

entnommen. Auch bei den anderen Proben sind die gemessenen Rauschströme in der nach Gl. (18) berechneten Größenordnung.

Es erscheint uns daher sehr wahrscheinlich, daß das von uns gemessene Rauschen ein Schrotrauschen ist, d. h. also eine Folge der Schwankungen der Konzentrationen von Elektronen und Defektelektro-

nen ist. Diese Schwankungen werden dann verursacht, wenn Elektronenübergänge vom Valenzband zum Leitungsband und umgekehrt stattfinden.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. FUES für seine freundliche Unterstützung dieser Arbeit, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre materielle Hilfe.

## Über die Oxydbildung von Edelmetallen bei Kathodenzerstäubung

Von TADASU SUZUKI

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. 12 a, 497—499 [1957]; eingegangen am 8. April 1957)

Es wurden Silber, Gold und Platin bei einem Druck von ca. 5 Torr Luft kathodenzerstäubt und mittels Elektroneninterferenzen untersucht. Sowohl Silber wie Platin bilden hierbei Oxyd, Gold jedoch nicht. Silber oxydiert als  $\text{Ag}_2\text{O}$  ( $a=4,64 \pm 0,04 \text{ \AA}$ ), Platin vermutlich als  $\text{PtO}$ . Oberhalb  $250^\circ\text{C}$  zersetzt sich  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

Es ist bekannt, daß ein Metall bei der Kathodenzerstäubung leicht mit den Gasatomen reagiert<sup>1</sup>. Deswegen verwendet man bei der gewöhnlichen Kathodenzerstäubung hauptsächlich Edelgase, z. B. reines Argon. In der vorliegenden Untersuchung wurde, um die Oxydation von Edelmetallen zu erreichen, Luft als Gasfüllung verwendet. Dabei zeigt sich, daß das Silber, das sonst nur unter speziellen Bedingungen oxydiert, durch Kathodenzerstäubung in Luft ohne weiteres oxydiert werden kann. Ebenso verhält sich Platin. Diese Herstellungsmethode von Silber- und Platinoxid und deren Nachweis mit Hilfe von Elektroneninterferenzen ist besonders einfach.

In der vorliegenden Beschreibung werden zuerst die Ergebnisse über das Silberoxyd in bezug auf die Druck- und Temperatur-Abhängigkeit mitgeteilt, anschließend wird über die Einwirkung der Zerstäubung auf Platin und Gold unter den gleichen Bedingungen wie bei Silber kurz berichtet.

### 1. Experimentelles

Die zur Zerstäubung angewandte Apparatur ist ein gewöhnlicher Rezipient, der mit einer Quecksilberdiffusionspumpe evakuiert wurde. Die Kathode ragt ca. 7 cm aus dem Boden des Rezipienten hervor, damit die in der Glimmentladung gebildeten Gasionen nur auf die Kathode einwirken können. Als Kathode wurden ca. 0,2 mm starke Bleche aus Silber, Gold bzw. Platin benutzt, deren Oberfläche mit Elektronen-

interferenzen untersucht wurde. Der Abstand zwischen Kathode und Anode war ca. 8 cm. Die sich einstellende Brennspannung der Glimmentladung betrug ca. 400 bis 600 V. Der gesamte Ionenstrom wurde immer unter 10 mA gehalten, um eine Temperaturerhöhung des Präparates zu vermeiden. Die Stromdichte auf dem Präparat lag zwischen 0,1 und 2 mA pro  $\text{cm}^2$ . Der Gasdruck (Luft) wurde mittels eines Nadelventils zwischen 0,1 und 5 Torr variiert. Unterhalb 0,1 Torr zeigten die Präparate keine Oxydationsbildung, oberhalb 5 Torr ist die Entladung instabil. Die Zerstäubungszeit war ca. 30—60 Minuten.

