

## NOTIZEN

### Kernrückstoß in festen Stoffen und Knock-out-Effekt

K. E. ZIMEN und P. MERTENS

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Berlin

Herrn Prof. Dr. Nikolaus Riehl zum 70. Geburtstag gewidmet

(Z. Naturforsch. 26 a, 773—775 [1971]; eingegangen am 1. März 1971)

In einer großen Zahl von Arbeiten<sup>1</sup> wurde die von O. Hahn eingeführte sogen. Emaniermethode benutzt, um Aussagen über Transportmechanismen und Fehlordnungen in festen Stoffen zu gewinnen. Nach der Theorie dieser Methode<sup>2</sup> setzt sich das Emaniervermögen, d. h. die Austrittswahrscheinlichkeit der Edelgasatome ( $\varepsilon$ ), zusammen aus einem Rückstoßanteil und einem Diffusionsanteil:  $\varepsilon = \varepsilon_R + \varepsilon_D$ . Der hier interessierende Rückstoßanteil ergibt sich nach<sup>2</sup>, z. B. für ein kugelförmiges Korn, aus

$$\varepsilon_R = \frac{3}{4} \frac{R}{r} - \frac{1}{16} \left( \frac{R}{r} \right)^3 \quad (2r \geq R); \quad (1)$$

$R$  = Rückstoßreichweite,  $r$  = Kornradius.

Werden die Abstände zwischen den einzelnen Körnern in der Packung kleiner als  $R$  in Luft, so sollten nach einfaches geometrischen Modell die Rückstoßatome, die aus einem Korn austreten, z. Tl. in die Oberfläche eines anderen Korns eindringen und steckenbleiben. Für diesen Fall gilt nach<sup>2</sup> an Stelle von Gl. (1) in guter Näherung:

$$\varepsilon_R = \frac{3}{2} \frac{v_P}{v_K} \frac{\bar{A}_K}{\bar{A}_P} \frac{\varrho_P}{\varrho_K}. \quad (2)$$

Index K: Korn, Index P: Pore,  $\bar{A}$ : unter Berücksichtigung des relativen Bremsvermögens gewogenes mittleres Atomgewicht (vgl.<sup>2</sup>),  $\varrho$ : Dichte,  $v$ : Volumen.

Abb. 1 zeigt den Verlauf von  $\varepsilon_R$  im Gültigkeitsbereich von Gl. (1) und (2). Von größeren zu kleineren Korngrößen gehend wird  $\varepsilon_R$  unabhängig von  $R$  und konstant, sobald die Abstände zwischen den Körnern kleiner als die Rückstoßreichweite in Luft (z. B.  $R_{Tn}=80 \mu\text{m}$ ) werden. Mit den für das  $\text{BaCO}_3$ -System zutreffenden Werten:  $\bar{A}_K=19,2$ ;  $\varrho_K=4,28$ ;  $A_P=14,5$ ;  $\varrho_P=1,3 \cdot 10^{-3}$  folgt aus Gl. (2) bzw. Gl. (1) mit  $v_P/v_K=6$ :

$$\varepsilon_{R,\max}=0,36\% \quad \text{und} \quad r_{\min}=7,7 \mu\text{m}.$$

Bei Korngrößen  $< 8 \mu\text{m}$  sollte also der Packungseffekt eintreten, das maximale  $\varepsilon_R$  sollte 0,4% betragen und unabhängig von der Korngröße sein.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. E. ZIMEN, Hahn-Meitner-Institut f. Kernforschung Berlin, D-1000 Berlin 39, Glienickerstraße 100.

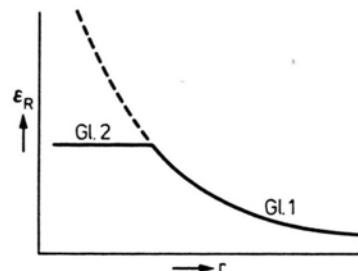


Abb. 1. Abhängigkeit des Rückstoß-Emaniervermögens vom Kornradius, schematisch (nach FLÜGGE u. ZIMEN<sup>2</sup>).

Beobachtet wurde jedoch, daß eine Beeinflussung von  $\varepsilon$  durch den Packungseffekt scheinbar erst einsetzt bei sehr viel kleineren Abständen zwischen den Körnern als nach dem geometrischen Modell zu erwarten wäre. Abb. 2 zeigt die gemessenen Austrittswahrscheinlichkeiten von Thoron aus  $\text{BaCO}_3$ -Tabletten in Abhängigkeit von  $v_P/v_K$ .

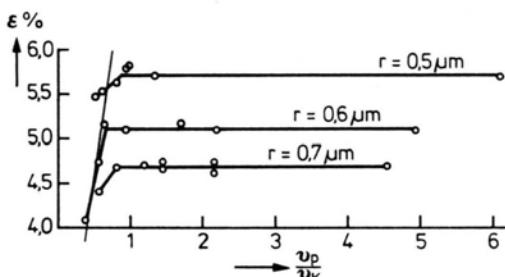


Abb. 2. Experimentelle Beobachtung des Packungseffekts an  $\text{BaCO}_3$  (nach FLÜGGE u. ZIMEN<sup>2</sup>).

Es ergibt sich:

1. Bei den im Experiment verwendeten viel kleinen Korngrößen zwischen 0,5 und 0,7  $\mu\text{m}$  ist die Austrittswahrscheinlichkeit — wie bei Einzelkörnern — etwa umgekehrt proportional der Korngröße und liegt zudem über einer Größenordnung höher (bei 4,7 bis 5,7%) als das berechnete  $\varepsilon_{R,\max}$ .

2. Noch größer wird die Diskrepanz für gepreßte Tabletten mit  $v_P/v_K=1$ , da mit diesem Wert nach Gl. (2) bzw. Gl. (1) resultiert:

$$\varepsilon_{R,\max}=0,06\% \quad \text{und} \quad r_{\min}=46 \mu\text{m}.$$

3. Erst bei  $v_P/v_K < 1$  ist ein Packungseffekt zu erkennen.

<sup>1</sup> Vgl. K. E. ZIMEN u. H. D. FREYER, Edelgase in Festkörpern (Transport-Phänomene) [Bibliographie bis Ende 1966] AED-C-29-01 (Juli 1966) und AED-C-29-02 (Febr. 1968).

<sup>2</sup> S. FLÜGGE u. K. E. ZIMEN, Z. Physik. Chem. (B) **42**, 179 [1939].

Zur Deutung dieses „verspäteten“ Packungseffektes wurde in<sup>2</sup> zunächst an einen „Trichtereffekt“, d. h. einen schnellen Diffusionsvorgang des Tn-Atoms aus dem Bereich lokaler Überhitzung gedacht. Die schweren Tn-Rückstoßatome geben ihre Energie (bei Tn rd.  $10^5$  eV) auf einer Strecke von nur einigen 100 Gitterkonstanten an das Gitter ab, und zwar in der Hauptsache durch elastische Stöße und Verlagerung von Gitterbausteinen<sup>3</sup>. Da somit beim Einschuß eines Rückstoßatoms in eine Oberfläche auf diese Weise ein Trichter momentan hoherhitzter Materie entsteht, könnte das Rückstoßatom vom Ende seiner Bahn durch schnelle Diffusion wieder aus dem Einschußtrichter herausgelangen.

Diese Deutung wurde jedoch in<sup>2</sup> für unwahrscheinlich erklärt mit der Begründung, daß der Diffusionskoeffizient in einer Schmelze von der Größenordnung  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, der für die Erstarrung einer Schmelze maßgebende Wärmeleitungs koeffizient hingegen  $10^{-1}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> sei. Statt dessen wurde vermutet, daß die Poren zwischen den Körnern bei dem genannten System infolge Anwesenheit von Wasser oder anderen Verunreinigungen eine stärkere Bremswirkung besitzen als Luft.

Eine andere Deutung dieser und ähnlicher Versuche wurde von RIEHL<sup>4</sup> vorgeschlagen: Die Energie der Rückstoßatome würde in Hydroxiden, Karbonaten und ähnlichen Systemen ausreichen, um irreversible Zersetzung im Gitter zu verursachen, und die Edelgasatome würden durch diesen explosiven Gas- oder Dampfausbruch zusammen mit den Dissoziationsprodukten aus dem Einschußkanal hinausgespült.

