Atomen pro Ge-Oberflächenatom, so führt die anschließende CO-Adsorption von $\Theta_{CO} \approx 0,7$ nicht wie an reinen Ge-Filmen zu einer Widerstandszunahme, sondern zu einer größtenteils *irreversiblen* Widerstandsabnahme von etwa 25%, der sich eine *reversible* Widerstandsabnahme von etwa 1,5% überlagert (Abb. 7). Die Änderungen des Austrittspotentials liegen mit 0,01 V innerhalb der Meßgenauigkeit; Φ_1 bleibt also praktisch konstant.

Die Widerstandsabnahme kann erklärt werden durch eine Wechselwirkung zwischen dem adsorbierten CO und dem chemisorbierten Sauerstoff in dem Sinne, daß die Ge-O-Bindung geschwächt wird und dadurch die Elektronendonatorwirkung der chemisorbierten O-Atome¹⁶ (vgl. Zitat¹¹) abnimmt. Es

den; hierdurch werden die beim Aufbau der p-Randschicht des unbelegten Films an die Oberflächen-Zustände gelangten Elektronen wieder frei und können mit Defektelektronen der p-Randschicht rekombinieren.

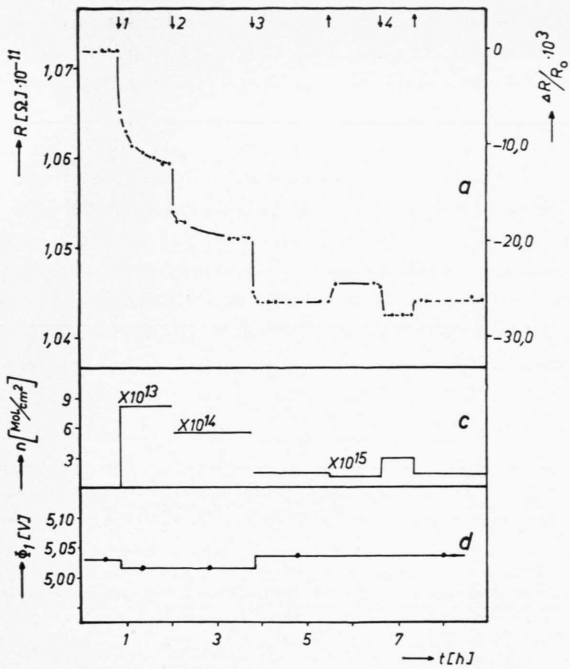


Abb. 7. Einwirkung von Kohlenmonoxyd bei 77 °K auf einen bis zu $\Theta^* \approx 0,47$ O-Atomen pro Ge-Oberflächenatom vorbelegten (vorher bei 293 °K getemperten) Ge-Film von 790 Å.

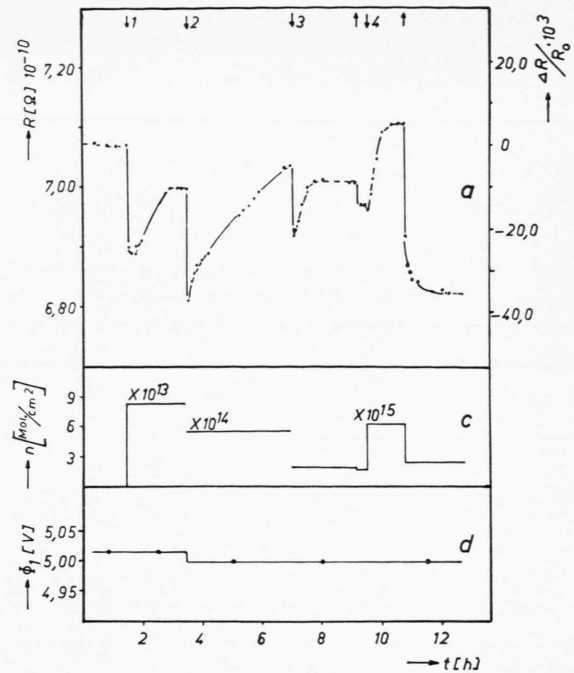


Abb. 8. Einwirkung von Kohlenmonoxyd bei 77 °K auf einen bis zu $\Theta^* \approx 0,30$ O-Atomen pro Ge-Oberflächenatom vorbelegten ungeordneten Ge-Film von 360 Å.

können wieder Elektronen aus der Randschicht in Oberflächen-Zustände gelangen unter Vergrößerung der p-Leitung.

