

Experimentelle Untersuchung der magnetischen Widerstandsänderung an Corbino-Scheiben aus Kupfer und Gold bei tiefen Temperaturen

Von GÜNTER LAUTZ und EBERHARD TITTES

Aus dem Institut für technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig
(Z. Naturforschg. 13 a, 866–874 [1958]; eingegangen am 26. Juni 1958)

Nach der Typenlehre von JUSTI und KOHLER erreichen die 1-, 3-, 5- und 7-wertigen Metalle mit steigendem Magnetfeld einen endlichen Sättigungswert des elektrischen Widerstandes. Demgegenüber können die 2-, 4-, 6- und 8-wertigen metallischen Leiter für $H \rightarrow \infty$ zu Isolatoren werden. Als Ursache für das Auftreten der Sättigungswerte bei der erstgenannten Stoffgruppe ist nach KOHLER die leitfähigkeitsvergrößernde Wirkung des transversalen HALL-Feldes anzusehen. Dieser Einfluß verschwindet bei der zweiten Gruppe infolge der Kompensation von Elektronen- und Defektelektronenleitung.

In der vorliegenden Arbeit wird der experimentelle Nachweis für die Gültigkeit dieser theoretischen Überlegungen erbracht. Es wird gezeigt, daß die magnetische Widerstandsänderung der einwertigen Metalle Cu und Au einen zusätzlichen, mit dem Quadrat des Magnetfeldes ansteigenden Term enthält, wenn man abweichend von der üblichen Messung an Stäbchen oder Streifen die Versuche an zylindersymmetrischen Corbino-Scheiben ausführt. Hierbei ist das HALL-Feld aus Symmetriegründen Null. Die so ermittelte, von Randeffecken unabhängige *wahre* magnetische Widerstandsänderung nimmt dann auch bei ungeradwertigen Metallen für $H \rightarrow \infty$ beliebig große Werte an. Ein quantitativer Vergleich der Meßergebnisse an Streifen und Scheiben im Temperaturbereich von 10° bis 78 °K mit der KOHLERSchen Theorie führt zu einer indirekten Bestimmung der HALL-Konstanten, deren Werte gut mit gewöhnlichen HALL-Effektmessungen übereinstimmen. Infolge der bei tiefen Temperaturen zu beobachtenden Temperaturabhängigkeit der HALL-Konstanten ergeben sich bei den Versuchen an Corbino-Scheiben Abweichungen von der KOHLERSchen Regel für die magnetische Widerstandsänderung der Metalle, die im einzelnen diskutiert werden.

Einführung und Problemstellung

Bei den Bemühungen um die Aufdeckung allgemeiner Zusammenhänge zwischen den elektrischen Materialkonstanten reiner Metalle, der Meßtemperatur, der Größe und der Richtung eines äußeren Magnetfeldes haben JUSTI und SCHEFFERS^{1–3} einen charakteristischen Unterschied in dem Verhalten der 1-, 3-, 5- und 7-wertigen Metalle und der 2-, 4-, 6- und 8-wertigen Metalle erkannt. Während bei den ungeradwertigen Elementen mit steigendem Magnetfeld der elektrische Widerstand einem Sättigungswert zustrebt, erfolgt die Widerstandszunahme bei den geradwertigen metallischen Leitern unbegrenzt, so daß für $H \rightarrow \infty$ Isolatoren entstehen. Diese experimentellen Ergebnisse sind durch ausführliche Theorien von KOHLER^{4–8} gestützt worden. So konnte KOHLER⁴ zunächst zeigen, daß bei beliebiger Eigenwertverteilung unter der Annahme einer isotropen Stoßzeit für die relative Widerstandsänderung im Magnetfeld unabhängig vom Restwiderstand der Meßprobe eine universelle Darstellung der Form $\psi(H/\sigma_0)$ existiert. Bei kleinen Argumentwerten ist

ein quadratischer Ansatz eine gute Näherung. Die Gültigkeitsgrenzen dieser KOHLERSchen Regel sind weitgehend mit denen der NERNST–MATTHIESSENSchen Regel über die Aufspaltung des elektrischen Widerstandes metallischer Leiter in einen konstanten Restwiderstand und einen temperaturabhängigen Idealwiderstand identisch. Insbesondere sind also gewisse Abweichungen zu erwarten, wenn Restwiderstand und Idealwiderstand nahezu gleich werden.

Im Hinblick auf die Untersuchung der genannten Metalltypen sind besonders die Entwicklungen für starke Magnetfelder ($A_H H \sigma_0 \gg 1$, A_H = HALL-Konstante, σ_0 = Leitfähigkeit ohne Magnetfeld bei der Meßtemperatur) interessant. Hier gelang es KOHLER^{6,7}, durch eine Lösung der BOLTZMANN-Gleichung im Grenzfall $H \rightarrow \infty$ nachzuweisen, daß bei einwertigen Metallen der leitfähigkeitsvermindernde Einfluß des Magnetfeldes auf die elementare Leitfähigkeit in Richtung des angelegten elektrischen Feldes teilweise durch den leitfähigkeitsvergrößern den Einfluß des HALL-Feldes kompensiert wird. Quantitativ ergibt sich in Übereinstimmung mit PEIERLS⁹ bei endlichem HALL-Feld ein Sättigungs-

¹ E. JUSTI u. H. SCHEFFERS, Frosch. u. Fortschr. 13, 199 [1937].