Weder der „Verunreinigungseffekt“ noch der „Ausspül effekt“ sind in diesen Arbeiten oder später experimentell bewiesen worden und können auch nicht generell zutreffen. Heute dürfte es möglich sein, die angeführten und viele andere Experimente in der Tat mit dem „Trichtereffekt“ zu deuten, wie neue Experimente im Zusammenhang mit dem in den letzten 10 Jahren näher untersuchten Knock-out-Effekt<sup>5</sup> zeigen.

Dieser Effekt, das Herausschlagen oberflächennaher Atome durch die Stoßkaskaden hochenergetischer Teilchen, wurde kürzlich experimentell und rechnerisch auch von MERTENS<sup>6</sup> an UO<sub>2</sub>-Schichten untersucht, indem die bei der Bestrahlung von dünnen UO<sub>2</sub>-Schichten (0,2–6 μm) auf eine Fängerfolie gelangenden U-Atome mit einer dünnen Glimmerfolie bedeckt und nochmals bestrahlt wurden. Die bis auf einen Faktor 2 reproduzierbaren experimentellen Ergebnisse stimmen gut überein mit maschinellen Rechnungen über die Stoßkaskaden unter Benutzung des Thomas-Fermi-Potentials und führten zu einem Knock-out-Koeffizienten (Zahl der U-Atome, die das UO<sub>2</sub> pro Kernspaltung verlassen) von  $10^2$ – $10^3$ . Abdrucke, die von den bestrahlten UO<sub>2</sub>-Schichten gemacht wurden, zeigen, daß

die Spaltprodukte an Oberflächen Austrittskrater hinterlassen, die offensichtlich für den Knock-out-Effekt verantwortlich sind (Abb. 3).

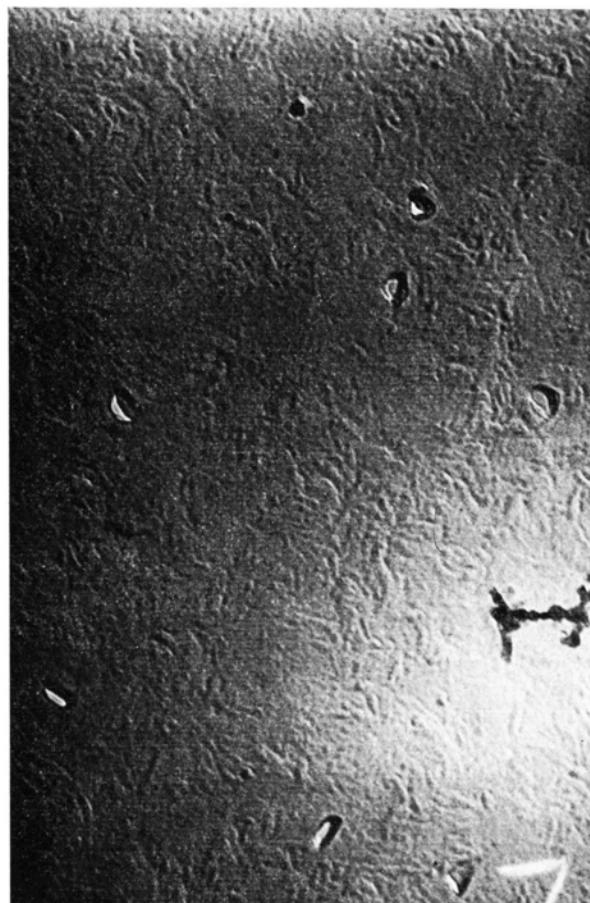


Abb. 3. Oberflächenabdruck einer bestrahlten UO<sub>2</sub>-Schicht (Gesamtvergrößerung 80 000).

In Abb. 4 ist das Modell einer Stoßkaskade dargestellt. Das Rückstoßatom verlagert längs seiner Bahn eine große Zahl von Gitterbausteinen praktisch im rechten Winkel, und diese Gitteratome erzeugen bei ihrer Abbremsungs Bezirke, indem das Gitter lokal und momentan stark energetisch angeregt ist. Schneidet ein solcher Bereich die Oberfläche, so kann ein Teil der an gestoßenen Gitterbausteine die Oberfläche verlassen. Wegen der hohen Anregungsdichte u. a. am Ende der Spaltproduktbahn kann der gesamte Querschnitt des Einschußkanals zum Knock-out-Effekt beitragen.

Auch wenn die Energie der Spaltprodukt-Rückstoßkerne (85 MeV) wesentlich größer ist als die der durch

<sup>3</sup> J. BIERSACK u. K. E. ZIMEN, Z. Naturforsch. **16a**, 849 [1961]. — J. BIERSACK, HMI-Bericht B 37, Aug. 1964; Z. Phys. **211**, 495 [1968].

<sup>4</sup> N. RIEHL, Kerntechnik **3**, 518 [1961].

<sup>5</sup> Vgl. B. V. ERSHLER u. F. S. LAPTEVA, J. Nucl. Eng. **II**, 4, 471 [1957]. — M. D. ROGERS, J. Nucl. Mater. **22**, 103 [1967]. — G. NILSSON, J. Nucl. Mater. **20**, 231 [1966] und frühere in diesen Arbeiten zitierte Literatur.

<sup>6</sup> P. MERTENS, HMI-Bericht B 105, im Druck.

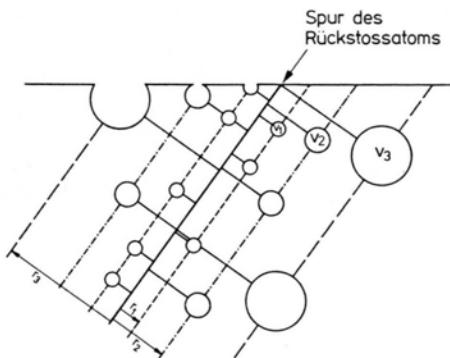


Abb. 4. Modell einer Stoßkaskade, schematisch.

$\alpha$ -Zerfall gebildeten Thoron-Kerne (0,1 MeV), dürften sich diese Ergebnisse doch qualitativ auf die Untersuchungen über das  $\varepsilon_R$  der Radon-Isotope aus festen Stoffen übertragen lassen. Die Deutung der in Abb. 2 wiedergegebenen Versuche wäre dann die folgende.

Die gemessenen Austrittswahrscheinlichkeiten sind nicht bedingt durch Tn-Rückstoßatome (das  $\varepsilon_R$  liegt vielmehr, wie oben berechnet, unter 0,36% infolge des Packungseffekts). Die hohen Austrittswahrscheinlichkeiten der Edelgasatome beruhen vielmehr auf dem Knock-out-Effekt ( $\varepsilon_{ko}$ ), der die Gitteratome in dem Bereich des Rückstoßtrichters (Länge und Breite von der Größenordnung 100 bzw. 10 Å) momentan in einen quasi-gasförmigen Zustand versetzt. Dabei werden einige Gitteratome tatsächlich von der Oberfläche abgedampft (Knock-out-Koeffizient), während der größte Teil schnell wieder kondensiert. Zuvor kann aber das

Tn-Rückstoßatom vom Endpunkt seiner Bahn (und ggf. – bei sehr hoher Konzentration der Muttersubstanz – auch die im Bereich des Rückstoßkanals befindlichen Thoron-Atome thermischer Energie) herausdiffundieren.

Daß diese Deutung in <sup>2</sup> zu Gunsten eines „Verunreinigungseffektes“ aufgegeben wurde, beruhte auf dem gedanklichen Fehler, mit einem Diffusionskoeffizienten in einer Schmelze zu rechnen, statt mit dem  $D$ -Wert in einem heißen Dampf von  $> 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$  (womit natürlich nicht gesagt ist, daß nicht u. U. Verunreinigungen in den Poren einen Einfluß auf das  $\varepsilon_R$  haben können). Die Riehlsche Vorstellung einer explosiven „Ausspülung“ kommt unserem Knock-out-Modell bereits sehr nahe, nur erübrigत es sich, gasförmige Dissoziationsprodukte (wie z. B.  $\text{CO}_2$  bei Karbonaten,  $\text{H}_2\text{O}$  bei Hydroxiden etc.) heranzuziehen, was den Effekt in seiner generellen Bedeutung einschränken würde.

