

3. Es tritt eine Verschiebung der Maxima bei kleinsten Streuwinkeln auf, die sich von der Verschiebung durch Zunahme der Schichtdicke unterscheidet.
4. Die relativen Intensitäten der Maxima verschieden dicker Schichten hängen innerhalb bestimmter Grenzen exponentiell von der Schichtdicke ab.
5. Das Intensitätsverhältnis benachbarter Maxima ist innerhalb bestimmter Grenzen der Schichtdicke proportional.
6. Die Intensität des charakteristischen Verlustes fällt viel rascher ab, als der theoretisch berechnete Wirkungsquerschnitt für die elastische Streuung.
7. Die Intensität der Nebenmaxima mit kleinen Energieverlusten nimmt relativ zum Hauptmaximum mit abnehmender Primärspannung zu.

Herrn Prof. Dr. W. ROLLWAGEN sei an dieser Stelle herzlich für seine tatkräftige Unterstützung der Arbeit gedankt.

## Tiefemperaturmessungen der magnetischen Widerstandsänderung und das reduzierte Kohler-Diagramm von Rhenium-Drähten

Von G. LAUTZ und W. RUPPEL \*

Aus dem Institut für technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig  
(Z. Naturforsch. 11 a, 379—382 [1956]; eingegangen am 3. April 1956)

Eine vergleichende Betrachtung der Widerstands-Temperatur-Abhängigkeit von reinen Rhenium-Drähten mit älteren Messungen von ASCHERMANN und JUSTI an gesinterten Proben zeigt eine weitgehende Übereinstimmung, sofern man die geringere Packungsdichte der Sinterkörper berücksichtigt. Demgegenüber werden bei der magnetischen Widerstandsänderung im Tieftemperaturgebiet selbst bei einer Auftragung im reduzierten KOHLER-Diagramm Unterschiede zwischen kompaktem und gesintertem Re gleich hoher Reinheit beobachtet. Die Ursache dieser Abweichungen von der KOHLER-schen Regel wird diskutiert.

Galvanomagnetische Messungen sind beim Rhenium bisher nur an gesinterten Proben ausgeführt worden, deren Dichte um etwa 30% unter dem röntgenographisch bestimmbaren Wert blieb<sup>1</sup>. Um einen möglichen Einfluß der Korngröße, der Korngrenzen mit angereicherten Verunreinigungen, der Kontaktwiderstände, der inneren Gasadsorption oder auch der Verspannungen auszuschließen, haben wir in der vorliegenden Arbeit Widerstandsänderungen im magnetischen Quersfeld in Abhängigkeit von der Temperatur und der Feldstärke am kompakten Material bestimmt. Derartige Untersuchungen sind erst möglich geworden, nachdem man das Rhenium trotz seines hohen Schmelzpunktes (3170°C) in hinreichend hoher Reinheit als Draht oder Blech herzustellen gelernt hat.

Als Ausgangsmaterial für unsere Versuche diente ein Re-Draht von 0,36 mm Durchmesser mit einem Reinheitsgrad von 99,8% Re \*\*. Hauptverunreinigungen

sind Al, Fe und Mg. Die absolute Reinheit entspricht damit vollständig den gesinterten Proben von ASCHERMANN und JUSTI, doch bestanden die 0,2% Fremdstoffe dort vornehmlich aus Mo und etwas K und As. Bei der Kontaktierung des Re-Drahtes wurden die Erfahrungen von JUSTI zugrunde gelegt und direkte Anschlüsse angelötet. Sämtliche Messungen erfolgten durch Kompensation. Störende Thermokräfte waren innerhalb der Meßfehlergrenze nicht zu beobachten. Für die Untersuchungen im Temperaturgebiet unter 50° K wurde ein spezieller Wasserstoffthermostat benutzt, der bis zu 10° K ohne automatische Regelung eine Temperaturkonstanz von  $\pm 0,1^\circ$  über das Zehnfache der Meßzeit hinweg einhalten konnte.

