

## Neue Kristallstruktur von festem Neon

O. BOSTANJOGLO und R. KLEINSCHMIDT

I. Physikalisches Institut der Technischen Universität Berlin  
(Z. Naturforschg. 21 a, 2106 [1966]; eingegangen am 21. November 1966)

Strukturuntersuchungen an festem Neon mit RÖNTGEN-Strahlen<sup>1–3</sup> bei 4,2 °K bis 16 °K und mit Elektronenbeugung<sup>4–6</sup> im Bereich 2,8 °K bis 9 °K ergaben ein kubisch-flächenzentriertes Gitter. Bei dünnen Schichten trat ein zusätzlicher nichtkubischer Beugungsring auf (Ring 1 der kubischen Phase in Tab. 1), der durch Doppelbeugung an Zwillingskristallen [(111)-Zwillingsebene] gedeutet werden kann<sup>7</sup>. Temperversuche an Ar<sup>8,9</sup>, Kr<sup>5</sup>, Xe<sup>9</sup> sowie an H<sub>2</sub>, HD, D<sub>2</sub><sup>10</sup> zeigten, daß sich die bei Kondensation bildende kubische Phase in eine hexagonale teilweise oder ganz umwandelt. Da ein ähnliches Verhalten bei Ne noch nicht bekannt war, wurde die Kristallstruktur von dünnen getemperten Ne-Schichten mittels Elektronenbeugung untersucht.

Das auf  $\approx 15$  °K vorgekühlte gasförmige Ne kondensierte auf einer Formvarfolie bei  $T \approx 3$  °K. Auf der Folie befand sich in einigen Fällen MgO als Eichsubstanz. So hergestellte Schichten waren polykristallin und stets kubisch-flächenzentriert. Sie enthielten Gitterfehler, vermutlich Zwillinge mit (111)-Zwillingsebene.

Wurde die kondensierte Schicht bis zur teilweisen Sublimation erwärmt (ungefähr 9 °K), so traten neben den Beugungsringen des kubischen Gitters Reflexe auf, die sich durch ein hexagonales Gitter mit dichtester Kugelpackung deuten ließen. Die hexagonale Phase blieb bis 2,8 °K erhalten. Tab. 1 zeigt Netzebenenabstände  $d$  und Gitterkonstanten von kubischer und hexagonaler Phase bei  $T = 3$  °K.

Die Umwandlung der kubischen in die hexagonale Phase ist sehr unvollkommen. Offenbar ist die Energiedifferenz zwischen beiden Phasen im untersuchten Temperaturbereich sehr klein.

Nr.	$d$ [Å]	$hkl$	Nr.	$d$ [Å]	$hkl$
1	2,721		1	2,721	10.0
2	2,570	111	2	2,570	00.2
3	2,233	200	3	2,409	10.1
4	1,573	220	4	1,573	11.0
5	1,340	311	5	1,450	10.3
6	1,281	222	6	1,364	20.0
7	1,110	400	7	1,340	11.2
8	1,018	331	8	1,281	00.4
9	0,994	420	9	1,205	20.2
10	0,904	422	10	1,069	20.3
11	0,854	333	11	0,995	11.4

$$a_k = 4,446 \pm 0,009 \text{ Å}$$

$$a_h = 3,145 \pm 0,008 \text{ Å}$$

$$c = 5,137 \pm 0,011 \text{ Å}$$

$$c/a_h = 1,633$$

Kubische Phase

Hexagonale Phase

Tab. 1. Netzebenenabstände und Gitterkonstante von Ne.

Herrn Prof. Dr. H. BOERSCH sind die Verfasser für die Förderung der Arbeit zu Dank verpflichtet. — Diese Arbeit wurde durch die Bereitstellung von ERP-Mitteln gefördert.

<sup>1</sup> W. H. KEESEM, J. DE SMEDT u. H. MOOT, Proc. Amsterdam **33**, 255 [1930].

<sup>2</sup> V. S. KOGAN, B. G. LAZAREV u. R. F. BULATOV, Sov. Phys. JETP **13**, 19 [1961].

<sup>3</sup> C. S. BARRET, L. MEYER u. J. WASSERMANN, J. Chem. Phys. **45**, 834 [1966].

