

## Thermodynamik und Struktur von $\text{Ni}_{1-x}\text{Te}^*$

Von

**R. S. Carbonara und M. Hoeh**

Aus dem Department of Materials Science and Metallurgical Engineering,  
Universität Cincinnati, Cincinnati, OH 45221, USA \*\*

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 27. März 1971)

### *Thermodynamics and Structure of $\text{Ni}_{1-x}\text{Te}$*

The thermodynamic properties and structural properties of  $\text{Ni}_{1-x}\text{Te}$  have been studied using galvanic cell and X-ray diffraction techniques. The  $\text{Ni}_{1-x}\text{Te}$  phase extends from  $\text{NiTe}$  ( $x = 0$ ) which has a NiAs type structure to  $\text{Ni}_{0.5}\text{Te}$  ( $x = 0.5$ ) which has the  $\text{CdI}_2$  structure. The phase field between the two compounds is continuous and a second order type transition is taking place around  $x = 0.25$ . At that composition the Ni-activity vs. composition curve changes slope. The  $c_0$  lattice parameter also changes drastically and diffraction lines due to the ordered  $\text{CdI}_2$  structure start to appear. The intensity of diffraction lines varies smoothly from the NiAs structure to the  $\text{CdI}_2$  structure. The intensities agree with that calculated for NiAs when  $x < 0.2$ , it agrees with the  $\text{CdI}_2$  intensity when  $x > 0.4$ . From the activity measurement, the defect interaction energy was calculated. In the NiAs type structure, the vacancy—vacancy interaction energy is zero, the vacancies do not repel or attract each other and thus are random. In the  $\text{CdI}_2$  structure region the vacancy—vacancy interaction energy is positive  $E_{11} = 26.5$  kcal/mole. The vacancies repel each other and as  $c_0/2$  is smaller than  $a_0$  the vacancies tend to avoid adjacent layers and thus form the  $\text{CdI}_2$  structure.

Durch *EMK*-Messungen und Röntgenbeugungsaufnahmen wurden die thermodynamischen und strukturellen Eigenschaften von  $\text{Ni}_{1-x}\text{Te}$  untersucht. Die Phase  $\text{Ni}_{1-x}\text{Te}$  reicht von  $\text{NiTe}$  ( $x = 0$ ) mit dem Strukturtyp des NiAs bis zu  $\text{Ni}_{0.5}\text{Te}$  mit dem Strukturtyp des  $\text{CdI}_2$ . Das Phasenfeld zwischen den beiden Verbindungen ist homogen und zeigt um  $x = 0,25$  einen Über-

---

\* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

\*\* Diese Arbeit wurde zum Teil durch die National Aeronautics and Space Administration mit dem Grant NSG (T) 43 1101-020 unterstützt.

gang zweiter Ordnung. Bei dieser Zusammensetzung ändert sich der Anstieg der Kurve Ni-Aktivität gegen Zusammensetzung. Auch der Gitterparameter  $c_0$  ändert sich drastisch, und Beugungslinien der geordneten  $\text{CdJ}_2$ -Struktur beginnen aufzutreten. Die Intensität der Beugungslinien ändert sich von der NiAs-Struktur bis zur  $\text{CdJ}_2$ -Struktur gleichmäßig. Ist  $x < 0,2$ , so stimmen die Intensitäten mit denen überein, die man für die NiAs-Struktur berechnet, für  $x > 0,4$  mit denen der  $\text{CdJ}_2$ -Struktur. Aus den Aktivitätsmessungen wurde die Fehlstellenwechselwirkungsenergie berechnet. In dem Strukturtyp NiAs ist die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Leerstellen gleich Null. Die Leerstellen stoßen einander also weder ab noch ziehen sie einander an, sie sind also statistisch verteilt. Im Bereich der  $\text{CdJ}_2$ -Struktur ist die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Leerstellen positiv, und zwar  $E_{11} = 26,5$  kcal/Mol. Die Leerstellen stoßen einander ab, und da  $c_0/2$  kleiner ist als  $a_0$ , trachten die Leerstellen, benachbarte Schichten zu vermeiden, und bilden so die  $\text{CdJ}_2$ -Struktur.

### Einleitung

Es gibt etwa 60 Verbindungen der Zusammensetzung  $A_yB$ , die den Strukturtyp des NiAs besitzen<sup>1, 2</sup>. Die  $B$ -Atome bilden eine hexagonal dichte Packung, die  $A$ -Atome füllen die oktaedrischen und, wo dies erforderlich ist, einen Teil der tetraedrischen Zwischengitterplätze aus.

Theoretisch kann die Zusammensetzung dieser Verbindungen von  $A_2B$  über  $AB$  bis zu  $A_{0,5}B^3$  reichen (d. h.  $2,0 \geq y \geq 0,5$ ). Es gibt jedoch nur wenige Verbindungen, die sich diesem Zusammensetzungsbereich nähern<sup>4, 5</sup>. In jedem Fall besetzen die  $B$ -Atome die hexagonal dichte Packung vollständig. Ist  $y = 1$ , so nehmen die  $A$ -Atome alle oktaedrischen Zwischengitterplätze ein. Ist  $y > 1$ , so sind einige dieser oktaedrischen Zwischenplätze leer, bei  $y = 0,5$  die Hälfte. Jedoch sind diese Leerstellen in Schichten (parallel zur Basisfläche) angeordnet. Es entsteht also der Strukturtyp  $\text{CdJ}_2$  (C6). Ist  $y > 1$ , besetzen die  $A$ -Atome außer den oktaedrischen Zwischengitterplätzen noch tetraedrische Plätze, bis bei  $y = 2$  der Strukturtyp  $\text{Ni}_2\text{Sn}$  auftritt.

In der vorliegenden Arbeit soll mit Hilfe thermodynamischer und struktureller Befunde der Übergang von NiTe bis  $\text{NiTe}_2$  im Ni—Te-System untersucht werden.

Auf Grund von Messungen der spezif. Wärme schlugen *Westrum* und Mitarb.<sup>6</sup> ebenso wie *Barstad* und Mitarb.<sup>7</sup>, *Shuckukarev*<sup>8</sup> und *Schönberg*<sup>9</sup>, die von Messungen der Gitterparameter ausgingen, einen kontinuierlichen Übergang von der NiAs (B8)- zur  $\text{CdJ}_2$  (C6)-Struktur vor, wenn man von  $\text{Ni}_{1,00}\text{Te}$  zu  $\text{Ni}_{0,50}\text{Te}$  fortschreitet. Keiner von den genannten Autoren erwähnte jedoch, wo oder wie dieser Übergang stattfindet.

Theorie

A. Statistische Thermodynamik

Wie bereits erwähnt, treten Leerstellen in der Struktur nur auf den Ni-Plätzen auf. Die statistischen Theorien und Näherungen haben wir an anderer Stelle erläutert<sup>10, 11</sup>.

Die Zustandssumme *GPF* (Grand Partition Function) läßt sich darstellen, indem man beschreibt, wie Atome aus einem perfekten Kristall unter Zurücklassung von Leerstellen entfernt werden oder wie Atome auf leeren Gitterstellen einsickern. Das Endergebnis ist gleich, und mathematisch betrachtet ist die Wechselwirkung zwischen Leerstellen gleich der zwischen Atomen<sup>11</sup>.