Die Präparate wurden zuerst chemisch gereinigt und geätzt, und zwar Silber mit einem Gemisch aus Salpetersäure und Schwefelsäure ca. 1 Minute, Gold und Platin mit einem Gemisch aus Salzsäure und Salpetersäure ca. 3 Minuten. Daraufhin wurden die Präparate in der Gasentladungskammer unterhalb 0,1 Torr ca. 10 Minuten zerstäubt, um die Oberfläche nochmals zu säubern. Anschließend wurden sie mittels Elektroneninterferenzen auf ihre Reinheit hin untersucht.

### 2. Bildung von Oxyden

#### A. Silber

##### a) Druckabhängigkeit

Bei der Zerstäubung in ca. 0,3 Torr wurde die Oberfläche des Silberpräparates gelb. Über 1 Torr wurde sie ganz schwarz. Das Interferenzbild zeigt bei diesem Druck nicht nur die Anwesenheit von Silber, sondern auch von Silberoxyd. Bei ca. 3 Torr überwiegt das Oxyd. Bei 5 Torr zeigt das Bild\* reines  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Die genauere Untersuchung ergab, daß

<sup>1</sup> A. LADAGE, Z. Phys. 144, 366 [1956].

\* Abb. 1 bis 5 auf Tafel S. 498 a, b.

unter 0,1 Torr die Oxydation kaum stattfindet und über 5 Torr regelmäßig auftritt. Es muß besonders betont werden, daß bei einer Zerstäubung bei 0,1 Torr von über zwei Stunden Dauer das Präparat nicht oxydiert wurde, während bei 5 Torr die Oxydation sofort stattfand. Es geht daraus hervor, daß die Oxydation nur vom Gasdruck und nicht von der Dauer der Zerstäubung abhängig ist.

Die Auswertung des Oxyd-Diagramms ergab Tab. 1, aus der für  $d_{100}(\text{Ag}_2\text{O}) = 4,64 \pm 0,04 \text{ \AA}$  folgt. Der mit RÖNTGEN-Strahlen ermittelte Wert (NIGGLI<sup>2</sup>) betrug  $d_{100} = 4,718 \text{ \AA}$ . Das Gitter ist vom  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Typ.

Index	Gitterabstand		Intensität		
	$d$ (beob.)	$d_{100}$	berechn.	Elektronenstrahlen	RÖNTGEN-Strahlen
011	3,25 Å	4,60 Å	5	schwach	sehr schwach
111	2,67	4,65	100	sehr stark	sehr stark
002	2,33	4,66	33	stark	stark
112			1	fehlt	sehr schwach
022	1,62	4,60	29	stark	stark
013			0,0	fehlt	sehr schwach
113	1,41	4,67	22	stark	stark
222	1,33	4,63	5	schwach	schwach
123			0,4	fehlt	sehr schwach
004			2	fehlt	schwach

Tab. 1. Gitterabstand und Intensität einer  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Aufnahme.

Die berechnete Intensität des (111)-Ringes wurde als 100 angenommen. Die mit RÖNTGEN-Strahlen beobachteten Intensitäten wurden von NIGGLI<sup>2</sup> bestimmt.

Um zu prüfen, ob nicht allein die Anwesenheit des Gases für die Oxydation hinreicht, wurde Silber in Luft von 5 Torr auf einer Kollodiumschicht, die von einem Nickelnetz getragen wird, aufgedampft. Die hergestellte Schicht war schwarz wie das zerstäubte Silberoxyd, bedingt durch die feinkörnige Struktur des Präparates; die Interferenzaufnahme zeigt jedoch nur die Ringe von reinem Silber. Die verstärkte Oxydation muß also auf die besonderen Bedingungen einer Entladung zurückgeführt werden, wobei es noch fraglich ist, ob sie durch Sauerstoffatome oder Sauerstoffionen bewirkt wird. Die Gitterkonstante dieser in Luft von 5 Torr aufgedampften schwarzen Schicht wurde mit der von  $\text{TiCl}_3$ <sup>3,4</sup> direkt verglichen, das auf die andere Seite der oben erwähnten Kollodiumschicht aufgedampft worden war. Die Gitterkonstante ergab sich zu  $4,0805 \pm 0,0008 \text{ \AA}$  und ist damit etwas größer als bei normalem Silber ( $4,0778 \text{ \AA}$ ), vermutlich durch Gasaufnahme, jedoch ist die Abweichung nicht groß.

