

Die Abweichungen von der Matthiessenschen Regel bei Gold und Silber im Temperaturbereich von 10 — 300°K

Von E. KRAUTZ und H. SCHULTZ

Aus der OSRAM-Studiengesellschaft Augsburg
(Z. Naturforschg. 12 a, 710—714 [1957]; eingegangen am 15. Juli 1957)

Es werden die Abweichungen von der MATTHIESENSCHEN Regel für Au + 1 At.-% Ag und für Ag + 0,6 At.-% Au eingehender untersucht. Dem nach SONDHEIMER für einwertige Metalle zu erwartenden Verlauf ist ein zweiter größerer Effekt überlagert, der einem Zweibändermechanismus zugeordnet werden kann. Der Zweibänderanteil wird im Zusammenhang mit HALL-Effektmessungen, die an dem gleichen Material durchgeführt wurden, diskutiert.

1. Problemstellung

Die MATTHIESENSCHE Regel (MR) besagt, daß sich der elektrische Widerstand eines Metalles $\varrho(T)$ in zwei Anteile zerlegen läßt, in den „Idealwiderstand“ $\varrho_i(T)$, der durch Wechselwirkung der Elektronen mit den thermischen Gitterschwingungen zustande kommt, und den temperaturunabhängigen „Restwiderstand“ ϱ_R , der durch die Streuung von Elektronen an eingebauten Fremdstoffen und Gitterbaufehlern verursacht wird:

$$\varrho(T) = \varrho_i(T) + \varrho_R. \quad (1)$$

Schon von SOMMERFELD und BETHE¹ wurde gezeigt, daß sich die MR nur für den Fall hoher Temperaturen ($T \geq \Theta$) und für den Fall tiefer Temperaturen im Bereich überwiegenden Restwiderstandes theoretisch begründen läßt, da sich nur für diese beiden Grenzfälle eine Relaxationszeit definieren läßt. In neuerer Zeit befaßten sich KOHLER², SONDHEIMER³, SONDHEIMER und WILSON⁴ mit den theoretisch zu erwartenden Abweichungen von der MR.

So konnte KOHLER zeigen, daß ganz allgemein in Erweiterung der MR gilt:

$$\varrho(T) = \varrho_i(T) + \varrho_R + \Delta(T) \quad (2)$$

mit $\Delta(T) \geq 0$.

Das Zusatzglied $\Delta(T)$ gibt die Abweichungen von der MR wieder, die durch die gleichzeitige Wirksamkeit der thermischen Gitterschwingungen und der statischen Gitterstörungen verursacht werden.

Genauere Aussagen über die Größe und Temperaturabhängigkeit von $\Delta(T)$ lassen sich nur für spezielle Modelle gewinnen. So hat SONDHEIMER für den

Fall freier Elektronen die Abweichungen von der MR mit Hilfe des KOHLERSCHEN Variationsverfahrens numerisch berechnet. Für diesen Fall, der bei den einwertigen Metallen realisiert sein sollte, ergeben sich nur sehr kleine Abweichungen von der MR.

In Abb. 1 ist für Ag eine theoretisch berechnete Kurve für die Abweichungen von der MR dargestellt. Die Kurve ist nach den Berechnungen von SONDHEIMER gezeichnet, wobei für den Fall von Silber $\Theta = 223^\circ\text{K}$ gesetzt worden ist. Die Kurve gilt für einen Restwiderstand von $\varrho_R/\varrho_{(273)} \approx 0,09$.

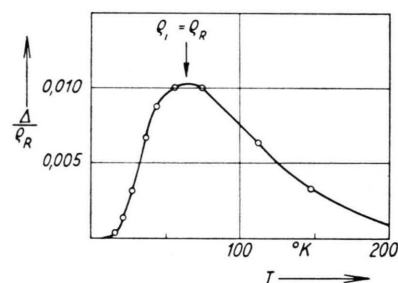


Abb. 1. Die Abweichung von der MR $\Delta(T)$ bezogen auf den Restwiderstand ϱ_R nach den Berechnungen von SONDHEIMER für Ag mit $\Theta = 223^\circ\text{K}$ gezeichnet. Die Kurve gilt für einen Restwiderstand $\varrho_R/\varrho_{(273)} \approx 0,09$.