Im Falle der NiAs-Struktur (Modell A) gibt es *N* Ni-Plätze, und eine Leerstelle kann auf jedem beliebigen von diesen *N*-Plätzen angeordnet werden. Die *GPF* dieses Systems ist dann, wenn man annimmt, daß man die Leerstellen an den Te-Plätzen vernachlässigen kann:

$$GPF = \left\{ \sum_V \frac{N!}{V!(N-V)!} [a_1 K_1(T)]^{(N-V)} \cdot [a_2 K_2(T)]^N \cdot \exp [-(VE_1 + S'_{11} E'_{11})/RT] \right\} \quad (1)$$

Beim Strukturtyp CdJ<sub>2</sub> (Modell B) gibt es *N* Ni-Plätze, von denen stets die Hälfte besetzt ist, so daß also *N/2* mögliche Plätze für die Leerstellen zur Verfügung stehen. Nimmt man wiederum an, daß die *Schottky-Fehlstellen* zu vernachlässigen sind, so ist die *GPF* für den Strukturtyp CdJ<sub>2</sub>:

$$GPF = \left\{ \sum_V \frac{(N/2)!}{V![(N/2)-V]!} [a_1 K_1(T)]^{(N/2)-V} \cdot [a_2 K_2(T)]^N \cdot \exp [-(VE_1 + S'_{11} E'_{11})/RT] \right\} \quad (2)$$

Dabei ist

*N* = die Anzahl der Gitterplätze des Typs 1 (Ni) und ebenso des Typs 2 (Te)

*V* = die Anzahl der Leerstellen des Typs 1 (Ni)

*a*<sub>1</sub> = die absolute Aktivität von Ni

*a*<sub>2</sub> = die absolute Aktivität von Te

*K*<sub>1</sub>(*T*) = der durch die Zufügung der Ni-Atome verursachte Beitrag zur Schwingungsentropie

*K*<sub>2</sub>(*T*) = der durch die Zufügung der Te-Atome verursachte Beitrag zur Schwingungsentropie

*E*<sub>1</sub> = die Bildungsenergie einer Ni-Leerstelle

*E'*<sub>11</sub> = die paarweise Wechselwirkungsenergie zwischen den Ni-Leerstellen

$$S_{11} = \text{Anzahl der Leerstellenpaare im Strukturtyp NiAs} = \frac{zV^2}{2N}$$

$$S'_{11} = \text{Anzahl der Leerstellenpaare im Strukturtyp CdJ}_2 = \frac{zV^2}{N}$$

$z$  = die Anzahl der nächsten Ni-Nachbarplätze in der Umgebung jedes zur Verfügung stehenden Ni-Platzes

$R$  = die Gaskonstante

$T$  = die Temperatur ( $^{\circ}\text{K}$ )

$$E_{11} = z \cdot E'_{11}$$

$$x = \frac{V}{N}$$

Durch Anwendung der Standardmethoden<sup>12</sup> erhält man in beiden Strukturen die Beziehungen zwischen der Aktivität des Ni und der Zusammensetzung

$$RT \ln \left( \frac{a_1 x}{1-x} \right) = -E_1 - xE_{11} - RT \ln K_1(T) \text{ für NiAs (Modell A)} \quad (3)$$

$$RT \ln \left( \frac{a_1 x}{0,5-x} \right) = -E_1 - 2xE_{11} - RT \ln K_1(T) \text{ für CdJ}_2 \text{ (Modell B)} \quad (4)$$

Innerhalb jeder Struktur ändert sich  $a_1$ , die Aktivität des Ni, kontinuierlich mit der Zusammensetzung. Der Übergang von der einen zu der anderen Struktur kann entweder über ein Zweiphasengebiet erfolgen, in dem  $a_1$  unabhängig von der Zusammensetzung konstant ist, oder als Übergang zweiter Ordnung, bei dem  $\frac{d RT \ln a_1}{dx}$  stetig ist, sich jedoch rasch ändert.

### B. Struktur

In Tab. 1 sind die Atomlagen der verschiedenen Atome in den defekten Strukturen NiAs und CdJ<sub>2</sub> angegeben<sup>2</sup>.

Aus diesen Werten und den erforderlichen Strukturparametern<sup>2</sup> kann man für jede Struktur die theoretischen Intensitäten der Beugungslinien als Funktion der Zusammensetzung berechnen. Innerhalb jeder Struktur müssen sich die Gitterparameter  $c_0$  und  $a_0$  und die Intensitäten der Beugungslinien kontinuierlich mit der Zusammensetzung ändern. Weiters können gewisse, in einer Struktur vorhandene Linien in der anderen fehlen. Wiederum kann der Übergang von der einen zur anderen Struktur über ein Zweiphasengebiet ( $c_0$  und  $a_0$  unabhängig von der Zusammensetzung und konstant) oder als Übergang zweiter Ordnung vor sich gehen, bei dem sich  $c_0$  und/oder  $a_0$  schnell, aber stetig ändern. Die Intensität der Beugungslinien verhält sich ähnlich.

Tabelle 1. Name, Lage und Konzentration der Atome in den defekten Strukturen vom Typ NiAs und CdJ<sub>2</sub>

Atomart	Koordinate	Konzentration der besetzten Plätze in Ni <sub>1-x</sub> Te
Modell A (NiAs)		
Nickel	(0,0,0)	1-x
Nickel	(0,0,1/2)	1-x
Tellur	(1/3,2/3,1/4)	1,00
Tellur	(2/3,1/3,3/4)	1,00
Modell B (CdJ <sub>2</sub> )		
Nickel	(0,0,0)	1,00
Nickel	(0,0,1/2)	1-2x
Tellur	(1/3,2/3,1/4)	1,00
Tellur	(2/3,1/3,3/4)	1,00

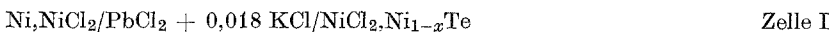
Wobei  $0,00 \leq x \leq 0,50$ .

### Versuchsmethoden

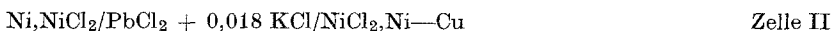
#### A. Messungen der Aktivität

Die thermodynamischen Eigenschaften von Ni<sub>1-x</sub>Te werden in einer galvanischen Zelle mit festem Elektrolyten untersucht. Aus der *EMK* der Zelle lassen sich die partielle molare Freie Energie oder die Aktivität von Ni berechnen.

Die üblichen Oxidelektrolyte (z. B. ZrO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>) lassen sich nicht verwenden, weil diese Elektrolyte erst bei Temperaturen über 650 °C brauchbar sind<sup>13, 14</sup>. Bei diesen Temperaturen ist jedoch der Dampfdruck der Ni<sub>1-x</sub>Te-Verbindungen sehr groß und führt zum vollständigen Verlust der Probe, da das Tellur verdampft. Es mußte also ein bei tieferen Temperaturen (300—400 °C) wirksamer Elektrolyt gefunden werden. Zur Messung der freien Standardbildungsenergie von PbS(s) haben *Kiukkola* und *Wagner*<sup>13</sup> PbCl<sub>2</sub> + 0,5 Gew. % KCl bei 350 °C als Elektrolyt verwendet. In ihrem Experiment war das Pb<sup>+2</sup>-Ion der Stromträger. Wir konstruierten folgende Zelle mit dem von *Kiukkola* und *Wagner*<sup>13</sup> verwendeten Elektrolyten, in der jedoch Cl<sup>-</sup> der Stromträger ist:



Da die Arbeitsweise dieser Zelle nicht bekannt ist, haben wir zur Überprüfung die partielle Freie Überschußenergie des Ni in einer Ni—Cu-Legierung mit der folgenden Zelle:



verfolgt.

### B. Röntgenbeugungsmessungen

Wir verwendeten für alle Beugungsaufnahmen dieser Arbeit eine 114,6 Millimeter Norelco *Debye—Scherrer*-Kamera und Ni-gefilterte CuK $\alpha$ -Strahlung. Die Lage der Reflexe wurde mit einem Norelco Model Nr. 52 002 film reader abgelesen. Die Genauigkeit beträgt  $\pm 0,025^\circ \Theta$ , das entspricht einer Genauigkeit der Gitterparameterbestimmung von  $\pm 0,002 \text{ \AA}$ . Die Intensitäten bestimmten wir mit einem Applied Research Laboratories Incorporated Model Nr. 22 100 Spectroline Scanner.

Die Gitterparameter berechneten wir mittels des Computerprogrammes X-Ray, das von *Elliott*<sup>15</sup> erstellt wurde und folgende Gleichung verwendet:

$$\sin^2 \Theta_{hkl} = \frac{\lambda}{4d_{hkl}^2} + E \sin^2 2\Theta + A \frac{\sin^2 2\Theta}{\Theta} + \frac{\sin^2 2\Theta}{\sin \Theta} \quad (5)$$

Hierin bedeutet

$E$  = den durch die Exzentrizität verursachten Fehler

$A$  = den durch Absorption und Divergenz verursachten Fehler

Zur Bestimmung der Linienintensitäten verwendeten wir das gleichfalls von *Elliott*<sup>16</sup> entwickelte Computerprogramm X-Ray 2. Es verwendet die üblichen Methoden zur Berechnung der Strukturfaktoren und bestimmt dann unter Einbeziehung der Korrekturfaktoren der Multiplizität, der Absorption und der *Debye*-Temperatur die Intensität eines bestimmten Reflexes.