### b) Temperatur-Abhängigkeit

Das Präparat von  $\text{Ag}_2\text{O}$  wurde in dem Ofen, der sich in der Elektroneninterferenzapparatur befand, erwärmt und der Zersetzungsprozeß beobachtet. Die Erwärmungsgeschwindigkeit war ca.  $200^\circ\text{C}/\text{Stunde}$ . Von etwa  $80^\circ\text{C}$  an begann die Zersetzung von  $\text{Ag}_2\text{O}$ , und die Ringe (002) und (113) des Silbers traten auf, und zugleich wurde die Intensität der Ringe von  $\text{Ag}_2\text{O}$  schwächer. Um  $125^\circ\text{C}$  konnte man schon den Ring (222) von Silber, der eigentlich schwach ist, bemerken. Dieses Auftreten der Silber-Ringe und das Verschwinden der  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Ringe setzte sich weiter fort. Doch blieb der (011)-Ring von  $\text{Ag}_2\text{O}$  bei  $150^\circ\text{C}$  noch sichtbar. Zwischen  $225^\circ\text{C}$  und  $250^\circ\text{C}$  hatten der (111)-Ring von  $\text{Ag}_2\text{O}$  und der (002)-Ring von Silber fast dieselbe Intensität. Um  $250^\circ\text{C}$  verschwanden alle Ringe von  $\text{Ag}_2\text{O}$ , und nur die klaren Ringe des Silbers waren bemerkbar.

Um das Nichtauftreten der Oxydation von Silber (außer bei speziellen chemischen Behandlungen) zu zeigen, wurde das Silber in einem Ofen unter Luft von Atmosphärendruck erhitzt. Dabei wurde die Sauberkeit jedes Präparates vorher durch Elektroneninterferenzen geprüft. Je ein Präparat wurde 24 Stunden auf  $50^\circ\text{C}$  bzw. 50 Stunden auf  $75^\circ\text{C}$  bzw. 25 Stunden auf  $100^\circ\text{C}$  erwärmt. Die Anwendung von höheren Temperaturen als  $100^\circ\text{C}$  ist zwecklos, da die Zersetzung von  $\text{Ag}_2\text{O}$  schon um  $80^\circ\text{C}$  (im Vakuum) beginnt. Die Interferenzbilder, die nach der Erwärmung aufgenommen waren, beweisen, daß keine Oxydation unter diesen Bedingungen bemerkbar ist.

### B. Gold

Wenn man die glänzende Oberfläche des Goldpräparates bei 1 Torr einige Minuten zerstäubt, wird sie matt. Bei 5 Torr ist dieser Effekt noch verstärkt. Die Interferenzaufnahmen zeigen in jeder Stufe immer nur die Ringe von Gold. Das Auftreten einer hexagonalen Phase, die von MOODIE<sup>5</sup> durch Erwärmung gezeigt ist, war bei der Kathodenzerstäubung nicht zu beobachten. CARPENTER und MAIR<sup>6</sup> haben ebenfalls keine Veränderung der Gitterstruktur von Gold beim Erhitzen bei  $900^\circ\text{C}$  in Gegenwart von Sauerstoff bemerkt.

<sup>2</sup> P. NIGGLI, Z. Kristall. **57**, 297 [1922].

<sup>3</sup> F. W. C. BOSWELL, Proc. Phys. Soc., Lond. A **64**, 465 [1951].

<sup>4</sup> K. MEYERHOFF, Z. Naturforsch. **12a**, 23 [1957].

<sup>5</sup> A. F. MOODIE, Acta Cryst. **9**, 999 [1956].

<sup>6</sup> L. G. CARPENTER u. W. N. MAIR, Nature, Lond. **179**, 212 [1957].