Die Abb. 1 zeigt die Temperaturabhängigkeit des auf  $R_{273^\circ \text{K}}$  bezogenen Widerstandsverhältnisses zwischen 10° K und 300° K. Ersichtlich mündet die Kurve der ungetemperten Probe schon bei etwa 20° K in einen konstanten Restwiderstand von 3,8% ein. Dieser Wert liegt trotz gleicher Reinheit höher als der der Sinterkörper, bei denen ASCHERMANN

\* Jetzige Adresse: RCA-Laboratorien, Zürich 5, Hardturmstraße 169.

<sup>1</sup> G. ASCHERMANN u. E. JUSTI, Phys. Z. 43, 207 [1942].

\*\* Der Re-Draht wurde uns freundlicherweise von Herrn Dr. F. C. CROXTON vom Battelle Memorial Institut überlassen, wofür wir an dieser Stelle noch einmal verbindlichst danken möchten.



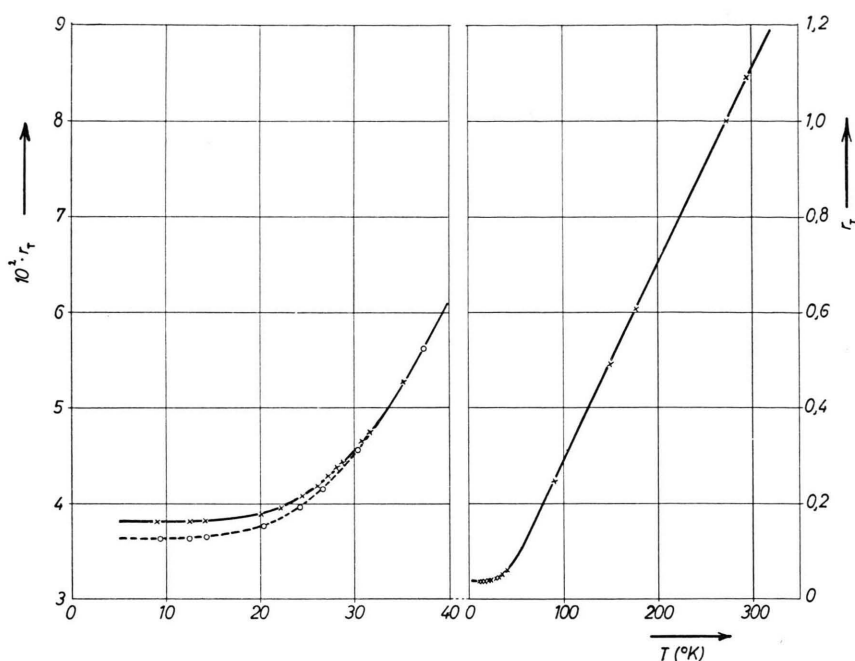


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des Widerstandsverhältnisses  $r_T = R_T/R_{273}$  von kompaktem Re-Draht,  $\times$  ohne Wärmebehandlung,  $\circ$  nach zweistündigem Tempern bei  $1750^\circ\text{C}$ ;  $\rho_{273} = 1,84 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ .

und JUSTI 1,7% fanden. MEISSNER und VOIGT<sup>2</sup> haben an unreinerem aber kompaktem Re 10,9% und AGTE, ALTERTHUM, BECKER, HEYNE und MOERS<sup>3</sup> 7% beobachtet. Der Restwiderstand unserer Proben scheint z. Tl. noch auf Gitterdeformationen oder innere Spannungen zurückzuführen zu sein. So läßt sich bei einer zweistündigen Temperung im Wasserstoffstrom bei  $1750^\circ\text{C}$  eine Verminderung auf 3,6% erreichen. In jüngster Zeit hat HULM<sup>4</sup> in Zusammenhang mit Supraleitungsmessungen mitgeteilt, daß mit Hilfe des Zonenschmelzens der Restwiderstand auf 0,068% vermindert werden konnte. Doch fehlen hier wie auch bei den anderen älteren Arbeiten über kompaktes Re Angaben über die galvanomagnetischen Effekte. Die nach Abzug der Restwiderstände verbleibenden temperaturabhängigen Anteile des Widerstandsverhältnisses stimmen für  $20,4^\circ\text{K}$  bei den Sinterkörpern mit  $1,3 \cdot 10^{-3}$  mit den eigenen Messungen an kompakten Proben mit  $1,4 \cdot 10^{-3}$  gut überein.

