

## Brèves communications - Kurze Mitteilungen

## Brevi comunicazioni - Brief reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. — Für die kurzen Mitteilungen ist ausschließlich der Autor verantwortlich. — Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. — The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

### Über optische Untersuchungen an Deckschichten auf Aluminium

Es ist bekannt, daß elektrolytisch erzeugte Oxydschichten auf Aluminium doppelbrechend sein können. Die Doppelbrechung verschwindet beim Imbibieren mit passenden Flüssigkeiten; somit handelt es sich weder um Eigen- noch um Spannungsdoppelbrechung, sondern um Formdoppelbrechung<sup>1</sup>, die in der dispersen Struktur der Schichten ihre Ursache hat. Im folgenden wird über die Abhängigkeit der *Optik der Deckschicht* von der *kristallographischen Orientierung der metallischen Unterlage* berichtet.

*Experimentelles.* Als Ausgangsmaterial dienten fast ausschließlich Einkristalle aus Reinstaluminium. An diesen wurden parallel einfach indizierten Netzebenen Flächen angeschliffen und in einer Mischung von Eisessig und konzentrierter Perchlorsäure elektrolytisch poliert, die sich für unsere Zwecke besser eignete als die von JACQUET<sup>2</sup> angegebene Lösung. Die auf der so vorbereiteten Kristalloberfläche erzeugten Deckschichten wurden darauf nach Anritzen der Ränder durch kurze anodische Behandlung im Glänzbad abgelöst<sup>3</sup>. Diese Methode der Schichtablösung verändert nach vergleichenden Versuchen die Eigenschaften der Deckschicht nicht, hat aber den Vorteil, daß sich der Aluminiumkristall zu weiteren Versuchen verwenden läßt, so daß auf ein und derselben Anschlifffläche sehr viele Schichten hergestellt werden können.

Schichten, die Formdoppelbrechung aufweisen, entstanden in folgenden Elektrolyten: Oxalsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und phosphorige Säure, und zwar sowohl bei Gleichstrom- wie auch bei Wechselstrombehandlung.

*Ergebnisse.* Schichten auf Anschliffflächen parallel (100) und (111) des Aluminiumkristalls zeigen die Formdoppelbrechung einer optisch positiven einachsigen Indikatrix; die optische Achse steht senkrecht zu der Schicht. In Schichten auf Anschliffflächen beliebiger anderer Orientierung ist die Indikatrix optisch zweiachsig und ebenfalls optisch positiv, und die spitze Bisektrix steht senkrecht zu der Schicht. Die Größe des Achsenwinkels hängt stark von der Art des verwendeten Elektrolyten, weniger oder gar nicht dagegen von seiner Konzentration, von der Badspannung, von der Behandlungsdauer und somit der Schichtdicke ab. Die folgende Tabelle gilt für Schichten auf (110) des Aluminiums und 15° C Badtemperatur.

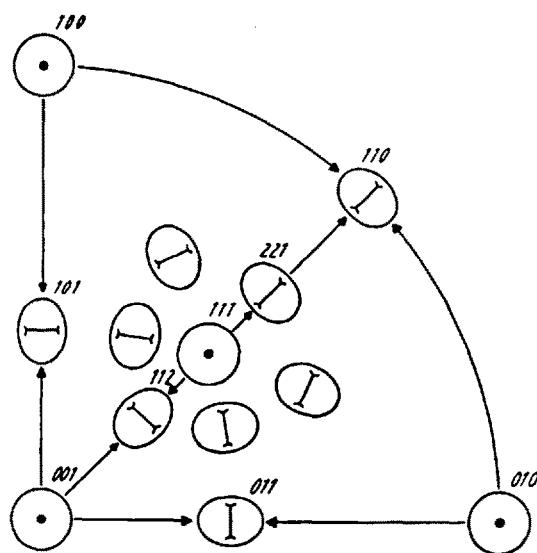
Elektrolyt	Badspannung (Gleichstrom)	Achsenwinkel (2 V)
0,1–1,0 m (COOH) <sub>2</sub>	24–72 V	45–50°
0,5–2,0 m H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8–30 V	22–26°
0,5–2,0 m H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	24–72 V	22–26°
0,5–2,0 m H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	24–72 V	30–35°

<sup>1</sup> K. HUBER, Helv. chim. acta 28, 1416 (1945).

<sup>2</sup> P. A. JACQUET, C. r. 205, 1252 (1937).

<sup>3</sup> Dasselbe Verfahren wurde kürzlich von P. LACOMBE und L. BEAUPARD, Metal treatment 12, 223 (1945/46) beschrieben.

Über die Orientierung der Achsenebene in der Deckschicht gibt die nachstehende Figur Aufschluß.