Auch die beobachtete Abhängigkeit des gemessenen  $\varepsilon$  von der Korngröße (Abb. 2) ist verständlich, da ein  $\varepsilon_{ko}$  – ebenso wie  $\varepsilon_R$  – umgekehrt proportional  $r$  sein muß. Der für  $v_p/v_K < 1$  beobachtete Packungseffekt schließlich erklärt sich dadurch, daß bei diesem Preßdruck die freie Oberfläche, d. h. die Oberfläche, von der Knock-out- und Edelgasatome verdampfen können, durch Abdeckung mit anderen Körnern reduziert wird.

Eine Überprüfung der vielen Versuche, bei denen aus einem gemessenen „ $\varepsilon_R$ “ Oberflächen berechnet oder andere Schlüssefolgerungen gezogen wurden, dürfte somit notwendig sein. Zuvor sollte die hier vorgebrachte Hypothese weiter experimentell überprüft werden, z. B. durch die zu erwartende Abhängigkeit des  $\varepsilon_{ko}$  von der Thoron-Konzentration des Festkörpers, und eine quantitative Beziehung für  $\varepsilon_{ko}$  ermittelt werden.

## Über den Multiplett-Effekt bei der dynamischen Kernpolarisation an $^{13}\text{C}$ in rotierenden Methylgruppen

WOLFGANG BUCHNER \*

Max-Planck-Institut, Abteilung für Molekulare Physik  
Heidelberg

(Z. Naturforsch. 26 a, 775–776 [1971]; eingegangen am 3. März 1971)

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> wurde die Beobachtung beschrieben, daß bei der dynamischen Kernpolarisation von  $\alpha$ - $^{13}\text{C}$ -Toluol, in dem ein freies Radikal (p-Cl-BPA) gelöst ist, die inneren Linien des  $^{13}\text{C}$ -Quartetts der Methylgruppe eine stärker negative Polarisation zeigen als die äußeren. Die beobachtete Abhängigkeit von der Radikalkonzentration läßt darauf schließen, daß dieses Ergebnis auf dem 3-Spin-Effekt<sup>2</sup> beruht. Im einzelnen

geht die Theorie<sup>1</sup> davon aus, daß wegen der schnellen Rotation der Methylgruppe die Wirkung der drei Protonen auf die Relaxation des  $\alpha$ - $^{13}\text{C}$ -Kernes durch diejenige eines einzigen, auf der Achse befindlichen Spins  $I_1$  ersetzt werden kann, für den die quantenmechanische Addition der drei Protonenspins die Werte 3/2 (Quartett) bzw. 1/2 (Dublett) ergibt. Nun ist sowohl die Polarisation der Spins  $I_1$  als auch der Anteil der longitudinalen  $^{13}\text{C}$ -Relaxationsrate, der auf der Wechselwirkung mit  $I_1$  beruht, proportional zu  $I_1(I_1+1)$ , woraus sich<sup>1</sup> die beobachtete unterschiedliche Polarisation der inneren und äußeren Linien ergibt. Die Theorie ließ also erwarten, daß es sich hierbei um eine allgemeine Erscheinung rasch rotierender Methyl- (und möglicherweise anderer) Gruppen handelt.

In der vorliegenden Arbeit wird die experimentelle Untersuchung des Effektes auf die Xyole und Mesitylen ausgedehnt. Diese Substanzen standen nur mit

Sonderdruckanforderungen an Sekretariat, Max-Planck-Institut, Abteilung Molekulare Physik, D-6900 Heidelberg, Jahnstraße 29.

\* Jetzige Adresse: AEG-Telefunken, 715 Backnang, Gerberstraße 34.

<sup>1</sup> W. BUCHNER u. B. EMMERICH, J. Mag. Res. 4, 90 [1971].

<sup>2</sup> K. H. HAUSSER u. D. STEHLIK, Adv. Mag. Resonance 3, 79 [1968], J. WAUGH, ed., Academic Press, New York 1968.

natürlichem Isotopenverhältnis zur Verfügung, und die Empfindlichkeit unseres Spektrometers ( $^{13}\text{C}$ -Resonanzfrequenz ca. 9,3 MHz) reichte zur Beobachtung der unverstärkten  $^{13}\text{C}$ -Linien der Methylgruppen nicht aus. Um eine hohe Sättigung der ESR zu erzielen, wurde daher ein Leistungsklystron (Elliot Type 1 FK 12) verwendet, das etwa 6 W Dauerleistung abgibt. Damit ergeben sich folgende besonderen experimentellen Schwierigkeiten. Erstens läßt sich der Sättigungsparameter wegen der Erwärmung durch dielektrische Verluste nur gleichzeitig mit der Probentemperatur verändern. Zweitens aber führt die örtlich verschiedene Erwärmung der Probe zu Dichtegradienten und Konvektionsströmung, was eine Nullpunkts-Instabilität des Kernresonanzspektrometers zur Folge hat, deren Amplitude ein Vielfaches der zu beobachtenden Signale betragen kann. Die Lösung dieses Problems liegt im Prinzip darin, die Mikrowellen der Probe so zuzuführen, daß der Temperaturgradient von unten nach oben stets positiv ist, wodurch die Konvektion vermieden werden kann.

Wegen der genannten experimentellen Schwierigkeiten konnten aus diesen Experimenten nur qualitative Ergebnisse erhalten werden. Wir beginnen mit o-Xylo, das aus der Reihe der übrigen untersuchten Substanzen herausfällt: An zwei Proben der Radikalkonzentrationen  $1 \cdot 10^{-2}$  Mol/l und  $2 \cdot 10^{-2}$  Mol/l ließ sich mit den zur Verfügung stehenden Mitteln keinerlei Multiplett-Effekt feststellen, sondern das je nach eingestrahlter Leistung mehr oder weniger verstärkte Quartett zeigte die normalen relativen Intensitäten. Dies ist verständlich, da die beiden zueinander orthoständigen Methylgruppen sich gegenseitig so sehr in der Rotation behindern, daß diese zu langsam wird, um die Wirkung der drei Protonenspins auf die  $^{13}\text{C}$ -Relaxation durch einen resultierenden, auf der Achse befindlichen Spin

zu beschreiben. Im Gegensatz hierzu zeigen Mesitylen sowie m- und p-Xylo den Multiplett-Effekt prinzipiell in derselben Weise wie Toluol, wobei lediglich wegen der höheren Viskosität die Umkehr der mittleren Linien erst bei höherer Temperatur erfolgt. Allgemein wird eine negative Polarisation, die zunächst bei den inneren, dann auch bei den äußeren Linien auftritt (letzteres nur an Toluol<sup>1</sup> beobachtet), durch folgende Faktoren begünstigt: Hohe Radikalkonzentration, niedrige Viskosität, hohe Temperatur und tiefes Feld<sup>1, 3</sup>. Diese erhöhen den Einfluß der direkten dipolaren Kopplung zwischen  $^{13}\text{C}$  und ungepaartem Elektron gegenüber der skalaren Kopplung bzw. dem Einfluß der Protonen-spins.

Einen weiteren wichtigen „Parameter“ haben wir noch nicht variiert: Das verwendete freie Radikal. Es ist bekannt<sup>4</sup>, daß das Verhältnis von skalarer zu dipolarer Kopplung stark vom Radikal abhängt, und daß p-Cl-BPA verglichen mit anderen Radikalen einen hohen Anteil skalarer Kopplung zeigt. Es erscheint somit nicht aussichtslos, zu versuchen, ob sich der Multiplett-Effekt bei Verwendung eines geeigneten Radikals in dem mit Hilfe kommerzieller Spektrometer besser zugänglichen Feld von etwa 21 kG<sup>3</sup> beobachten läßt.

Unsere Ergebnisse bestätigen den in<sup>1</sup> erstmalig beschriebenen und theoretisch erklärten Multiplett-Effekt und seine Deutung. Insbesondere beweist das Gegenbeispiel des o-Xylols die Notwendigkeit der schnellen Methylgruppen-Rotation für das Auftreten des Effekts und zeigt, wie dieser Einblick in die molekulare Bewegung geben kann.

<sup>3</sup> H. BRUNNER, W. BUCHNER, B. EMMERICH u. K. H. HAUSSER, Proc. XVI. Coll. Ampère, Bukarest 1970.

<sup>4</sup> E. H. POINDEXTER, J. R. STEWART u. P. J. CAPLAN, J. Chem. Phys. 47, 2862 [1967]. — J. A. POTENZA u. E. D. POINDEXTER, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6309 [1968].

