

so kurz sind, daß sie durchaus in die Größenordnung der Dauer einer Instabilitätsperiode kommen. Wegen der  $L^2$ -Abhängigkeit gilt dies insbesondere für kurzzeitige Störungen, d. h. für große  $m$ .

Man kann in den MHD-Gleichungen elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit und Viskosität berücksichtigen und dann nach einer Reihe von Annahmen über die Struktur der Störungen eine Dispersionsbeziehung herleiten. Darin treten nunmehr auch die Druck- und Dichteverteilungen des ungestörten Bogens auf – Größen, auf die das Magnetfeld einen starken Einfluß hat<sup>19</sup>, so daß auch die Anwachsrate der verschiedenen Moden magnetfeldabhängig werden.

Auf die Formulierung und numerische Lösung der Dispersionsbeziehung wird an anderer Stelle eingegangen werden.

Herrn Prof. Dr. R. WIENECKE danke ich für seine Förderung und das Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte. Herr A. ESCHLWECH und Herr P. VOIGT haben beim Aufbau der Apparatur und der Durchführung der Experimente mitgewirkt, wofür ich mich ebenfalls herzlich bedanke. – Diese Arbeit wurde im Rahmen des Vertrages zwischen dem Institut für Plasmaphysik und der Europäischen Atomgemeinschaft über die Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Plasmaphysik durchgeführt.

<sup>19</sup> R. WIENECKE, Z. Naturforsch. **18 a**, 1151 [1963].

## Mössbauer-Effekt von $^{57}\text{Fe}$ und $^{119}\text{Sn}$ in Palladiumlegierungen verschiedenen Wasserstoff-Gehaltes\*

M. MAHNIG und E. WICKE

Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1258–1265 [1969]; eingegangen am 13. Mai 1969)

The isomer shifts of  $^{57}\text{Fe}$  and  $^{119}\text{Sn}$  in Pd/Fe and Pd/Sn alloys of different compositions have been studied as functions of hydrogen content. In both systems the isomer shifts start to increase steeply at hydrogen contents which bring up the electron concentration in the alloy to 0.55 additional electrons per metal atom (compared to pure Pd). In accordance with results from other experimental methods each Fe atom has been found to donate 3 and each Sn atom 3.5 electrons to the bands of the alloy. The increase of the isomer shift is shown to follow the rise of the Fermi level when the bands are filled up gradually. It can be correlated to Friedel's model of virtual bound states.

The results obtained confirm the connections developed earlier between the absorption of hydrogen and the electronic structure of Pd and its alloys. They agree with conclusions drawn from magnetic behaviour and from electronic specific heats at low temperatures. They do not verify, however, a direct relation to the lattice constants in these systems. It is not yet obvious how to correlate our results with the value of 0.36 d-holes in pure Pd obtained recently from measurements of the de Haas-van Alphen effect; possible deviations from the rigid-band model are discussed.

### I. Allgemeines zur Absorption von Wasserstoff in Palladiumlegierungen

Palladium und Pd-reiche Legierungen nehmen in ihr kubisch-flächenzentriertes Gitter erhebliche Mengen von Wasserstoff auf, wobei die H-Atome Oktaederlücken besetzen<sup>1</sup>. Die festen Lösungen weichen

vom idealen Mischungsverhalten, abgesehen von kleinen Wasserstoff-Konzentrationen, stark ab. Diese Abweichungen können auf zwei Ursachen zurückgeführt werden<sup>2–5</sup>, nämlich auf die elastische Verzerung des Gitters beim Einbau der H-Atome in die Oktaederlücken und auf die Auffüllung der Elektronenbänder des Metalls durch die mit dem Wasser-

Sonderdruckanforderungen erbeten an Prof. Dr. E. Wicke, Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster, D-4400 Münster, Schloßplatz 4.

\* Vorgetragen von M. MAHNIG auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie in Frankfurt/M. am 16. Mai 1969.

<sup>1</sup> J. E. WORSHAM, M. K. WILKINSON u. C. G. SHULL, J. Phys. Chem. Solids **3**, 303 [1957].

<sup>2</sup> H. BRODOWSKY, Z. Phys. Chem. Frankfurt **44**, 129 [1965].

<sup>3</sup> H. BRODOWSKY u. E. POESCHEL, Z. Phys. Chem. Frankfurt **44**, 143 [1965]. – E. POESCHEL, Dissertation, Münster 1964.

<sup>4</sup> H. BRODOWSKY u. H. HUSEMANN, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **70**, 626 [1966]. – H. HUSEMANN, Diplomarbeit, Münster 1965.

<sup>5</sup> H. BRODOWSKY u. E. WICKE, Engelhard Ind. Tech. Bull. **7**, 41 [1966].



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 digitalized 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.

stoff eingebrachten Elektronen. Beim Palladium überlappen sich bekanntlich das 4d- und das 5s-Band, so daß im d-Band Elektronenlücken auftreten, welche den Elektronen entsprechen, die das s-Band bis zur gemeinsamen Fermi-Grenze auffüllen. Da das d-Band eine hohe Zustandsdichte aufweist, wird das Fermi-Niveau beim Einbau zusätzlicher Elektronen nur unwesentlich angehoben, solange noch unbesetzte d-Zustände zur Verfügung stehen. Wie die Auswertung von  $\text{H}_2$ -Absorptionsisothermen an reinem Pd ergibt<sup>2</sup>, trifft dies im  $\text{PdH}_n$  bis zu Besetzungsgraden der Oktaederlücken von  $n_{\text{H}} \lesssim 0,5$  zu; hier macht sich im chemischen Potential des gelösten Wasserstoffs der Anstieg des Fermi-Niveaus noch kaum bemerkbar und kann in erster Näherung vernachlässigt werden. Bei  $n_{\text{H}} \gtrsim 0,6$  steigt dagegen das chemische Potential steil und praktisch linear mit wachsendem Besetzungsgrad an; in diesem Bereich stehen zusätzlich gelösten H-Atomen offensichtlich nur noch Elektronenzustände im 5s-Band zur Verfügung, und die lineare Zunahme des chemischen Potentials spiegelt den steilen Anstieg des Fermi-Niveaus wider, der mit der Auffüllung dieser

Zustände bei der kleinen, aber konstanten Zustandsdichte des 5s-Bandes verbunden ist. Abb. 1 zeigt solche Steilanstiege, berechnet aus Gleichgewichtsmessungen bei normalen und tiefen Temperaturen in der  $\beta$ -Phase des Pd/H-Systems (Kurven II und III), sowie den Übergang von kleineren  $n_{\text{H}}$ -Werten her (Kurve I) aus Messungen bei höheren Temperaturen.