In der Figur sind einige Flächen am Aluminiumkristall in stereographischer Projektion aufgetragen. Für diese Flächen ist jeweils qualitativ die Optik der auf ihnen entstehenden Schichten angegeben durch die Projektion der Indikatrix auf die Schichtfläche. Es bedeutet (○) optisch einachsig, Achse senkrecht stehend; (○) optisch zweiachsig, spitze Bisektrix senkrecht stehend; das eingeschriebene I gibt die Projektion der Achsenebene auf die Schichtfläche. Von den eingetragenen Flächen geben solche parallel zu (110) Deckschichten mit den höchsten Achsenwinkeln. Für zwei Zonen am Aluminiumkristall [100] und [110] ist die Veränderung des Achsenwinkels angedeutet: er nimmt in Richtung der Pfeile kontinuierlich zu.

Die Ergebnisse zeigen, daß neben der Wachstumsrichtung der Schicht die kristallographische Orientierung der Metallunterlage die Optik der Deckschicht bestimmt. Parallelen zur Kristalloptik drängen sich insofern auf, als Schichten auf Aluminiumflächen mit drei- und vierzähliger Symmetrie einachsig sind, entsprechend der Optik des tri- und tetragonalen Kristallsystems, während Schichten auf Aluminiumflächen mit niedrigerer Symmetrie zweiachsig sind, dem rhombischen und niedriger symmetrischen Kristallsystemen entsprechend.

Durch die engen Beziehungen zwischen der Metallunterlage und den optischen Eigenschaften der Deckschicht erscheint die polarisationsoptische Untersuchung der Deckschicht eine geeignete Methode zur Erforschung der Struktur des Metalles im weitesten Sinne.

K. HUBER und A. GAUGLER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Bern, den 22. November 1946.

## Summary

The double refraction of oxide films on Al conditioned by an electrolytic treatment of the metal in oxalic acid, sulphuric acid and so on ("Eloxal"-layers) is due only to the disperse structure of the film ("Formdoppelbrechung"), since the substances the film consists of are optically isotropic.

The optical properties depend, excepting the formation conditions, in a very characteristic manner on the crystallographic orientation of the metallic surface.

### Measurements on the Electrical Resistivity of Thin Nickel Films

Some months ago we published in *Nature*<sup>1</sup> a preliminary note in which we reported measurements on the electrical resistance of thin nickel films. These films were obtained by cathode discharge, and the experiment-

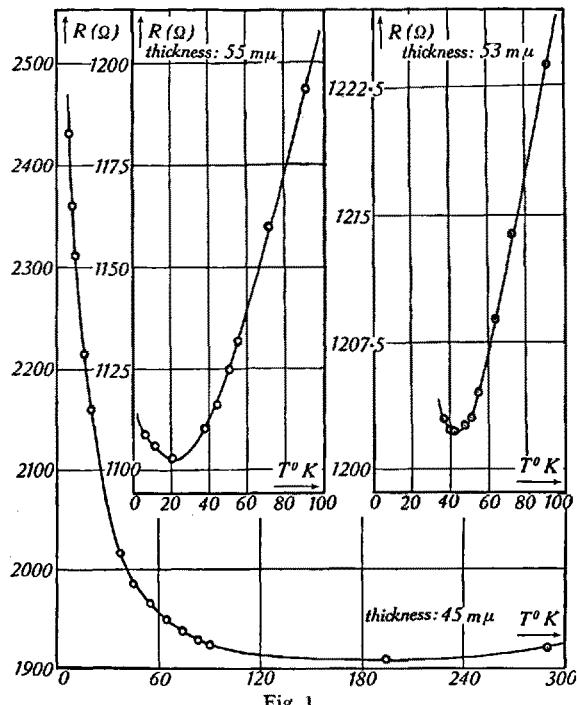


Fig. 1.

al technique for the production and the mounting of the films were published by us in *Physica*<sup>2</sup>.

In our paper published in *Nature* we drew attention to some peculiar properties that those thin films possess. Below a certain thickness (about 40 mμ) the temperature coefficient for the electrical resistance was negative from low up to ordinary temperatures, and the films thicker than 40 mμ possessed a minimum (see Fig. 1) depending on their thickness. COLOMBANI<sup>3</sup> has also found a negative temperature coefficient for a thickness less than 220 mμ. On the other hand DE HAAS and VAN DEN BERG<sup>4</sup> published some years ago measurements of the electrical resistance of gold wires which show at

liquid helium temperatures a minimum of the same type as our nickel films. Recently SHALYT<sup>1</sup> reported measurements on bismuth wires and found a minimum in the resistance curve at 4° K. Discussing these different ex-