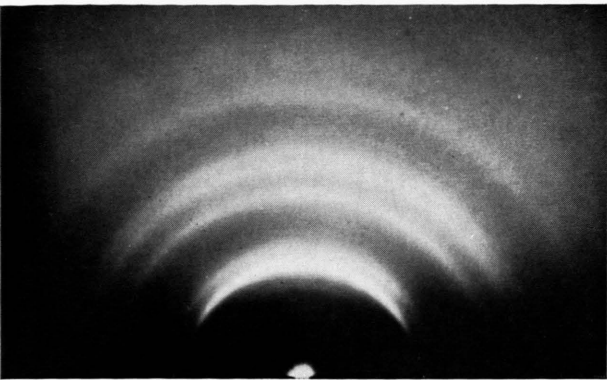


Abb. 1. Silberoxyd ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ), durch Kathodenzerstäubung bei 5 Torr Luft erzeugt. (Auf dem Original bemerkt man zusätzlich den 011-Ring, der allein durch die Sauerstoffatome bedingt ist.) Die ermittelte Gitterkonstante enthält Tab. 1.



Abb. 2. Diagramm von kathodenzerstäubtem Silber, das ein Gemisch von Ag und  $\text{Ag}_2\text{O}$  darstellt. Es entsteht durch Erwärmen des Präparates von Abb. 1 im Vakuum bei  $150^\circ\text{C}$ , wobei sich durch thermische Zersetzung von  $\text{Ag}_2\text{O}$  ein Gemisch aus  $\text{Ag}_2\text{O}$  und Ag bildet.

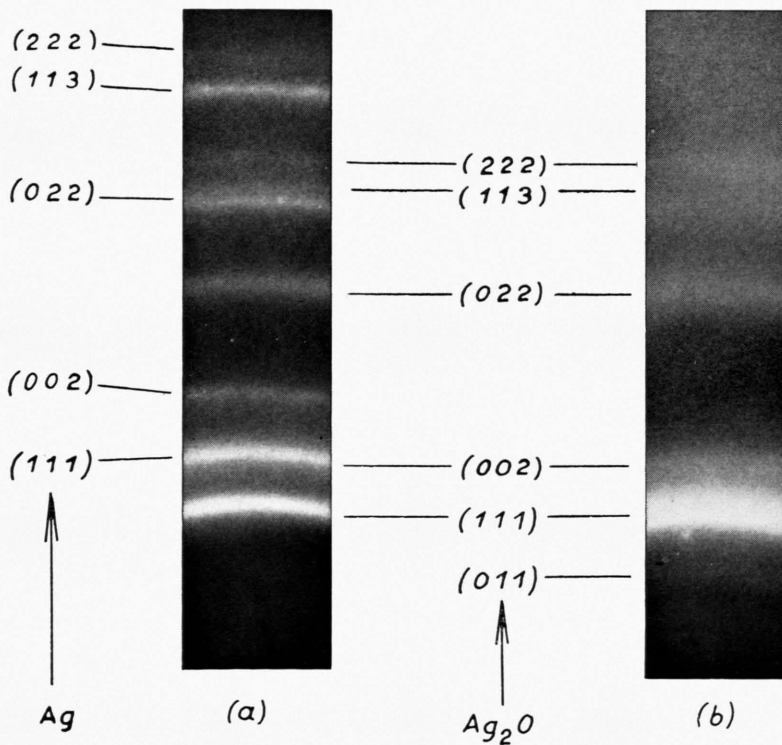


Abb. 3. a) Silberoxyd und Silber; b) Silberoxyd.