Wird der Film nur bis zu $\Theta^* \approx 0,3$ O-Atomen pro Ge-Oberflächenatom (Abb. 8) vorbelegt, so sinkt R unmittelbar nach den einzelnen CO-Zugaben wie in Abb. 7, steigt dann aber, insbesondere bei höheren CO-Belegungen, von selbst wieder an. Offenbar gelangen einzelne CO-Molekeln, die zunächst auf dem chemisorbierten Sauerstoff adsorbiert wurden, durch Platzwechsel auf unbelegte Stellen des Films, an denen sie Oberflächen-Zustände absättigen und dadurch Elektronen in die p-Randschicht gelangen lassen. Diese Gleichgewichtseinstellung benötigt längere Zeit, da Platzwechselforgänge von Molekülen eine Rolle spielen. Es ist bemerkenswert, daß die Widerstandszunahmen weitgehend reversibel (Zugabe 4 und nachfolgendes Abpumpen in Abb. 8), die Widerstandsabnahmen irreversibel sind (Abb. 7); die Adsorption an Sauerstoff ist also fester als die an den von Sauerstoff unbesetzten Stellen der Ge-Oberfläche. In Übereinstimmung hiermit steht, daß die isostere Adsorptionswärme des CO am oxydierten Ge-Film geringfügig größer ist als am reinen Film ⁷.

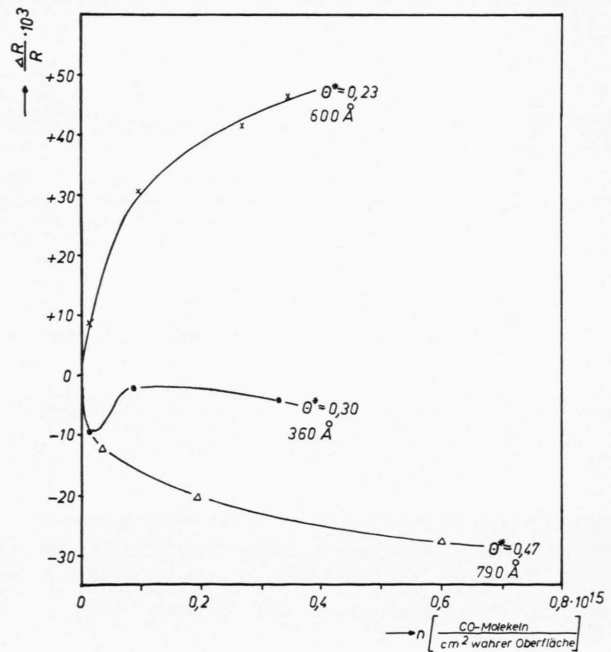


Abb. 9. Abhängigkeit der relativen Widerstandsänderung $\Delta R/R_0$ von der CO-Belegung bei unterschiedlicher Sauerstoffbelegung Θ^* .

Bei einer Vorbelegung von nur 0,23 O-Atomen pro Ge-Oberflächenatom erhält man ähnliche Widerstands-Zeitkurven wie in Abb. 8, jedoch überwiegt schon von der ersten Zugabe an die Widerstandszunahme (Abb. 9, $\Theta^* \approx 0,23$), entsprechend der größeren unbelegten Ge-Oberfläche.

In Abb. 9 ist die relative Widerstandsänderung mit Sauerstoff verschieden stark vorbelegter Filme dargestellt als Funktion der Zahl n adsorbierter CO-Molekeln. Bei schwacher Vorbelegung ($\Theta^* \approx 0,23$) erhält man wie am reinen Film einen Anstieg von R mit zunehmender CO-Besetzung, bei starker Vorbelegung ($\Theta^* \approx 0,47$) einen Abfall von R . Bei einer dazwischen liegenden Vorbelegung ($\Theta^* \approx 0,30$) konkurrieren Widerstandszunahme und -abnahme.