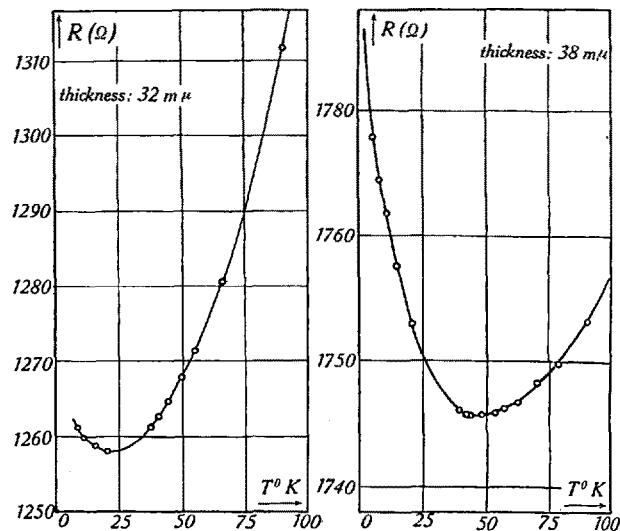


Fig. 2.

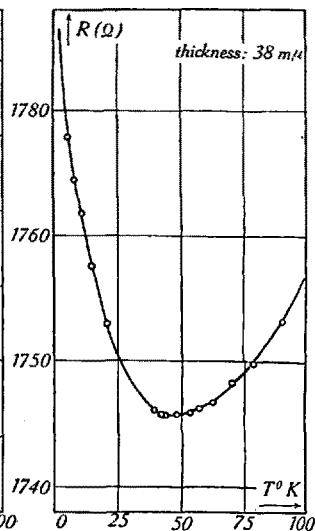


Fig. 3.

perimental results we were inclined to believe that the observed phenomena are produced by a size factor for the respective conductors.

Recently we made new measurements, and we were a little deceived by these. The place of the minimum for the resistance curve as a function of the

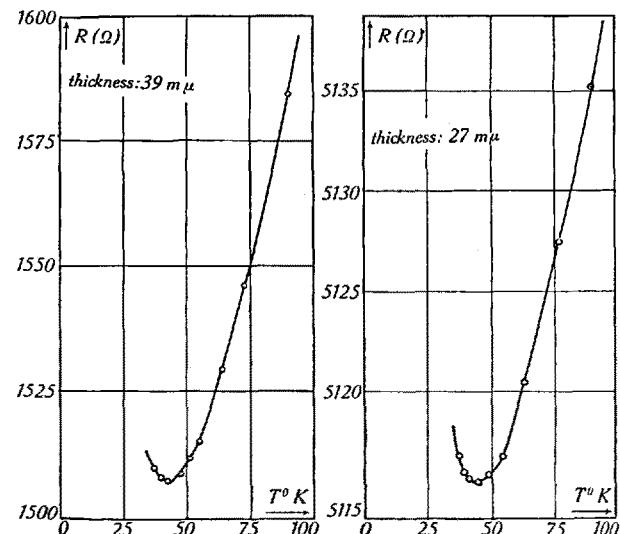


Fig. 4.

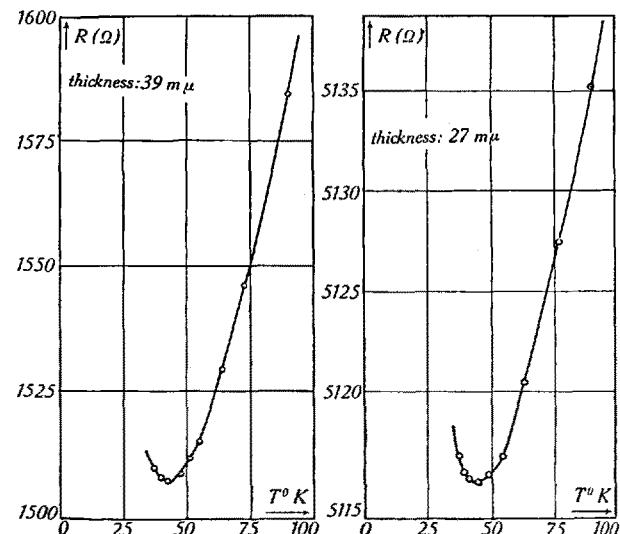


Fig. 5.

thickness seems not to be so well reproducible as we believed before. It depends strongly (see Figs. 2, 3, 4, and 5) on the experimental conditions of formation of the films. We observed further that when those films are heated the minimum is displaced to lower temperatures and finally disappears completely (Figs. 6a, 6b, and 6c).

<sup>1</sup> A. VAN ITTERBEEK and L. DE GREVE, *Nature* 158, 100 (1946).

<sup>2</sup> A. VAN ITTERBEEK and L. DE GREVE, *Physica* 11, 78 (1944); 11, 465 (1946); 11, 470 (1946).

<sup>3</sup> A. COLOMBANI, *Ann. Phys.* 19, 272 (1944).

<sup>4</sup> W. J. DE HAAS and G. J. VAN DEN BERG, *Physica* 3, 440 (1936); 4, 663 (1937).

<sup>1</sup> S. SHALYT, *J. Phys.*, Moscou, 8, 315 (1944).