### Materialien

Die Proben und die galvanischen Zellen wurden aus folgenden Materialien hergestellt: Hochreines Nickel- und Tellurpulver (jeweils 99,999%) von der Atomergic Chemetals Company, Division of Gallard-Schlesinger Chemical Manuf. Corp., Carle Place, Long Island, New York 11514. In beiden Fällen war die Korngröße dieser Pulver kleiner als  $44 \mu$  (kleiner als 325 mesh). Den Elektrolyten stellten wir aus PbCl<sub>2</sub> und KCl her (Reagentien mit Garantieschein der Fisher Scientific Comp., Pittsburgh, Pennsylvania 15219). Wasserfr. NiCl<sub>2</sub> kauften wir bei der A. D. MacKay, Incorp., New York, N. Y. Das in der Zelle I verwendete Ni<sub>1-x</sub>Te wurde in unserem Laboratorium hergestellt. Bei der in Zelle II verwendeten Cu—Ni-Legierung handelt es sich um dieselbe Legierung, die schon *Hackworth*<sup>17</sup> verwendet hat.

### Apparaturen

Wir verwendeten die in Abb. 1 gezeigte Apparatur. Zum Heizen der Zelle diente ein induktionsfrei gewickelter Pt-Marshall-Ofen.

Im Meßkreis dienen Pt-Scheiben als Elektroden und Pt-Drahtleitungen als Verbindungen von der Zelle zur Potentiometer—Voltmeter-Brücke (ein Modell 300 der Electro Scientific Industries). Die Apparatur kann bis zu Drücken unter  $10^{-6}$  Torr evakuiert werden. Alle Messungen wurden in Argonatmosphäre (1 atm Druck) durchgeführt.

## Arbeitsweise

Aus dem Ni- und dem Te-Pulver wurden Proben gewünschter Zusammensetzung von 10 g Gesamtgewicht eingewogen. Die Pulver wurden in einem Achatmörser verrieben und zur innigen Vermischung in  $\frac{1}{4}$  oz.-Gläsern eingefüllt, die je 1 Stde. in Rotation gehalten wurden. Etwa die Hälfte der Mischung wurde in einem zylindrischen Preßeinsatz mit  $\frac{3}{8}$ "-Stempel in einer Carver-Pressen etwa 15 Min. bei Zimmertemp. einem Druck von etwa 60 000 psi (4200 at) ausgesetzt. Die etwa 2,5 cm langen Preßlinge wurden

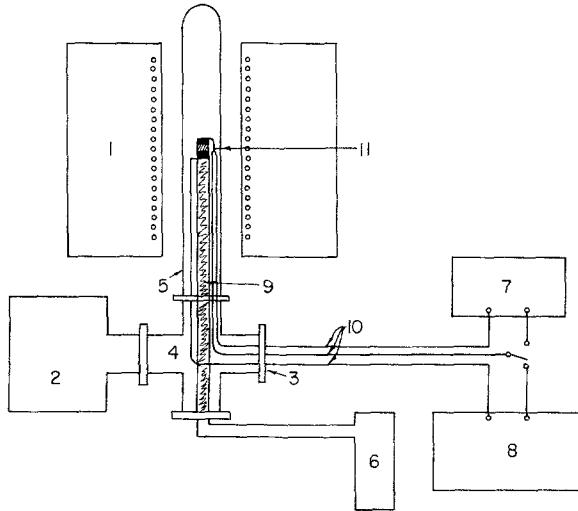


Abb. 1. Apparat zur *EMK*-Messung. 1: Nichtinduktiv gewickelter (Pt-) Marshallofen; 2: Mechanische und Diffusionspumpe; 3: Stromdurchführungen für Temperaturregelung und *EMK*-Messung; 4:  $1\frac{1}{2}$ "-Varian-Kreuzstück (18/8-Stahl); 5: 1"-Quarz-Verbrennungrohr; 6: Argon-Stahlflasche; 7: mV-Potentiometer (L & N); 8: Kompensationspotentiometer; 9:  $\frac{1}{2}$ "-Quarzrohr; 10: Pt/Pt-(10%)-Rh-Thermoelement-Zuleitungen; 11: Galvanische Zelle

unter Vakuum in Pyrex-Kapseln eingeschmolzen. Die Kapseln wurden 72 Stdn. in einem Burrell Glo-Bar Ofen auf  $550^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach etwa 15 Min. Heizedauer konnten wir die Bildung der Verbindungen beobachten. Da die Bildung von  $\text{Ni}_{1-x}\text{Te}$  exotherm verläuft, so daß 9,67 kcal pro Mol freigesetzt werden<sup>18</sup>, erkennt man die Reaktion an einem plötzlichen Aufglühen der Preßlinge, das etwa 10 Sek. anhält, worauf die Proben wieder die bei  $550^\circ\text{C}$  normale graue Farbe annehmen.

Nach dem Erkalten wurden die Proben zerkleinert, nochmals in Pyrex-Kapseln eingeschmolzen und weitere 50 Stdn. geglüht. Der zweite Glühprozeß erfolgte bei  $675^\circ\text{C}$ , ausgenommen die Fälle  $\text{Ni}_{0,55}\text{Te}$ , wo bei  $600^\circ\text{C}$ , und  $\text{Ni}_{0,5}\text{Te}$ , wo bei  $425^\circ\text{C}$  nachgeglüht wurde. Wie die Röntgenbeugungsaufnahmen zeigten, waren die Proben nach dem ersten Glühen noch etwas inhomogen; nach dem zweiten Glühprozeß waren sie dann homogen.

Um brauchbare elektrische Leitfähigkeiten zu erhalten, wählten wir das Verhältnis der metallischen Bestandteile in den Halbzellen (Ni, Ni—Cu und

$\text{Ni}_{1-x}\text{Te}$ ) zu dem nichtmetallischen Bestandteil  $\text{NiCl}_2$  etwa 4:1 (Volumteile). Die Pulver für jede Halbzelle ( $< 325$  mesh) wurden innig vermischt und bei Zimmertemp. in einem  $3/8''$ -( $0,95$  cm-)Preßeinsatz mit Stempel zu Preßlingen des gleichen Durchmessers gepreßt. Der angewendete Druck betrug  $63\,390$  psi ( $\approx 4450$  at). Die Halbzellen wurden in den Marshall-Ofen

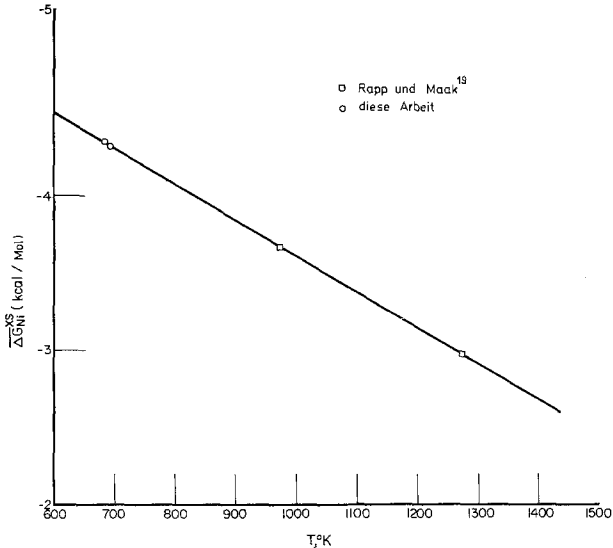


Abb. 2.  $\overline{\Delta G_{\text{Ni}}^{\text{xs}}}$  für Cu/(71,1 a/o) Ni als Funktion der Temperatur

Tabelle 2. Partielle molare Freie Überschussenergie des Ni in der Legierung 0,711 Ni — 0,289 Cu

Literatur	$T$ , $^{\circ}\text{K}$	EMK, mV	$a_{\text{Ni}}$	$\overline{\Delta G_{\text{Ni}}^{\text{xs}}}$ , kcal/Mol
diese Arbeit	684	0,63	0,979	0,435
diese Arbeit	691	1,26	0,974	0,432
Rapp und Maak <sup>19</sup>	973	—	0,860	0,367
Rapp und Maak <sup>19</sup>	1273	—	0,800	0,298

gebracht, ohne vorher gesintert worden zu sein. Der Elektrolyt wurde in der gleichen Weise wie die Halbzellen, jedoch bei  $90\,580$  psi ( $\approx 6360$  at) gepreßt und außerdem noch 6 Stdn. bei etwa  $375^{\circ}\text{C}$  gesintert.