Bemerkenswert ist der Unterschied in den Eis-punkt-widerständen. So geben ASCHERMANN und JUSTI  $2,53 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ , AGTE u. Mitarbb.  $2,11 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ , MEISSNER und VOIGT  $1,89 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  an, während sich bei den eigenen Versuchen  $1,84 \cdot 10^{-5}$

$\Omega \cdot \text{cm}$  ergeben haben. Dieser Wert stimmt mit den Angaben von MEISSNER und VOIGT sehr gut überein, sofern man noch den geringeren Restwiderstand der eigenen Proben in Betracht zieht. Wahrscheinlich wird bei den Sinterproben die Hauptursache für den erhöhten Eis-punkt-widerstand in der um 30% verminderten Dichte zu suchen sein. Korrigiert man den Widerstandswert auf die gleiche Raumerfüllung wie beim kompakten Material, so ergibt sich  $1,82 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ . Bei dieser Übereinstimmung verschiedenster Proben darf man den spezifischen Widerstand des Re bei  $0^\circ\text{C}$  wohl als gesichert ansehen.

Da das Re zu den typischen Metallen zählt, kann die Wärmeleitfähigkeit am Eis-punkt aus dem elektrischen Widerstand mit dem WIEDEMANN-FRANZ-LORENZschen Gesetz zu 0,36 Watt/cm · Grad bzw. 0,087 cal/Grad · cm · sec abgeschätzt werden. Die elektrische und die thermische Leitfähigkeit des Re-Drahtes haben somit bei  $0^\circ\text{C}$  die gleiche Größe wie die entsprechenden Werte bei reinem Blei.

Die Widerstandsänderung im transversalen Querschnitt ist in empfindlicher Weise von inneren Fehl-ordnungen und Fremdstoffkonzentrationen abhängig. Trägt man z. B. die relative Widerstandsänderung bei  $20,4^\circ\text{K}$  über der magnetischen Induktion auf, so ergeben sich bei dem vorliegenden Re-Draht vor und nach dem Tempern die in der Abb. 2 dargestellten Kurvenzüge. Obgleich die Restwiderstands-

<sup>2</sup> W. MEISSNER u. B. VOIGT, Ann. Phys., Lpz. (5) 7, 761 [1930].

<sup>3</sup> C. AGTE, H. ALTERTHUM, K. BECKER, G. HEYNE u. K. MOERS, Z. anorg. allg. Chem. 196, 129 [1931].

<sup>4</sup> J. K. HULM, Phys. Rev. 94, 1391 [1954].

verminderung mit 0,2% geringfügig ist, nimmt  $\Delta\varrho/\varrho_0$  relativ erheblich zu. Außerdem ist bei der ungetemperten Probe schon oberhalb 10 000 Gauß ein Übergang in einen linearen Anstieg zu beobachten, während die gleiche Probe nach der Temperung auch bei 23 000 Gauß noch nicht in diesen Bereich kommt. Die Absolutwerte liegen unter den an Sinterkörpern erhaltenen Widerstandsänderungen.

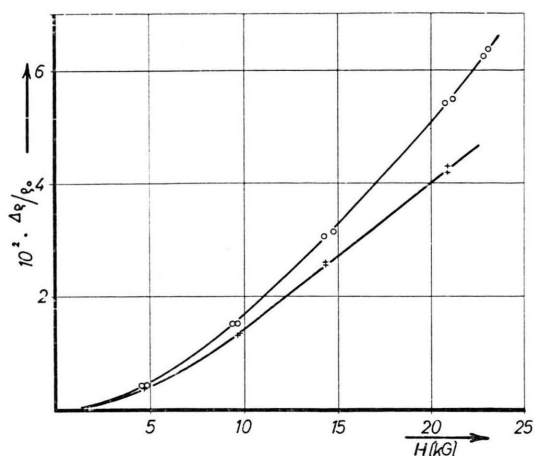


Abb. 2. Relative Widerstandsänderung eines kompakten Re-Drahtes bei 20,4° K in Abhängigkeit von der magnetischen Induktion; + vor dem Tempern, ○ nach dem Tempern.

So konnten ASCHERMANN und JUSTI bei 20,4° K und 20 000 Gauß etwa 15% ermitteln. Diese Unterschiede dürften mit dem geringeren Restwiderstand der Sinterkörper ursächlich verknüpft sein.