Bei der Berechnung werden vom chemischen Potential  $\mu_{\text{H}}(n)$  des gelösten Wasserstoffs zunächst die Idealanteile subtrahiert, um das Zusatzpotential  $\Delta\mu_{\text{H}}(n)$  zu erhalten. Hiervon wird sodann der von der Gitterverzerrung herrührende Anteil — nach BRODOWSKY<sup>2</sup> — subtrahiert; es verbleibt der in Abb. 1 dargestellte Elektronenzusatzterm  $\Delta\mu_{\text{e}}(n)$ .

Bei Pd-Legierungen setzt der Steilanstieg des chemischen Potentials des gelösten Wasserstoffs bereits bei kleineren Besetzungsgraden der Oktaederlücken ein<sup>3, 4, 9, 10</sup>. Diese Verschiebungen zu kleineren  $n_{\text{H}}$ -Werten (im Vergleich zu Abb. 1) stehen in Einklang mit der aus Messungen der magnetischen Suszeptibilität gezogenen Folgerung (GERSTENBERG<sup>11</sup>), daß die metallischen Legierungspartner des Pd selbst Elektronen zur Auffüllung des 4d- und 5s-Bandes einbringen. Für quantitative Vergleiche dieser Bandauffüllung durch Substitutionskomponenten wie Ag und Sn bzw. Zwischengitterkomponenten wie H und B führt man zweckmäßig eine „Elektronenkonzentration“  $n_{\text{e}}$  ein, definiert als Zahl der Zusatzelektronen je Metallatom (bzw. Gitterpunkt) in der Legierung<sup>9</sup>:

$$n_{\text{e}} = (z_{\text{i}} N_{\text{i}} + z_{\text{j}} N_{\text{j}}) / (N_{\text{i}} + N_{\text{Pd}}) = z_{\text{i}} x_{\text{i}} + z_{\text{j}} n_{\text{j}}.$$

Hierin bedeutet  $N_k$  die Anzahl der Atome der Komponente  $k$  in der Mischung;  $z_i$  ist die Wertigkeit,  $x_i$  der Molenbruch der Substitutionskomponenten (z. B.  $z_{\text{Ag}} = 1$ ,  $z_{\text{Fe}} = 3$ ),  $z_j$  die Wertigkeit und  $n_j$  der Besetzungsgrad der Oktaederlücken für Zwischengitterkomponenten (z. B.  $z_{\text{H}} = 1$ ,  $z_{\text{B}} = 3$ ).

Besonders eingehend untersucht wurde die  $\text{H}_2$ -Absorption in den Systemen Pd/Ag/H<sup>3</sup> und Pd/Sn/H<sup>4, 12</sup>. Trägt man die hier ermittelten Elektronenanteile des chemischen Zusatzpotentials des Wasserstoffs gegen die Elektronenkonzentration auf, so lassen sich ihre Steilanstiege mit denen in Abb. 1

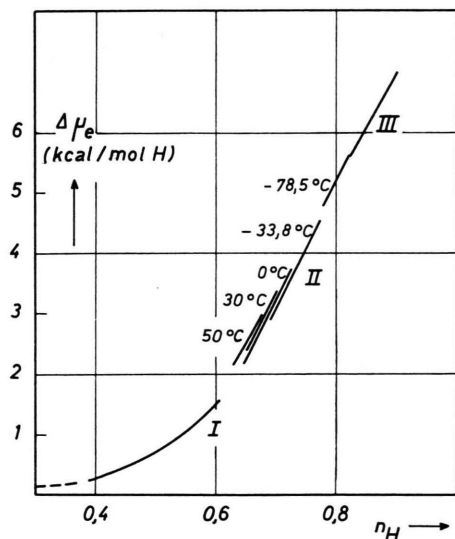


Abb. 1. Elektronenanteil des chemischen Zusatzpotentials des in Pd gelösten Wasserstoffs. Nach Isothermenmessungen von GILLESPIE und GALSTAUN<sup>6</sup> (Kurve I, 250–310 °C), NERNST<sup>7</sup> (Kurvenschar II) und FIESSER<sup>8</sup> (Kurve III, -78,5 °C, 1–100 atm).

<sup>6</sup> L. J. GILLESPIE u. L. S. GALSTAUN, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 2565 [1936].

<sup>7</sup> E. WICKE u. G. H. NERNST, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **68**, 224 [1964]. — G. H. NERNST, Dissertation, Münster 1963.

<sup>8</sup> L. FIESSER, Diplomarbeit, Münster 1968.

<sup>9</sup> H. BRODOWSKY, Z. Naturforsch. **22a**, 130 [1967].

<sup>10</sup> H. HUSEMANN u. H. BRODOWSKY, Z. Naturforsch. **23a**, 1693 [1968].

<sup>11</sup> D. GERSTENBERG, Ann. Phys. Leipzig (7) **2**, 236 [1958].