Zur Röntgenanalyse wurden die Pulver ( $< 325$  mesh) in 0,3-mm-Lindemann-Glaskapillaren gefüllt. Die Wandstärke der Kapillaren betrug 0,01 mm. Die Kapillaren wurden mit einem Tropfen Duco-Zement verschlossen, um zu verhindern, daß während des Ladens der Kamera oder während der Belichtung Pulver herausfällt.



## Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

## A. Ergebnisse der EMK-Messungen und Diskussion

## a) 0,711 Ni — 0,289 Cu-Legierung

Die EMK der Zelle II wurde bei 411 °C und 418 °C gemessen. Tab. 2 und Abb. 2 zeigen unsere Ergebnisse und die von Rapp und Maak<sup>14</sup>. Rapp und Maak verwendeten bei der Untersuchung der Aktivität von Ni in Ni—Cu-Legierungen als Elektrolyt  $\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$  bei 700° und 1000 °C.

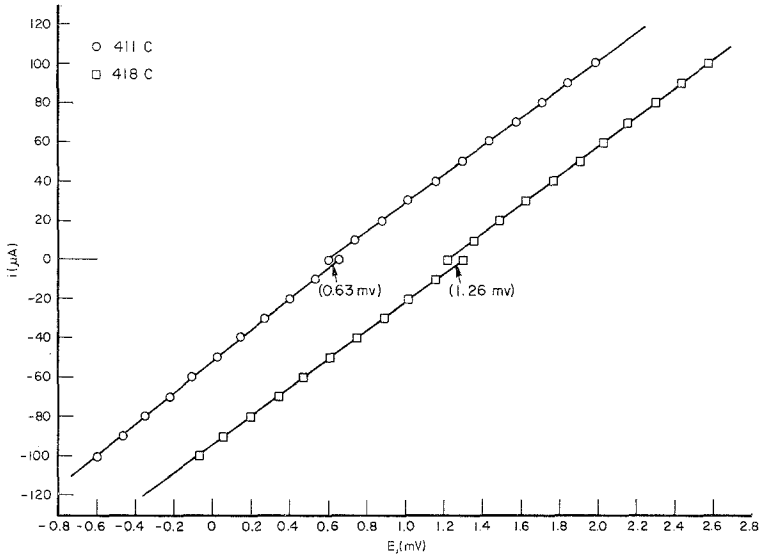


Abb. 3. Strom- gegen Spannungsabfall für Zelle II, Ni/0,289 Cu-Legierung

Die Werte in Tab. 2 und Abb. 2 stammen aus den Abb. 2 und 3 der Arbeit von Rapp und Maak<sup>14</sup>. Unsere Ergebnisse und die von Rapp und Maak liegen auf derselben Geraden. Das zeigt, daß Zelle II und daher auch Zelle I verwendet werden können.

Wir möchten darauf hinweisen, daß diese Zelle im Gegensatz zur Zelle I das normale Ohmsche Verhalten zeigt, d. h., daß in der Strom—Spannungskurve keine Hysterese auftritt (s. Abb. 3).

b)  $\text{Ni}_{1-x}\text{Te}$ 

Da  $\text{Ni}_{1-x}\text{Te}$  ein Halbmetall mit einem spezif. Widerstand von  $10^{-3}$   $\Omega\text{-cm}$  ist, zeigt die Zelle I träges kinetisches Verhalten. Aus Messungen des spezifischen Widerstandes<sup>19</sup> und des Hall-Effektes<sup>20</sup> ersieht man, daß  $\text{Ni}_{1-x}\text{Te}$  zwar eine große Anzahl von Ladungsträgern hat, diese aber nur geringe Beweglichkeiten besitzen. Das Zusammentreffen dieser beiden Eigenschaften führt zur Ausbildung einer Ladungssperschicht an der Grenzfläche zwischen der Platinelektrode und der Halbzelle  $\text{Ni}_{1-x}\text{Te}$ ,  $\text{NiCl}_2$ . Diese Sperrschicht hat nun zwar keinen Einfluß auf die gemessene EMK, da im Gleichgewicht kein

Strom fließt, macht es jedoch notwendig, lange Zeit (mindestens 24 Stdn.) bei der gewünschten Temperatur zu bleiben, um die *EMK* zu messen. Weiters ist es wünschenswert, so wenig Strom wie möglich bei den Meßversuchen durch die Zelle zu lassen, d. h., man muß potentiometrische Meßkreis- anordnungen verwenden.

Schickt man einen bekannten Strom durch die Zelle und mißt den Potentialabfall an der Zelle, so stellt man eine Abweichung vom normalen *Ohmschen* Verhalten fest. Abb. 4 zeigt eine Kurve *i* gegen *V*, die wir an der Probe 5 ( $\text{Ni}_{0,80}\text{Te}$ ) aufgenommen haben. Die in dieser Abb. gezeigte Hysterese läßt deutlich die Trägheit der Gleichgewichtseinstellung in diesem System

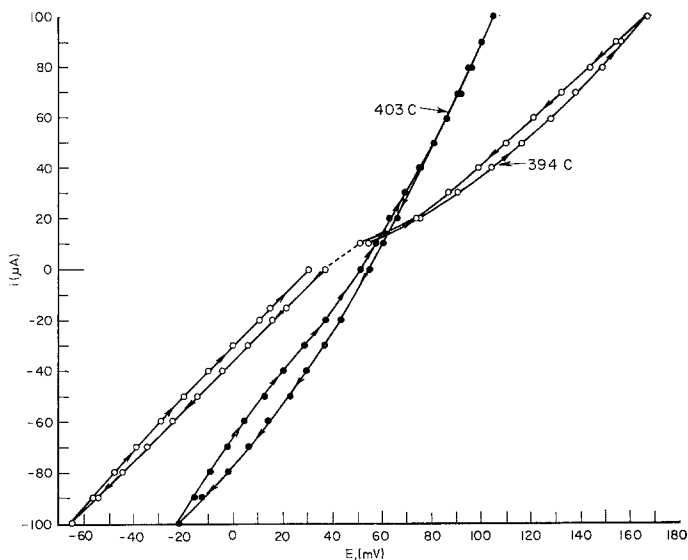


Abb. 4. Strom- gegen Spannungsabfall für Zelle I (Probe 5) bei 394 und 403 °C

erkennen. Die Abweichung von der dem normalen *Ohmschen* Verhalten entsprechenden Geraden ist deutlich zu erkennen und kann durch eine Polarisierung durch die Sperrschicht hervorgerufen sein. Die an der Probe 5 ( $\text{Ni}_{0,80}\text{Te}$ ) gemessenen ausführlichen Ergebnisse der Abhängigkeit der *EMK* von der Temperatur und der Zeit finden sich in Tab. 3. Auch bei den anderen Proben fanden wir das gleiche Verhalten, wie es in Abb. 4 und Tab. 3 dargestellt ist.

In Tab. 4 sind die Ergebnisse der *EMK*-Messungen an Zellen verschiedener Zusammensetzung vom Typ I zusammengestellt. Die Fehler zeigen eine Standardabweichung. Die *EMK*-Werte wurden auf Ni-Aktivitäten umgerechnet und damit die linke Seite der Gl. (3) und (4) ermittelt. Alle genannten Größen finden sich in Tab. 4. In Abb. 5 ist  $RT \ln a_{\text{Ni}}$  gegen  $1 - x$  aufgetragen, in Abb. 6  $RT \ln \frac{a_1 \cdot x}{1 - x}$  (Modell A) und  $RT \ln \frac{a_1 \cdot x}{0,5 - x}$  (Modell B) gegen  $x$ .