## Ein Experiment zur retrograden Bewegung von Lichtbögen

KLAUS BARTELS \*

I. Physikalisches Institut der RWTH Aachen

(Z. Naturforsch. 26 a, 776—778 [1971]; eingeg. am 23. Dezember 1970)

Eine elektrische Bogenentladung bewegt sich in einem transversalen magnetischen Feld senkrecht zu diesem Feld und zur Stromrichtung. Im allgemeinen erfolgt diese Bewegung im Sinne der Ampereschen Regel, bei niedrigem Druck jedoch kann sich der Bogen in entgegengesetzter, „retrograder“ Richtung bewegen.

Zur Deutung dieser retrograden Bewegung eines freibrennenden Lichtbogens wurde eine Reihe von Hy-

pothesen<sup>1</sup> aufgestellt, die auf dem Verhalten der kathodischen Entladungsteile bei erniedrigtem Druck beruhen. Hier von abweichend ziehen neuere Untersuchungen<sup>2</sup> den Effekt des magnetischen Pumpens<sup>3</sup> in der Bogensäule zur Erklärung der retrograden Bewegung heran. In dieser Arbeit wird eine experimentelle Anordnung angegeben, die einen Einfluß der Elektroden auf die Bewegung der Bogensäule ausschließt, so daß eine direkte experimentelle Aussage zu der Frage möglich wird, ob Effekte an den Elektroden oder in der Bogensäule die retrograde Bewegung verursachen.

Hierzu wird die Bewegung einer freibrennenden Bogensäule in einem oszillierenden transversalen Magnetfeld

$$B(t) = B_0 \cdot \sin(2\pi\nu t) \quad (1)$$

<sup>1</sup> W. H. DE MENT, Thesis, NBS-Report AD 652482 [1967].

<sup>2</sup> H. O. SCHRADE, Aerospace Res. Lab. Report ARL-67-0119 [1967].

<sup>1</sup> Eine Übersicht findet man in A. EIDINGER u. W. RIEDER, Arch. Elektrotechnik 43, 94 [1957].

untersucht ( $B_0$  ist die Amplitude,  $\nu$  die Frequenz des Magnetfeldes). Auf den Bogen wirkt dann die Lorentz-Kraft

$$K(t) = I B_0 \sin(2\pi\nu t) \quad (2)$$

( $I$  ist der Bogenstrom). Die Bogensäule führt nun unter dem Einfluß dieser äußeren Kraft  $K(t)$  eine erzwungene, stark gedämpfte Schwingung aus<sup>4</sup>. Die Phasenverschiebung  $\psi$  zwischen der Lorentz-Kraft [Gl. (2)] – bzw. dem gleichphasigen äußeren Magnetfeld [Gl. (1)] – und der Bewegung der Bogensäule ist gegeben durch

$$\operatorname{tg} \psi \sim \nu / (\nu_0^2 - \nu^2) \quad (3)$$

( $\nu_0$  ist die ungedämpfte Eigenfrequenz der freibrennenden Bogensäule).

Wir wollen nun annehmen, daß auf die Bogensäule bei sinkendem Druck außer der Lorentz-Kraft [Gl. (2)] noch eine weitere Kraft wirkt, die, mit dem Betrag des Magnetfeldes wachsend, der Lorentz-Kraft entgegengerichtet ist und eine Bewegung in retrograder Richtung erzwingt. Mit diesem Wechsel des Vorzeichens der resultierenden äußeren Kraft muß dann ein Sprung der Phasenverschiebung  $\psi$  zwischen dem äußeren Magnetfeld  $B(t)$  und der Bewegung der Bogensäule um  $\Delta\psi = \pi$  auftreten, sobald der kritische Druck erreicht ist, bei dem retrograde Bewegung einsetzt. Eine experimentelle Untersuchung der Abhängigkeit dieser Phasenverschiebung  $\psi$  vom Druck wird eine Aussage darüber ermöglichen, ob in dem betrachteten Parameterbereich eine retrograde Bewegung auftritt, die durch einen Effekt in der Bogensäule verursacht wird.

Der hier untersuchte freibrennende Bogen ist 30 mm lang (Abb. 1). Ein Einfluß der elektrodennahen Bereiche der Entladung auf das Verhalten der Bogensäule wird weitgehend dadurch ausgeschlossen, daß der freibrennende Bogen zur Kathode und Anode hin durch jeweils einen 9,5 mm langen Kaskadenbogen begrenzt wird, durch den hindurch der Bogen zur Kathode bzw. Anode hin brennt. Der freibrennende Teil des Bogens befindet sich in einer rotationssymmetrischen Kammer von 35 bis 175 mm Durchmesser. Diese Kammer wird von zwei aus Kupfer gefertigten, voneinander isolierten wassergekühlten Schalen gebildet. In den unteren Teil der Kammer ist seitlich ein Beobachtungsfenster eingeschlossen (vgl. Abb. 1).

Die Kaskadenbögen werden aus je sechs wasser gekühlten Kupferplättchen gebildet, die durch 0,4 mm

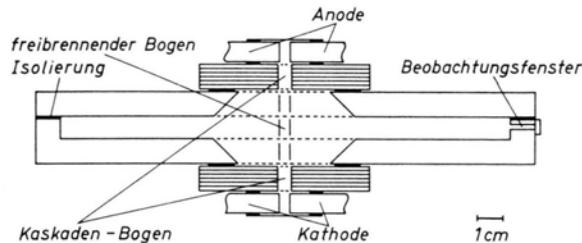


Abb. 1. Aufbau des freibrennenden Bogens mit vorgelagerten Kaskadenbögen und Elektroden (vertikaler Schnitt). Die Halterungen der Elektroden (Elektrodenköpfe) sind nicht eingezeichnet.

dicke Silikongummidichtungen voneinander isoliert sind. Die Plättchen haben einen Außendurchmesser von 69 mm, einen Innendurchmesser von 5 mm und eine Höhe von 1,2 mm. Sie werden durch die Kammer und einen Elektrodenkopf zusammengehalten, der außer der isoliert eingeführten Kathode bzw. Anode die Zu- und Ableitung des Kühlwassers für den sich anschließenden Kaskadenbogen aufnimmt. Bogenkammer, Kaskadenbögen und Elektrodenköpfe sind durch geeignete Dichtungen miteinander verbunden und bilden so einen gasdichten Raum. Die Zuführungen zur Pumpe, zum Manometer und zur Gasversorgung befinden sich in den Wandungen der Bogenkammer. Die Zündung erfolgt bei Atmosphärendruck mit einem Zündstab, der durch eine verschließbare Öffnung im anodenseitigen Elektrodenkopf eingeführt wird.

Der Bogen brennt in einem hinreichend homogenen Magnetfeld  $B(t)$  [vgl. Gl. (1)], das zwei quer zum Bogen angeordnete Spulen erzeugen. Die Stromversorgung der Spulen besorgt ein 70 Watt-Niederfrequenzverstärker, der von einem RC-Frequenzgenerator gesteuert wird.

Die Phasenverschiebung zwischen dem äußeren Magnetfeld  $B(t)$  und der Bewegung der Bogensäule wird gemessen, indem die maximale Auslenkung des Mittelteils der Bogensäule verkleinert (ca. 6 : 1) und auf eine Photozelle abgebildet wird. Der Photozellenstrom wird dann zusammen mit dem das Magnetfeld erzeugenden Strom auf einem Zweistrahloszillographen abgebildet.

Es wurden Messungen in Argon für einen 25 A-Bogen durchgeführt, bei Drücken  $p = 30, 50, 100, 200, 300, 500$  Torr und Frequenzen des äußeren Magnetfeldes  $\nu = 5, 10, 20, 40$  Hz. Die magnetische Induktion, die nötig war, um eine genügend große Auslenkung der Bogensäule zu erreichen, war  $B_0 \approx 20$  bis 80 Gs. Die Meßergebnisse  $\psi = \psi(\nu)$  (Abb. 2) zeigen für die hier

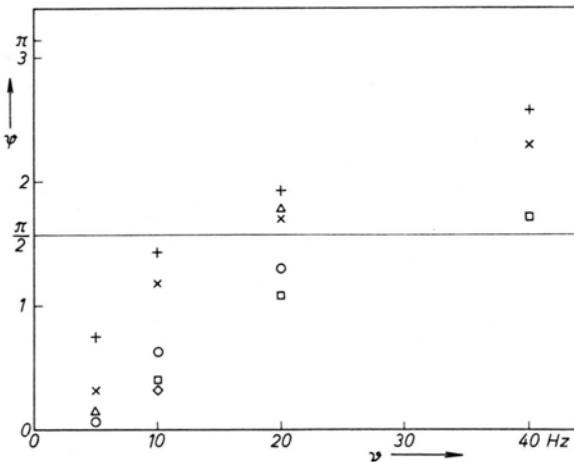


Abb. 2. Die gemessene Phasenverschiebung  $\psi(\nu)$  für Drücke von 30 (loch), 50 (quer), 100 (Kreis), 200 (Dreieck), 300 (X) und 500 (plus) Torr.