<sup>12</sup> H. HUSEMANN, Dissertation, Münster 1968.

zur Deckung bringen, wenn dem Silber die „Wertigkeit“ 1 und dem Zinn die „Wertigkeit“ 3,5 zugeschrieben wird. Mit denselben  $z_i$ -Werten lassen sich auch die magnetischen Suszeptibilitäten von Pd/Ag-, Pd/Sn- und Pd/B-Legierungen einheitlich als Funktion der Elektronenkonzentration  $\chi(n_e)$  darstellen, wie HUSEMANN und BRODOWSKY gezeigt haben<sup>10,12</sup>.

Für Eisen in Palladium schlossen BURGER, VOGT und WUCHER<sup>13</sup> aus ihren Messungen der magnetischen Suszeptibilität im System Pd/Fe/H, daß jedes Eisenatom drei Elektronen in die delokalisierten Zustände der Elektronenbänder der Legierungen einbringt. Neuere und umfangreichere Messungen an Pd/Fe/H-Mischsystemen<sup>14</sup> sowie Untersuchungen der H<sub>2</sub>-Absorption in Pd/Fe-Legierungen bestätigen die „Wertigkeit“ 3 für Eisen in Palladium.

## II. Apparatur und Meßmethoden

Die Mössbauer-Spektren wurden aufgenommen mit dem Spektrometer FHT 800 A (Frieske & Hoepfner) und dem 400 Kanal-Analysator SA 40 B (Intertechnique), wobei durchweg die Betriebsart „Vielkanalzähler“ gewählt wurde. Die Spektren wurden automatisch ausgedruckt und graphisch ausgewertet; bezgl. der experimentellen Anordnung und der Meßmethodik im Einzelnen sei auf die Dissertation<sup>15</sup> verwiesen.

Die verwendeten Legierungen waren zum Teil von der Firma Degussa bezogen worden (9% Fe, 10% Sn); die übrigen wurden unter Argon als Schutzgas im Induktionsofen erschmolzen, wobei für die Proben mit weniger als 1% Fe angereichertes <sup>57</sup>Fe eingesetzt wurde. Als Absorber dienten auf 30 bis 50  $\mu$ m ausgewalzte Folien der betreffenden Legierung. Zur Beladung der Folien mit Wasserstoff wurden zwei Methoden benutzt:

1. Die Absorber wurden elektrolytisch mit Wasserstoff beladen und in flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Nach Abdampfen des Stickstoffs konnten dann bei einer Proben temperatur von  $-85^\circ\text{C}$  Mössbauer-Spektren aufgenommen werden, ohne daß Wasserstoff aus der Folie entwich. Nach der Messung wurden die Absorber wiederum in flüssigem Stickstoff in eine Vakuumapparatur gebracht, wo ihr Wasserstoff-Gehalt nach Desorption gasvolumetrisch bestimmt wurde.

2. Bei Messungen im Bereich normaler Temperaturen mußten die Absorber zur Vermeidung von Wasserstoff-Verlusten während der Messung unter konstantem Wasserstoff-Druck gehalten werden. Hierzu wurden sie beidseitig mit Pd-Mohr aktiviert, um die Wasserstoff-Aufnahme aus der Gasphase zu erleichtern, und in eine Kammer eingeschlossen, welche gegen die äußere Atmosphäre durch Al-Fenster abgedichtet war (Glas oder Quarz absorbieren die  $\gamma$ -Strahlung zu stark). Bei die-

sen Messungen wurde der Wasserstoff-Gehalt der Folien durch jeweilige Einstellung des H<sub>2</sub>-Druckes variiert und aus vorliegenden Gleichgewichtsisothermen ermittelt.

Die zur Auswertung herangezogenen Messungen wurden sämtlich an einphasigen Systemen durchgeführt.

## III. Meßergebnisse

### a) Messungen mit <sup>57</sup>Fe

Die Mössbauer-Absorptionslinie verschiebt sich zu positiven Geschwindigkeiten, wenn die Pd/Fe-Legierungsproben mit Wasserstoff beladen werden; außerdem verbreitert sie sich leicht unsymmetrisch. Die gemessenen Isomerieverschiebungen (bezogen auf Na<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO] · 2 H<sub>2</sub>O bei  $25^\circ\text{C}$ ) sind in Abb. 2

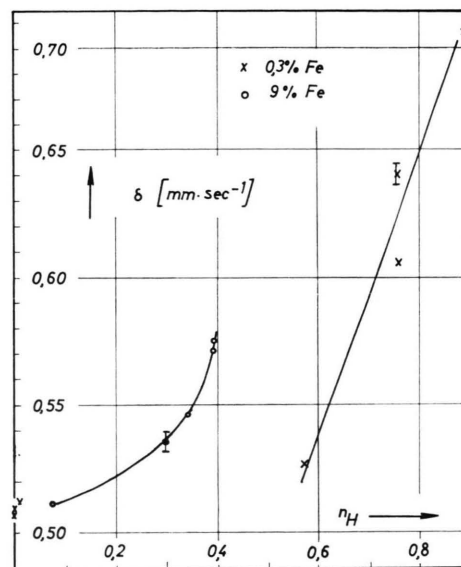


Abb. 2. Isomerieverschiebung für <sup>57</sup>Fe als Funktion des Wasserstoff-Gehaltes,  $-85^\circ\text{C}$ .