² E. JUSTI u. H. SCHEFFERS, Metallwiss. 17, 1357 [1938].

³ E. JUSTI, Z. techn. Phys. 21, 315 [1940].

⁴ M. KOHLER, Ann. Phys., Lpz. (5) 32, 211 [1938].

⁵ M. KOHLER, Ann. Phys., Lpz. (5) 38, 283 [1940].

⁶ M. KOHLER, Ann. Phys., Lpz. (6) 5, 89 [1949].

⁷ M. KOHLER, Ann. Phys., Lpz. (6) 5, 99 [1949].

⁸ M. KOHLER, Ann. Phys., Lpz. (6) 6, 18 [1949].

⁹ R. PEIERLS, Ann. Phys., Lpz. (5) 10, 97 [1931].



wert für $\Delta\varrho/\varrho_0$. Bei zweiwertigen Metallen hat das HALL-Feld demgegenüber infolge der Kompensation der Elektronen- und Defektelektronenleitung ungleich geringeren Einfluß. Unter der Voraussetzung, daß die Zahl der Elektronen gerade gleich der Zahl der Defektelektronen wird, steigt der Widerstand im Magnetfeld proportional H^2 an. Diese Ergebnisse gelten allgemein und unabhängig von der Eigenwertverteilung, der Kristallstruktur und der Art der Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern und dem Gitter. Es bleibt lediglich zu fordern, daß das Elektronengas vollständig entartet ist und die FERMI-Fläche ζ in eine Anzahl vollkommen getrennter Teilflächen im \mathbf{k} -Raum zerfällt. Erreicht ζ an irgendeiner Stelle die Begrenzung der BRILLOUIN-Zonen, so wird die Widerstandsänderung — wie auch im Falle der einwertigen Metalle beobachtet — anisotrop. Der HALL-Koeffizient bleibt auch unter diesen Bedingungen in starken Feldern noch isotrop, doch weicht sein Absolutbetrag von dem der freien Elektronen ab.

Durch diese Überlegungen ist nunmehr evident, daß das HALL-Feld einen entscheidenden Einfluß auf die Größe der magnetischen Widerstandsänderung reiner Metalle ausübt. Da diese Folgerungen der KOHLERSchen Theorie qualitativ mit der Existenz der beiden Leitungstypen übereinstimmt, ist dieser Zusammenhang bisher nicht explizit überprüft worden. Ziel der vorliegenden Untersuchungen soll daher sein, an einwertigen Metallen die Abhängigkeit der Widerstandsänderung von dem Vorhandensein bzw. dem Verschwinden eines transversalen HALL-Feldes zu ermitteln. Da die zu erwartenden Effekte besonders im Bereich starker Felder ($A_H H \sigma_0 \gg 1$) interessieren, sind als experimentelle Bedingungen große H -Werte, große Leitfähigkeiten und damit tiefe Temperaturen und reinste Materialien mit geringem Restwiderstand vorgegeben.

Experimentell können diese Messungen so vorgenommen werden, daß man die relative magnetische Widerstandsänderung bei unterschiedlicher Probenform bestimmt. Eine ähnliche Versuchsreihe ist mit anderer Zielsetzung an der halbleitenden Verbindung InSb von WEISS und WELKER¹⁰ und an dem Halbmetall Bi von HALPERN und KOCH¹¹ ausgeführt worden. Bei quaderförmigen Versuchsproben sind das HALL-Feld und damit auch die magnetische Wider-

standsänderung nur dann vom Verhältnis der geometrischen Dimensionen unabhängig, wenn die Länge sehr groß gegen Breite und Dicke gewählt wird. Ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, so bestehen komplizierte Zusammenhänge zwischen der gemessenen Spannungsdifferenz und den Stäbchenabmessungen^{12–14}.

Mit zunehmendem Verhältnis von Breite/Länge nimmt die HALL-Feldstärke ab. Sie wird im Extremfall Null, wenn die Probe als zylindersymmetrische Corbino-Scheibe ausgebildet ist, bei der die Stromzuführungen in der Achse und am äußeren Rand angebracht sind. Aus Symmetriegründen bleiben auch im transversalen Magnetfeld die Äquipotentialflächen Kreiszylinder, während die Stromfäden sich spiralartig aufwinden. Offensichtlich kann diese Anordnung als der Grenzfall einer stabartigen Probe mit unendlich großer Breite bei endlicher Länge aufgefaßt werden.

Bei den nachfolgend beschriebenen Versuchen sind nur die beiden vom speziellen Wert der geometrischen Dimensionen unabhängigen Sonderfälle des langen Streifens und der Corbino-Scheibe benutzt worden. Im Hinblick auf den Einfluß des HALL-Feldes sind damit die Extremwerte erfaßt. Zur Unterscheidung von der üblichen Bestimmung der magnetischen Widerstandsänderung an Stab- oder Streifenproben wollen wir im folgenden die von Randeinflüssen unabhängigen Meßwerte an den Corbino-Scheiben nach einem Vorschlag von KOHLER¹⁵ als *wahre* magnetische Widerstandsänderung bezeichnen.