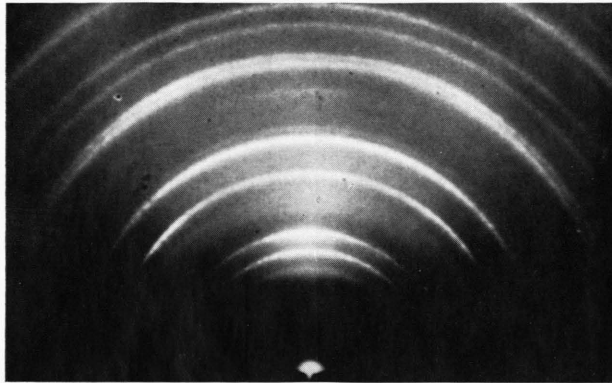


Abb. 4. Diagramm eines Gemisches von Platin und Platinoxid, durch Kathodenzerstäubung bei einem Druck von 5 Torr Luft entstanden.

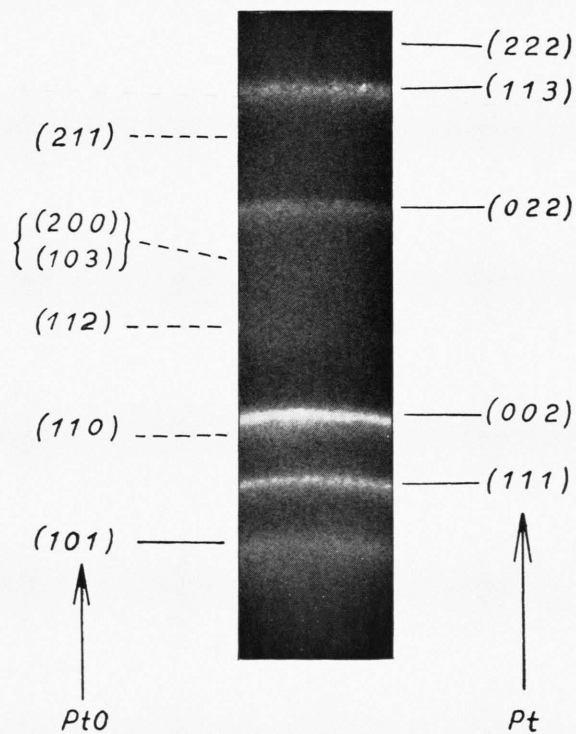


Abb. 5. Platin und Platinoxid. (Auf dem Original bemerkt man außerdem die Ringe 211,  $\{200, 103\}$ , 112 und 110 von Platinoxid.)

### C. Platin

Platin reagiert bei der Kathodenzerstäubung anders als Gold und Silber. Bei jedem Gasdruck zwischen 1 und 5 Torr bleibt die Oberfläche des Platinpräparates immer glänzend. Besonders bei ca. 3 Torr scheint sie hochglänzend. Bis ca. 4 Torr zeigte sich keine Veränderung an den Interferenzaufnahmen. Bei 5 Torr ist die Oberfläche, wie oben beschrieben, noch glänzend, doch treten neue breite schwache Ringe zu den flächenzentrierten Ringen von Platin auf der Interferenzaufnahme hinzu, die dem Oxyd von Platin zugeschrieben werden. Über Platinoxyd fehlt noch eine ausführliche Untersuchung, und es werden verschiedene Meinungen geäußert.

GALLONI und ROFFO<sup>7</sup> haben einen Platin-Heizfaden, der 15 Jahre in Benutzung war, mittels RÖNTGEN-Strahlen untersucht. Danach wurde eine spezielle Struktur,  $Pt_3O_4$ , raumzentrierte kubische Symmetrie,  $a = 6,226 \text{ \AA}$ , angenommen. MOORE und PAULING<sup>8</sup> haben die Struktur eines chemisch hergestellten Präparates auch durch RÖNTGEN-Strahlen untersucht. Die Gitterstruktur wurde im Vergleich mit PdO als PtO, tetragonal ( $a = 3,04 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,34 \text{ \AA}$ ) bestimmt. MURISON und THOMSON<sup>9</sup> haben mittels Elektroneninterferenzen kathodenzerstäubte Präparate untersucht, die unter anderen Bedingungen als in der vorliegenden Arbeit hergestellt wurden. Sie erwähnen nichts über die Struktur, sondern sprechen

nur von  $PtO_2$  „fuzzy colloidal platinum oxide“. Aber nach ihren beobachteten Gitterabständen ist die Struktur ihrer Präparate der von PtO ähnlich.

