

Der Hall-Effekt von Iridium*

Zusammenhang zwischen Hall-Effekt und Elektronenanordnung der Edelmetalle

Von P. O. GEHLHOFF, E. JUSTI und M. KOHLER

Aus dem Institut für techn. und theor. Physik der Techn. Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforsch. 5a, 16–18 [1950]; eingegangen am 22. Dezember 1949)

Nach den Hall-Koeffizienten von Ru und Rh haben wir nunmehr auch den von Ir gemessen und zu $10^6 \cdot A_H = +318$ bei Zimmertemperatur bzw. $+349$ [$\text{cm}^{5/2} \text{g}^{-1/2}$] bei 81°abs bestimmt. Abgesehen von Osmium, das sich nicht zu geeigneten Blechen oder Folien verformen läßt, sind nunmehr die Hall-Koeffizienten aller Platinmetalle bekannt, die wegen der nicht aufgefüllten inneren Schalen dieser Atome besonderes Interesse beanspruchen. Es zeigt sich, daß in der 4. Periode des Systems $10^6 \cdot A_H$ von $+2200$ bei Element 44 (Ru) monoton bis auf -871 bei 47 (Ag) abnimmt; ganz symmetrisch sinkt $10^6 \cdot A_H$ in der 5. Periode von $+3150$ bei Element 75 (Re) monoton auf -810 bei 79 (Au). Dieser Befund entspricht der quantenmechanischen Deutung des anomalen Hall-Effektes insofern, als die Löcher in den d-Bändern (Defektelelektronen) innerhalb einer Periode mit steigender Ordnungszahl zugunsten der Elektronen des s-Bandes zurücktreten, wobei Abweichungen der Elektronenanordnung im Festkörper von der spektroskopisch ermittelten Anordnung im freien Atom zu konstatieren sind. Ein Zweibändermodell gestattet die auf die d- und s-Elektronen entfallenden Leitfähigkeitsanteile zu berechnen. Dasselbe Modell läßt die extrem großen positiven A_H -Werte von Ru und Re quantitativ nicht verstehen. Als mögliche Erklärung wird diejenige diskutiert, daß bei diesen Atomen auch die fast gefüllten s-Bänder mit ihren Löchern Defektelelektronen für das anomale Vorzeichen des Hall-Effektes beisteuern.

Nachdem wir kürzlich über Messungen des Hall-Effektes von Ruthenium¹ und Rhodium² berichtet hatten, teilen wir hier das Ergebnis unserer inzwischen abgeschlossenen Bestimmung des Hall-Effektes von Iridium bei Zimmertemperatur und 80°abs mit und diskutieren anschließend den Zusammenhang zwischen Hall-Effekt und Valenzelektronen-Anordnung der Edelmetalle.

Zur Messung stand eine von der Heraeus-Platinschmelze in Hanau aus ihrem derzeit reinsten verfügbaren Ir gewalzte Folie von nominell 0,1 mm Dicke zur Verfügung.

Zur Prüfung auf Reinheit, und weil nach Kohler³ für die Definition der „großen Feldstärke“ der Quotient A_H/Q_T maßgebend ist, wurde der Restwiderstand des Ir bestimmt. Für die bei 1000°C 1 Stunde getemperte Ir-Probe ergab sich das Widerstandsverhältnis bei siedender Luft von $80,87^\circ \text{abs}$ zu $r_{80,87} = R_{80,87^\circ}/R_{273^\circ} = 0,2184$; danach ist unser Ir etwas unreiner als bei Meißner und Voigt⁴ $r_{80,87} = 0,2035$ (interpoliert) und reiner als bei

Holborn⁵ $r_{80,87} = 0,2246$ (interpoliert). Der Restwiderstand betrüge demnach $z = 0,0544$ statt $z = 0,0477$ (Meißner), falls bei Ir die Nernst-Matthiessensche Regel gälte, was nach den Meßwerten von Meißner⁴ offenbar ebensowenig der Fall ist wie bekanntlich beim Pt-Widerstandsthermometer.

Die mikrometrische Dickenbestimmung ergab als Mittelwert über 10 Einzelmessungen $d = 0,097 \text{ mm}$, ein Zahlenwert, der hinreichend gut übereinstimmt mit dem Betrag $d = 0,096_4 \text{ mm}$, wie er aus dem Gewicht ($1,296_{0,5} \text{ g}$), der Fläche (600 mm^2) und der angenommenen Dichte von $s = 22,4 \text{ g/cm}^3$ folgt. Der letztgenannte Wert wurde wegen seiner größeren Zuverlässigkeit für die Berechnung der Hall-Konstanten aus Feldstärke und Hall-Spannung benutzt.