Unter Berücksichtigung des tensoriellen Charakters der elektrischen Leitfähigkeit leitet KOHLER für einen isotropen Körper mit reiner Elektronenleitung die Beziehung

$$\left(\frac{\Delta R}{R_0} \right)_{\text{Sch}} - \left(\frac{\Delta R}{R_0} \right)_{\text{St}} = \left(\frac{\Delta \varrho}{\varrho_0} \right)_{\text{Sch}} - \left(\frac{\Delta \varrho}{\varrho_0} \right)_{\text{St}} = \frac{(A_H H)^2}{\varrho \varrho_0} \quad (1)$$

ab, wobei ϱ der spez. Widerstand bei der Meßtemperatur im Magnetfeld H ist. Da nach der KOHLERSchen Regel die Widerstandsänderung eine universelle Funktion des Argumentes H/ϱ_0 bzw. bei nicht zu großen Restwiderständen von H/r_T mit $r_T = \varrho_0(T)/\varrho_0(273)$ ist, wird eine kleine Umformung der obigen Gleichung zweckmäßig. Außerdem können

¹⁰ H. WEISS u. H. WELKER, Z. Phys. **138**, 322 [1954].

¹¹ L. HALPERN u. K. M. KOCH, Acta Phys. Austr. **5**, 129 [1951].

¹² I. ISENBERG, B. R. RUSSEL u. R. F. GREENE, Rev. Sci. Instrum. **19**, 685 [1948].

¹³ V. FRANK, Appl. Sci. Res. B **3**, 129 [1953].

¹⁴ H. J. LIPPMANN u. F. KUHRT, Naturwiss. **45**, 156 [1958].

¹⁵ M. KOHLER, unveröffentlichtes Manuskript [1952].

wir noch berücksichtigen, daß man sich von dem Einfluß der besonderen Materialart nach JUSTI und KRAMER¹⁶ bzw. KOHLER⁸ unabhängig machen kann, wenn man zum Argument H/r_T mit $r_T = \varrho_0(T)/\varrho_0(\Theta)$ (Θ = aus der GRÜNEISEN-Formel bestimmte DEBYE-Temperatur) und damit zum reduzierten KOHLER-Diagramm übergeht. Es gilt

$$\left(\frac{\Delta\varrho}{\varrho_0}\right)_{\text{Sch}} - \left(\frac{\Delta\varrho}{\varrho_0}\right)_{\text{st}} = \left(\frac{A_H}{\varrho_0(\Theta)}\right)^2 \frac{1}{1 + (\Delta\varrho/\varrho_0)_{\text{st}}} \left(\frac{H}{r_T}\right)^2. \quad (2)$$

Natürlich ist es bei der experimentellen Überprüfung dieser Beziehung wünschenswert, daß die vermessenen Proben aus dem gleichen Grundmaterial mit identischem Reinheitsgrad und Restwiderstand entstammen. Da diese Forderungen bei den Alkalimetallen nur sehr schwer zu erfüllen sind und auch die Herstellung der Corbino-Scheiben Schwierigkeiten bereitet, sind unsere Untersuchungen an den noch nahezu idealen Elektronenleitern Cu und Au ausgeführt worden.

Probenherstellung und Meßverfahren

Als Ausgangsmaterial standen uns 0,1 mm dicke Folien von $40 \times 40 \text{ mm}^2$ der Firma Johnson, Matthey & Co., London, zur Verfügung. Die Dickenabmessung ist hinreichend groß, um auch bei tiefen Temperaturen außerhalb des Gebietes der Weglängeneffekte zu bleiben¹⁷. Sie ist aber auch genügend klein, um Probenwiderstände über 10^{-8} Ohm zu erhalten. Die Reinheit der Substanzen kann lt. Analysenprotokoll zu 99,9984% für Cu und 99,9992% für Au angegeben werden.

Aus diesen Folien wurden mit Hilfe eigens dazu angefertigter Werkzeuge und Lehren Scheiben von ca. 30 mm \varnothing und mäanderförmige Streifen mit einem Länge/Breite-Verhältnis des Einzelstreifens > 10 hergestellt. Zur Beseitigung der bei der Bearbeitung erzeugten Restwiderstände wurden die Cu-Proben 6 Stdn. bei 380°C und die Au-Proben 6 Stdn. bei 480°C im Hochvakuum getempert. Diese Bedingungen der Wärmebehandlung sind von HOLBORN als optimal erkannt worden¹⁸.

Während die Montage der streifenartigen Proben in der üblichen Weise auf einer Glimmerfolie erfolgte, mußte für die Corbino-Scheibe eine besondere Anordnung erstellt werden. Ihr prinzipieller Aufbau ist der Abb. 1 zu entnehmen. Hauptteil ist eine zylindrische, einseitig offene Messingbüchse, deren Rand schneidenartig ausgebildet und sorgfältig plangeschliffen ist. In dieser Büchse befindet sich ein Ergänzring, der gegen den Boden mit Bronzefedern abgefertigt ist und durch