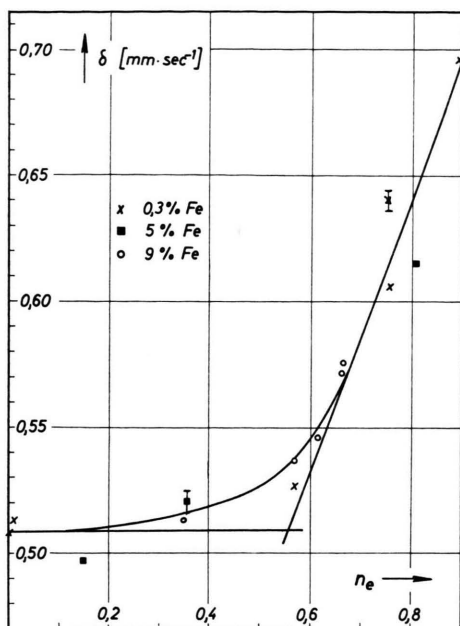
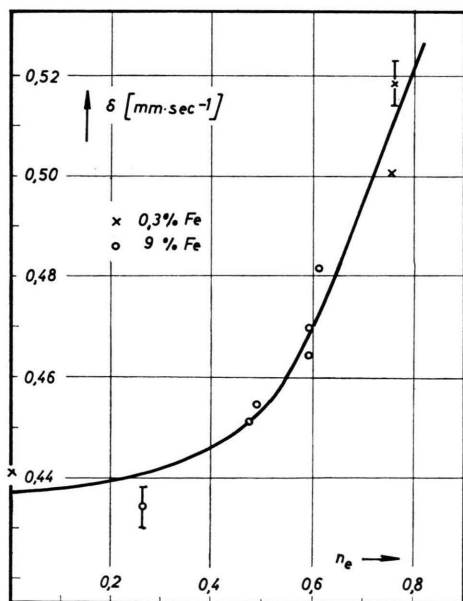
als Funktion des Wasserstoff-Gehaltes dargestellt. Wird statt dessen als Abszisse die voranstehend definierte Elektronenkonzentration gewählt (mit der „Wertigkeit“  $z_i = 3$  für Eisen), so ordnen sich die Meßpunkte auf einem gemeinsamen Kurvenzug an (Abb. 3), der von zunächst geringer Steigung in der Nähe von  $n_e = 0,55$  in einen Steilanstieg übergeht.

Ein analoger Verlauf wurde bei Raumtemperatur erhalten; infolge der normalen Temperaturverschiebung liegen hier die  $\delta$ -Werte insgesamt etwas nied-

<sup>13</sup> J. P. BURGER, E. VOGT u. J. WUCHER, C. R. Acad. Sci. Paris **249**, 1480 [1959].

<sup>14</sup> H. FRIESKE, Diplomarbeit, Münster 1969.

<sup>15</sup> M. MAHNIG, Dissertation, Münster 1968.

Abb. 3. Isomerieverschiebung für  $^{57}\text{Fe}$  als Funktion der Elektronenkonzentration,  $-85^\circ\text{C}$ .Abb. 4. Isomerieverschiebung für  $^{57}\text{Fe}$  als Funktion der Elektronenkonzentration,  $25^\circ\text{C}$ .

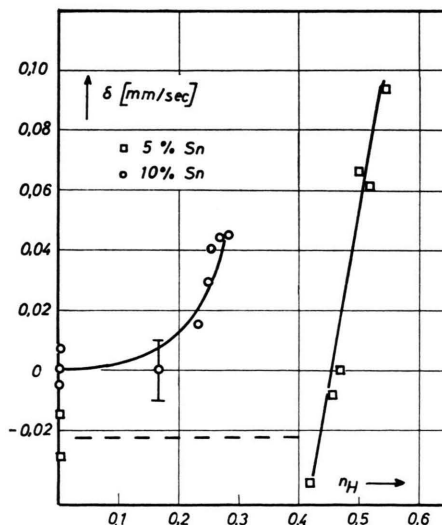
riger (Abb. 4). Die in den Abb. 2 bis 4 eingetragenen Fehlerstrebereiten geben die Unsicherheit in der Lage der Meßpunkte zueinander an; die Unsicherheit im Absolutbetrag der  $\delta$ -Werte (relativ zu Nitroprussid-Natrium) ist mit  $\pm 0,01 \text{ mm/sec}$  etwa doppelt so groß.

Bei  $-85^\circ\text{C}$  ist die Legierung mit 9% Fe bei geringen H-Gehalten ferromagnetisch, das Spektrum entsprechend aufgespalten. In diesem Bereich läßt sich die Verschiebung nicht mehr hinreichend genau ermitteln. Deshalb beginnt die Kurve für 9% Fe in Abb. 2 erst bei  $n_{\text{H}} = 0,075$ .

Der Einfluß der Wasserstoff-Beladung auf die Linienbreite konnte aus den bisher vorliegenden Messungen noch nicht im einzelnen analysiert werden, doch liegen Anhaltspunkte dafür vor, daß sich in der Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten ein Einfluß der Beweglichkeit der H-Atome bemerkbar macht.

#### b) Messungen mit $^{119}\text{Sn}$

Die an  $^{119}\text{Sn}$  gefundenen Verschiebungs-Effekte waren nur gering, jedoch konnte auch in diesem Falle eine systematische Veränderung der Lage der Absorptionslinie nachgewiesen werden. Die Abbildungen 5 und 6 zeigen die hier nur bei Raumtemperatur

Abb. 5. Isomerieverschiebung für  $^{119}\text{Sn}$  als Funktion des Wasserstoff-Gehaltes,  $25^\circ\text{C}$ .

peratur gemessenen Verschiebungen als Funktion des Wasserstoff-Gehaltes bzw. der Elektronenkonzentration, wobei im Anschluß an HUSEMANN<sup>12</sup> als „Wertigkeit“ des Zinns  $z_i = 3,5$  angesetzt wurde. Die Verschiebungen sind auf  $\delta = 0$  bei Pd/Sn 90/10 bezogen. Der erhaltene Kurvenverlauf ist analog dem für  $^{57}\text{Fe}$  in Abb. 3 und 4 dargestellten; wieder setzt bei  $n_e \approx 0,55$  ein steiler Anstieg der Verschiebung ein.