Die Messung der Hall-Spannung erfolgte wiederum mit dem 5-dekadigen Diesselhorst-Kompensator durch Vergleichung mit einem Weston-Normalelement; der Belastungsstrom betrug bei 300°abs 0,782, bei 80°abs 0,812 A. Die magnetische Feldstärke, die wiederum fluxmetrisch bestimmt wurde, betrug

* 6. Mitteilung von E. Justi u. Mitarb. über Hall-Effekt-Messungen, vgl. auch diese Z. 4a, 561 [1949].

¹ E. Justi, Z. Naturforsch. 4a, 472 [1949].

² P. O. Gehlhoff u. E. Justi, ebd. 4a, 561 [1949].

³ M. Kohler, Ann. Physik (6) 5, 99 [1949].

⁴ W. Meißner u. B. Voigt, Ann. Physik 7, 921 [1930].

⁵ L. Holborn, Ann. Physik (4) 59, 145 [1919].



45,3 bis 48,1 kGauß bei Zimmertemperatur und 23,3 kGauß bei $81,0^\circ$ abs; sie wurde jeweils kommutiert, um den doppelten Betrag der Hall-Spannung zu erhalten. — Das Vorzeichen der Hall-Spannung bzw. des Hall-Effektes wurde wiederum durch Vergleichung mit einer Au-Folie ermittelt, die bekanntlich normalen Hall-Effekt aufweist.

Als Mittelwert aus 58 Einzel-Einstellungen ergibt sich, merklich unabhängig vom Magnetfeld, eine Hall-Konstante

$$\left. \begin{aligned} \text{bei } 300^\circ \text{ abs von } A_H \cdot 10^6 &= +318 \\ \text{bei } 81,0^\circ \text{ abs von } A_H \cdot 10^6 &= +349 \end{aligned} \right\} [\text{cm}^{5/2} \text{ g}^{-1/2}].$$

Der Hall-Effekt des Ir ist also ebenso wie bei Ru und Rh anomalous, anders als bei Pt und Pd; da die Meßgenauigkeit $\pm 10\%$ kaum überschreiten dürfte, fällt die Temperaturabhängigkeit in die Fehlergrenze.

Aus dem Hall-Koeffizienten und dem aus der Literatur entnommenen spezif. Widerstand $10^4 \rho_{273} = 0,0493$ des Ir ergibt sich die Beweglichkeit zu $(v_+ - v_-) = 0,1 \cdot A_H / \rho = +6,45$ [(cm/sec)/(Volt/cm)].

Metall	„Ma“	Ru	Rh	Pd ⁶	Ag ⁸
<i>Z</i>	43	44	45	46	47
<i>n_s</i>	1	1	1	0	0
<i>n_d</i>	4	3	2	0	0
$10^6 A_H$?	+2200	+330	-680	-871
Metall	Re ⁷	Os	Ir	Pt ⁹	Au ¹⁰
<i>Z</i>	75	76	77	78	79
<i>n_s</i>	2	2	2	2	1
<i>n_d</i>	5	4	3	2	0
$10^6 A_H$	+3150	?	+318	-244	-819

Tab. 1.

Da es kaum als möglich erscheint, auch aus Osmium eine Folie herzustellen und dadurch unsere Messungen über den Hall-Effekt der Pt-Metalle zu komplettieren, sollen unsere Resultate schon jetzt im Zusammenhang diskutiert werden. Hierzu gehen wir zunächst von der Anordnung der Valenzelektronen der freien Atome aus, wie sie aus spektroskopischen Daten bekannt sind, wobei wir die Ordnungszahlen mit *Z*, mit *n_s* die Zahl der s-Elektronen und mit *n_d* die Zahl der zur Auffüllung der inneren d-Schale fehlenden Elektronen pro Atom (Defektelektronen) bezeichnen (Tab. 1).

⁶ K. H. Onnes u. B. Beckmann, Commun. phys. Lab. Univ. Leiden, Nr. 129a [1912].

⁷ G. Aschermann u. E. Justi, Physik. Z. 43, 207 [1942].

Wie man aus Tab. 1 sieht, nimmt gemäß der Erwartung der quantenmechanischen Theorie des Hall-Effektes¹¹ in jeder Periode die Hall-Konstante von großen negativen zu großen positiven Werten zu, wenn mit sinkender Ordnungszahl der Einfluß der s-Elektronen gegenüber dem der Defektelektronen stufenweise zurücktritt.