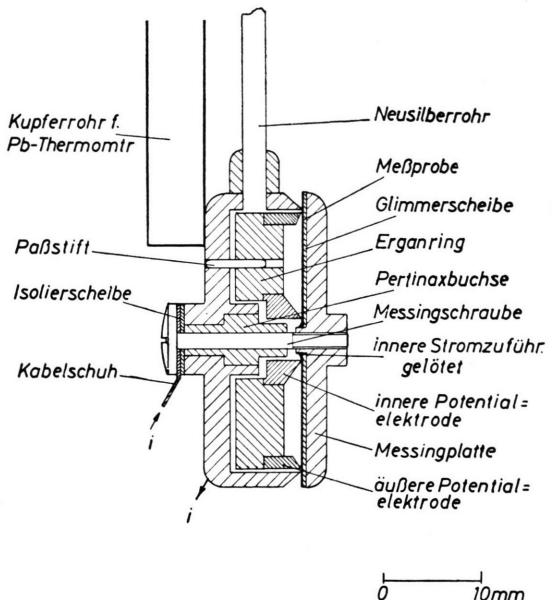


Abb. 1. Probenhalterung für Corbino-Scheiben.

drei Messingstifte einwandfrei geführt wird. Auf diesem Ring sitzen zwei konzentrische, ebenfalls plangeschliffene Potentialelektroden. Die Probe wird auf der in der Abb. 1 rechts skizzieren ebenen Platte montiert. Durch die genaue Abstimmung der Lehre zum Schneiden der Probe mit dem Durchmesser der aus dieser Platte hervorstehenden Nabe ist die Radialsymmetrie in optimaler Weise gegeben. Probe und Grundplatte werden am Innenrand miteinander verlötet. Büchse und Unterlage sind durch eine isoliert geführte Schraube so fest verbunden, daß die Ringelektroden einwandfreien Kontakt geben. Um dem umgebenden Kältebad ungehinderten Zutritt zur Meßprobe zu verschaffen, ist die Büchse mit zahlreichen Löchern versehen. Die ganze Anordnung kann in ein Dewargefäß eingeführt und im Mittelpunkt eines Boas-Magneten von außen justiert werden.

Als Kältebäder wurden flüssiger Stickstoff, flüssiger Wasserstoff und abgepumpter Wasserstoff benutzt. Eine weitere Temperaturerniedrigung mit Hilfe von flüssigem Helium war wegen der großen Wärmezufuhr während der Messung und der geringen Kapazität unseres Heliumverflüssigers nicht möglich.

Die elektrischen Messungen erfolgten mit einem fünfstufigen DIESSELHORST-Kompensator und einem Siemens-Super-Galvanometer als Anzeigegerät. Die Nachweisgrenze und Unsicherheit der Spannungsbestimmung lag bei $2 \cdot 10^{-8} \text{ V}$. Da die Probenwiderstände bei tiefen Temperaturen sehr kleine Werte annehmen, mußten Meßströme bis zu 10 Amp. benutzt werden, um auch Widerstandsänderungen von nur 10% noch hinreichend genau bestimmen zu können. Störende Thermospannungen im Probenkreis konnten durch Abschalten des Belastungsstromes erfaßt und berücksichtigt werden. Um die Stromwärmeentwicklung insbesondere bei abge-

¹⁶ E. JUSTI u. J. KRAMER, Phys. Z. 41, 197 [1940].

¹⁷ R. G. CHAMBERS, Proc. Roy. Soc., Lond. A 238, 344 [1957].

¹⁸ L. HOLBORN, Ann. Phys., Lpz. (4) 59, 145 [1919].

pumptem Wasserstoff möglichst gering zu halten, wurde der Meßstrom stets nur während des Abgleichs durch die Probe selbst, in der übrigen Zeit durch einen geeignet dimensionierten Ersatzwiderstand geleitet. Die zeitliche Stromkonstanz war bei dieser Meßmethodik weitaus ausreichend.

Da die Auftragung der Meßergebnisse im reduzierten KOHLER-Diagramm die Kenntnis der Probenwiderstände bei den Θ -Temperaturen erfordert, war eine experimentelle Bestimmung dieser Werte notwendig. Während die aus Messungen der spez. Wärme ermittelten DEBYE-Temperaturen zwischen 315 °K und 330 °K für Cu¹⁹ und 163 °K und 186 °K für Au²⁰ schwanken, betragen die aus elektrischen Messungen erschlossenen Werte 333 °K für Cu²¹ bzw. 175 °K für Au²¹. Die entsprechenden Widerstände konnten daher bei Cu mit einem HÖPPLER-Thermostaten und bei Au mit einem Thermostaten nach HENNING²² mit Äthylbromid als Badflüssigkeit aus der Widerstands-Temperatur-Abhängigkeit in einem kleinen Intervall um Θ interpoliert werden.

