

Erdalkalimetalle einerseits und der nachholende Ausbau der 3d- und 4d-, 4f- und 5f-Zustände anderseits. Auf diese Weise wird leicht verständlich, daß ungeachtet der Besetzung der Quantenschalen mit $2n^2 = 2, 8, 18, 32 \dots$ Elektronen der Aufbau des P.S. in der alten Form die Perioden 2, 8, 8, 18, 18,

32, 32, . . . aufweisen muß. Dieser Umstand bereitet dem Verständnis erfahrungsgemäß besondere Schwierigkeiten.

Gemäß der Anlage der Darstellung lassen sich die 4 Quantenzahlen für jedes ein Element hervorbringende Elektron ohne große Schwierigkeiten ablesen.

Der Hall-Effekt von Rubidium

Von ERICH KRAUTZ

Aus dem Institut für technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforsch. 5 a, 13–15 [1950]; eingegangen am 27. Oktober 1949)

Es wird die Hall-Konstante von Rubidium zu $10^6 \cdot A_H = -5920 \pm 140$ [CGS] bestimmt und das Verhalten des Rubidiums hinsichtlich des Leitungsmechanismus im Vergleich mit den übrigen Alkalimetallen diskutiert. Rubidium erscheint als einziger Vertreter der klassischen Elektronengasvorstellung.

Für die Erforschung des Leitungsmechanismus im Festkörper besitzen die galvanomagnetischen Effekte eine sehr große Bedeutung, da mit ihrer Hilfe Aussagen über Art, Zahl, Bindung und Beweglichkeit der Ladungsträger zu gewinnen sind. Trotz dieser Wichtigkeit ist die Zahl der kritisch durchgeführten Hall-Effekt-Untersuchungen verhältnismäßig klein und das erfaßte Versuchsmaterial leider noch recht lückenhaft. Grund dafür ist sicherlich die Tatsache, daß der Aufwand für die Durchführung galvanomagnetischer Präzisionsmessungen insbesondere bei chemisch leicht reagierenden Metallen nicht unbedeutlich ist. Die vom Standpunkt der Elektronentheorie der Metalle besonders einfachen einwertigen Alkalimetalle oxydieren z. B. sehr rasch an der Luft. Diese experimentelle Schwierigkeit wurde jedoch von verschiedenen Autoren überwunden. W. Nernst und A. v. Ettingshausen¹ führten als erste Hall-Konstanten-Messungen an Natrium bei Zimmertemperatur durch, und später A. W. Smith² an Lithium. In neuerer Zeit wurden recht sorgfältige Messungen an Natrium, Kalium und Cäsium von F. J. Studer und W. D. Williams³ durchgeführt. Genaue Messungen am Rubidium fehlten indessen bis jetzt.

Auf Grund der experimentellen Untersuchungen von E. Justi⁴ und einer neu aufgestellten, von speziellen Modellvorstellungen weitgehend unabhängigen Theorie von M. Kohler⁵ haben die galvanomagnetischen Effekte erneut sehr an Interesse gewonnen. Nach diesen Arbeiten ist die von A. Sommerfeld⁶ entwickelte Elektronentheorie, die auf der Vorstellung der Existenz eines freien isotropen Elektronengases beruht, selbst für die elektrisch gut leitenden Alkalimetalle nicht mehr ohne weiteres als gültig anzunehmen, zumindest nicht bei tiefen Temperaturen und sehr starken Magnetfeldern, wo Anisotropien der Bindung und Stoßzeit der Elektronen gefunden wurden.