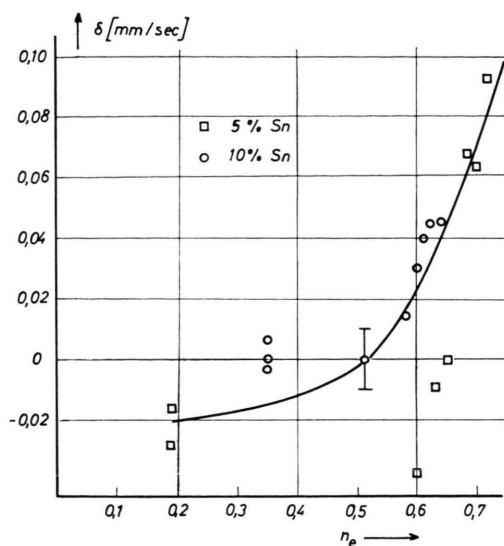


Abb. 6. Isomerieverschiebung für  $^{119}\text{Sn}$  als Funktion der Elektronenkonzentration, 25 °C.

#### IV. Diskussion

Vergleicht man Abb. 3 bzw. Abb. 6 mit dem in Abb. 1 dargestellten Elektronenanteil des chemischen Zusatzpotentials von in Pd gelöstem Wasserstoff, so liegt der Schluß nahe, daß die Steilanstiege in beiden Fällen auf die Anhebung des Fermi-Niveaus beim Einbau von Elektronen in das 5s-Band zurückzuführen sind. Mit der Anhebung des Fermi-Niveaus können bei im Gitter eingebauten Fremdatomen virtuell gebundene Elektronenzustände nach FRIEDEL<sup>16</sup>, die unvollständig besetzt sind, weiter aufgefüllt werden; dies liefert, wie im folgenden näher diskutiert wird, eine mögliche Deutung der beim Eisen und Zinn gemessenen Isomerieverschiebungen. In Übereinstimmung mit der thermodynamisch-statistischen Analyse der  $\text{H}_2$ -Absorption und mit Messungen der magnetischen Suszeptibilität tritt hier nach die Fermi-Grenze bei  $n_e \approx 0,55$  aus einem Bereich großer in einen Bereich kleiner Zustandsdichte über; Elektronenlücken im 4d-Band machen sich bei höheren  $n_e$ -Werten nicht mehr bemerkbar.

Für Eisen in Pd bestätigt der Übergang von Abb. 2 zu Abb. 3 die „Wertigkeit“ 3, was einer Konfiguration  $3d^5 4s^0$  entspricht. Der zahlenmäßige Wert der Isomerieverschiebung in Pd/Fe-Legierungen für  $n_e \rightarrow 0$  (0,44 mm/sec bei 25 °C) steht da-

zu nicht im Widerspruch: nach WALKER und Mitarb.<sup>17</sup> kann dieser Verschiebung die Besetzung  $3d^{4,75} 4s^0$  zugeordnet werden. Für  $\text{Fe}^{3+}$  erwartet man ein magnetisches Moment von  $5,9 \mu_B$ , wie es in Pd/Fe-Legierungen auch tatsächlich gefunden wurde<sup>13, 14</sup>. Damit läßt sich für das Eisenion in Pd im Sinne der von FRIEDEL<sup>16</sup> eingeführten virtuell gebundenen Elektronenzustände das in Abb. 7 skiz-

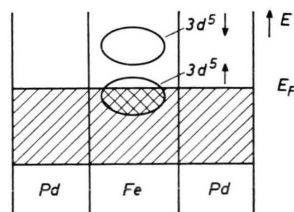


Abb. 7. d-Schale eines Eisenions in Palladium nach FRIEDEL<sup>16</sup>.

zierte Modell zugrunde legen: Das 4s-Elektron des Eisens ist praktisch völlig in die Bänder der Legierung übergetreten, und die 3d-Schale bildet verbreiterte lokalisierte Zustände, wobei durch Austauschwechselwirkung die Niveaus für die beiden Spinrichtungen energetisch auseinandergezogen sind. Die Fermi-Grenze  $E_F$  verläuft so, daß die untere Halbschale gerade noch nicht voll besetzt ist. Wird diese Grenze angehoben, so steigt die Besetzung der 3d-Zustände am Eisen. Infolge verstärkter Abschirmung der Kernladung nimmt dann die Ladungsdichte der s-Elektronen am Ort des  $^{57}\text{Fe}$ -Kernes ab; es ist daher eine positive Änderung der Isomerieverschiebung zu erwarten – wie sie auch beobachtet wurde –, die als Maß für den Anstieg des Fermi-Niveaus angesehen werden kann.

Falls die delokalisierten s-Elektronenzustände im Leitungsband der Pd/Fe/H-Legierungen am Ort der  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne merkliche Ladungsdichten aufweisen würden, müßten diese mit steigenden Elektronenkonzentrationen  $n_e$  (steigender Besetzung des 5s-Bandes) zunehmen, was verhältnismäßig starke negative Isomerieverschiebungen zur Folge hätte. Da solche nicht beobachtet wurden, sind die Leitungselektronen an der Isomerieverschiebung offensichtlich nicht maßgeblich beteiligt, wie man übrigens allgemein bei Mössbauer-Resonanzen anzunehmen pflegt.

Aus der für  $n_e > 0,6$  in Abb. 3 gefundenen Steigung  $d\delta/dn_e$  kann man nach WALKER und Mitarb.<sup>17</sup>

<sup>16</sup> J. FRIEDEL, Nuovo Cim. 7, Suppl. 1, 287 [1958].

<sup>17</sup> L. R. WALKER, G. K. WERTHEIM u. V. JACCARINO, Phys. Rev. Letters 6, 98 [1961].