Meßergebnisse

Für die Darstellung der relativen magnetischen Widerstandsänderung im reduzierten KOHLER-Diagramm müssen die reduzierten Widerstandsverhältnisse r_T für die einzelnen Proben bestimmt werden. Außerdem gibt die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes durch Vergleich mit den bekannten Idealwerten²³ die Möglichkeit, die Restwiderstandsverhältnisse $z = R(T \rightarrow 0)/R(273)$ aus

$$z = \frac{r_T - r_T(\text{id})}{1 - r_T(\text{id})} \quad (3)$$

zu ermitteln. Diese Werte geben unabhängig von chemischen Analysen noch einmal einen Anhalt für

die Reinheit und Spannungsfreiheit der Versuchspröben. Tab. 1 enthält eine Zusammenstellung dieser Meßwerte. Zur Berechnung der Restwiderstandsverhältnisse sind hier nur die Messungen bei Temperaturen über 20,4 °K berücksichtigt worden. Nachdem GRÜNEISEN²¹ am Cu und JUSTI²⁴ am Au beobachtet haben, daß die bei verschiedenen Temperaturen ermittelten z -Werte nicht konstant sind, sondern im Widerspruch zur NERNST-MATTHIESSENSchen Regel eine systematische Abnahme nach tiefen Temperaturen zu zeigen, sind die hier mitgeteilten z -Werte im Vergleich zu den Messungen anderer Autoren bei 4,2 °K wahrscheinlich ungünstiger, so daß die Beschaffenheit unserer Proben bei gleichem z als besser zu beurteilen ist.

Von einer Angabe der $r_{11,5}$ -Werte wurde abgesehen, da die Meßtemperatur des festen Wasserstoffs gewissen Schwankungen unterworfen ist und die Ergebnisse daher mit einer größeren Ungenauigkeit behaftet sind. Die Restwiderstandsverhältnisse der zu vergleichenden Scheiben- und Streifenproben stimmen untereinander recht gut überein.

Bei der magnetischen Widerstandsänderung wurden die einzelnen Meßpunkte als Mittel der Messungen für entgegengesetzte Magnetfeldrichtungen erhalten, um in H lineare Spannungsanteile zu eliminieren²⁵. Eine Stromumkehr erwies sich ohne Einfluß, so daß nur gelegentliche Kontrollen notwendig waren. Es bleibt aber zu erwähnen, daß alle Meßwerte als Mittel aus vielen Einzelablesungen anzusehen sind.

Die Abb. 2 und 3 zeigen die relative magnetische Widerstandsänderung an streifen- und scheibenför-

	Au (getempert)		Cu (ungetempert)		Cu (getempert)	
	Scheibe	Streifen	Scheibe	Streifen	Scheibe	Streifen
r_{273}	1,633	1,630	0,789	0,789	0,786	0,786
$r_{77,8}$	0,366	0,366	0,105	0,105	0,104	0,104
$r_{20,4}$	0,0143	0,0156	0,0122	0,0128	0,00337	0,00344
$r_{20,4}$	0,00872	0,00965	0,0149	0,0155	0,00421	0,00429
$r_{20,4}(\text{id})$	0,00577	0,00577	0,00055	0,00055	0,00055	0,00055
z	0,0030	0,0039	0,014	0,015	0,0037	0,0037

Tab. 1. Widerstandsverhältnisse, reduzierte Widerstandsverhältnisse bei Fixtemperaturen und Restwiderstandsverhältnisse von Cu- und Au-Proben.

¹⁹ W. H. KEESEOM u. H. KAMERLINGH-ONNES, Comm. Leiden No. 147 a, 1915.

²⁰ K. CLUSIUS u. P. HARTECK, Z. phys. Chem. **134**, 243 [1928].

²¹ E. GRÜNEISEN, Ann. Phys., Lpz. (5) **16**, 530 [1933].

²² F. HENNING, Z. Instrumentenkde. **33**, 33 [1913].

²³ W. MEISSNER u. B. VOIGT, Ann. Phys., Lpz. (5) **7**, 761 u. 892 [1930], vgl. auch Anm. ²¹.

²⁴ E. JUSTI, Phys. Z. **41**, 486 [1940].

²⁵ E. TITTES, Diplomarbeit, Braunschweig 1957.

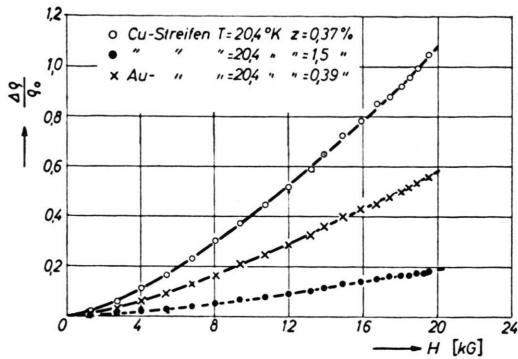


Abb. 2. Relative magnetische Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der transversalen Magnetfeldstärke an streifenförmigen Cu- und Au-Proben bei $20,4^\circ\text{K}$.

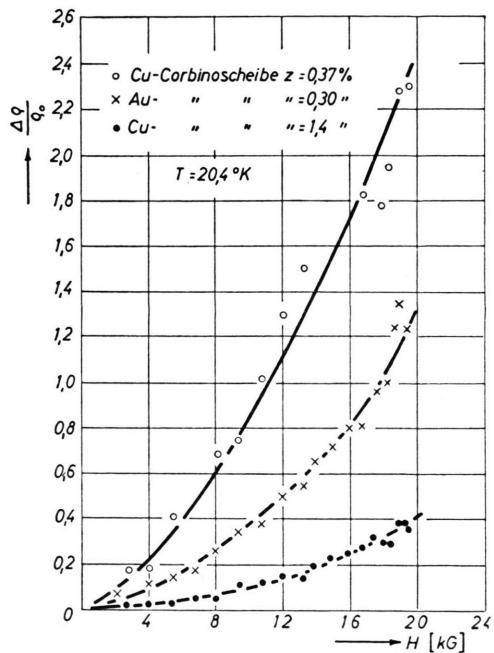


Abb. 3. Relative magnetische Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der transversalen Magnetfeldstärke an Corbino-Scheiben aus Cu und Au bei $20,4^\circ\text{K}$.