<sup>4</sup> U. J. GORINGE u. U. VALDRÉ, Phil. Mag. **9**, 897 [1964].

<sup>5</sup> A. E. CURZON u. A. T. PAWLOWITZ, Proc. Phys. Soc. London **85**, 375 [1965].

<sup>6</sup> O. BOSTANJOGLO, Z. Physik **187**, 444 [1965].

<sup>7</sup> D. W. PASHELEY u. M. J. STOWELL, Phil. Mag. **8**, 1605 [1963].

<sup>8</sup> C. S. BARRET u. L. MEYER, J. Chem. Phys. **42**, 107 [1965].

<sup>9</sup> R. BULLONGEN, H. R. GLYDE u. J. A. VENABLES, Phys. Rev. Letters **17**, 249 [1966].

<sup>10</sup> Im Druck.

## Zur Erniedrigung des elektrischen Widerstandes bei der Bildung von Nickelhydrid

H. J. BAUER und U. THOMAS

Sektion Physik der Universität München

(Z. Naturforschg. 21 a, 2106—2108 [1966]; eingeg. am 8. November 1966)

Für das Verständnis der Leitfähigkeit von Nickelhydrid ist eine genauere als die bisherige Bestimmung der durch den Wasserstoff verursachten Erniedrigung des elektrischen Widerstandes<sup>1–4</sup> wünschenswert. Das Hydrid ist jedoch schon unterhalb der Raumtemperatur instabil, d. h. eine Unterbrechung der zu seiner Bildung nötigen kathodischen Wasserstoffbeladung von Nickel führt zu einem sofort einsetzenden Zerfall<sup>5</sup>. Aus die-

<sup>1</sup> Z. SZKLARSKA-SMIAŁOWSKA, Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim. Géol. Géogr. **8**, 305 [1960].

<sup>2</sup> H. J. BAUER, Z. Phys. **177**, 1 [1964].

<sup>3</sup> B. BARANOWSKI, Acta Met. **12**, 322 [1964].

sem Grunde haben wir in der vorliegenden Untersuchung den Widerstand von 2–20  $\mu$  dicken kaltgewalzten Nickelfolien während der Beladung und ohne deren Unterbrechung in einer Wechselstrombrücke (bei 1 kHz) verfolgt. Beladen wurde nach einem bekannten Verfahren<sup>5</sup> in 0,1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Bestimmung des Restwiderstandes sowie der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes bei verschiedenen Beladungszuständen erfolgte nach der früher<sup>2</sup> angegebenen Methode.

Kurve a in Abb. 1 zeigt den Verlauf des reduzierten Widerstandes  $R/R_0$  ( $R_0$  = Widerstand der unbeladenen Probe bei 20 °C) einer 2  $\mu$  dicken Nickelfolie in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  während der Absorption und Desorption des Wasserstoffs. Nach einem anfänglich raschen Rückgang des Widerstandes mit wachsender

<sup>4</sup> H. J. BAUER u. U. THOMAS, Phys. Verh. **3**, 116 [1964].

<sup>5</sup> B. BARANOWSKI u. M. SMIAŁOWSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim. **7**, 663 [1959].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

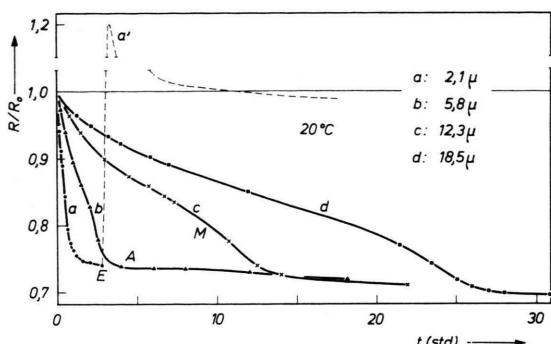


Abb. 1. Elektrischer Widerstand verschieden dicker Nickelfolien während kathodischer Beladung mit Wasserstoff. Gestrichelte Kurve: Widerstandsverlauf während der Desorption.