Betrachtet man Abb. 5, so sieht man, daß die partielle Freie Energie des Nickels sich mit der Zusammensetzung kontinuierlich ändert und daß es so

Tabelle 3. Abhängigkeit der *EMK* der Zelle I — Probe 5 — von Zeit und Temperatur

Datum	Zeit	$T, ^\circ\text{C}$	<i>EMK</i> , mV
5. September 1968			
	12 <sup>45</sup>	396	132,4
	13 <sup>35</sup>	394	132,3
	15 <sup>20</sup>	394	132,3
	16 <sup>40</sup>	390	132,1
	20 <sup>55</sup>	406	134,8
	21 <sup>30</sup>	407	134,3
	22 <sup>30</sup>	407	134,3
6. September 1968			
	10 <sup>35</sup>	403	134,0
	11 <sup>35</sup>	401	133,8
	13 <sup>50</sup>	399	133,5
	15 <sup>20</sup>	399	133,6
	16 <sup>30</sup>	399	133,5
9. September 1968			
	15 <sup>40</sup>	394	133,4
	17 <sup>20</sup>	404	134,0
	21 <sup>40</sup>	418	134,2
10. September 1968			
	0 <sup>30</sup>	405	133,9
	11 <sup>35</sup>	399	133,8
	13 <sup>20</sup>	399	133,4

aussieht, als ob sich irgendwo zwischen den Proben 6 und 7 der Anstieg der Kurve plötzlich ändert, was darauf hinweist, daß in diesem Zusammensetzungsbereich der Wechsel zwischen der Struktur nach dem Modell A und der nach dem Modell B stattfindet. Es scheint nicht so zu sein, daß ein Zweiphasengebiet auftritt, es ist jedoch nicht auszuschließen, daß irgendwo zwischen zwei Punkten ein Bereich liegt, in dem sich die Aktivität nicht mit der Zusammensetzung ändert und in dem zwei Phasen vorliegen könnten. Auf Grund dieser Beobachtung haben wir in der Abb. 6 im Bereich  $1-x > 0,75$  die Punkte für das Modell A stärker eingezeichnet, in dem Bereich  $1-x < 0,75$  hingegen diejenigen für das Modell B. Man sieht aus Abb. 6, daß für beide Modelle, A wie B, der Aktivitätskoeffizient im Bereich  $1-x > 0,75$  nicht von der Zusammensetzung abhängt und daß daher nach Gl. (2) in diesem Bereich die Wechselwirkungsenergie  $E_{11} = 0$ . Im Bereich  $1-x < 0,75$  ist, wenn man das Modell B zugrundelegt, die Wechselwirkungsenergie zwischen den Leerstellen positiv. Die Wechselwirkungsenergie zwischen ihnen beträgt  $E_{11} = 26,5$  kcal/Mol.

Eine Auswertung der Abb. 6 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ist nicht möglich, da die Zahl der Meßpunkte zu gering ist.

Tabelle 4. Partielle molare Freie Energie des Ni in Ni<sub>1-x</sub>Te

Proben-Nr.	Nominelle Zusammen- setzung (1-x) in Ni <sub>1-x</sub> Te	T, °K	EMF, mV	$-RT \ln a_1$ , kcal/Mol	$-RT \ln \left( \frac{a_1, x}{1-x} \right)$ , kcal/Mol	$-RT \ln \left( \frac{a_1, x}{0,5-x} \right)$ , kcal/Mol
1	1,00	676 ±	63,2 ± 0,1	2,912 ± 0,005 <sup>6</sup>	∞	∞
2	0,95	675 ±	82,5 ± 0,6	3,805 ± 0,028	7,751 ± 0,028	6,750 ± 0,028
3	0,90	671 ±	103,8 ± 0,6	4,790 ± 0,028	7,717 ± 0,028	6,637 ± 0,028
4	0,85	676 ±	112,9 ± 0,7	5,205 ± 0,032	7,533 ± 0,032	6,342 ± 0,032
5	0,80	674 ±	133,5 ± 0,8	6,155 ± 0,037	8,009 ± 0,037	6,696 ± 0,037
6	0,75	673 ±	152,0 ± 0,6	7,008 ± 0,028	8,475 ± 0,028	7,006 ± 0,028
7	0,70	677 ±	212,0 ± 3,6	9,775 ± 0,166	10,911 ± 0,166	9,227 ± 0,166
8	0,65	679 ±	246,4 ± 4,4	11,361 ± 0,203	12,192 ± 0,203	10,215 ± 0,203
9	0,60	670 ±	274,6 ± 2,9	12,661 ± 0,133	13,197 ± 0,133	10,813 ± 0,133
10	0,55	675 ±	340,4 ± 1,6	15,699 ± 0,074	15,964 ± 0,074	12,750 ± 0,074
11	0,50	672 ±	402,9 ± 1,6	18,576 ± 0,074	18,558 ± 0,074	∞

## B. Ergebnisse der Röntgenbeugungsmessungen und Diskussion

## a) Gitterparameter

Die mit dem Programm X-Ray-1 berechneten Gitterparameter  $a_0$  und  $c_0$  sind in Tab. 5 zusammengefaßt. Weiters findet man in dieser Tabelle die Werte von  $c/a$  und dem Volumen der Elementarzelle sowie in den letzten drei Spalten die visuell abgeschätzten Intensitäten der drei Linien (00·1), (11·1) und (0·03), die in der Struktur von NiAs (Modell A) fehlen und in der

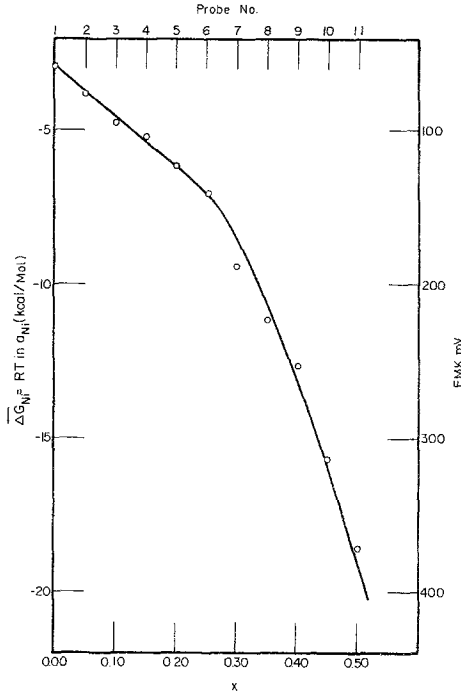


Abb. 5. Partielle Freie Enthalpie von Ni in  $\text{Ni}_{1-x}\text{Te}$  als Funktion der Zusammensetzung

Struktur  $\text{CdJ}_2$  (Modell B) vorhanden sein sollten. In Abb. 7 sind die von uns gemessenen Gitterparameter gemeinsam mit den Werten von *Barstad*<sup>7</sup> aufgetragen. Das Volumen und  $c/a$  sind in Abb. 8 dargestellt. Die Genauigkeit der Gitterparameterbestimmung beträgt wahrscheinlich  $\pm 0,002 \text{ \AA}$ . Diesen Wert haben wir auf Grund der Tatsache abgeschätzt, daß die Genauigkeit der Gitterparameterbestimmung bei kubischen Proben  $\pm 0,001 \text{ \AA}$  beträgt. Da die Genauigkeit der Linienbestimmung die gleiche ist wie im kubischen Fall, jedoch zwei Parameter bestimmt werden müssen, ist die Genauigkeit für jeden von ihnen wahrscheinlich nicht besser als  $0,002 \text{ \AA}$ , d. h., der Fehler von  $c/a$  beträgt  $\pm 0,001$  und der der Volumsbestimmung  $\pm 0,1$ . Aus der Abb. 7 ersieht man, daß sich der Gitterparameter der Basisfläche,  $a_0$ , ziemlich gleichmäßig mit der Zusammensetzung ändert. Der Gitterparameter  $c_0$  ist zwischen  $x = 0$  und  $x = 0,25$  annähernd konstant, um dann rasch abzunehmen. Der Knick im Verhalten von  $c_0$  scheint an der

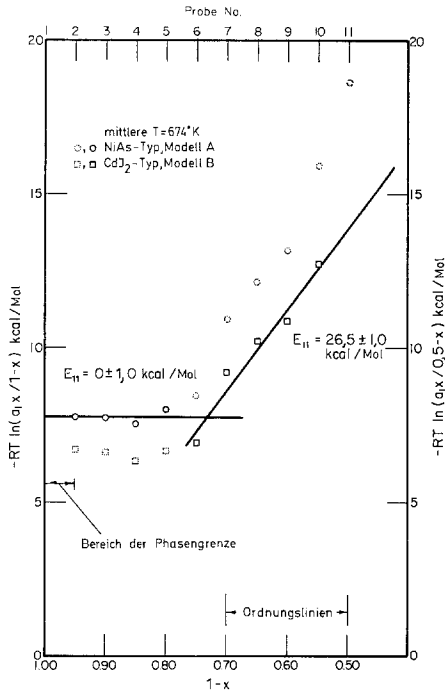


Abb. 6. Wechselwirkungsenergie

Tabelle 5. Gitterparameter und Intensitäten für  $\text{Ni}_{1-x}\text{Te}$ 

$1-x$	$a_0$ , Å	$c_0$ , Å	$c/a$	Vol, Å <sup>3</sup>	Visuell abgeschätzte Intensitäten		
					$I_{(10'1)}$	$I_{(11'1)}$	$I_{(00'3)}$
1,00	3,967	5,365	1,352	73,11	fehlt	fehlt	fehlt
0,95	3,963	5,365	1,354	73,98	fehlt	fehlt	fehlt
0,90	3,962	5,366	1,354	72,95	fehlt	fehlt	fehlt
0,85	3,957	5,365	1,356	72,74	fehlt	fehlt	fehlt
0,80	3,940	5,369	1,363	72,16	fehlt	fehlt	fehlt
0,75	3,922	5,363	1,368	71,43	fehlt	fehlt	fehlt
0,70	3,899	5,348	1,372	70,41	VW	fehlt	VW
0,65	3,894	5,341	1,372	70,12	W	VW	VW
0,60	3,882	5,329	1,373	69,56	W	W	VW
0,55	3,861	5,281	1,368	68,18	W	W	VW
0,50	3,853	5,257	1,364	67,60	W	W	W