$dn_d/dn_e \approx 1$  abschätzen, d. h. bei Anhebung des Fermi-Niveaus werden die 3d-Zustände am Eisen etwa im gleichen Maße aufgefüllt wie die delokalisierten Zustände im 5s-Band der Legierung.

Den an Pd/Sn-Legierungen für  $^{119}\text{Sn}$  gemessenen Verschiebungen entspricht nach RUBY und Mitarb.<sup>18</sup> eine Konfiguration  $5s^{0.5} 5p^0$ ; diese bestätigt die von HUSEMANN<sup>12</sup> gefundene „Wertigkeit“ 3,5 des Zinns in Pd. Die gebrochene „Wertigkeit“ läßt sich ebenfalls mit der Friedelschen Konzeption der virtuell gebundenen Zustände verständlich machen. Friedel selbst wendet seine Konzeption auf die lokalen magnetischen Momente und den elektrischen Restwiderstand in Legierungen an (die virtuell gebundenen Zustände geben große Streuamplituden); hierbei kommt virtuellen s-Zuständen wegen ihrer zu starken energetischen Verbreiterung nach Friedel keine physikalische Bedeutung zu. Im vorliegenden Fall scheint jedoch die Anwendung des Friedelschen Modells auch für s-Zustände, unter Berücksichtigung ihrer starken Verbreiterung, sinnvoll zu sein. Die sich hieraus für Zinn in Pd ergebende Vorstellung ist in Abb. 8 skizziert.

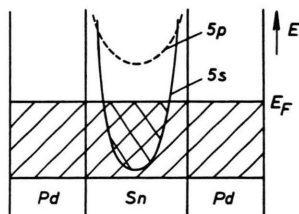


Abb. 8. Konfiguration eines Zinnions in Palladium.

Das Zinnion weist einen stark verbreiterten 5s-Zustand auf, der bis zur Fermi-Grenze zu einem Viertel besetzt ist; der energetisch höher liegende, ebenfalls stark verbreiterte 5p-Zustand ist unbesetzt. Aus der gemessenen Steigung  $d\delta/dn_e$  kann nach RUBY und Mitarb.<sup>18</sup> abgeschätzt werden, daß bei Erhöhung der Elektronenkonzentration  $n_e$  von 0,6 auf 0,7 die Besetzung des 5s-Zustandes am Zinn nur um 0,03 Elektronen ansteigt. Die Energiebreite des 5s-Zustandes am Zinn beträgt somit etwa das Dreifache der Breite des 5s-Bandes der Legierung. Diese Verbreiterung ist groß gegenüber der Spin-

Spin-Wechselwirkung der am Zinn lokalisierten Elektronen; die verschiedenen Spinrichtungen sind deshalb hier nicht aufgespalten, d. h. das Zinnion weist, im Gegensatz zum Eisenion, kein lokales magnetisches Moment auf.

JECH und ABELEDO<sup>19</sup> haben den Einfluß von Wasserstoff auf die magnetische Hyperfeinstruktur der Mössbauer-Linie im Temperaturbereich 77 bis 300 °K untersucht, wo die benutzten Legierungen (11 und 15% Fe) ferromagnetisch sind. Allerdings konnten sie den Wasserstoff-Gehalt nicht genau bestimmen. Um die gefundene Konstanz des magnetischen Momentes des zulegierten Eisens zu erklären — die auch BURGER und Mitarb.<sup>13</sup> beobachtet haben —, deuten sie die Isomerieverschiebung als allein verursacht durch die mit der Wasserstoff-Aufnahme verbundene Gitteraufweitung. Zum Vergleich ziehen die Autoren Messungen von FRAUENFELDER und INGALLS<sup>20</sup> an Pd/Fe-Legierungen unter hohen Drucken heran, bei denen eine negative Isomerieverschiebung beobachtet und mit der Kompression des Gitters gedeutet werden konnte. Ähnlich argumentiert auch GIBB<sup>21</sup> bei der Diskussion des Diamagnetismus von  $\beta$ -Pd/H.

Es erscheint allerdings zweifelhaft, ob die Aufweitung des Gitters durch eingelagerte Fremdatome hinsichtlich der Isomerieverschiebung als analog der Expansion eines zunächst unter Druck komprimierten Gitters angesehen werden kann. Tatsächlich betragen die hier an Pd/Fe/H-Systemen gefundenen Verschiebungen, wie sie in Abb. 2, 3, 4 dargestellt sind, nur etwa 20% der Werte, die auf Grund der bekannten Gitterdehnungen (Abb. 9) nach den Ergebnissen von FRAUENFELDER und INGALLS<sup>20</sup> zu erwarten wären. Auch im Konzentrationsverlauf treten deutlich Unterschiede auf, wie Abb. 9 zeigt. Hier sind nach ROSENHALL<sup>22</sup> (Pd/H), eigenen Messungen (Pd/Fe/H) sowie den bei HUSEMANN<sup>12</sup> zusammengestellten Daten die Gitterkonstanten einiger einphasiger Pd-Legierungen als Funktion der Elektronenkonzentration dargestellt („Wertigkeiten“ für Ag 1, für Fe 3 und für Sn 3,5). Wie man erkennt, verhalten sich die Gitterkonstanten im Gegensatz zur Wasserstoff-Löslichkeit, magnetischen Suszeptibilität und Isomerieverschiebung in einer Auftragung die-

<sup>18</sup> S. L. RUBY, G. M. KALVIUS, G. B. BEARD u. R. E. SNYDER, Phys. Rev. **159**, 239 [1967].

<sup>19</sup> A. E. JECH u. C. R. ABELEDO, J. Phys. Chem. Solids **28**, 1371 [1967].

<sup>20</sup> H. FRAUENFELDER u. R. INGALLS, Applications of the Mössbauer-Effect in Chemistry and Solid-State Physics, Tech. Report No. 50, Intern. Atomic Energy Agency, Wien 1966.