<sup>4</sup> K. BARTELS u. J. UHLENBUSCH, Z. Angew. Phys. **29**, 122 [1970].

untersuchten Parameter keinen Sprung der Phasenverschiebung zwischen äußerem Magnetfeld und Bogenbewegung um  $\Delta\psi = \pi$ . Die Säule des Lichtbogens bewegt sich hier also in Richtung der Lorentz-Kraft, eine retrograde Bewegung tritt nicht ein. Messungen an einem 12 A-Bogen bei sonst ungeänderten Parametern hatten für den Druckbereich  $50 \leq p \leq 500$  Torr ein ähnliches Ergebnis. Es folgt also, daß in dem untersuchten Parameterbereich keine retrograde Bewegung auftritt, deren Ursache in der Bogensäule selbst zu finden ist.

Die hier beschriebene Anordnung ist geeignet, weitere Bereiche der Parameter Druck, Bogenlänge, Magnetfeld, Stromstärke und Füllgas zu untersuchen und so zu entscheiden, ob eine retrograde Bewegung auf Grund eines Effektes in der Bogensäule für andere als die hier untersuchten Parameterbereiche möglich ist.

Herrn cand.-phys. H. GROSSE-WILDE danke ich für seinen wertvollen Beitrag zum Aufbau der Apparatur.

### The Generalised Mean Square Amplitudes of Vibration for Substituted Ethylenes Vinylidene Halides and their Deuterates

S. JEPYAPANDIAN and G. A. SAVARI RAJ

Department of Physics, St. Joseph's College  
Tiruchirapalli-2, University of Madras, South India  
(Z. Naturforsch. 26 a, 778-780 [1971]; received 17 January 1971)

For six vinylidene halides the generalised mean square amplitudes of displacements parallel and perpendicular to the bond for both bonded and non-bonded atom distances are calculated from spectroscopic data using the method of Morino and Hirato. The results are discussed and the mean amplitudes of these molecules ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CX}_2$ ) are compared with those from electron diffraction data for the similar molecules of the type  $\text{C}_2\text{X}_4$ .

#### Introduction

Recent developments in electron diffraction analysis of molecular structure require the knowledge of the generalised mean square amplitudes of vibration for bonded and nonbonded interatomic distances computed from spectroscopic data. The calculated values of mean square perpendicular amplitudes can be used not only to study the Bastiansen-Morino shrinkage effects for individual molecules, but also to evaluate the average structure of molecules in the ground vibrational state<sup>1</sup>. The mean square amplitudes of vibration for ethylene, ethylene-d<sub>4</sub> and for some halogen substituted ethylenes have been already calculated<sup>1-5</sup>. In this paper we report the generalised mean square amplitudes of parallel and perpendicular displacements both for bonded and non-bonded atom distances for the vinylidene halides and their deuterates.

Reprints request to Dr. G. A. SAVARI RAJ, Department of Physics, St. Joseph's College, Tiruchirapalli-2, Tamil Nadu, South India.

<sup>1</sup> K. KUCHITSU, J. Chem. Phys. **44**, 906 [1966].

<sup>2</sup> G. DE ALTI, V. GALASSO, and G. COSTA, Spectrochim. Acta **21**, 649 [1965].

<sup>3</sup> K. VENKATESWARALU and S. MARIAM, Czechoslov. J. Phys. B **16**, 290 [1966].

#### Molecular Model

The Vinylidene halides and their deuterates belong to the  $\text{C}_{2v}$  point group with 12 normal modes of vibration distributed as  $5 A_1 + 4 B_1 + 1 A_2 + 2 B_2$ . The axes for vibrations are taken as follows: The  $x$  axis is taken in the molecular plane and perpendicular to the line joining the equilibrium positions of the atoms; the  $y$  axis is taken perpendicular to the molecular plane, and  $z$  axis is taken along the line joining equilibrium positions of the atoms.

#### Computations

The generalised mean square parallel amplitude  $\langle \Delta z^2 \rangle$  and perpendicular amplitudes  $\langle \Delta y^2 \rangle$  and  $\langle \Delta x^2 \rangle$  and the mean cross products  $\langle \Delta z \Delta x \rangle$ ,  $\langle \Delta x \Delta y \rangle$  and  $\langle \Delta y \Delta z \rangle$  are evaluated by the method of MORINO and HIRATO<sup>1, 6</sup> using the formula,

$\langle \Delta x^2 \rangle = [D^x(M^{-1}B_s)]' (L^{-1})' \langle Q^2 \rangle L^{-1} [D^x(M^{-1}B_s)']$  with similar expressions for  $\langle \Delta y^2 \rangle$  and  $\langle \Delta z^2 \rangle$ . The symbols have the same significance as in Ref.<sup>6</sup>. The elements of the diagonal matrix  $\langle Q^2 \rangle$  are given by

$$\langle Q_i^2 \rangle = \frac{\hbar}{8 \pi^2 c \omega_i} \coth \left( \frac{\hbar c \omega_i}{2 k T} \right)$$

where  $\omega_i$  is the wave number of the  $i$ -th normal vibrations.

A normal coordinate analysis for these molecules has already been made making use of Urey-Bradley force field, and the force constants have been adjusted by a suitable least square procedure so as to reproduce the fundamental frequencies mostly within one per cent error. The symmetry coordinates, the adjusted force

<sup>4</sup> Y. MORINO, K. KUCHITSU, and T. SHIMANOUCHI, J. Chem. Phys. **20**, 726 [1952].

<sup>5</sup> S. J. CYVIN, Czech. J. Phys. B **20**, 464 [1970].

<sup>6</sup> Y. MORINO and E. HIROTA, J. Chem. Phys. **23**, 737 [1955].

<sup>7</sup> S. JEPYAPANDIAN and G. A. SAVARI RAJ, J. Mol. Struct. (in press).

<sup>8</sup> E. B. WILSON, JR., J. Chem. Phys. **9**, 76 [1941].

Table 1. The generalised mean square amplitudes of vibration of vinylidene halides and their deuterates (in  $\text{\AA}^2$ ) at 0 °K and 298 °K (\* non bonded atom pair).