migen Proben bei $20,4^\circ\text{K}$ in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke. Ähnliche Kurven wurden bei $77,8^\circ\text{K}$ und für streifenförmige Proben auch bei $11,5^\circ\text{K}$ aufgenommen. Da bei den Corbino-Scheiben infolge der höheren Strombelastung der Zuleitungsdrähte im abgepumpten Wasserstoff die Temperatur nur über kurze Zeiten konstant zu halten war, wurde die Magnetfeldabhängigkeit in diesem Fall bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen $10,2^\circ$ und $12,1^\circ\text{K}$ bestimmt. Diese Messungen sind daher nur für eine Auswertung im KOHLER-Diagramm geeignet.

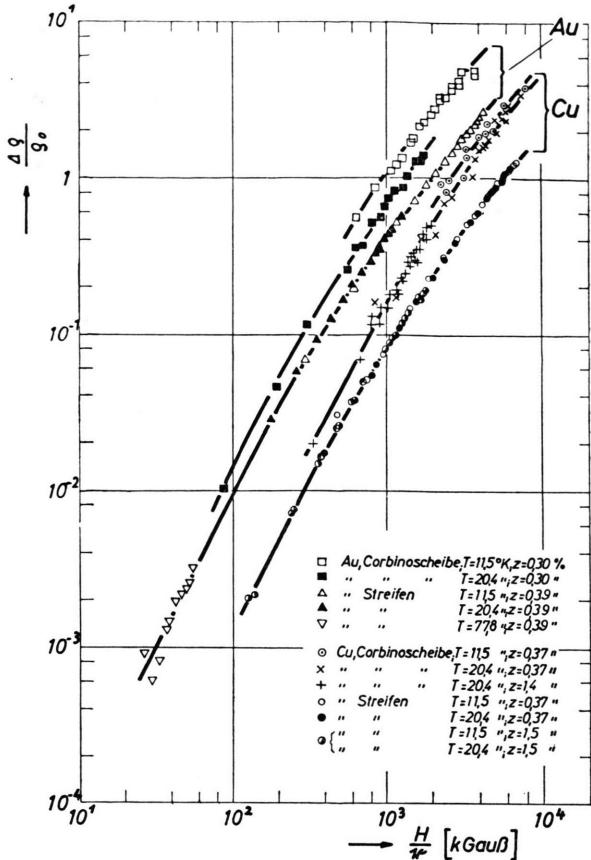


Abb. 4. Darstellung der magnetischen Widerstandsänderung von Cu- und Au-Proben im reduzierten KOHLER-Diagramm.

Abb. 4 zeigt das reduzierte KOHLER-Diagramm aller experimentellen Ergebnisse an Cu und Au für Temperaturen zwischen 10° und 78°K . Bei den streifenartigen Proben ist die KOHLERSche Regel gut erfüllt. Alle Meßpunkte passen sich je einer einheitlichen Kurve für Cu bzw. Au an und lassen bei großen H/r -Werten eine Verminderung des Anstiegs von $\Delta \rho / \rho_0$ erkennen. Demgegenüber sind bei den Ergebnissen an Corbino-Scheiben systematische Abweichungen vorhanden. Hier können die bei bestimmten Temperaturen ermittelten Werte nicht mehr kontinuierlich aneinandergefügt werden. Für jede Meßtemperatur ergibt sich ein eigener Kurvenzug, der nach um so höheren Widerstandsänderungen verschoben ist, je tiefer die Temperatur wird. Wegen der bereits geschilderten Temperaturschwankungen unter 14°K ist die Streuung der Meßpunkte in diesem Bereich größer als etwa bei $20,4^\circ\text{K}$. Doch ist eine Mittelkurve auch bei dieser Temperatur noch ohne besondere Schwierigkeiten angebar. Als we-

sentlich sei hier hervorgehoben, daß die Meßresultate an den Corbino-Scheiben umso stärker von den Ergebnissen an streifenartigen Proben abweichen, je größer H/r wird. Dieser Befund ist weitgehend unabhängig vom Absolutwert des Restwiderstandes und damit auch vom Reinheitsgrad der Substanzen.

Auswertung und Diskussion

Zur quantitativen Auswertung der vorliegenden Versuche wollen wir die Formel (2) von KOHLER benutzen. Die Differenz der relativen Widerstandsänderungen an den Corbino-Scheiben und den Streifen entspricht im KOHLER-Diagramm jeweils dem vertikalen Abstand zwischen den zugehörigen Kurvenzügen. Trägt man diese Differenz $(\Delta\varrho/\varrho_0)_{\text{Zusatz}}$ über $[1 + (\Delta\varrho/\varrho_0)_{\text{St}}]^{-1} (H/r)^2$ auf, so sollte bei strenger Gültigkeit der Beziehung (2) für jeden Kurvenzug der Corbino-Messungen, also für jede Meßtemperatur, eine Gerade der Neigung $[A_H/\varrho_0(\Theta)]^2$ zu erwarten sein. Abb. 5 zeigt eine derartige Darstellung in ausgezeichneter Übereinstimmung mit

dieser Erwartung. Die eingetragenen Punkte sind dem KOHLER-Diagramm entnommen. Dadurch können auch die Messungen bei $11,5^{\circ}\text{K}$ (Mittelwert der Temperatur aus allen Messungen zwischen $10,2^{\circ}$ und $12,1^{\circ}\text{K}$) noch ausgewertet werden. Mit Hilfe der r_{273} -Werte aus der Tab. 1 und den bekannten spez. Widerständen von Cu und Au erhält man die in der Abb. 5 eingetragenen HALL-Konstanten.