Wie der Fall des Pd mit $n_s = n_d = 0$ besonders deutlich zeigt, müssen die Besetzungszahlen des s- und d-Bandes im kristallinen Zustand von denen der freien Atome erheblich abweichen, wenn eine endliche elektrische Leitfähigkeit zustande kommen soll. Wir wollen nun unsere A_H -Messungen benutzen, um an Hand des Zweibändermodells von Mott¹² diese Abweichungen zu diskutieren. Dies Modell ergibt nach Sondheimer¹³

$$A_H = -\frac{c}{eN} \left[\frac{1}{n_s} \left(\frac{\kappa_s}{\kappa} \right)^2 - \frac{1}{n_d} \left(\frac{\kappa_d}{\kappa} \right)^2 \right] \dots, \quad (1)$$

wobei *N* die Zahl der Atome je cm^3 , $e = 4,802 \cdot 10^{-10}$ den Zahlenwert der Elementarladung in CGS-Einheiten, κ die elektrische Leitfähigkeit und κ_s bzw. $\kappa_d = \kappa - \kappa_s$ die Anteile der s- bzw. d-Elektronen am Leitungsvorgang bedeuten. Im Falle von Pd und Pt weiß man (vgl. Mott und Jones¹⁴) aus magnetischen und Legierungs-Beobachtungen, daß hier $n_s = 0,5 \dots 0,6$ ist. Bei reinem Pd und Pt ist außerdem $n_s = n_d$, weil die Zahl der vorhandenen Elektronen gerade ausreicht, um die d-Schale voll zu besetzen. Somit lassen sich die relativen Leitfähigkeitsanteile κ_s/κ bzw. κ_d/κ aus den beobachteten A_H -Werten obiger Formel berechnen; mit $n_s = n_d = 0,5$ findet man für Pd $\kappa_s/\kappa = 68\%$ bzw. $\kappa_d/\kappa = 32\%$, für Pt $\kappa_s/\kappa = 55\%$ bzw. $\kappa_d/\kappa = 45\%$. Diese Verhältniszahlen können durchaus temperaturabhängig sein, wie der Fall des Pd nach den Hall-Effekt-Messungen von Onnes und Beckman⁶ zeigt, die $\kappa_s/\kappa = 88\%$, $\kappa_d/\kappa = 12\%$ mit $10^6 A_H = -1385$ [$\text{cm}^{5/2} \text{ g}^{-1/2}$] ergeben.

⁸ Eigene unveröffentlichte Meßwerte für Degussa-Feinsilberfolien von $d = 0,0994$ bzw. $d = 0,928 \text{ mm}$, $H = 13,7 \dots 27,5 \text{ kGauß}$, $J = 0,156 \dots 0,924 \text{ A}$ bei Zimmertemperatur.

⁹ Eigene unveröffentlichte Meßwerte für 2 Degussa-Pt-Folien von $d = 0,0063_4$ bzw. $0,017_8 \text{ mm}$, $H = 27,1 \dots 45,9 \text{ kGauß}$, $J = 0,377 \dots 0,551 \text{ A}$ bei Zimmertemperatur.

¹⁰ Eigene unveröffentlichte Meßwerte für 1 Folie hier gereinigtem Au von $d = 0,070_8 \text{ mm}$ und eine Degussa-Feingoldfolie von $d = 0,95_3 \text{ mm}$, $H = 20,3 \dots 25,0 \text{ kGauß}$.

¹¹ N. F. Mott u. H. Jones, The Theory of properties of metals and alloys. Oxford, University Press 1936.

¹² N. F. Mott, Proc. phys. Soc. [London] 47, 571 [1935].

¹³ E. H. Sondheimer, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 193, 484 [1948].

In beiden Metallen sind also die Defektelektronen trotz des negativen Vorzeichens der Hall-Konstanten stark am elektrischen Leitungsvorgang beteiligt, aber der Einfluß der s-Elektronen ist überwiegend ($\chi_s/\chi > 50\%$).