Molecule	Atom pair	Parallel $\langle \Delta z^2 \rangle$		(a) $\text{H}_2\text{C=CF}_2$		Perpendicular $\langle \Delta x^2 \rangle$		Perpendicular $\langle \Delta y^2 \rangle$		Mean cross products $\langle \Delta z \Delta x \rangle$	
		at 0 °K	at 298 °K	at 0 °K	at 298 °K	at 0 °K	at 298 °K	at 0 °K	at 298 °K	at 0 °K	at 298 °K
$\text{H}_2\text{C=CF}_2$	C = C	0.001645	0.001667	0.003018	0.003503	0.002842	0.003089	0	0		
	C - F	0.002394	0.002675	0.002091	0.002181	0.000298	0.000397	-0.000275	-0.000410		
	C - H	0.013332	0.013900	0.009008	0.009221	0.037283	0.040137	.004774	.005144		
	F...F *	0.001915	0.002399	0.002437	0.002661	0.000163	0.000174	0	0		
	H...H	0.031339	0.033674	0.012679	0.015563	0.044074	0.046994	0	0		
$\text{D}_2\text{C=CF}_2$	C = C	0.001638	0.001654	0.002859	0.003317	0.004395	0.004805	0	0		
	C - F	0.002482	0.002857	0.002121	0.002240	0.002986	0.003572	-0.000539	-0.000528		
	C - D	0.011654	0.012556	0.004928	0.006695	0.013841	0.015912	0.005859	0.004959		
	F...F	0.002333	0.003165	0.002452	0.002676	0.000469	0.000557	0	0		
	D...D	0.021420	0.024864	0.010824	0.109189	0.031659	0.037558	0	0		
(b) $\text{H}_2\text{C=CCl}_2$											
$\text{H}_2\text{C=CCl}_2$	C = C	0.001744	0.001759	0.003776	0.004663	0.001825	0.002052	0	0		
	C - Cl	0.002593	0.003364	0.002449	0.002902	0.000147	0.000152	-0.000183	-0.000563		
	C - H	0.014097	0.015030	0.009287	0.009634	0.042884	0.049216	.005245	.005799		
	Cl...Cl	0.000781	0.001073	0.002777	0.004294	0.000062	0.000067	0	0		
	H...H	0.033719	0.037253	0.015376	0.015569	0.046805	0.050319	0	0		
$\text{D}_2\text{C=CCl}_2$	C = C	0.001748	0.001938	0.004044	0.005233	0.003802	0.004195	0	0		
	C - Cl	0.002659	0.003492	0.002726	0.003526	0.001957	0.002097	-0.000217	-0.000614		
	C - D	0.012446	0.014332	0.006798	0.007316	0.021495	0.026820	0.006339	0.007268		
	Cl...Cl	0.000977	0.001468	0.002769	0.004278	0.000169	0.000204	0	0		
	D...D	0.023925	0.029234	0.011160	0.01277	0.031752	0.038374	0	0		
(c) $\text{H}_2\text{C=CBr}_2$											
$\text{H}_2\text{C=CBr}_2$	C = C	0.001827	0.001873	0.004268	0.005499	0.002533	0.002865	0	0		
	C - Br	0.002752	0.004534	0.002809	0.004126	0.000303	0.000353	-0.002117	-0.000965		
	C - H	0.014353	0.015337	0.009280	0.009901	0.045197	0.054233	.005379	.006080		
	Br...Br	0.000204	0.0003078	0.001880	0.004282	0.000013	0.000014	0	0		
	H...H	0.034767	0.039518	0.015268	0.015289	0.044630	0.048313	0	0		
$\text{D}_2\text{C=CBr}_2$	C = C	0.001793	0.001794	0.004063	0.005385	0.002895	0.003343	0	0		
	C - Br	0.002682	0.004602	0.002910	0.004067	0.002658	0.002853	-0.000139	-0.000867		
	C - D	0.010249	0.011893	0.006829	0.007285	0.023343	0.030123	0.003863	0.005116		
	Br...Br	0.000261	0.000398	0.001872	0.004242	0.000040	0.000049	0	0		
	H...H	0.033973	0.052835	0.010964	0.010976	0.034025	0.041618	0	0		

constants and the calculated vibrational frequencies for all these molecules excepting Vinylidene bromide and its deuterate are given in one of our previous papers<sup>7</sup>. The  $L^{-1}$  matrix elements are computed using the standard methods<sup>8</sup>. The computed values of the generalised mean square amplitudes for bonded as well as non-bonded atom distances at temperatures 0 °K and at 298 °K are given in Table 1.

### Results and Discussions

There are no experimental values available for Vinylidene halide to compare our calculated values with. However, KUCHITSU<sup>1</sup> has calculated the generalised mean square amplitudes for  $\text{C}_2\text{H}_4$  and  $\text{C}_2\text{D}_4$ ; and CXVIN<sup>5</sup> for  $\text{C}_2\text{F}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Br}_4$  and  $\text{C}_2\text{I}_4$ . The values for  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{H}$ ,  $\text{C}-\text{D}$ ,  $\text{C}-\text{F}$ ,  $\text{C}-\text{Cl}$ ,  $\text{C}-\text{Br}$  obtained by these authors agree well, if the change in the atomic environment is borne in mind, with those in  $\text{H}_2\text{C=CF}_2$ ,  $\text{H}_2\text{C=CCl}_2$  and  $\text{H}_2\text{C=CBr}_2$  obtained by us. Further

it is of interest to compare the available electron diffraction data for the mean amplitudes of vibration for the above mentioned bonded distances of  $\text{C}_2\text{X}_4$  with those of  $\text{C}_2\text{H}_2\text{X}_2$  type. As seen from the Table 2 the mean amplitudes of  $\text{C}-\text{F}$ ,  $\text{C}-\text{Cl}$ ,  $\text{C}-\text{Br}$ , of  $\text{C}_2\text{H}_2\text{X}_2$  slightly vary with those of  $\text{C}_2\text{X}_4$  molecules while the mean amplitudes of  $\text{C}=\text{C}$  in both types of molecules are practically the same as expected.

All mean cross products  $\langle \Delta z \Delta y \rangle$  and  $\langle \Delta x \Delta y \rangle$  vanish because of symmetry and planarity conditions assumed. It is found that the parallel mean square amplitudes increase with the substitution of higher members of the halogen group. This may be due to the decrease in the electronegativity of the atoms concerned<sup>9</sup>. The distances in which H atoms are involved have larger values for mean square amplitudes; but when H is substituted by D, the mean square ampli-

<sup>9</sup> K. VENKATESWARALU et al., Indian J. Pure Appl. Phys. 7, 279 [1969].

Table 2. Mean amplitude of vibration (Å units).

Molecule	Bond	Nature	Distance	Mean amplitude	Remarks
$C_2F_4$	$C=C$		1.31	.0403	Calculated *
$C_2H_2F_2$	$C=C$		1.311	.0408	Calculated (present work)
$C_2F_4$	$C-F$		1.31	.0560	Experimental **
$C_2H_2F_2$	$C-F$		1.321	.0517	Calculated (present work)
$C_2Cl_4$	$C=C$		1.354	.0437	Calculated *
$C_2H_2Cl_2$	$C=C$		1.380	.0419	Calculated (present work)
$C_2Cl_4$	$C-Cl$		1.718	.0480	Experimental ***
$C_2H_2Cl_2$	$C-Cl$		1.69	.0579	Calculated (present work)
$C_2Br_4$	$C=C$		1.362	.0435	Calculated *
$C_2H_2Br_2$	$C=C$		1.31	.0433	Calculated (present work)
$C_2Br_4$	$C-Br$		1.881	.0430	Experimental ***
$C_2H_2Br_2$	$C-Br$		1.900	.0673	Calculated (present work)

tudes are not very much altered for almost all the atom pairs in all these molecules. With the increase of temperature the mean square amplitudes increase more for the non-bonded distances than for the bonded distances.

#### Acknowledgement

One of us (S. J.) is grateful to the University Grants Commission (New Delhi) for the award of a Junior Research Fellowship in order to carry out these investigations. We are grateful to Dr. K. RAMASAMY, Reader in Spectroscopy, Anna-malai University, for his helpful suggestions.

\* S. J. CYVIN, Czech. J. Phys. B **20**, 464 [1970].

\*\* I. L. KARLE and J. J. KARLE, J. Chem. Phys. **18**, 963 [1950].

\*\*\* T. G. STRAND, Acta Chem. Scand. **21**, 2111 [1967].

## Zinndioxidschichten auf stabilisiertem Zirkondioxid als Kathoden in Hochtemperatur-Brennstoffzellen

R. BÖHM und H. KLEINSCHMAGER

Zentrales Forschungslaboratorium (ZFL) der BBC AG  
Heidelberg

(Z. Naturforsch. **26 a**, 780—782 [1971]; eingegangen am 25. Februar 1971)

Durch "Chemical Vapour Deposition" auf porös aufgerauhtem Träger aus stabilisiertem  $ZrO_2$  abgeschiedene  $SnO_2$ -Schichten mit mehr als 8 At.-Proz. Sb können als Kathoden in Hochtemperatur-Brennstoffzellen bei  $1000^\circ C$  verwendet werden; die Materialkombination übersteht Temperaturzyklen zwischen Betriebs- und Zimmertemperatur ohne Beeinträchtigung der Haftfestigkeit oder der elektrischen Funktion.