Beladung biegt die  $R/R_0 - t$ -Kurve in einen schwach geneigten Teil ein, um nach Abschalten der Elektrolyse im Punkt E (Beginn der Desorption) wieder steil

anzusteigen, das bereits früher<sup>1, 2</sup> beobachtete Maximum  $a'$  zu durchlaufen und in die Nähe des Ausgangswiderstandes ( $R/R_0 = 1$ ) abzusinken. Wird die Beladung nicht unterbrochen, stellt sich allmählich ein konstanter Wert ein. — Mit wachsender Foliendicke verläuft der Beladungsvorgang zunehmend langsamer: Kurven b, c, d.

Die Absorptionskurven in Abb. 1 beschreiben — wie der entsprechende Rückgang der Magnetisierung (vgl. auch<sup>6-10</sup>) auf wenige Prozent im Bereich A z. B. der Kurve b erweist — die Ausbreitung der  $\beta$ -Phase mit einem Atomzahlverhältnis  $n_H/n_{Ni} \approx 0,7$  und einer um 6% vergrößerten Gitterkonstante<sup>11</sup> von den Grenzflächen der Folie her durch das gesamte Probenvolumen. Die verlangsame weitere Abnahme des Widerstandes bei noch größeren Beladungszeiten (z. B. bei Kurve b:  $> 4$  Std.) sowie Volumenmessungen des desorbierenden Wasserstoffs deuten auf Effekte einer Überbeladung ( $n_H/n_{Ni} > 0,7$ ), die durch Messung der Sättigungsmagnetisierung nicht mehr wahrgenommen werden kann.

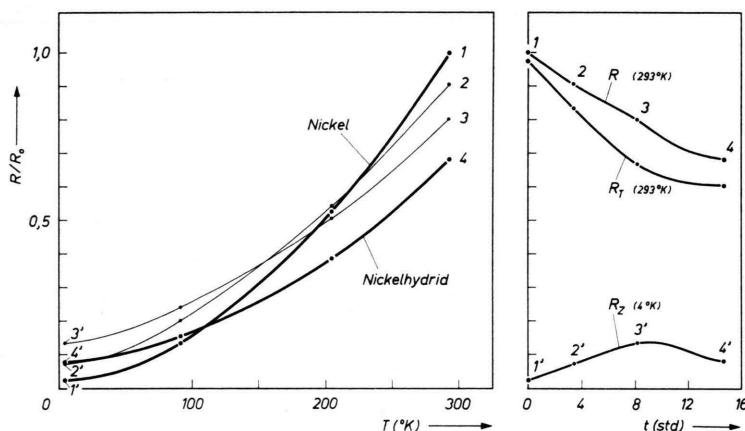


Abb. 2. Links: Änderung der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes (1-1' bis 4-4') 12  $\mu$  dicker Nickelfolien bei der Bildung von Nickelhydrid durch sukzessive Beladung mit Wasserstoff. — Rechts: Aus der linken Darstellung entnommener Verlauf des Gesamtwiderstandes  $R$ , des temperaturabhängigen Anteils  $R_T$  und des Restwiderstandes  $R_Z$  in Abhängigkeit von der Beladungszeit.

Eine Überprüfung der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes in verschiedenen Beladungsstadien (Abb. 2, links, reduzierte Kurven 1–4) lässt die Änderung sowohl des Restwiderstandes  $R_Z$  als auch des nur temperaturabhängigen Anteils  $R_T$  während der Wasserstoffeinlagerung erkennen. Zur Veranschaulichung sind die entsprechenden Werte bei 4° und 293 K in Abb. 2 (rechts) über der Beladungszeit aufgetragen: Während  $R_Z$  mit wachsender Beladung ein Maximum durchläuft, nimmt  $R_T = R - R_Z$  monoton ab, bei 293 K um nahezu 40%. Das Maximum des Restwiderstandes, das auf den bis zur gleichmäßigen Durchdringung der Probe

mit Wasserstoff bestehenden inhomogenen Verhältnissen beruhen dürfte, findet sich in den ursprünglichen  $R$ -Kurven als mehr oder weniger deutliche Ausbuchung (wie bei M in Abb. 1) wieder.