<sup>21</sup> T. R. P. GIBB JR., Engelhard Ind. Tech. Bull. **7**, 28 [1966]; J. Phys. Chem. **70**, 3024 [1966].

<sup>22</sup> G. ROSENHALL, Ann. Phys. Leipzig **18**, 150 [1933].

ser Art nicht einheitlich. Entsprechend der Vegard'schen Regel nimmt die Gitterkonstante mit steigendem Wasserstoff-Gehalt linear zu, während die Isomerieverschiebung, wie Abb. 2 und 5 zeigen, mit wachsendem  $n_H$  stark beschleunigt ansteigt. Auch erweist sich die Verschiebung stark abhängig vom Eisengehalt der Legierung, während die Gitterkonstante vom Eisengehalt nur wenig beeinflusst wird.

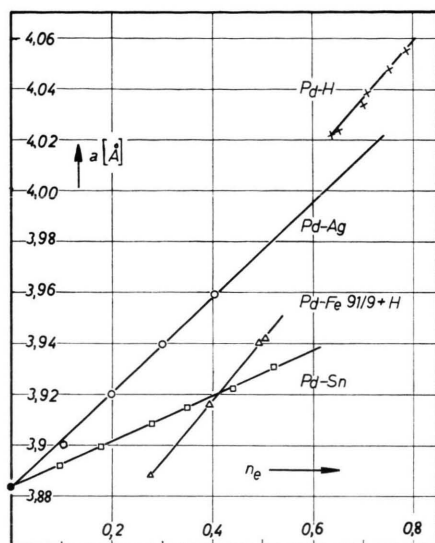


Abb. 9. Gitterkonstanten einiger homogener Pd-Legierungen als Funktion der Elektronenkonzentration.

Zur Darstellung des Verhaltens von Palladium und Pd-reichen Legierungen hinsichtlich der Wasserstoff-Löslichkeit (Abb. 1), der magnetischen Suszeptibilität<sup>11, 12</sup> und der Isomerieverschiebung (Abb. 3, 4 und 6) erweist sich somit die Elektronenkonzentration  $n_e = z_i x_i + z_j n_j$  als die am allgemeinsten verwendbare Variable. Darstellungen dieser Art lassen erkennen, daß bei  $n_e \approx 0,55$  das 4d-Band des Palladiums bzw. der betreffenden Pd-Legierung voll besetzt ist. Da bei den verschiedenen elektronischen Eigenschaften und mit Legierungspartnern verschiedener Art und Wertigkeit ein Betrag dieser Größe in engem Streubereich immer wieder beobachtet wird, liegt es nahe anzunehmen, daß es sich hierbei um die Zahl der 4d-Lücken im Palladium, einschließlich der im gleichen Intervall der Fermi-Ener-

gie liegenden Zustände im 5s-Band handelt. Die Zahl der 4d-Lücken selbst dürfte bei etwa 0,5 liegen, ein Wert, der sich auch aus Messungen der Elektronenwärme von Pd/Ag-Legierungen ergibt<sup>23</sup>.

Dagegen kamen VUILLEMIN und PRIESTLEY<sup>24</sup> auf Grund von Messungen des de Haas-van Alphen-Effektes kürzlich zu dem Ergebnis, daß das 4d-Band des reinen Palladiums nur 0,36 Elektronenlücken aufweist. Dieser Wert ist mit den voranstehend erwähnten Befunden an Mischsystemen des Palladiums mit Wasserstoff und mit metallischen Legierungspartnern nicht ohne weiteres zu vereinbaren. Zur Erklärung des Unterschiedes könnte man annehmen, daß sich beim Einbringen von Mischungspartnern ins Pd-Gitter das 4d- und 5s-Band gegeneinander verschieben, wie es MONTGOMERY und Mitarb.<sup>23</sup> im einzelnen diskutieren. Auch könnte hier eine Verbreiterung des 4d-Bandes zu höheren Energien hin mit entsprechender Abflachung der Zustandsdichte-Verteilung am oberen Bandrand eine Rolle spielen, wie sie bereits von HOARE und YATES<sup>25</sup> zur Deutung der Elektronenwärmen von Pd/Ag-Legierungen angenommen, von HAHN und TREUTMANN<sup>26</sup> im Zusammenhang mit der magnetischen Suszeptibilität von Pd/Rh/Ag-Legierungen berechnet und kürzlich von EGGS und ULMER<sup>27</sup> mit Hilfe der Isochromatenmethode der Röntgen-Spektroskopie wahrscheinlich gemacht wurde. Jede dieser beiden möglichen Änderungen der Bandstruktur würde zur Folge haben, daß zur Auffüllung der Lücken im 4d-Band durch Valenzelektronen von Mischungspartnern mehr solcher Zusatzelektronen benötigt werden als bei unveränderter Bandstruktur (vgl. auch die Diskussion bei BRILL und VOITLÄNDER<sup>28</sup>). Solche Abweichungen vom rigid-band-Modell könnten daher im Prinzip erklären, warum aus Messungen an Mischsystemen höhere (scheinbare) Werte für die Zahl der 4d-Lücken erhalten werden als im reinen Pd tatsächlich vorliegen. Allerdings wäre zu erwarten, daß Messungen nach verschiedenen Methoden (Wasserstoff-Absorption, Suszeptibilität, Elektronenwärme, Isomerieverschiebung) mit Mischungspartnern, die Oktaederlücken besetzen (wie Wasserstoff und Bor) oder Pd-Atome substituieren (wie

<sup>23</sup> H. MONTGOMERY, G. P. PELLIS u. E. M. WRAY, Proc. Roy. Soc. London A **301**, 261 [1967].

<sup>24</sup> J. J. VUILLEMIN u. M. G. PRIESTLEY, Phys. Rev. Letters **14**, 307 [1965]. — J. J. VUILLEMIN, Phys. Rev. **144**, 396 [1966].