Über halbleitende Zinndioxidschichten mit Antimon-Dotierung zur Herabsetzung ihres elektrischen Widerstandes wurde schon mehrfach berichtet<sup>1—5</sup>; auch wurden derartige  $SnO_2$ -Filme bereits als Kathoden in Hochtemperatur-Brennstoffzellen (HTBZ-n) eingesetzt<sup>6</sup>. Diese Filme werden meist durch Hydrolyse von Zinn(IV)-chlorid und Antimon(III)-chlorid an einem auf  $500$  bis  $900^\circ C$  vorgeheizten Substrat abgeschieden. So auf Borosilikatglas erzeugte Schichten besitzen maximale Kaltleitfähigkeit, verbunden mit positivem Widerstands-

Temperatur-Koeffizienten, bei einem Sb-Anteil von ca. 1 At.-Prozent<sup>1</sup>. Eine Schicht ähnlichen Sb-Gehalts auf einem Zirkondioxid-Träger, bei  $1000^\circ C$  als Kathode einer HTBZ eingesetzt, hält sich beim anschließenden Abkühlen auf  $600^\circ C$  von der Unterlage ab. Als Ursache wurde eine elektrochemische Bindungen zerstörende Reaktion vermutet<sup>6</sup>. Eine Verbesserung dieser unzureichenden Haftung wäre Voraussetzung für die Verwendbarkeit von Zinnoxid als Kathodenmaterial; wegen der relativen Preisgünstigkeit des Werkstoffes und der guten Leitfähigkeit (ca.  $1 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei  $1000^\circ C$  in Luft), die sich andernfalls nur mit teureren Materialien auf Indium- oder Praseodym-Basis erreichen ließe<sup>6, 7</sup>, stellen wir uns im Rahmen eines größeren, die Entwicklung einer HTBZ-n-Batterie beinhaltenden Projekts die oben skizzierte Aufgabe.

Die Zähigkeit von  $SnO_2$ -Schichten lässt sich durch Erhöhen der Sb-Dotierung steigern<sup>1</sup>, bei allerdings gleichzeitig abnehmender (Kalt-)Leitfähigkeit. Da aber mit wachsendem Sb-Gehalt der Widerstands-Temperatur-Koeffizient das Vorzeichen wechselt kann<sup>2, 3</sup> und jener auch vom thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Substrates abhängt<sup>2</sup>, erscheint es möglich, bei höheren Sb-Gehalten  $SnO_2$ -Filme verbesserter thermisch-mechanischer Beanspruchbarkeit zu erhalten, deren Leitfähigkeit bei  $1000^\circ C$  gleichwohl ausreicht, den in einer HTBZ erzeugten Strom ohne unzulässig hohen Spannungsverlust abzuführen. Bei Verwendung von  $ZrO_2$

<sup>1</sup> J. MCKINNEY MOCHEL u. E. M. GUYER, Dt. Pat. Nr. 908882 vom 12. April 1954, Corning Glass Works, Corning, N. Y. (USA).

<sup>2</sup> A. FISCHER, Z. Naturforsch. **9 a**, 508 [1954].

<sup>3</sup> R. GLANG, Dissertation, TH Darmstadt 1955.

<sup>4</sup> V. K. MIOSLAVSKII, Opt. i Spektr. **7**, 246 [1959].

<sup>5</sup> K. ISHIGURO, T. SASAKI, T. ARAI u. J. IMAI, J. Phys. Soc. Japan **13**, 296 [1958].

<sup>6</sup> E. F. SVERDRUP, D. H. ARCHER u. A. D. GLASSER, 5th Biennial Fuel Cell Symposium, Sept. 12—14, 1967, in: Fuel Cell-Systems II (Adv. Chem. Ser. 90), Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 1969.

<sup>7</sup> C. S. TEDMON JR., H. S. SPACIL u. S. P. MITOFF, J. Electrochem. Soc. **116** (9), 1170 [1969].

Trägern mit aufgerauhter Oberfläche sollte sich die Temperaturwechselbeständigkeit der Haftsicht  $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$  weiter verbessern lassen.

#### Durchgeführte Versuche

Wir beschichteten in einer Anordnung (Abb. 1), die der von ISHIGURO u. Mitarb.<sup>5</sup> angegebenen weitgehend entsprach, wobei sich allerdings bei uns die Spritzdüse oberhalb des Sub-

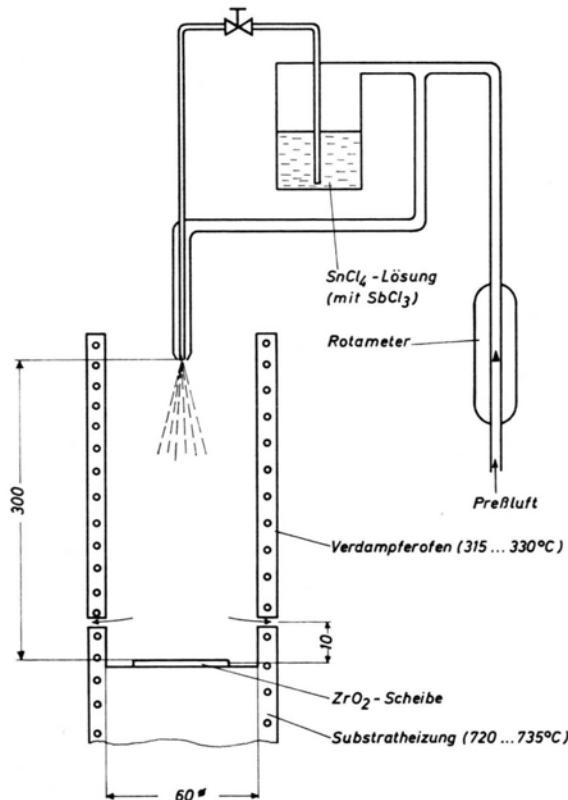
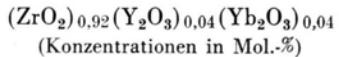


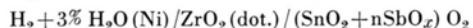
Abb. 1. Apparatur zum Beschichten geheizter  $\text{ZrO}_2$ -Träger mit dotiertem  $\text{SnO}_2$  durch hydrolytische Zersetzung einer verdampften Salzlösung; Abmessungen in mm.

strats befand. Trägergas war Preßluft mit  $1,8 \text{ Nm}^3/\text{h}$ , die Vorverdampfertemperatur betrug  $315\text{--}330^\circ\text{C}$ , die Substrattemperatur  $720\text{--}735^\circ\text{C}$ . Als Substrat dienten Scheiben aus stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  der Zusammensetzung



von  $3,2 \text{ cm}$  Durchmesser und  $0,13 \text{ cm}$  Dicke. Sie wurden aus den Ausgangspulvern ( $\text{ZrO}_2$ : Reinheit 98% mit ca. 2% Hf, Merck, Darmstadt;  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ : Reinheit 99 bzw. 99,9%, Auer-Remy, Hamburg) durch Mahlen, Pressen und Sintern (ca. 60 Stunden bei  $1600^\circ\text{C}$  an Luft) hergestellt, wobei eine Stirnseite [durch Zumischen von  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$  vor dem Pressen und Austreiben aus dem Preßling unter vermindertem Druck zwischen  $80$  und  $120^\circ\text{C}$ ] aufgeraut war. Auf diesen Trägern erhöhte Oberflächenrauhigkeit schieden wir Schichten mit  $0,9$ ;  $1,8$ ;  $4,5$ ;  $8,9$ ;  $18$  und  $27$  At.-Proz. Sb ab ( $\text{SbCl}_3$  und  $\text{SnCl}_4$ : Merck, Darmstadt), deren Kaltleitfähigkeit bei  $4,5$  At.-Proz. Sb ein Maximum aufwies, bei al-

lerdings zwischen  $14$  und  $28 \text{ mg/cm}^2$  streuenden Mengen abgeschiedener Oxide und entsprechender Unsicherheit spezifischer Leitfähigkeitswerte. Auf die Gegenseite so mit  $\text{SnO}_2$ -Filmen beschichteter  $\text{ZrO}_2$ -Scheiben wurde eine poröse Nickelschicht (ca.  $15 \text{ mg/cm}^2$ ) als Anode plasmagespritzt (Ni-Spritzpulver: Korngröße  $-100 \mu\text{m} + 40 \mu\text{m}$ , H. C. Stark, Berlin, Werk Goslar). Eine Halterung aus Aluminiumoxid-Keramik preßte Platinringe mit Zuleitungen für Strom- und Spannungsmessung gegen die Elektroden und führte Wasserstoff (mit  $3\%$   $\text{H}_2\text{O}$ ) an die Anode, Sauerstoff an die Kathode, unter Abdichtung der Gasräume gegen die Umgebung. Ein diese Halterung umgebender elektrischer Röhrenofen erzeugte die Betriebstemperatur von  $1000^\circ\text{C}$ . Gemessen wurde die Klemmenspannung der Zelle



als Funktion der Stromstärke zu verschiedenen Zeiten nach Inbetriebnahme bei  $1000^\circ\text{C}$ . Von einigen Zellen wurden nach Versuchsende Schliffbilder angefertigt.