Das für einwertige Metalle überraschende Ergebnis der Temperaturabhängigkeit der HALL-Konstanten zeigt zugleich die Ursache für die Abweichung der Corbino-Messungen von der KOHLERSchen Regel. Dieses Resultat ist keineswegs durch unsere indirekte Bestimmungsmethode der HALL-Konstanten bedingt, wie ein Vergleich mit den HALL-Effektmessungen anderer Autoren ergibt. Die im Bereich um Zimmer-temperatur temperaturunabhängigen Werte liegen bei Cu zwischen $-4,92 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{Amp sec}$ und $-6,09 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{Amp sec}$ ^{17, 26-33} und bei Au zwischen $-6,97 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{Amp sec}$ und $-8,19 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{Amp sec}$ ^{17, 26-28, 33-35}. Entsprechend der niedrigeren Meßtemperatur und der Zunahmetendenz des Absolutbetrages von A_H schließen sich unsere Ergebnisse erwartungsgemäß an die höchsten $|A_H|$ -Werte an. Tab. 2 zeigt einen Vergleich der heute bekannten direkten HALL-Effektmessungen bei tiefen Temperaturen mit unseren indirekt erschlossenen Werten. Angesichts der von Autor zu Autor unterschiedlichen Angaben über den HALL-Effekt darf die Übereinstimmung mit unseren Resultaten als sehr befriedigend erachtet werden.

Von einigen Autoren, insbesondere von CHAMBERS¹⁷, wird bei $4,2^{\circ}\text{K}$ in Feldern bis 25 kGauß eine starke Magnetfeldabhängigkeit der HALL-Konstanten gefunden, wie sie nach KOHLER⁷ auch zu erwarten ist. Unsere eigenen Messungen lassen diese Anhängigkeit noch nicht erkennen, da unter unseren Versuchsbedingungen $A_H H \sigma_0$ erst wenig größer als 1 wird, so daß der Grenzfall starker Felder noch nicht eindeutig gegeben ist.

Hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit von A_H sind die Ergebnisse der verschiedenen Autoren sehr unterschiedlich. Während z. B. in der vorliegenden

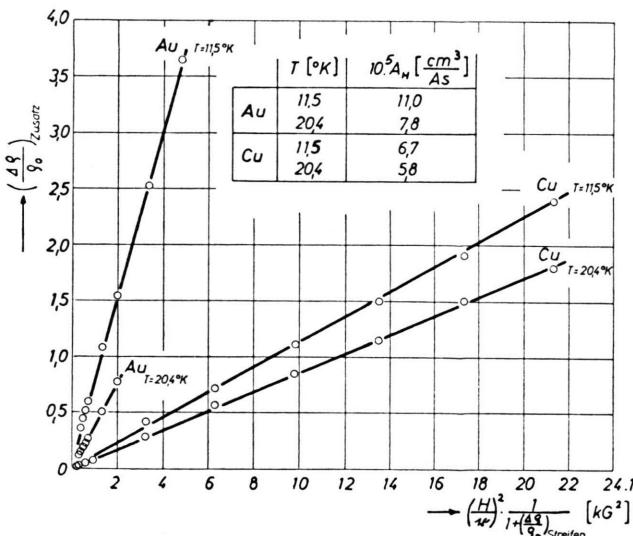


Abb. 5. Zusätzliche Widerstandsänderung in den Corbino-Scheiben aus Cu und Au in Abhängigkeit von $[1 + (\Delta\varrho/\varrho_0)_{\text{St}}]^{-1} (H/r)^2$ bei $20,4^{\circ}\text{K}$ und $11,5^{\circ}\text{K}$.

- ²⁶ A. v. ETTINGSHAUSEN u. W. NERNST, Wiener Berichte **94**, 28 [1886].
²⁷ H. ALTERTHUM, Ann. Phys., Lpz. (4) **39**, 933 [1912].
²⁸ H. KAMERLINGH-ONNES u. B. BECKMANN, Comm. Leiden No. 129 a, 1912.
²⁹ E. H. HALL, Proc. Amer. Acad. **72**, 301 [1938].
³⁰ B. WIENER u. G. GROETZINGER, J. Appl. Phys. **23**, 441 [1952].
³¹ A. I. SCHINDLER u. E. M. PUGH, Phys. Rev. **89**, 295 [1953].
³² E. S. BOROVIK, Zh. Eksper. Teor. Fiz. SSSR **27**, 355 [1954].