Die Meßprobe

Die größte Schwierigkeit bei der Messung der Hall-Konstanten von Rubidium lag, wie bei den übrigen Alkalimetallen, zunächst darin, jede Verunreinigung und Oxydation der Meßprobe peinlichst auszuschließen. Diese fallen nämlich deswegen so sehr ins Gewicht, weil man aus meßtechnischen Gründen für Hall-Effekt-Messungen möglichst dünne Metallfolien verwendet, um noch gut meßbare Hall-Spannungen zu erhalten. Bei solchen dünnen Metallfolien machen sich aber Oberflächenverunreinigungen und Oxydschichten bei stark reaktionsfähigen Metallen sehr störend bemerkbar. Man legt in solchen Fällen der Auswertung nämlich eine größere als wirklich vorhandene Dicke der Meßprobe zugrunde und berechnet dann dadurch eine zu kleine Hall-Konstante. Zur Vermeidung solcher Fehlerquellen wurde ein flaches Quarzgefäß benutzt. Es wurde aus zwei plangeschliffenen rechteckigen Quarzplatten (9 × 18 mm) hergestellt, die am Rand verschmolzen und mit Zuführungen versehen wurden. Abb. 1a zeigt die Meßprobe im Maßstab 1 : 1,3. In dieses Gefäß wurde reinstes Rubidium im Vakuum hineingegeben.

¹ W. Nernst u. A. v. Ettingshausen, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa, 94, 560 [1886].

² A. W. Smith, Physic. Rev. (2) 8, 79 [1916].

³ F. J. Studer u. W. D. Williams, Physic. Rev.

(2) 47, 291 [1935].

⁴ E. Justi, Ann. Physik (6) 3, 183 [1948].

⁵ M. Kohler, Ann. Physik (5) 34, 23 [1939].

⁶ A. Sommerfeld, Hdb. Physik 24, II, 333 [1933].



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.

destilliert, wie es von E. Justi⁴ zur Messung der Abhängigkeit des Widerstandes vom Magnetfeld benutzt wurde. Die beiden Stromzuführungen und Hall-Elektroden sind gemäß den Forderungen für Hall-Effekt-Präzisionsmessungen so gestaltet, daß die Zuführungsdrähte nicht direkt in die Meßprobe hineinragen, sondern die elektrischen Verbindungen zwischen der Rubidiumfolie und den vakuumdichten Durchführungen, insbesondere bei den Hall-Elektroden, selbst aus Rubidium bestehen, so daß die Kontakte zwischen dem Rubidium und den Zuführungen außerhalb des Bereiches höchster magnetischer Feldstärke liegen, wodurch ein sonst störender sekundärer Ettingshausen-Effekt weitgehend zu vermeiden ist. Die Dicke der Rubidiummeßprobe wurde auf

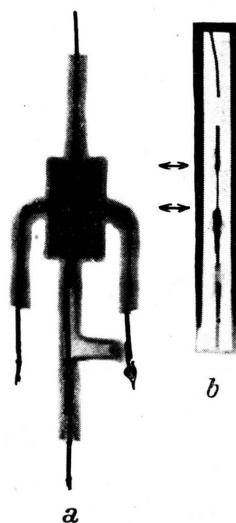


Abb. 1. Rubidium-Meßgefäß, a in Aufsicht, b in Seitenansicht bei Durchleuchtung mit Röntgenlicht.

zweierlei Weise gemessen, erstens optisch mit Hilfe eines Mikroskopes mit mikrometrisch meßbarer Feinverstellung, zweitens an Hand des seitlich aufgenommenen Röntgendifurchleuchtungsbildes entsprechend Abb. 1b. Wie man gut erkennen kann, ist die eine, nicht durch Hall-Elektroden-Zuführungen verdeckte Hälfte der Rubidiumfolie zwischen den beiden eingezeichneten Pfeilen von sehr gleichmäßiger Dicke und gut ausmeßbar. Nach beiden an über 10 Stellen der Folie durchgeföhrten Messungen ergab sich übereinstimmend eine Dicke von $0,176 \pm 0,003$ mm.

Die Versuchsanordnung

Zur Vermeidung störender sekundärer thermomagnetischer Effekte wurde die Hall-Spannung mittels Komensation, d. h. also ohne Auftreten von Hall-Strömen, durch Vergleich mit einem Weston-Normalelement gemessen, und zwar mit Hilfe des thermokraftfreien 5-dekadigen Kompensationsapparates von Diesselhorst mit kleinem Widerstand. Durch Kommutierung von Magnetfeld und elektrischem Feld und Mittlung über die zugehörigen Meßwerte wurden auch thermoelektrische Störeffekte ausgeschaltet. Durch Verdrillung der Zuleitungen direkt von

der Meßprobe ab wurde dafür gesorgt, daß außerdem keine zusätzlichen, durch Induktion hervorgerufenen Störspannungen auftraten. Für die Herstellung der erforderlichen hohen magnetischen Feldstärken wurde der Boas-Magnet benutzt. Bei der vorliegenden Meßprobe konnten mühelos magnetische Feldstärken bis 30 000 Gauß angewendet werden. Die magnetische Feldstärke wurde bei jeder Messung mit Induktionsspule und Fluxmeter gemessen.