In Tab. 2 ist das Resultat der vorliegenden Arbeit mit dem von MOORE und PAULING verglichen.

Nach der vorliegenden Aufnahme scheint es, daß das Platin durch die Kathodenzerstäubung in der tetragonalen Form des PtO oxydiert.

Index	Gitterabstand	
	nach PAULING und MOORE	vom Verfasser beobachtet
101	2,65 Å	2,69 Å
110	2,15	2,05
112	1,67	1,68
200 }	1,53	1,53
103 }		
211	1,32	1,29

Tab. 2. Gitterabstand von Platinoxyd.

Für die Anregung und Förderung der Arbeit bin ich dem Leiter des Institutes, Herrn Prof. Dr. H. RAETHER, zu großem Dank verpflichtet. Herrn K. MEYERHOFF und Herrn J. UNGELINK danke ich für die Hilfe bei den Elektroneninterferenzaufnahmen. Der Alexander-von-Humboldt-Stiftung danke ich für ein Stipendium, womit die Vorbereitung dieser Arbeit gemacht werden konnte.

<sup>7</sup> E. E. GALLONI u. A. E. ROFFO, J. Chem. Phys. **9**, 875 [1941].

<sup>8</sup> W. J. MOORE u. L. PAULING, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1932

<sup>9</sup> W. J. MOORE u. L. PAULING, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1932 [1941].

<sup>9</sup> C. A. MURISON u. G. P. THOMSON, Proc. Roy. Soc., Lond. A **141**, 414 [1953].

## Massenspektrometrische Untersuchung der Reaktion $X^+ + H_2 \rightarrow HX^+ + H$

Von H. GUTBIER

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG., Erlangen

(Z. Naturforsch. **12 a**, 499—507 [1957]; eingegangen am 22. Dezember 1956)

Bei Zusammenstößen verschiedener einfach geladener Ionensorten (im folgenden mit  $X^+$ -Ionen bezeichnet) mit  $H_2$ -Molekülen erfolgt die Bildung von Ionen des Typs  $HX^+$ . Die hier durchgeführte massenspektrometrische Untersuchung ergab, daß die  $HX^+$ -Bildung der  $X^+$ - und  $H_2$ -Konzentration proportional und der Geschwindigkeit der  $X^+$ -Ionen umgekehrt proportional ist. Für die  $X^+$ -Ionen  $H_2^+$ ,  $He^+$ ,  $Ne^+$ ,  $Ar^+$ ,  $Kr^+$ ,  $N_2^+$ ,  $O_2^+$  und  $CO_2^+$  wurde der Wirkungsquerschnitt bzw. die spezifische Bildungsrate der  $HX^+$ -Bildung gemessen. Die Wirkungsquerschnitte liegen bei einer mittleren kinetischen Energie der Ionen von  $E_{kin} = 0,25 \text{ eV}$  in der Größenordnung von  $10^{-15} \text{ cm}^2$ . In der Diskussion werden ferner einige  $HX^+$ -Ionen mit entsprechenden Molekülen verglichen, die eine gleiche Elektronenkonfiguration haben. So entsprechen den Ionen  $HHe^+$ ,  $HNe^+$ ,  $HA^+$  bzw.  $HKr^+$  die Moleküle  $H_2$ ,  $HF$ ,  $HCl$  bzw.  $HBr$ .

In den meisten Massenspektrometern erfolgt in der Ionenquelle die Ionenbildung primär durch Elektronenstoß. Obwohl der Druck im Ionisierungsraum kleiner als  $10^{-4}$  Torr ist, treten bei verschiedenen Substanzen, besonders bei Kohlenwasser-

stoffen, sekundär sowohl Rekombinationen wie auch Zerfälle von Ionen auf. Die Intensitäten der Massenlinien, die den sekundär erzeugten Ionen entsprechen, können dabei bis zu einigen Prozent der intensivsten Linie im Massenspektrum betragen. Bei