Fehler-  
grenze  $\pm 0,002 \text{ \AA}$   $\pm 0,002 \text{ \AA}$   $\pm 0,001 \text{ \AA}$   $\pm 0,10 \text{ \AA}^3$

Vol =  $0,8660 a_0^2 c_0$ ; VW = very weak; W = weak.

gleichen Stelle aufzutreten wie der in der Kurve Partielle Freie Energie gegen Zusammensetzung (Abb. 5). Das Volumen ändert sich kontinuierlich und gleichmäßig mit der Zusammensetzung;  $c/a$  ändert sich gleichfalls ziemlich regelmäßig. Keines dieser Ergebnisse deutet auf die Existenz eines Zweiphasengebietes, in dem der Übergang zwischen den Modellen A (NiAs-Struktur) und B ( $\text{CdJ}_2$ -Struktur) erfolgt, sondern, wie auch die Messungen der Aktivität nahegelegt haben, scheint ein Übergang zweiter Ordnung

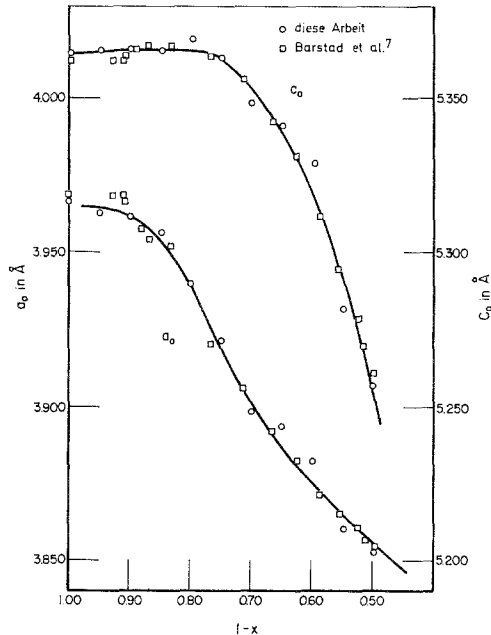


Abb. 7. Gitterparameter ( $a_0$  und  $c_0$ ) als Funktion von  $1-x$

stattzufinden. Aus dem Verhalten von  $c_0$  ist anzunehmen, daß dieser Übergang bei etwa  $x = 0,25$  vor sich geht. Auch die Abhängigkeit von  $a_0$  von der Zusammensetzung zeigt eine Änderung des Anstieges bei  $x \approx 0,25$ , ein weiterer Hinweis, daß in diesem Bereich eine Strukturumwandlung vorliegt.

#### b) Intensität

Im allgemeinen ist es auch dann sehr schwierig, die Intensität einer bestimmten Beugungslinie auf zwei verschiedenen Filmen zu vergleichen, wenn man sehr sorgfältig darauf achtet, die Belichtungsdauer und die Stromstärke gleichzuhalten, da sie durch Größen, wie die Entwicklungsdauer und das Alter der Entwicklerlösung beeinflusst werden. Deshalb haben wir nicht die Intensitäten von Beugungslinien zweier verschiedener Filme, sondern die zweier Linien auf einem Film verglichen. Dazu wählten wir die beiden Reflexe  $10 \cdot 1$  und  $10 \cdot 2$ . Die  $10 \cdot 1$ -Linie liegt bei  $2\theta = 31^\circ$ , die  $10 \cdot 2$ -Linie bei  $2\theta = 43^\circ$ . Der Unterschied im Untergrund ist nicht allzu groß. Die Intensitäten dieser Linien verhalten sich so, daß ihr relatives Verhältnis sich sehr stark ändert, wenn man von dem Modell A (NiAs-Struktur)

auf das Modell B (CdJ<sub>2</sub>-Struktur) übergeht. Weiters ist zu beachten, daß für  $x = 0$  beide Strukturen (Modell A und B) das gleiche Intensitätsverhältnis der beiden Linien ergeben. In Tab. 6 findet man die experimentell ermittelten Intensitäten dieser Linien und den experimentellen Wert des Verhältnisses  $R = \frac{I_{(10'1)}}{I_{(10'2)}}$ . Zum Vergleich mit diesem experimentell erhaltenen

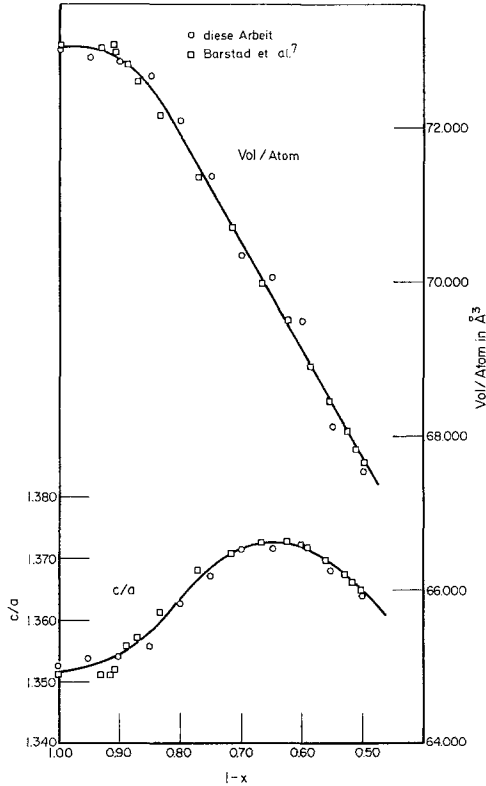


Abb. 8. Achsenverhältnis ( $c/a$ ) und Volumen/Atom ( $\sqrt[3]{3/2} a^2c$ ) als Funktion der Zusammensetzung

Intensitätsverhältnis berechnete man für Modell A und Modell B das Intensitätsverhältnis der beiden Linien. Der Multiplizitätsfaktor und der *Debye*-Temperaturfaktor ändern sich nicht. Der einzige Faktor, der sich ändern (oder unbekannt sein) kann, ist die Totalabsorption, die vom Absorptionskoeffizienten und der Art der Füllung der Kapillare mit dem Probenmaterial abhängt. In Tab. 6 haben wir das berechnete Intensitätsverhältnis der Linien für die Modelle A und B angegeben, wenn man 10,0%; 33,9%; 49,0% und 75,4% Packungsdichte annimmt. Man sieht, daß — wie zu erwarten — bei allen Bedingungen die Werte von  $R_A$  und  $R_B$  gleich sind, wenn  $x$  gegen Null geht, und sich mit wachsender Packung verändern. Durch geeignete Annahme der Packung kann man für  $x = 0$  erreichen, daß  $R_A = R_B = R$  wird.