Meßergebnisse

Die Auswertung der Messungen erfolgte nach der bekannten Beziehung für die Hall-Konstante

$$U = A_H \frac{\mathfrak{H} I}{d},$$

wobei U die gemessene Hall-Spannung, d die Dicke der Meßprobe, \mathfrak{H} die angewandte magnetische Feldstärke und I die angewandte Stromstärke bedeuten. Die Meßergebnisse zeigt Tab. 1.

Die Hall-Konstante für Rubidium ergibt sich somit zu $10^6 \cdot A_H = -5920 \pm 140$ [CGS].

Folgerungen

Nachdem nunmehr sämtliche Hall-Konstanten der Alkalimetalle bei Zimmertemperatur experimentell bestimmt sind, verlohnt sich ein Vergleich mit den Voraussagen der Theorie und eine Abschätzung der Beweglichkeit der Ladungsträger.

In Tab. 2 ist das aus gemessenen und nach dem Modell der freien Elektronen berechneten Werten bestimmte Produkt $A_H \cdot n$ (Hall-Konstante \times Zahl der

| \mathfrak{H} [Gauß] | I [Amp] | $U \cdot 10^6$ [V] | d [mm] | $A_H \cdot 10^4$ [CGS] |
|--------------------------|--------------|-----------------------|-------------|---------------------------|
| 27 300 | 0,09905 | 0,930 | 0,176 | 60,6 |
| 27 300 | 0,2015 | 1,809 | 0,176 | 57,9 |
| 27 900 | 0,1931 | 1,795 | 0,176 | 58,7 |
| 27 900 | 0,5574 | 5,53 | 0,176 | 60,6 |
| 28 900 | 0,2018 | 1,957 | 0,176 | 59,2 |
| 28 900 | 1,0814 | 10,34 | 0,176 | 58,4 |
| | | | | $59,2 \pm 1,4$ |

Tab. 1. Meßergebnisse.

| Metall | $10^{-15} \cdot A_H \cdot n$ gemessen | $10^{-18} \cdot A_H \cdot n$ berechnet | Abweichungen % |
|--------|--|---|-------------------|
| Li | 78,7 | 62,4 | + 26,1 |
| Na | 64,0 | 62,4 | + 2,56 |
| K | 55,9 | 62,4 | - 10,4 |
| Rb | 63,9 | 62,4 | + 2,4 |
| Cs | 67,9 | 62,4 | + 8,8 |

Tab. 2. Abweichungen vom Modell der freien Elektronen bei den Alkalimetallen.

| | Li | Na | K | Rb | Cs |
|--|---------|---------|----------|---------|----------|
| Zahl der Atome/cm ³ $n \cdot 10^{-22}$ [cm ⁻³] | 4,63 | 2,56 | 1,33 | 1,08 | 0,87 |
| Charakterist. Temperatur Θ [abs] | 430 | 159 | 126 | 85 | 68 |
| Hall-Konstante ber. [CGS] . . | 0,00135 | 0,00246 | 0,004715 | 0,00579 | 0,007375 |
| Hall-Konstante gem. [CGS] . . | 0,0017 | 0,0025 | 0,0042 | 0,00592 | 0,0078 |
| Spezif. Widerstand 10 ⁸ [$\Omega \text{ cm}$] . | 8,55 | 4,34 | 6,38 | 11,0 | 19,0 |
| Beweglichkeit bei $T = 273^\circ$ abs [cm/sec/V/cm] | 20,5 | 57,7 | 65,8 | 53,8 | 41,1 |

Tab. 3. Hall-Konstante und Beweglichkeit der Elektronen bei den Alkalimetallen.