Die größte Abweichung von der MR tritt in dem Temperaturbereich auf, in dem $\varrho_R \approx \varrho_i$ ist; sie beträgt maximal nur etwa 1% von ϱ_R .

Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn neben Elektronen auch Defektelektronen zur Leitfähigkeit beitragen, wie es bei den mehrwertigen Metallen der Fall ist. Wie SONDHEIMER und WILSON gezeigt haben, sind aus dem Zweibändermodell größere Abweichungen von der MR zu erwarten, selbst wenn

¹ A. SOMMERFELD u. H. BETHE, Handbuch d. Physik XXIV/2, Berlin 1933.

² M. KOHLER, Z. Phys. 126, 495 [1949].

³ E. H. SONDHEIMER, Proc. Roy. Soc., Lond. A 203, 75 [1950].

⁴ E. H. SONDHEIMER u. A. H. WILSON, Proc. Roy. Soc., Lond. A 190, 435 [1947].



für jedes einzelne Band die MR angenähert gilt. Für diesen Fall läßt sich eine einfache Näherungsformel für die Temperaturabhängigkeit der Abweichung $\Delta(T)$ angeben:

$$\Delta(T) = \beta \gamma \frac{\varrho_R \varrho_i}{\beta \varrho_R + \gamma \varrho_i} \quad (3)$$

Dabei sind β und γ Abkürzungen für die Ausdrücke

$$\beta = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{\lambda - \mu}{1 + \mu} \right)^2, \quad \gamma = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\lambda - \mu}{1 + \lambda} \right)^2; \quad (4)$$

λ und μ haben die Bedeutung

$$\lambda = \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)_{\text{Restwiderstand}} \quad \mu = \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)_{\text{Idealwiderstand}}; \quad (5)$$

σ_1 und σ_2 sind die Leitfähigkeitsbeiträge von Elektronen und Defektelektronen.

Man erkennt aus Gl. (3), daß für den Grenzfall tiefer Temperaturen mit $\varrho_i \rightarrow 0$ auch $\Delta(T) \rightarrow 0$ gilt und daß für den Grenzfall hoher Temperaturen mit

$$\varrho_R / \varrho_i \ll 1$$

die Abweichung $\Delta(T)$ gegen den konstanten Wert $\Delta = \beta \varrho_R$ strebt.

Wir konnten in früheren experimentellen Untersuchungen zeigen^{5,6}, daß sich bei *Wolfram* und *Blei*, als Vertreter mehrwertiger Metalle, die Abweichungen von der MR gut durch die aus der Zweibändertheorie abgeleitete Formel (3) wiedergeben lassen. Auch für die Messung anderer Autoren⁷ an Platinwiderstandsthermometern von unterschiedlichem Restwiderstand konnten wir die angenäherte Gültigkeit von Gl. (3) nachweisen⁸. Ein typisches Beispiel für die Abweichungen $\Delta(T)$ für Wolfram ist in Abb. 2 wiedergegeben. In Übereinstimmung mit Gl. (3) verschwinden die Abweichungen mit Annäherung an $T=0$ und erreichen für hohe Tem-

peraturen einen Sättigungswert, der durch $\Delta / \varrho_R = \beta$ gegeben ist.

Demnach scheinen sich bei den mehrwertigen Metallen die Vorausagen der Zweibändertheorie für die Abweichungen von der MR auch experimentell zu bestätigen. Es erschien uns nun wesentlich, die Abweichungen von der MR auch bei einwertigen Metallen experimentell zu untersuchen, da hier die theoretischen Vorausagen nur sehr geringe Abweichungen von der MR erwarten ließen und $\Delta(T)$ zudem eine andere Temperaturabhängigkeit aufweisen sollte, als dies bei den mehrwertigen Metallen der Fall ist.