Ein quantitativer Vergleich zwischen den verschiedenen Re-Proben wird erst sinnvoll, wenn man die Darstellung der magnetischen Widerstandsänderung im reduzierten KOHLER-Diagramm vornimmt. Nach einer allgemein formulierten Theorie von KOHLER<sup>5</sup>, JUSTI und Mitarbb.<sup>6,7</sup> soll hier  $\Delta\varrho/\varrho_0$  durch eine universelle Funktion des Arguments  $H/\tau_T$  darstellbar sein, wobei

$$\tau_T = \frac{r_T}{r_0} = \frac{R_T}{R_{273}} \frac{R_{273}}{R_0}$$

das auf den Widerstand bei der DEBYE-Temperatur  $\Theta$  bezogene Widerstandsverhältnis im Felde Null bedeutet. Durch die Reduzierung der  $H$ -Werte auf  $\tau_T$  wird eine von der Meßtemperatur und dem

Restwiderstand einer einzelnen Probe unabhängige universelle Gesetzmäßigkeit für alle Metalle gewonnen. Sofern Elemente mit ausgeprägt metallischen Eigenschaften untersucht werden, müssen die Meßpunkte von mäßig reinen oder hochreinen Proben auf dem gleichen Kurvenzug liegen, so daß auch Messungen an mäßig reinen Metallen bei dieser Auftragsart von bleibendem Wert sind.

In der Abb. 3 wird das reduzierte KOHLER-Diagramm für die vorliegenden galvanomagnetischen Messungen an Re-Drähten doppelt logarithmisch wiedergegeben. Sämtliche Werte aus dem Temperaturintervall von 10° K bis 35° K bei Induktionen bis zu 23 000 Gauß für das getemperte und das ungetemperte Material liegen auf einer einzigen Geraden. Quantitativ gilt:

$$\Delta\varrho/\varrho_0 = \text{const} \cdot (B/\tau_T)^{1,58}.$$

Der Exponent liegt ebenso wie bei vielen anderen Metallen zwischen 1 und 2. Auffallend ist die mangelnde Übereinstimmung mit den Messungen von ASCHERMANN und JUSTI an Re-Sinterkörpern (Re 42/3), die sich besser einer Geraden mit der Neigung 1,24 anpassen<sup>8</sup>. Da das KOHLER-Diagramm vom Restwiderstand unabhängig sein soll, liegt hier eine echte Abweichung von der KOHLERSchen Regel vor. Wir müssen also annehmen, daß die summarische Erfassung vieler Einflüsse auf die Ladungsträrgbewegung durch den Begriff des Restwiderstandes beim Re nicht ganz statthaft ist. Scheinbar gibt es Verunreinigungen, die auf die Elektronenstruktur einen spezifischen Einfluß ausüben, der sich unter Umständen stark auf die magnetische Widerstandsänderung auswirkt. So ist es denkbar, daß bestimmte Zusatzelemente stark gekrümmte Bereiche der BRILLOUIN-Zonen mehr auffüllen und in dieser Weise die Werte  $\Delta\varrho/\varrho_0$  tiefer herabdrücken als andere Zustände. Für diese Deutung spricht auch die Tatsache, daß die Art der Verunreinigungen bei den Sinterproben (Mo, K, As) und dem kompakten Draht (Al, Fe, Mg) völlig verschieden ist. Nicht zuletzt lassen auch Supraleitungsuntersuchungen erkennen, daß bei den Sprungtemperaturen selbst bei reinsten Proben beträchtliche Abweichungen untereinander auftreten. So findet HULM<sup>4</sup> 1,699° K, während ASCHERMANN und JUSTI<sup>1</sup> 0,95° K und DAUNT

<sup>5</sup> M. KOHLER, Ann. Phys., Lpz. (5) **32**, 211 [1938].

<sup>6</sup> E. JUSTI u. H. SCHEFFERS, Phys. Z. **39**, 105 [1938].

<sup>7</sup> E. JUSTI u. J. KRAMER, Phys. Z. **41**, 197 [1940].