Atome/cm³) für alle Alkalimetalle eingetragen, das bei strenger Erfüllung der Theorie des freien Elektronengases konstant sein muß. Man sieht, daß die Übereinstimmung zwischen gemessenen und nach der klassischen Theorie berechneten Werten für Natrium und Rubidium recht gut ist. Die Abweichungen betragen nur rund + 2,5%. Die Abweichungen bei den spezifisch leichten Elementen liegen mit — 10,4% für Kalium und + 26,1% für Lithium sowie mit 8,8% für Cäsium jedoch außerhalb der heute meßtechnisch einhaltbaren Fehlergrenze.

Aus dem negativen Vorzeichen der Hall-Konstanten und der hinreichenden Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie darf man bei Rubidium für Temperaturen oberhalb der charakteristischen Temperatur ($T > \Theta$) folgern, daß der Strom ein reiner Elektronenstrom ist. Das Valenzelektron ist für den angegebenen Temperaturbereich für den Leitungsmechanismus als praktisch frei anzusehen in dem Sinne, daß die Eigenwertverteilung der Elektronen proportional zum Quadrat des Ausbreitungsvektors der Elektronenwellen anzusetzen ist, worauf für die Alkalimetalle, bis auf Rubidium, auch schon C. Zener⁷ hingewiesen hat.

Diese Schlußfolgerung für Rubidium steht in Übereinstimmung mit Messungen von E. Justi⁴, wonach Rubidium keine meßbare Widerstandsänderung bei magnetischen Feldstärken bis zu 40 000 Gauß selbst bei tiefer Temperatur zeigte, und mit der von M. Kohler in großer Allgemeinheit theoretisch gewonnenen Erkenntnis, daß sowohl große Widerstandsänderung im Magnetfeld als auch große Abweichungen der Hall-Konstanten von dem theoretischen Wert für freie Elektronen typisch sind für stärkere Aniso-

tropie der Bindung der Elektronen der Fermi'schen Grenzenergie im Kristallgitter. Rubidium ist hiernach wohl der einzige Vertreter des freien Elektronengas-modells. Bei Kalium ist dagegen eine Abweichung des Leitungsmechanismus von dem des freien Elektronengases vorhanden in der Weise, wie sie sonst nur bei Substanzen mit Defektelektronenleitung auftritt. Für Lithium scheint eine erneute Messung der Hall-Konstanten unter Berücksichtigung aller bei Präzisionsmessungen heute zu beachtenden Fehlerquellen angebracht, bevor weittragende theoretische Schlüsse gezogen werden. Zu beachten ist im übrigen, daß die Messung der Hall-Konstanten für Lithium bei Zimmertemperatur gerade in einem Temperaturgebiet $T \leq \Theta$ erfolgte, wo die Theorie noch keineswegs quantitative Aussagen zu ergeben vermag.

Aus den bisher für die Alkalimetalle bestimmten Leitfähigkeitswerten und Hall-Konstanten läßt sich auch noch die Beweglichkeit v_- der Elektronen bzw. $v_- - v_+$ des resultierenden Stromes bei Auftreten verschiedenartiger Ladungsträger bei Zimmertemperatur in erster Näherung gut abschätzen, was in Tab. 3 geschehen ist.

Bei Natrium und Rubidium haben wir hiernach für $T > \Theta$ bei kleinerer Leitfähigkeit etwa mit der gleichen Beweglichkeit wie bei Silber zu rechnen.

Zum Schluß möchte ich meinen besonderen Dank aussprechen der Osram G.m.b.H. für die Überlassung einer kleinen Probe reinsten Rubidiums, der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft für finanzielle Hilfe für den Wiederaufbau der Meßeinrichtungen, Hrn. Prof. W. Hoffmann für die freundl. Erlaubnis zur Benützung seiner Röntgendifrakturenanlage und insbesondere Hrn. Prof. E. Justi für die Bereitstellung von Meßapparaten sowie für wertvolle Diskussionen zusammen mit Hrn. Prof. M. Kohler über mannigfache Probleme der metallischen Leitfähigkeit.

⁷ C. Zener, Physic. Rev. (2) 47, 636 [1935].