2. Die Meßergebnisse

Die Messungen wurden an Gold, dem zur Erhöhung des Restwiderstandes ca. 1 At.-% Ag zugesetzt wurde, und an Silber mit Zusatz von 0,6 At.-% Au durchgeführt. Die Proben wurden als Draht von 0,20 mm ϕ von der Firma Heraeus, Hanau, geliefert. Wie in früheren Untersuchungen, wurde die scheinbare Temperaturabhängigkeit des Restwiderstandes in der Weise ermittelt, daß im gleichen Temperaturbereich jeweils eine möglichst reine Probe und eine legierte Probe gemeinsam gemessen wurden. Bei der reinen Probe kann dann die Abweichung von der MR (T) vernachlässigt werden, so daß die Meßwerte an der reinen Probe eine Reduktion auf den „Idealwiderstand“ $\varrho_i(T)$ erlauben. Die Restwiderstände der getemperten Proben, wie sie sich aus Messungen bei 11 °K und Abzug des „Idealwiderstandes“ ergaben, sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Probe	ϱ_R / ϱ (273)
Au rein	0,0031
Au + 1 At.-% Ag	0,1405
Ag rein	0,0080
Ag + 0,6 At.-% Au	0,1386

Tab. 1.

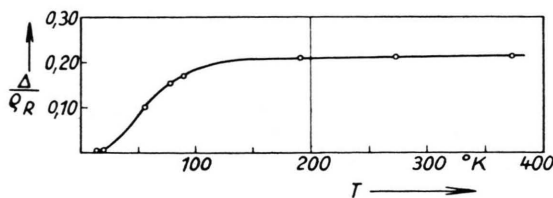


Abb. 2. Die Abweichung von der MR $\Delta(T)$ bezogen auf den Restwiderstand ϱ_R für eine kaltverformte W-Probe. Die Meßpunkte liegen auf einer Kurve, die durch Gl. (3) mit $\beta=0,222$ und $\gamma=0,509$ wiedergegeben werden kann.

⁵ E. KRAUTZ u. H. SCHULTZ, Z. Naturforsch. **9a**, 125 [1954].

⁶ E. KRAUTZ u. H. SCHULTZ, Abh. Braunschweig. Wissenschaftl. Gesellschaft **8**, 55 [1956].

⁷ H. J. HOGE u. F. G. BRICKWEDDE, Bur. Stand. J. Res. **22**, 351 [1939].

⁸ H. SCHULTZ, Z. angew. Phys. **9**, 465 [1957].

Die legierten Proben wurden durch Abätzen und wiederholte Restwiderstandsmessung auf Homogenität über den Probenquerschnitt geprüft; dies er-

schien uns wesentlich, da es bei Drähten vorkommen kann, daß das Drahtinnere einen etwas anderen Restwiderstand aufweist als die Randzonen, was ein Verhalten zur Folge haben kann, das etwa der Parallelschaltung von mehreren Drähten von unterschiedlichem Restwiderstand entspricht und das zu einer scheinbaren Temperaturabhängigkeit des Gesamtrestwiderstandes führen kann, die genau der aus der Zweibändertheorie abgeleiteten Formel (3) entspricht.

Die Meßergebnisse sind in Abb. 3 und 4 wiedergegeben. Aufgetragen ist die Abweichung $\Delta(T)$, bezogen auf den Restwiderstand ϱ_R . Ein Vergleich mit

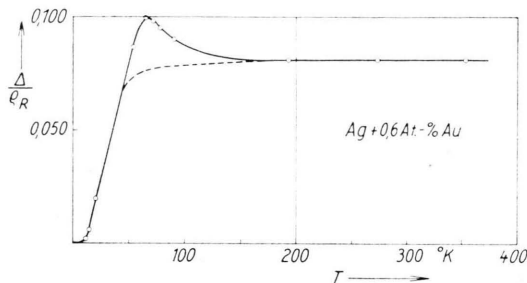


Abb. 3. Die Abweichung von der MR $\Delta(T)$ bezogen auf den Restwiderstand ϱ_R für Ag + 0,6 At.-% Au. Die gestrichelte Kurve gibt die Abweichung $\Delta(T)/\varrho_R$ nach dem Zweibändermodell mit $\beta=0,082$ und $\gamma=1,32$ wieder [s. Gl. (3)].