Tabelle 6. Experimentell ermittelte und theoretische Intensitätsverhältnisse als Funktion der Zusammensetzung für die Modelle A und B

1-x	Experimentell gefunden		$\mu R = 20,00$		$\mu R = 13,00$		$\mu R = 9,00$		$\mu R = 1,33$	
	$I_{(10^1)}$	$I_{(10^2)}$	$R_A$	$R_B$	$R_A$	$R_B$	$R_A$	$R_B$	$R_A$	$R_B$
1,00	66,5	65,0	1,034	1,034	1,071	1,071	1,124	1,124	1,717	1,717
0,95	73,0	66,5	1,089	1,023	1,128	1,059	1,183	1,111	1,807	1,698
0,90	75,5	68,0	1,148	1,011	1,189	1,049	1,248	1,098	1,906	1,678
0,85	77,0	65,5	1,213	0,999	1,256	1,304	1,318	1,085	2,012	1,656
0,80	66,5	55,0	1,282	0,985	1,327	1,020	1,392	1,070	2,120	1,628
0,75	66,0	56,5	1,359	0,971	1,407	1,006	1,473	1,054	2,241	1,603
0,70	67,0	60,0	1,443	0,958	1,494	0,992	1,565	1,039	2,376	1,577
0,65	62,5	57,5	1,536	0,944	1,590	0,977	1,665	1,023	2,579	1,554
0,60	62,5	62,5	1,638	0,929	1,696	0,961	1,775	1,006	2,695	1,528
0,55	60,0	64,0	1,757	0,916	1,819	0,948	1,903	0,992	2,895	1,510
0,50	69,5	70,0	1,885	0,901	1,951	0,932	2,041	0,975	3,109	1,486

$I_{(10^1)}$  und  $I_{(10^2)}$  sind die experimentell gefundenen Linienintensitäten.

$\mu R = 20,00$  entspricht einer theoretischen Dichte von 75,4%.

$\mu R = 13,00$  entspricht einer theoretischen Dichte von 49,0%.

$\mu R = 9,00$  entspricht einer theoretischen Dichte von 33,9%.

$\mu R = 1,33$  entspricht einer theoretischen Dichte von 10,0%.

Die Werte von  $R_A$ ,  $R_B$  und  $R$  sind in Abb. 9 dargestellt. Wie man auf ihr erkennt, haben wir nur für  $x = 0$  eine Anpassung der theoretischen und der experimentell erhaltenen Werte durch Berücksichtigung der durch die Packung notwendigen Korrektur durchgeführt; hingegen besteht bei  $x = 0,5$ , wo die Struktur B gelten muß, eine ausnehmend gute Übereinstimmung zwischen dem theoretischen und dem experimentell erhaltenen Wert.

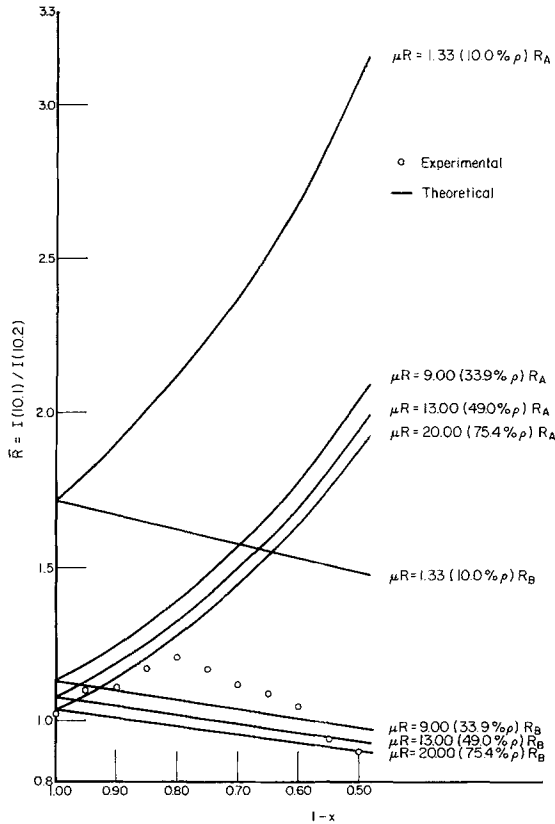


Abb. 9. Experimentelle und theoretische Röntgenintensitäten als Funktion der Zusammensetzung und der Gesamtabsorption

Betrachtet man Abb. 9, so sieht man, daß die experimentell erhaltenen Punkte, wenn man bei  $x = 0$  beginnt, bis  $x = 0,2$  der Kurve folgen, die dem Modell A entspricht. Dann beginnen die Punkte sehr stark abzuweichen und münden bei  $x = 0,45$  in die dem Modell B entsprechende Kurve, der sie bis  $x = 0,5$  folgen.

Aus dieser Darstellung folgt, daß bis  $x = 0,2$  das Modell A (NiAs-Struktur) vorliegt. Es schließt sich ein Gebiet an, in dem der Übergang zwischen Modell A und B erfolgt. Für  $x > 0,4$  trifft dann das Modell B zu. Dies ist wiederum ein Ausdruck dafür, daß irgendwo zwischen  $x = 0,2$  und  $x = 0,4$  der kontinuierliche Übergang vom Modell A zum Modell B stattfindet.

c) *Diskussion der Struktur und der Wechselwirkungen*

Mit fallendem Ni-Gehalt werden im Bereich  $0 \leq x < 0,25$  Ni-Plätze frei, und es ist eine statistische Verteilung der Leerstellen zu erwarten. Diese statistische Verteilung kann jedoch nicht im ganzen Phasenfeld aufrecht-erhalten werden, da in den Verbindungen im Te-reichen Teil die Leerstellen so angeordnet sind, daß bei der terminalen Verbindung  $\text{Ni}_{0,50}\text{Te}$  jede zweite zur Basisfläche parallele Schicht von Nickelplätzen unbesetzt ist. Es ist daher vernünftig anzunehmen, daß bei einer Zusammensetzung im Zwischenbereich auf dem Weg zu den terminalen Verbindungen auf bestimmten Ni-Plätzen bevorzugt Leerstellen auftreten, auf anderen hingegen bevorzugt nicht, d. h., daß eine Ordnung einzusetzen beginnt. Dies kann nur dann zustande kommen, wenn bei dieser Zwischenzusammensetzung nicht alle Ni-Plätze äquivalent sind. Sowohl in der NiAs- als auch in der  $\text{CdJ}_2$ -Struktur gibt es pro Elementarzelle zwei mögliche Plätze für das Ni. Bei  $\text{Ni}_{0,75}\text{Te}$  ist ein Viertel der Ni-Plätze unbesetzt. Da maximal die Hälfte der Ni-Plätze leer sein kann, hat diese Verbindung die Hälfte der maximal möglichen Anzahl von Leerstellen. Nimmt man statistische Verteilung an, so ist in jeder zweiten Elementarzelle ein Ni-Platz unbesetzt. Folglich sind bei  $x = 0,25$  die noch besetzten Ni-Plätze nicht äquivalent. Das heißt, daß es nicht das gleiche ist, ob eine Leerstelle in der Elementarzelle gebildet wird, in der noch keine Leerstelle vorhanden ist, oder in einer Elementarzelle, wo schon statt eines der beiden vorhandenen Ni-Plätze eine Leerstelle entstanden ist. Wegen des kleinen Achsenverhältnisses ist bei diesen Verbindungen  $c_0/2$  kleiner als  $a_0$ , und die Gitterplätze in derselben Basisfläche sind voneinander weiter entfernt als Gitterplätze benachbarter Basisflächen. Solange  $x < 0,25$  ist, hat dies keine nennenswerten Folgen; wächst jedoch die Konzentration der Leerstellen auf  $x > 0,25$  an, so besetzen die Leerstellen in dem Bestreben, die niedrigste Konfigurationsenergie zu erreichen, bevorzugt Plätze in abwechselnden Basisflächen. Gerade dieser Umstand könnte auch dafür bestimmend sein, daß die Phase mit  $\text{Ni}_{0,50}\text{Te}$  begrenzt ist, da das Hinzufügen weiterer Leerstellen die Energie auf höhere Werte anheben könnte, als diese Struktur verträgt.

So ergibt sich also folgendes Gesamtbild der Struktur, wenn man von  $\text{Ni}_{1,00}\text{Te}$  zu  $\text{Ni}_{0,50}\text{Te}$  (d. i.  $\text{NiTe}_2$ ) übergeht: Von einer Struktur des Typs NiAs werden so lange Ni-Atome in statistischer Weise entfernt, bis eine Zwischenzusammensetzung erreicht ist, bei der die Konzentration der Leerstellen (um  $x = 0,25$ ) die Nichtäquivalenz der Ni-Gitterplätze zu einem Faktor von praktischer Bedeutung macht. Bei diesem Punkt bilden sich als Folge der Abstoßung zwischen Leerstellen neue Leerstellen in einer bestimmten Ordnung. Diese Ordnung wird immer bedeutsamer, je mehr Leerstellen hinzukommen, bis die terminale Verbindung  $\text{Ni}_{0,50}\text{Te}$  erreicht wird, bei der jede zweite zur Basisfläche parallele Schicht von Ni-Gitterplätzen völlig von Ni-Atomen besetzt bzw. völlig leer ist.