#### Ergebnisse

Die Strom-Spannungs-Kennlinie einer HTBZ mit 8,9% Sb zeigt Abb. 2; es konnten bis zu  $136 \text{ mW/cm}^2$  entnommen werden. Zellen mit  $\text{SnO}_2$ -Kathoden anderen Sb-Gehalts führen auf ähnliche Kurven mit größerem Innenwiderstand. Deutlich variieren Zeitverhalten und

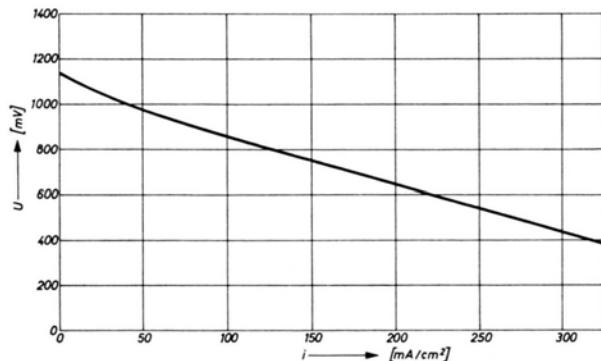


Abb. 2. Strom-Spannungs-Kennlinie einer HTBZ mit 8,9 At.-Proz. Sb in der  $\text{SnO}_2$ -Kathode; Betriebstemperatur  $1000^\circ\text{C}$ .

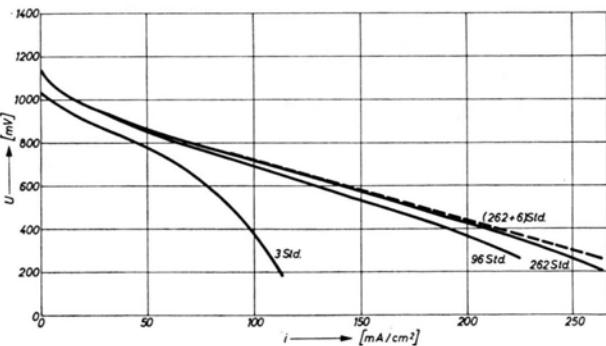


Abb. 3. Strom-Spannungs-Kennlinien einer HTBZ während 262 Betriebsstunden bei  $1000^\circ\text{C}$  sowie 6 Stunden nach Abkühlen und erneutem Hochheizen;  $\text{SnO}_2$ -Kathode mit 8,9 At.-Proz. Sb, gegenüber Abb. 2 geringere Oberflächenrauhigkeit des  $\text{ZrO}_2$ -Trägers.

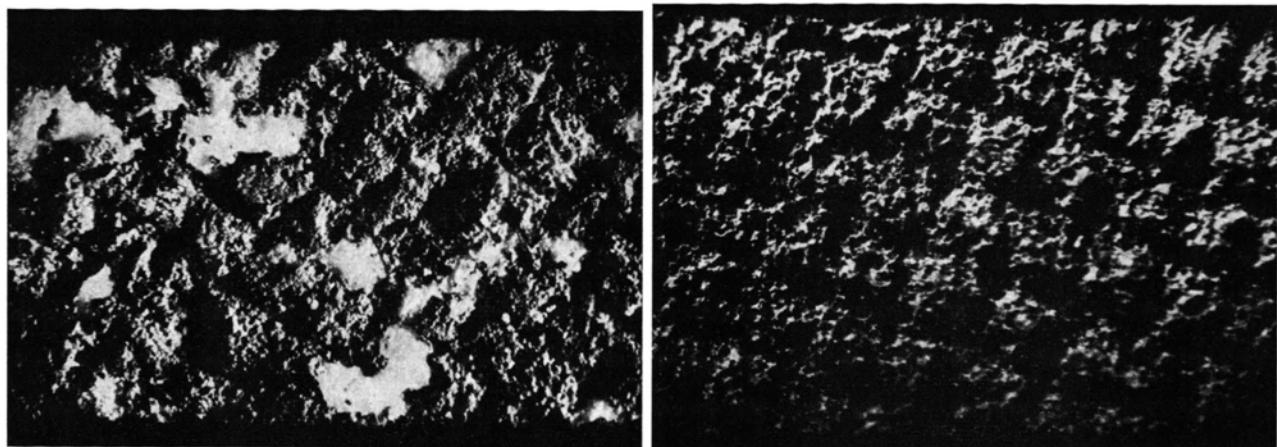


Abb. 4. Unterschiedliche Haftfestigkeit von  $\text{SnO}_2$ -Kathoden verschiedenen Sb-Gehalts auf porös aufgerauhitem Substrat aus stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$ ; Vergrößerung 40-fach.

Haftfestigkeit mit dem Sb-Gehalt: Filme mit einer Dottierung  $\leq 4,5\%$  erfahren während 24–48 Stunden kathodischer Belastung bei  $1000^\circ\text{C}$  eine Leistungsminde rung; HTBZ-n mit Kathoden, die 8,9–27% Sb enthielten, zeigten besonders während der ersten 96 Betriebsstunden Leistungszunahme, die auch, aber nicht nur, einem Dichtsintern der Anodenkammer mit parallel gehender Erhöhung der Ruhespannung zuzuschreiben war (Abb. 3). In der Folge konnten solche Zellen noch bis zu 262 Stunden lang belastet, auf Zimmertemperatur abgekühlt und bei  $1000^\circ\text{C}$  erneut in Betrieb genommen werden, ohne daß die Kennlinie eine Verschlechterung erfuhr (Abb. 3). Die Filme kleinen Sb-Gehalts wiesen nach Versuchsende Bereiche auf, wo  $\text{SnO}_2$  mit anhaftender Keramik abgeplatzt war (Abb. 4 a); dagegen erschienen die Schichten höheren Sb-Gehalts äußerlich unverändert (Abb. 4 b). Dies bewies auch das Schliffbild, das den  $\text{SnO}_2$ -Film nach kathodischer Belastung bei  $1000^\circ\text{C}$  als ca.  $10 \mu\text{m}$  dicke, die Konturen des Substrats lückenlos nachzeichnende Schicht zeigt.

#### Diskussion

Nach diesen Ergebnissen ist eine Beeinträchtigung der Haftsicht  $\text{SnO}_2$ (dotiert)/ $\text{ZrO}_2$  durch eine elektro-

chemische Reaktion bei kathodischer Belastung unwahrscheinlich. Die bei kleinen Antimonzusätzen beobachtete Absplitterung muß den auf Grund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten ( $\alpha_{\text{ZrO}_2} = 10$  bis  $11 \cdot 10^{-6} \text{ cm/cm }^\circ\text{C}$ ;  $\alpha_{\text{SnO}_2} = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm/cm }^\circ\text{C}$ ) im  $\text{ZrO}_2$ -Substrat verursachten Zugspannungen zugeschrieben werden, während bei größerem Antimongehalt offenbar eine Angleichung der Koeffizienten stattfindet.

Die bei unseren Versuchen erreichten, aus dem geraden Kennlinienteil berechneten Innenwiderstände betrugen  $0,4$ – $0,6 \Omega$ , wovon bei einer Elektrolytdicke  $d = 0,1 \text{ cm}$ , einer effektiven Fläche  $F = 4,9 \text{ cm}^2$  und einem spezifischen Elektrolytwiderstand  $\varrho = 5,2 \Omega \cdot \text{cm}$  (bei  $1000^\circ\text{C}$ ) ca.  $0,1 \Omega$  auf den Elektrolyten entfallen. Vernachlässigt man den Beitrag der Anode, so bleibt ein der Zinnoxidkathode zuzuordnender „Kontaktwiderstand“ von  $0,3$ – $0,5 \Omega$ , der auch an anderer Stelle gefunden wurde<sup>6</sup>, und an dessen Herabsetzung wir arbeiten (siehe Abb. 2 und 3, die sich bei gleichem Antimongehalt der Kathode durch die Rauhigkeit des  $\text{ZrO}_2$ -

Die hier mitgeteilten Untersuchungen wurden vom BMBW finanziell unterstützt.