<sup>25</sup> F. E. HOARE u. B. YATES, Proc. Roy. Soc. London A **240**, 42 [1957].

<sup>26</sup> A. HAHN u. W. TREUTMANN, Z. Angew. Phys. **26**, 135 [1969].

<sup>27</sup> J. EGGS u. K. ULMER, Z. Phys. **213**, 293 [1968].

<sup>28</sup> P. BRILL u. J. VOITLÄNDER, Z. Naturforsch. **24 a**, 1 [1969].

metallische Legierungspartner) und unterschiedliche Wertigkeiten aufweisen, auf verschiedene, über einen breiteren Bereich streuende „scheinbare“ Werte der d-Lücken-Zahl führen würden. Tatsächlich liegen jedoch fast alle bisher mitgeteilten „scheinbaren“ Werte in dem engen Bereich 0,5 bis 0,6. Dies ist

merkwürdig und auf Grund der bisher vorliegenden Erfahrungen nicht zu verstehen.

Die vorliegende Untersuchung wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für wissenschaftliche Forschung gefördert.

## Elektrische Messungen an Silber-Nickeloxid-Kontakten

GEORG-MARIA SCHWAB und FRANK BRUNKE \*

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

(Z. Naturforsch. 24 a, 1265—1268 [1969]; eingegangen am 13. Mai 1969)

*Herrn Prof. Dr. H. GOBRECHT zum 60. Geburtstag gewidmet*

Durch Oxydation von elektrolytisch auf Silberträgern aufgetragenen Nickelschichten wurden Silber-Nickeloxid-Kontakte hergestellt mit NiO-Schichtdicken von  $1,5 \cdot 10^{-5}$  cm bis  $26 \cdot 10^{-5}$  cm; Gegenelektroden aus Silber wurden aufgedampft. Eine Verarmungsrandschicht an der Grenze Silberträger—Oxidschicht gibt der Anordnung Gleichrichtereigenschaften. Wegen des Auftretens einer Art *punch through* bei Sperrbelastung kann die Breite dieser Randschicht im stromlosen Fall ohne Kenntnis der Akzeptorkonzentration abgeschätzt werden.

Nach der Elektronentheorie der Katalyse an Halbleitern<sup>1</sup> bestimmt die Lage des Fermi-Niveaus an der Halbleiteroberfläche deren katalytische Eigenschaften; ist die Dicke eines Halbleiterfilms auf einem Metall kleiner als die Tiefe von Randschichten, so zeigt sich eine Abhängigkeit der katalytischen Aktivität des Films von seiner Dicke. In der Arbeit von SCHWAB und SIEGERT<sup>2</sup> wurde dieses Problem an Hand von NiO/Ag-Kontakten mit Hilfe der CO-Oxydation als Testreaktion behandelt; aus der Variation der Aktivierungsenergie mit der Dicke der NiO-Schicht war eine Defektelektronen-Verarmungsrandschicht im NiO bei innigem Kontakt mit Silber gefolgert worden. Der Einfluß des unterliegenden Metalls auf die katalytische Aktivität verschwand, wenn die Schicht dicker wurde als  $10^{-5}$  cm.

Es wurde nun an ähnlichen Kontakten geprüft, ob sich eine solche Verarmungsrandschicht am Stromspannungsverhalten der Kontakte erkennen läßt oder in welchem Maße sie das Kontaktverhalten bestimmt und welche Ausdehnung sie hat.

### Experimentelles

Als Trägermaterial für die Ag—NiO-Kontakte diente 99,99% reines Silberblech von 0,1 mm Stärke; die im Format  $5 \times 2,5$  cm<sup>2</sup> geschnittenen Folien wurden standardgereinigt: Kochen in Trichloräthylen — dieses Lösungsmittel wurde durch Aceton und destilliertes Wasser entfernt —, Kochen in halbkonzentrierter HCl, Entfernen von AgCl durch Kochen in halbkonzentriertem Ammoniak. Durch Elektrolyse einer Lösung von 44,4 g Nickel-Acetat und 5,4 g NH<sub>4</sub>Cl pro Liter<sup>3</sup> wurden die Silberfolien mit pulsierendem Gleichstrom, der glattere Oberflächen ergibt, bei 6 Volt und 0,001 A/cm<sup>2</sup> unter Verwendung von gewalzten Reinnickel-Anoden vernickelt. Es wurden Nickelschichten von 750 bis 17 500 Å hergestellt. Die Nickelschichten wurden im Sauerstoffstrom bei 475 °C oxydiert<sup>4</sup>; es entstanden also Oxidschichten von 1100 bis 26 600 Å.

Die Gegenelektroden sollten neutral, d. h. raumladungsfrei kontaktiert werden. Dazu wurde im Hochvakuum von einigen  $10^{-6}$  Torr Silber von einem Wolfram-Ofen aus in sehr dünner Schicht (einige Atomlagen) auf die NiO-Schicht aufgedampft, wobei die zu bedampfenden Schichten nur wenige cm vom Ofen entfernt waren. Die Kontakte wurden dann bei 475 °C

Sonderdruckanforderungen erbeten an Prof. Dr. G.-M. Schwab, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München, D-8000 München 2, Sophienstr. 11.

\* Diplomarbeit, Universität München 1968.

<sup>1</sup> TH. WOLKENSTEIN, Elektronentheorie der Katalyse an Halbleitern, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1964.

<sup>2</sup> G.-M. SCHWAB u. R. SIEGERT, Z. Phys. Chem. Frankfurt **50**, 191 [1966].

<sup>3</sup> Anonym, The International Nickel Co., Nickelberichte **1960**, 218.

<sup>4</sup> K. HAUFFE, Oxydation von Metallen und Metallegierungen, Springer-Verlag 1956, S. 105.