<sup>8</sup> Herr Prof. JUSTI gestattete uns in dankenswerter Weise die Einsichtnahme in das ursprüngliche Versuchsprotokoll, so daß ein kleiner Rechenfehler in der Tab. II der Arbeit<sup>1</sup> korrigiert werden konnte.

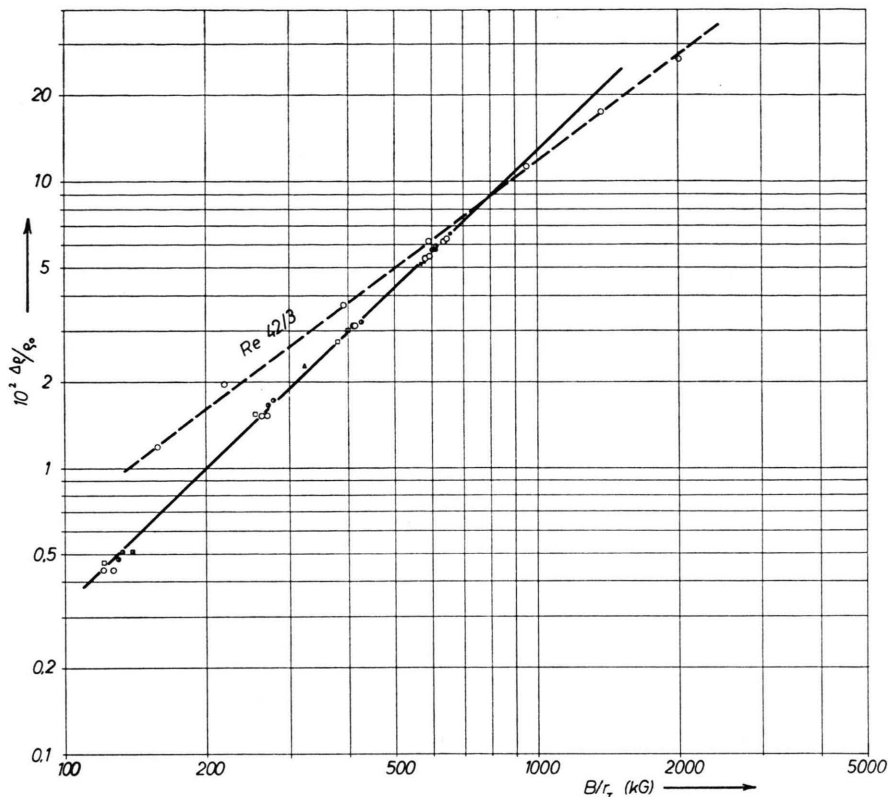


Abb. 3. Reduziertes KOHLER-Diagramm der magnetischen Widerstandsänderung von kompaktem Re;  $r_T = R_T/R\theta$  ( $\theta$  = DEBYE-Temperatur),  $\triangle$  bei 31,3° K vor dem Tempern,  $\square$  bei 20,4° K vor dem Tempern,  $\blacksquare$  bei 14,0° K vor dem Tempern,  $\blacksquare$  bei 10,5° K vor dem Tempern,  $\circ$  bei 20,4° K nach dem Tempern,  $\bullet$  bei 14,0° K nach dem Tempern,  $\bullet$  bei 11,4° K nach dem Tempern.  
Re 42/3 = Sinterprobe nach ASCHERMANN und JUSTI.

und SMITH<sup>9</sup> 2,4° K gemessen haben. Das Re scheint also entgegen den bisherigen Erwartungen gegenüber anderen Metallen eine wesentlich kompliziertere und sehr leicht beeinflussbare Elektronenstruktur zu besitzen. Ob bei dem Sinter-Re statt der Zusatzelemente Mo, K und As vielleicht sekundäre Einflüsse der Korngrenzen oder der adsorbierten Gase

<sup>9</sup> J. DAUNT u. T. S. SMITH, Phys. Rev. **88**, 309 [1952].

wirksam sind, müssen wir natürlich dahingestellt sein lassen.

Abschließend möchten wir Herrn Prof. KOHLER und Herrn Prof. JUSTI für wertvolle Diskussionen und Herrn Prof. JUSTI für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit vielmals danken. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat diese Untersuchungen durch verschiedene apparative Leihgaben unterstützt.