Besonders aufschlußreich ist ein Versuch mit einem Film von 975 Å Schichtdicke, der zunächst mit Sauerstoff bis $\Theta^* \approx 0,26$ vorbelegt wurde. Die anschließende CO-Adsorption führte bei geringen CO-Besetzungen zu einer schwachen Widerstands-

abnahme, die bei höheren CO-Besetzungen in eine Widerstandszunahme überging. Anschließend wurde das Kohlenmonoxyd abgepumpt und die Sauerstoff-Vorbelegung auf $\Theta^* \approx 0,51$ erhöht. Erneute CO-Zugaben führten jetzt nur zu irreversiblen Widerstandsabnahmen, entsprechend den nach der Sauerstoffvorbelegung $\Theta^* \approx 0,47$ in Abb. 9 erhaltenen.

Nach diesen Ergebnissen liegen bei 77 °K an mit Sauerstoff vorbelegten Ge-Oberflächen bei CO-Adsorption zwei konkurrierende Reaktionen vor: 1. die mit einer Widerstandsabnahme verbundene Adsorption auf dem chemisorbierten Sauerstoff, 2. die mit einer Widerstandszunahme verbundene Adsorption auf der noch freien Ge-Oberfläche. Die 1. Reaktion scheint gegenüber der 2. Reaktion begünstigt zu sein; doch überwiegt mengenmäßig bis zu einer O-Vorbelegung $\Theta^* \approx 0,25$ die zweite Reaktion.

Die Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie.

Thermoelektrische Eigenschaften von eigenleitendem $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$

Von U. BIRKHOLZ¹ und G. HAACKE²

Aus dem AEG-Forschungsinstitut in Frankfurt am Main
(Z. Naturforschg. **18 a**, 638–642 [1963]; eingegangen am 4. März 1963)

Im System $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ wurde im Bereich $0 \leq x \leq 1$ durch Kompensation Eigenleitung erzeugt. Diese Substanzen zeichnen sich durch Anomalien in der Temperaturabhängigkeit der Transportgrößen aus. Thermokraft und HALL-Effekt wechseln zweimal das Vorzeichen, die elektrische Leitfähigkeit zeigt im Gebiet der Störleitung ein Zwischenmaximum. Die Effekte sind für $x=0$ nur andeutungsweise vorhanden, während sie für $x=1$ stark ausgeprägt sind. Zur Deutung der Anomalien wird angenommen, daß die Bandstruktur der intermetallischen Verbindungen Bi_2Te_3 und $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ ähnliche Eigenschaften besitzt wie die Bandstruktur der Elemente Te und Se.

Stellt man die Verbindung Bi_2Te_3 durch gerichtetes Erstarren oder Zonenschmelzen aus der stöchiometrischen Schmelze her, so erhält man stets ein Material, das bei Zimmertemperatur etwa $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ Defektelektronen enthält³. Diese hohe Trägerkonzentration ist auf einen Wismutüberschuß zurückzuführen, da im System Bi-Te das Maximum der Liquiduskurve bei 40,065 Atom-Proz. Wismut liegt⁴.

Bei der Bildung von Substitutionsmischkristallen $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ nimmt die Trägerkonzentration mit

steigendem x ab, wahrscheinlich wegen Abnahme des Bi-Überschusses. Etwa bei der Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ liegt Eigenleitung vor. Für $x > 1$ erhält man n-leitendes Material, und zwar steigt die Elektronenkonzentration bis zum Maximalwert von $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bei Bi_2Se_3 . Die n-Leitung des Bi_2Se_3 ist wahrscheinlich durch den Einbau von Bi auf Zwischengitterplätze bedingt. Im Bereich $0 \leq x \leq 1$ kann n-Leitung durch Dotierung mit Halogenen leicht erzeugt werden. Die thermoelektrischen Eigenschaften von stark n-leitendem Material haben wir

¹ AEG-Forschungsinstitut, Frankfurt/Main, Goldsteinstr. 235.

² Jetzt: Cyanamid Research Laboratories, Stamford, Conn., USA.

³ C. B. SATTERTHWAITHE u. R. W. URE JR., Phys. Rev. **103**, 1164 [1957].

⁴ G. OFFERGELD u. J. VAN CAKENBERGHE, J. Phys. Chem. Solids **11**, 310 [1959].