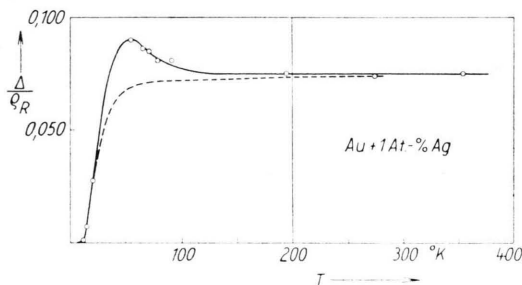


Abb. 4. Die Abweichung von der MR $\Delta(T)$ bezogen auf den Restwiderstand ϱ_R für Au + 1 At.-% Ag. Die gestrichelte Kurve gibt die Abweichung $\Delta(T)/\varrho_R$ nach dem Zweibändermodell mit $\beta=0,075$ und $\gamma=1,34$ wieder [s. Gl. (3)].

Abb. 1 zeigt, daß die Meßwerte wesentlich von dem theoretisch zu erwartenden Verlauf abweichen. Übereinstimmung mit der theoretischen Erwartung besteht nur insofern, als ein Maximum für die Abweichung Δ bei $\varrho_i \approx \varrho_R$ auftritt. Abgesehen davon gleicht aber die Temperaturabhängigkeit von $\Delta(T)$ dem Verhalten, wie wir es bei mehrwertigen Metallen beobachtet haben (s. Abb. 2) und wie es nach der Zweibändertheorie zu erwarten ist. In Abb. 3 und 4

ist als gestrichelte Kurve der Verlauf für $\Delta(T)$ eingetragen, wie er nach Gl. (3) aus der Zweibändertheorie folgen würde. Dabei sind die Konstanten β und γ so angepaßt, daß bei 20 °K und bei 273 °K Übereinstimmung mit den Meßwerten besteht.

Inwieweit sich bei den einwertigen Metallen Gold und Silber ein gewisser Anteil einer Zweibandleitung theoretisch begründen läßt, sei zunächst dahingestellt.

Der gemessene Kurvenverlauf für $\Delta(T)$ läßt sich jedenfalls formal als die Überlagerung zweier Anteile auffassen, wobei der eine Anteil in seiner Temperaturabhängigkeit Gl. (3) folgt, die aus der Zweibändertheorie abgeleitet ist, während der andere Anteil in seiner Temperaturabhängigkeit einen Verlauf zeigt, wie ihn die SONDHEIMERSCHEN Berechnungen für einwertige Metalle fordern. Zieht man in Abb. 3 und 4 von der gemessenen Kurve die gestrichelte Kurve ab, so erhält man Abb. 5 und 6.

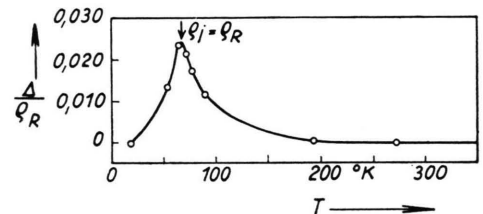


Abb. 5. Die Abweichung $\Delta(T)/\varrho_R$ für Ag + 0,6 At.-% Au nach Abzug des Zweibänderanteiles.

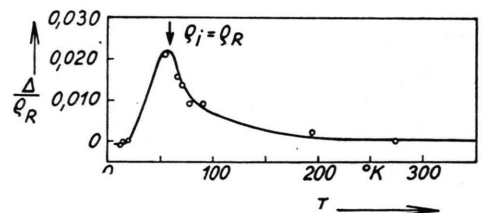


Abb. 6. Die Abweichung $\Delta(T)/\varrho_R$ für Au + 1 At.-% Ag nach Abzug des Zweibänderanteiles.

Diese Kurven stimmen nun recht gut nicht nur in ihrer Temperaturabhängigkeit und dem geforderten Maximum bei $\varrho_i = \varrho_R$, sondern auch in der Größenordnung der Abweichung Δ mit der theoretischen Kurve Abb. 1 überein.