Die Überlagerung der beiden Widerstandsanteile erschwert z. B. die Auswertung der Messungen hinsichtlich der Absorptionskinetik. Die Zeiten  $t_e$  für vollständige Beladung (wie bei A) wachsen jedoch bei den dickeren Folien etwa mit dem Quadrat der (halben) Foliendicke  $d$ , was auf Diffusion hinweist. Ein aus der bekannten Beziehung<sup>12</sup>  $\bar{x}^2 = 2 D t$  (hier  $\bar{x} = d/2$  für  $t = t_e$ ) abgeschätzter Diffusionskoeffizient  $D$  ergibt Werte

<sup>6</sup> H. J. BAUER u. E. SCHMIDBAUER, Naturwiss. **18**, 425 [1961]; Z. Phys. **164**, 367 [1961].

<sup>7</sup> L. KOZLOWSKI u. S. KUBIAK, Phys. Status Solidi **3**, K 117 [1963]; Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Math. Astr. Phys. **9**, 409 [1961].

<sup>8</sup> W. ANDRÄ, Phys. Status Solidi **1**, K 135 [1961]; J. Phys. Soc. Japan **17**, Suppl. B-I, 585 [1961].

<sup>9</sup> S. VON AUFSCHNAITER u. H. J. BAUER, Z. Angew. Phys. **17**, 209 [1964].

<sup>10</sup> H. J. BAUER, M. BECKER u. J. BOFILIAS, Naturwiss. **53**, 17 [1966].

<sup>11</sup> A. JANKO, Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Chim. **8**, 131 [1960].

<sup>12</sup> W. SEITH, Diffusion in Metallen, Springer-Verlag, Berlin 1955.

in der Größenordnung<sup>9</sup> von  $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Der Unterschied gegenüber D-Werten nach anderen Autoren<sup>12a</sup> ist noch nicht geklärt.

Die Erhöhung der Leitfähigkeit im Laufe der Beladung wird nach bisherigen Vorstellungen<sup>13</sup> durch den Rückgang der s-d-Streuung infolge der aus anderen Befunden<sup>5, 6, 14</sup> geschlossenen Auffüllung der 3d-Niveaus durch die Elektronen des Wasserstoffs gedeutet. Die mit der Beladung erfolgende Besetzung von Oktaederplätzen durch Protonen<sup>15</sup> kann vielleicht Ur-

<sup>12a</sup> K. H. LIESER u. H. WITTE, Z. Phys. Chem. Leipzig **202**, 321 [1954]. — J. CERMAK u. A. KUFUDAKIS, Mém. Sci. Rev. Mét. **63**, 767 [1965].

<sup>13</sup> N. F. MOTT, Proc. Roy. Soc. London A **153**, 699 [1936].

sache sein für das erwähnte Absinken von  $R$  bei Überbeladung, und zwar im Sinne einer Vervollkommenung des Hydridgitters.

Weitere Einzelheiten, wie ein möglicher Einfluß der Protonen auf  $R_T$ , werden an anderer Stelle diskutiert werden.

Herrn Professor FAESSLER sind wir für die Förderung dieser Untersuchung sehr verbunden. Für kontrollierende Messungen möchten wir Herrn K. H. W. BAUER danken. Die Durchführung von Restwiderstandsmessungen hat dankenswerterweise das Forschungslabor der SIEMENS AG ermöglicht.

<sup>14</sup> A. FAESSLER u. R. SCHMID, Phys. Verh. **4/5**, 149 [1963]; Z. Phys. **190**, 10 [1966]. — A. N. NIGAM, Curr. Sci. **33**, 76 [1964].

<sup>15</sup> E. O. WOLLAN, J. W. CABLE u. W. C. KOEHLER, J. Phys. Chem. Solids **24**, 1141 [1963].

