

## 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. Naturforschg. 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  $81^\circ \text{ abs}$  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 Lücken in den d-Bändern (Defektelektronen) 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 Lücken Defektelektronen für das anomale Vorzeichen des Hall-Effektes beisteuern.

Nachdem wir kürzlich über Messungen des Hall-Effektes von Ruthenium<sup>1</sup> und Rhodium<sup>2</sup> berichtet hatten, teilen wir hier das Ergebnis unserer inzwischen abgeschlossenen Bestimmung des Hall-Effektes von Iridium bei Zimmertemperatur und  $80^\circ \text{ abs}$  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 Kohler<sup>3</sup> für die Definition der „großen Feldstärke“ der Quotient  $A_H/\rho_T$  maßgebend ist, wurde der Restwiderstand des Ir bestimmt. Für die bei  $1000^\circ \text{ C}$  1 Stunde getemperte Ir-Probe ergab sich das Widerstandsverhältnis bei siedender Luft von  $80,87^\circ \text{ abs}$  zu  $r_{80,87} = R_{80,87}/R_{273^\circ} = 0,2184$ ; danach ist unser Ir etwas unreiner als bei Meißner und Voigt<sup>4</sup>  $r_{80,87} = 0,2035$  (interpoliert) und reiner als bei

Holborn<sup>5</sup>  $r_{80,87} = 0,2246$  (interpoliert). Der Restwiderstand betrage demnach  $z = 0,0544$  statt  $z = 0,0477$  (Meißner), falls bei Ir die Nernst-Matthiessensche Regel gälte, was nach den Meßwerten von Meißner<sup>4</sup> offenbar ebenso wenig 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  $d = 0,0964 \text{ mm}$ , wie er aus dem Gewicht ( $1,296_{05} \text{ g}$ ), der Fläche ( $600 \text{ mm}^2$ ) 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  $300^\circ \text{ abs}$  0,782, bei  $80^\circ \text{ abs}$  0,812 A. Die magnetische Feldstärke, die wiederum fluxmetrisch bestimmt wurde, betrug

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

<sup>1</sup> E. Justi, Z. Naturforschg. 4a, 472 [1949].

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

<sup>3</sup> M. Kohler, Ann. Physik (6) 5, 99 [1949].

<sup>4</sup> W. Meißner u. B. Voigt, Ann. Physik 7, 921 [1930].

<sup>5</sup> L. Holborn, Ann. Physik (4) 59, 145 [1919].



45,3 bis 48,1 kGauß bei Zimmertemperatur und 23,3 kGauß bei 81,0° 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

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

Der Hall-Effekt des Ir ist also ebenso wie bei Ru und Rh anomal, 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  $(v_+ - v_-) = 0,1 \cdot A_H / \rho = +6,45 [(\text{cm/sec})/(\text{Volt/cm})]$ .

Metall	„Ma“	Ru	Rh	Pd <sup>6</sup>	Ag <sup>8</sup>
Z	43	44	45	46	47
$n_s$	1	1	1	0	0
$n_d$	4	3	2	0	0
$10^6 A_H$	?	+2200	+330	-680	-871

  

Metall	Re <sup>7</sup>	Os	Ir	Pt <sup>9</sup>	Au <sup>10</sup>
Z	75	76	77	78	79
$n_s$	2	2	2	2	1
$n_d$	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).

<sup>6</sup> K. H. Onnes u. B. Beckman, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden, Nr. 129a [1912].

<sup>7</sup> 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-Effektes<sup>11</sup> 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 Zustande 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 Zweibändermodelles von Mott<sup>12</sup> diese Abweichungen zu diskutieren. Dies Modell ergibt nach Sondheimer<sup>13</sup>

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

wobei N die Zahl der Atome je  $\text{cm}^3$ ,  $e = 4,802 \cdot 10^{-10}$  den Zahlenwert der Elementarladung in CGS-Einheiten,  $\kappa$  die elektrische Leitfähigkeit und  $\kappa_s$  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 Jones<sup>11</sup>) 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  $\kappa_s/\kappa$  bzw.  $\kappa_d/\kappa$  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 Beckman<sup>6</sup> zeigt, die  $\kappa_s/\kappa = 88\%$ ,  $\kappa_d/\kappa = 12\%$  mit  $10^6 \cdot A_H = -1385 [\text{cm}^{5/2} \text{ g}^{-1/2}]$  ergeben.

<sup>8</sup> Eigene unveröffentlichte Meßwerte für Degussa-Feinsilberfolien von  $d = 0,0994$  bzw.  $d = 0,928$  mm,  $H = 13,7 \dots 27,5$  kGauß,  $I = 0,156 \dots 0,924$  A bei Zimmertemperatur.

<sup>9</sup> Eigene unveröffentlichte Meßwerte für 2 Degussa-Pt-Folien von  $d = 0,0063$  bzw.  $0,0178$  mm,  $H = 27,1 \dots 45,9$  kGauß,  $I = 0,377 \dots 0,551$  A bei Zimmertemperatur.

<sup>10</sup> Eigene unveröffentlichte Meßwerte für 1 Folie hier gereinigtem Au von  $d = 0,0708$  mm und eine Degussa-Feingoldfolie von  $d = 0,953$  mm,  $H = 20,3 \dots 25,0$  kGauß.

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

<sup>12</sup> N. F. Mott, Proc. physic. Soc. [London] 47, 571 [1935].

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

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

Vergrößert man also die Anzahl der Defektelek-  
tronen, 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  $\kappa_s/\kappa_d < \sqrt{n_s/n_d}$ . Da  
man  $n_s$  und  $n_d$  in diesen Fällen nicht kennt, gelingt  
es nicht,  $\kappa_s/\kappa$  bzw.  $\kappa_d/\kappa$  zu bestimmen. Setzt man  
jedoch versuchsweise  $n_s = 0 = \kappa_s/\kappa$  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 Lei-  
tungsvorgang 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 wei-  
teres 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) er-  
geben 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

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

Diese Deutung wird gestützt durch unseren Be-  
fund<sup>7</sup> 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 Be-  
rücksichtigung 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 Wissen-  
schaftlichen 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. Naturforschg. 5a, 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 Hal-  
leiters entscheidet. Bisher ungeklärte experimentelle Ergebnisse werden gedeutet.

Beim metallischen Leiter liegt die Fermische Grenz-  
energie ( $\zeta$ ) 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 Be-  
weglichkeit. Im quantenmechanischen Bild darf man,  
wie Fröhlich<sup>1</sup> 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 Volumeneinheit in der Nähe der

Grenzenergie und  $E_{tr}$  die Translationsenergie eines  
Elektrons mit der Energie  $\zeta$ .

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 beein-  
flußt wird als die Zahl der freien Elektronen.  $\zeta$  pflegt  
man näherungsweise durch  $\zeta_0$ , die Grenzenergie beim  
absoluten Nullpunkt, zu ersetzen. Tatsächlich ist diese  
Näherung für die Metalle ausreichend, da einmal  
eine kleine Änderung von  $\zeta$  die Konzentration der  
freien Elektronen nur wenig ändert<sup>2</sup>, zum andern

<sup>1</sup> H. Fröhlich, Proc. Cambridge philos. Soc. 31, 277 [1935].

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