3. Zur Deutung der Ergebnisse

Die Meßergebnisse werfen die Frage auf, inwiefern bei Gold und Silber ein Leitungsmechanismus möglich ist, der sich durch eine Zweibändertheorie

beschreiben läßt. Im Zusammenhang damit ist die Temperaturabhängigkeit der HALL-Konstanten von Interesse. Wir haben daher an dem gleichen Material auch HALL-Effektmessungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abb. 7 dargestellt sind. Zu bemerken ist, daß der Absolutwert der HALL-Konstanten durch das Eingehen der geometrischen Probendimensionen mit einem gewissen Unsicherheitsfaktor belastet ist, daß aber die Temperaturabhängigkeit der HALL-Konstanten mit größerer Sicherheit erfaßt werden kann.

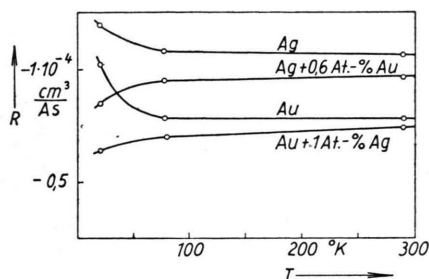


Abb. 7. Die Temperaturabhängigkeit der HALL-Konstanten für Gold und Silber mit geringen Silber- bzw. Gold-Zusätzen.

In Tab. 2 sind die Leitfähigkeitsverhältnisse (σ_2/σ_1), wie sie aus den Abweichungen von der MR gemäß Gl. (3), (4) und (5) berechnet worden sind, und das Verhältnis der HALL-Konstanten bei 20 °K und 273 °K zusammengestellt.

Gemäß Gl. (7) und unter Verwendung der Zahlen von Tab. 1 gilt für die HALL-Konstante bei 273 °K und bei 20 °K:

Au + 1 At.-% Ag:

$$R_{(273)} = R_1 \left(1 - 1,6 \cdot 10^{-5} \frac{n_1}{n_2} \right),$$

$$R_{(20)} = 0,85 R_1 \left(1 - 6,9 \cdot 10^{-3} \frac{n_1}{n_2} \right).$$

Der experimentell gefundene Wert $R_{(20)}/R_{(273)} = 0,86$ ist mit dem ermittelten Leitfähigkeitsverhältnis (σ_2/σ_1) nur verträglich, wenn das zweite Glied in der Klammer gegen 1 vernachlässigt werden kann. Läßt man noch eine experimentelle Unsicherheit von 10% zu, so sollte also gelten:

$$6,9 \cdot 10^{-3} (n_1/n_2) \leq 0,10$$

oder

$$(n_2/n_1) \geq 0,07.$$

	β	γ	$\lambda = \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)_{\text{Restw.}} \approx \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)_{20^\circ\text{K}}$	$\mu = \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)_{\text{Idealw.}} \approx \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)_{273^\circ\text{K}}$	R_{20}/R_{273}
Ag + 0,6 At.-% Au	0,082	1,32	0,091	0,0048	0,88
Au + 1 At.-% Ag	0,075	1,34	0,083	0,0040	0,86

Tab. 2.

Bemerkenswert ist, daß die Temperaturabhängigkeit der HALL-Konstanten dem Vorzeichen nach durch den Einfluß des Legierungspartners verändert wird.

Für die HALL-Konstante gilt in der Zweibändertheorie (s. z. B. WILSON⁹):

$$R = - \frac{1}{e c} \frac{\sigma_1^2/n_1 - \sigma_2^2/n_2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2}. \quad (6)$$

Da mit überwiegender Elektronenleitung zu rechnen ist, schreiben wir Gl. (6) in der Form:

$$R = R_1 \left\{ 1 - \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)^2 \frac{n_1}{n_2} \right\} / \left\{ 1 + \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right\}^2, \quad (7)$$

wobei $R_1 = -1/ec n_1$ gesetzt worden ist und n_1 die Zahl der Elektronen, n_2 die Zahl der Defektelektroden ist.

Demnach müßte also die Zahl der Defektelektroden mindestens 5–10% der Zahl der Elektronen betragen, damit die Abweichung von der MR mit der Temperaturabhängigkeit der HALL-Konstanten verträglich ist.