### Dickenbestimmung ebener dünner Mehrfachschichten durch Röntgen-Fluoreszenzanalyse

HORST EBEL und JOHANN KLÜGEL

Institut für Angewandte Physik der Techn. Hochschule, Wien und Ludwig-Boltzmann-Institut für Festkörperphysik, Wien (Z. Naturforsch. **21 a**, 2108—2109 [1966]; eingeg. am 5. November 1966)

Zur Schichtdickenbestimmung durch RÖNTGEN-Fluoreszenzanalyse werden Vergleichsschichten bekannter Dicke benötigt<sup>1</sup>. Diese Art der Relativmessung ist im Falle einer festen Versuchsgeometrie und polychromatischer Anregung unumgänglich. Erst eine Variation des Abnahmewinkels der Fluoreszenzstrahlung gestattet Absolutmessungen, wobei als Vergleichsprobe das

kompakte Schichtmaterial dient<sup>2</sup>. Der dem Verfahren des veränderlichen Beobachtungswinkels zugrunde liegende Gedanke, daß bei annähernd senkretem Primärstrahleintritt und schiefendem Fluoreszenzstrahlenaustritt die unbekannten Absorptionsverhältnisse der erstenen Strahlung gegenüber den bekannten der letzteren zu vernachlässigen sind, soll hier auf die Bestimmung der Dicke von Mehrfachschichten übertragen werden. Der Dicke dieser Mehrfachschichten — einer Aufeinanderfolge ebener, unterschiedlicher Elementenschichten — ist, abhängig von den Elementen und der gewünschten Meßgenauigkeit, durch das Verfahren eine obere Grenze von einigen  $\mu\text{m}$  gesetzt.

Abb. 1 zeigt den Strahlengang. Die einfallende polychromatische Primärstrahlung mit der spektralen Intensitätsverteilung  $I(\lambda)$  schließt mit dem Flächenlot den Winkel  $\alpha$  ein. Ein in der  $i$ -ten Schicht in der Tiefe  $t$

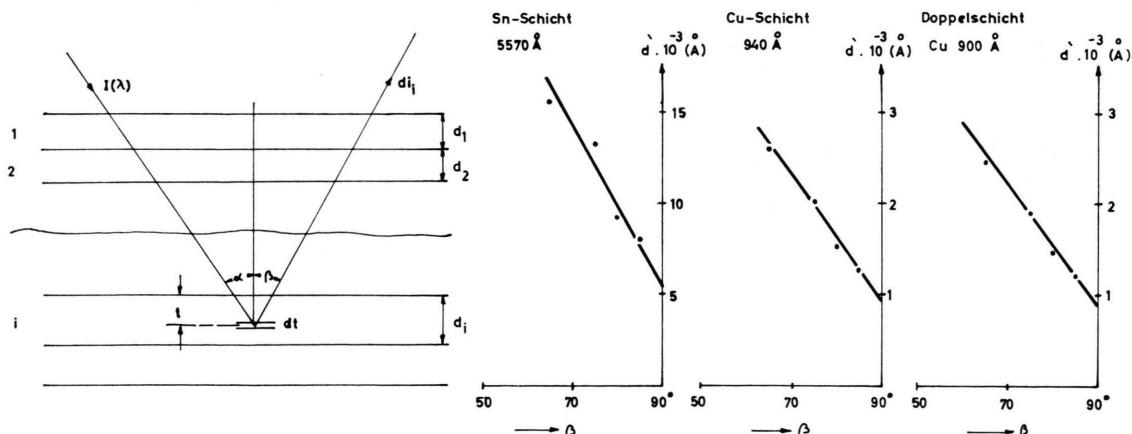


Abb. 1. Strahlengang bei der Dickenbestimmung durch RÖNTGEN-Fluoreszenzanalyse. Es wird die  $i$ -te Schicht auf ihre Dicke untersucht.

Abb. 2. Beispiel einer Schichtdickenuntersuchung an einer Doppelschicht. Die Übereinstimmung der Schichtdickenwerte für die tiefer liegende Kupfer-Schicht (auf die Kupfer-Schicht wurde noch eine Sn-Schicht aufgedampft) ist, wie das Bild zeigt, gut.

<sup>1</sup> H. A. LIEBHAFSKY, H. G. PFEIFFER, E. H. WINSLOW u. P. D. ZEMANY, X-ray Absorption and Emission in Analytical Chem-

istry, John Wiley & Sons, New York 1960 (siehe insbes. S. 146 ff.).

<sup>2</sup> H. EBEL, Z. Metallk. **56**, 802 [1965].