Vergroßert man also die Anzahl der Defektelektronen, indem man zu Rh oder Ir übergeht, wo je ein Elektron weniger vorhanden ist, als zur vollständigen Auffüllung des inneren Bandes (d-Bandes) notwendig wäre, so schließt man aus dem positiven Vorzeichen von A_H auf die Ungleichung $\chi_s/\chi_d < \sqrt{n_s/n_d}$. Da man n_s und n_d in diesen Fällen nicht kennt, gelingt es nicht, χ_s/χ bzw. χ_d/χ zu bestimmen. Setzt man jedoch versuchsweise $n_s = 0 = \chi_s/\chi$ und $n_d = 1$, so erhält man nach (1) für Rh $10^6 \cdot A_H = + 855$ und Ir $10^6 \cdot A_H = + 895$, also viel zu große positive Werte für A_H . Dies lässt darauf schließen, daß auch bei diesen Metallen noch merklich s-Elektronen am Leitungsvorgang beteiligt sind, die den Absolutwert von A_H verkleinern.

Was schließlich den Fall des Ru betrifft, so ist dessen große positive Hall-Konstante nicht ohne weiteres verständlich, weil Gl. (1) selbst im Extremfall

völlig ausfallender s-Elektronen ($n_s = 0$ oder $n_s = 2$) nur $10^6 \cdot A_H = + 425$ mit $n_d = 2$ (nach Tab. 1) ergeben würde. Eine mögliche Erklärung sehen wir darin, daß das s-Band fast voll besetzt ist, so daß $n_s^* = 2 - n_s$ gilt, wo $n_s^* < 1$ die Anzahl der Löcher im s-Band bedeutet, die nunmehr positive Beiträge zum Hall-Effekt liefern. Demgemäß muß Gl. (1) jetzt modifiziert werden zu

$$A_H = + \frac{c}{eN} \left[\left(\frac{\chi_s}{\chi} \right)^2 \frac{1}{n_s^*} + \left(\frac{\chi_d}{\chi} \right)^2 \frac{1}{n_d} \right] \dots \quad (2)$$

Diese Deutung wird gestützt durch unseren Befund⁷ an Re, das eine volle Besetzung des s-Niveaus im freien Atom (vgl. Tab. 1) mit der extrem hohen Hall-Konstante $10^6 \cdot A_H = + 3150$ verbindet. Eine andere Erklärungsmöglichkeit bestände in der Berücksichtigung einer feineren Struktur des d-Bandes, entsprechend der Aufspaltung des d-Niveaus der freien Atome in 5 Teilniveaus zu je zwei d-Elektronen.

Wir danken wiederum der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft für die finanzielle Unterstützung, durch die der große technische Aufwand, der für diese Messungen notwendig ist, ermöglicht wurde.

Die Fermi'sche Grenzenergie bei den elektronischen Halbleitern

Von HELMUT MÜSER

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforsch. 5 a, 18—25 [1950]; eingegangen am 19. Februar 1949)

Die Vorstellungen des Wilsonschen Halbleitermodells werden quantitativ durchgeführt und die Abhängigkeit der Fermischen Grenzenergie von Temperatur, Konzentration und Art der Störstellen berechnet. Es ergibt sich, daß die Grenzenergie das elektrische Verhalten des Halbleiters entscheidet. Bisher ungeklärte experimentelle Ergebnisse werden gedeutet.

Beim metallischen Leiter liegt die Fermische Grenzenergie (ζ) innerhalb, beim Halbleiter außerhalb der erlaubten Energiebänder oder unmittelbar an ihrem Rande.

Die Leitfähigkeit der Metalle ist klassisch bestimmt durch die Anzahl der freien Elektronen und ihre Beweglichkeit. Im quantenmechanischen Bild darf man, wie Fröhlich¹ gezeigt hat, in übertragenem Sinne noch von einer Zahl der freien Elektronen pro Volumeneinheit sprechen: sie ist $N_F = \frac{4}{3} D(\zeta) E_{tr}(\zeta)$. Dabei bedeutet $D(\zeta)$ die Zahl der Elektronenterme pro Energie- und Volumeinheit in der Nähe der

Grenzenergie und E_{tr} die Translationsenergie eines Elektrons mit der Energie ζ .

Das Hauptproblem in der Elektronentheorie der Metalle ist die Bestimmung der Beweglichkeit oder der freien Weglänge der Elektronen, weil diese durch Temperatur, Verunreinigungen usw. stärker beeinflußt wird als die Zahl der freien Elektronen. ζ pflegt man näherungsweise durch ζ_0 , die Grenzenergie beim absoluten Nullpunkt, zu ersetzen. Tatsächlich ist diese Näherung für die Metalle ausreichend, da einmal eine kleine Änderung von ζ die Konzentration der freien Elektronen nur wenig ändert², zum andern

¹ H. Fröhlich, Proc. Cambridge philos. Soc. 31, 277 [1935].

² Etwa mit $\zeta^{3/2}$, wenn ζ vom Bandrand an gerechnet wird.