Das Auftreten auch eines geringen Anteils von Defektelektroden bei den Metallen Cu, Ag, Au ist schwer zu verstehen. Auf Grund der Berechnungen von KRUTTER¹⁰ und neuerdings auch von HOWARTH¹¹ kennt man die Energiebandstruktur von Kupfer, die auch qualitativ für Silber und Gold zutreffen sollte. Danach liegt das vollbesetzte d-Band ganz innerhalb des s-Bandes, und zwar derart, daß der obere Rand des d-Bandes noch unterhalb der Besetzungsgrenze des s-Bandes liegt. Die Situation ist also nicht so wie bei den Übergangsmetallen, wo sich ein unauf-

⁹ A. H. WILSON, The Theory of Metals, Cambridge 1953, S. 213.

¹⁰ H. M. KRUTTER, Phys. Rev. **48**, 664 [1935].

¹¹ D. J. HOWARTH, Proc. Roy. Soc., Lond. A **220**, 513 [1953].

gefülltes d- und s-Band überlappen und die Grundkonzeption der Zweibändertheorie leicht einzusehen ist.

Nun hat WILSON (s. Anm. ⁹, S. 199) dargelegt, daß die Leitungseigenschaften eines Metalls in erster Linie von der Form der Energieflächen in der Nachbarschaft der FERMISCHEN Grenzenergie abhängen und daß es beispielsweise genügt, daß die zweite Ableitung der Energie E nach dem Wellenvektor k an einigen Stellen der Energiefläche ein negatives Vorzeichen besitzt, um formal die Einführung eines zweiten Bandes mit Defektleitungseigenschaften zu rechtfertigen. Die gesamte Energiefläche wird also in solche Bereiche zerlegt, in denen die zweiten Ableitungen der Energie positiv sind und in solche, wo diese Ableitungen negativ sind. Die Bereiche, in denen diese Ableitungen positiv sind, können dann formal zu einem Band mit Elektronenleitung, die anderen Bereiche zu einem Band mit Defektleitung zusammengefaßt werden.

Auf Grund derartiger Überlegungen hat kürzlich JONES ¹² das anomale Vorzeichen der Thermokraft bei den Metallen Cu, Ag, Au deuten können. In dieser Richtung wird man wohl auch die Erklärung für das Zustandekommen eines kleinen Anteils „Defektelektronenleitung“ bei den Ag- und Au-Legierungen zu suchen haben.

Die hier mitgeteilten Messungen wurden an Hand der „Konventionellen Theorie“ diskutiert, wie sie von WILSON ⁹ zusammenfassend dargestellt ist. In dieser Theorie werden bei der Berechnung der iso-

thermen elektrischen Leitfähigkeit die Abweichungen der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht vernachlässigt.

Die kürzlich von HANNA und SONDHEIMER ¹³ erweiterte Theorie der Transporteigenschaften der Metalle unter strenger Berücksichtigung der Abweichungen der Verteilungsfunktionen von Elektronen und Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht ergibt jedoch, daß der „Idealwiderstand“ insbesondere bei tiefen Temperaturen vom Grad der Abweichung der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht abhängt.

Bei der Auswertung unserer Messungen wurde für das reine und das legierte Metall der gleiche „Idealwiderstand“ eingesetzt. Nun ist bei einem legierten Metall mit höherem Restwiderstand mit einer geringeren Abweichung vom thermischen Gleichgewicht zu rechnen als beim reinen Metall, so daß in Strenge nicht mehr für beide Metallproben der gleiche „Idealwiderstand“ anzunehmen ist. Diese Tatsache würde sich bei der Auswertung von Messungen gemäß Gl. (2) ebenfalls als eine zusätzliche geringe Abweichung von der MR bemerkbar machen.

Dieser Einfluß läßt sich aber zur Zeit quantitativ noch nicht hinreichend abschätzen, so daß eine eingehende Diskussion aller Fragen, die mit dem möglichen Einfluß der Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht zusammenhängen, weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben muß.

Herrn Dr. J. APPEL danken wir für wertvolle Diskussionen.

¹² H. JONES, Proc. Phys. Soc., Lond. A **68**, 1191 [1955].

¹³ J. J. HANNA u. E. H. SONDHEIMER, Proc. Roy. Soc., Lond. A **239**, 247 [1957].