Die Ni-reichen  $\text{Ni}_{1-x}\text{Te}$ -Verbindungen besitzen NiAs-Struktur<sup>2</sup>. Diese hat hexagonale Symmetrie und gehört in die Raumgruppe  $D_{6h}^4$  oder  $P6_3/mmc$ . Die Metallatome (Ni) haben die Raumlagen  $(0,0,0)$  und  $(0,0,1/2)$ , die Nichtmetallatome (Te) die Raumlagen  $(1/3,2/3,1/4)$  und  $(2/3,1/3,3/4)$  oder  $(2/3,1/3-1/4)$ . In der Elementarzelle dieser Struktur befinden sich vier Atome, jeweils zwei von jeder Art. In den  $\text{Ni}_{1-x}\text{Te}$ -Verbindungen im Ni-reichen Gebiet befinden sich  $2(2-x)$ -Atome in der Elementarzelle, und zwar  $2\text{Te}$ - und  $2(1-x)$  Ni-Atome. Die Gitterparameter  $a_0$  der beiden Untergitter in dieser Struktur sind gleich, jedoch besitzt das einfach hexa-

gonale Untergitter der *A*-Atome einen Gitterparameter  $c_0$ , der genau halb so groß ist wie der Gitterparameter  $c_0$  des hexagonal dicht gepackten Untergitters der *B*-Atome. Dies gilt für alle Zusammensetzungen.

Die Te-reichen Verbindungen haben  $\text{CdJ}_2$ -Struktur<sup>2, 22</sup>. Diese besitzt gleichfalls hexagonale Symmetrie und gehört in die Raumgruppe  $D_{3d}^3$  oder  $P3m1$ . Die Metallatome (Ni) besetzen nur die Raumlagen (0,0,0), die Nichtmetallatome (Te) die Raumlagen  $(1/3, 2/3, 1/4)$  und  $(2/3, 1/3, 3/4)$  oder  $(2/3, 1/3, -1/4)$ . In der Elementarzelle der  $\text{CdJ}_2$ -Struktur befinden sich drei Atome, ein Metall- und 2 Nichtmetallatome. Auch die  $\text{Ni}_{1-x}\text{Te}$ -Verbindungen im Te-reichen Gebiet haben 2 ( $2 - x$ ) Atome in der Elementarzelle, und zwar 2 Te- und 2 ( $1 - x$ ) Ni-Atome. In dieser Struktur haben beide Untergitter die gleichen Gitterparameter  $a_0$  und  $c_0$ .

### Zusammenfassung

Die in den vorhergehenden Abschnitten gewonnenen Ergebnisse zeigen, daß der Übergang von der NiAs-Struktur (Modell A) zur  $\text{CdJ}_2$ -Struktur (Modell B) ohne Auftreten eines zwischenliegenden Zweiphasengebietes in kontinuierlicher Weise wie ein Übergang zweiter Ordnung erfolgt. Im Anstieg der Kurve  $RT \ln a_{\text{Ni}}$  gegen  $x$  weist ein bei  $x = 0,25$  (Abb. 4) auftretender Knick auf einen Übergang hin. Bei  $x < 0,25$  ist  $E_{11}$ , die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Leerstellen, gleich Null, bei  $x > 0,25$  ist  $E_{11} = 26,5$  kcal/Mol und die Leerstellen stoßen einander ab. Da  $c_0/2 < a_0$  ist, trachten die Leerstellen, benachbarte Schichten zu vermeiden<sup>21</sup> und bilden daher die Struktur  $\text{CdJ}_2$ .

Auch die Röntgenbeugungsergebnisse zeigen bei  $x = 0,25$  oder etwas darüber den Übergang von der NiAs- zur  $\text{CdJ}_2$ -Struktur an. Bei diesem Wert treten nämlich als Folge der Ordnung zusätzliche Beugungslinien auf. Abb. 7 zeigt auch, daß im Gegensatz zu  $c_0$  bei  $a_0$  kein plötzlicher Wechsel auftritt. Das bedeutet, daß in den (hk'0)-Ebenen, d. h. den Ebenen, die normal auf der Basisfläche und parallel zur *c*-Achse liegen, die Leerstellen in völlig statistischer Weise gebildet werden, in den (00.l)-Ebenen, die parallel zur Basisfläche liegen, hingegen eine Ordnung befolgt wird. Auch die Bestimmung der Intensität der Röntgenlinien zeigt, wie man in Tab. 6 und Abb. 9 sieht, daß die Ordnung parallel zur Basisfläche bei etwa  $x = 0,25$  einsetzt.

### Fehlerdiskussion

Die Fehler bei den *EMK*-Messungen sind höchstwahrscheinlich durch die Veränderung der Probenzusammensetzung verursacht. Der hohe Dampfdruck des Te in diesen Verbindungen verursacht zweimal eine Veränderung der Zusammensetzung. Zuerst bei der Reaktion und dem Sintern der Mischung von Ni- und Te-Pulver, dann während der Messung der *EMK*. Versuche, die Proben mit einer Elektronenmikrosonde quantitativ zu analysieren, hatten wegen der großen Porosität

der Proben keinen Erfolg; sie zeigten jedoch, daß die Proben homogen waren.

### Literatur

- <sup>1</sup> *A. Kjekshus* und *W. B. Pearson*, Phases with the Nickel Arsenide and Closely Related Structures, Progress in Solid State Chemistry, Vol. 1 (*H. Reiss*, ed.), pp. 83—167. New York: Macmillan. 1964.
- <sup>2</sup> *R. W. G. Wyckoff*, Crystal Structures, 2nd ed., Vol. 1, pp. 122—126. New York: Interscience. 1963.
- <sup>3</sup> *W. Hume-Rothery* und *G. V. Raynor*, The Structure of Metals and Alloys, Revised, Institute of Metals, London, pp. 187—193 (1954).
- <sup>4</sup> *M. Hansen* und *K. Anderko*, Constitution of Binary Alloys, First Supplement, p. 1047. New York: McGraw-Hill. 1965.
- <sup>5</sup> *R. P. Elliott*, Constitution of Binary Alloys, First Supplement, p. 675. New York: McGraw-Hill. 1965.
- <sup>6</sup> *E. F. Westrum, Jr.*, *G. Gronvold*, *C. Chou* und *R. E. Machol*, J. Chem. Physics **28**, 497 (1958).
- <sup>7</sup> *J. Barstad*, *F. Gronvold*, *E. Rost* und *E. Vertersjo*, Acta Chem. Scand. **20**, 2685 (1966).
- <sup>8</sup> *S. A. Shuckukarev* und *M. S. Apurina*, Russ. J. Inorg. Chem. **5**, 1167 (1960).
- <sup>9</sup> *N. Schönberg*, Acta Met. **2**, 427 (1954).
- <sup>10</sup> *M. Hoch*, *A. S. Iyer* und *J. Nelken*, J. Phys. Chem. Solids **23**, 1463 (1962).
- <sup>11</sup> *M. Hoch*, Trans. AIME **230**, 138 (1964).
- <sup>12</sup> *R. Fowler* und *H. Guggenheim*, Statistical Thermodynamics, University Press, Cambridge (1949).
- <sup>13</sup> *K. Kivkkola* und *C. Wagner*, J. Electrochemical Soc. **104**, 379 (1957).
- <sup>14</sup> *R. A. Rapp* und *F. Maak*, Acta Met. **10**, 63 (1962).
- <sup>15</sup> *R. P. Elliott*, Advances in X-Ray Anal. Vol. **8**, p. 134 (1965).
- <sup>16</sup> *R. P. Elliott*, Private Mitteilung.
- <sup>17</sup> *J. V. Hackworth*, *M. Hoch* und *H. Gegel*, Trans. AIME, Met. Trans. **2**, 1799 (1971).
- <sup>18</sup> *R. Hultgren*, *R. L. Orr*, *P. D. Anderson* und *K. K. Kelly*, Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, pp. 887—889. New York: Wiley. 1963.
- <sup>19</sup> *G. Saut*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **B 263**, 1174 (1966).
- <sup>20</sup> *S. Fujime*, *M. Murakami* und *E. Hirahara*, J. Phys. Soc. Japan **16**, 183 (1961).
- <sup>21</sup> *M. Hoch*, J. Physic. Chem. Solids **24**, 157 (1963).
- <sup>22</sup> *S. Furuseth*, *K. Selte* und *A. Kjekshus*, Acta Chem. Scand. **19**, 257 (1965).