- ³³ V. FRANK, Appl. Sci. Res. B **6**, 379 [1957].
³⁴ P. O. GEHLHOFF, E. JUSTI u. M. KOHLER, Z. Naturforsch. **5a**, 16 [1950].
³⁵ H. SCHULTZ, priv. Mitteilung v. 13. 1. 1958.
³⁶ E. M. PUGH, Phys. Rev. **97**, 647 [1955].
³⁷ T. FUKUROI u. T. IKEDA, Sci. Rep. Insts. Tohoku Univ. A **8**, 205 [1956].
³⁸ W. B. TEUTSCH u. W. F. LOVE, Phys. Rev. **105**, 487 [1957].

$10^5 A_H $ in $\text{cm}^3/\text{Amp} \cdot \text{sec}$				z in %	Beobachter
20,4 °K	14,0 °K	11,5 °K	4,2 °K		
<i>Kupfer</i>					
6,05				0,98	ALTERTHUM ²⁷
6,62	6,56				KAMERLINGH-ONNES, BECKMANN ²⁸
6,66–7,12			6,24–7,22	0,75	BOROVIK ³²
			5,95		PUGH ³⁶
6,0	6,0	6,0	6,0	3,8	FUKUROI, IKEDA ³⁷
			5,77–6,15	0,135	
			5,77–6,29	0,46	CHAMBERS ¹⁷
			6,09–6,04	0,56	
5,8		6,7		0,37	diese Arbeit
<i>Gold</i>					
8,57					ALTERTHUM ²⁷
9,81	9,82			2,7	KAMERLINGH-ONNES, BECKMANN ²⁸
7,5	7,5	7,5	7,62–10,1	2,6	FUKUROI, IKEDA ³⁷
			10,0	0,29	CHAMBERS ¹⁷
10,2				1,5	TEUTSCH, LOVE ³⁸
				0,31	SCHULTZ ³⁵
7,8		11,0		0,30	diese Arbeit

Arbeit ein starker Anstieg von $|A_H|$ unter 20,4 °K gefunden wird, erfolgt diese Zunahme bei KAMERLINGH-ONNES und BECKMANN²⁸ oberhalb 20,4 °K, wohingegen ihre Meßwerte für tiefere Temperaturen konstant bleiben. Hier scheinen die Verunreinigungskonzentrationen und vor allem die Art der Verunreinigungen einen großen Einfluß zu haben. So konnten KRAUTZ und SCHULTZ³⁹ bei Au mit Ag-Zusatz sogar zu tiefen Temperaturen hin eine Abnahme von $|A_H|$ im Gegensatz zu ihren eigenen Messungen an reinem Au beobachten.

Die von uns ermittelten A_H -Werte können nun dazu benutzt werden, die Komponenten σ_{xx} und σ_{xy} des Leitfähigkeitstensors aus den Widerstandsmessungen an streifenförmigen Proben zu bestimmen. Dabei sei angenommen, daß die x -Richtung mit der Längsachse der jeweiligen Probe und mit dem angelegten elektrischen Feld koinzidiert, während die y -Achse in die Richtung des HALL-Feldes weist. Nach KOHLER gilt dann¹⁵:

$$\sigma_{xx} = \frac{\varrho}{\varrho^2 + (A_H H)^2}, \quad \sigma_{xy} = \frac{A_H H}{\varrho^2 + (A_H H)^2}. \quad (4)$$

Nach einigen kleineren Umformungen folgt daraus:

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} H &= \frac{H}{\varrho_0} \frac{1 + (\Delta\varrho/\varrho_0)_{St}}{[1 + (\Delta\varrho/\varrho_0)_{St}]^2 + (A_H H/\varrho_0)^2}, \\ \sigma_{xy} H &= A_H \left(\frac{H}{\varrho_0} \right)^2 \frac{1}{[1 + (\Delta\varrho/\varrho_0)_{St}]^2 + (A_H H/\varrho_0)^2}. \end{aligned} \quad (5)$$

Da $(\Delta\varrho/\varrho_0)_{St}$ nur von H/ϱ_0 abhängt, sind auch $\sigma_{xx} H$ und $\sigma_{xy} H$, abgesehen von der Variation des A_H , nurmehr Funktionen von H/ϱ_0 bzw. bei hinreichend kleinen Restwiderständen von H/r_T . Beide Größen genügen also der KOHLERSchen Regel hinsichtlich ihrer Unabhängigkeit vom Restwiderstand. Das wird auch durch unsere Ergebnisse am Cu bestätigt (Abb. 6). Infolge der Temperaturabhängigkeit der HALL-Konstanten können die Resultate von verschiedenen Temperaturen nicht mehr wie im gewöhnlichen KOHLER-Diagramm lückenlos aneinandergefügt werden. Vielmehr entsteht ähnlich wie bei den Corbino-Messungen für jede Meßtemperatur ein eigener Kurvenzug.

Schließlich können wir als Teilergebnis dieser Arbeit noch die relativen magnetischen Widerstandsänderungen an streifenförmigen Proben bei 20,4 °K etwa für ein Magnetfeld von 10 kGauß mit den Meßwerten anderer Autoren vergleichen (Tab. 3). Die Übereinstimmung ist bei beiden Metallen recht gut. Offensichtlich mitteln sich die großen Anisotropien der Au-Kristalle⁴¹ bei den polykristallinen Proben hinreichend heraus, so daß allgemeine Zusammen-

³⁹ E. KRAUTZ u. H. SCHULTZ, Z. Naturforsch. **12a**, 710 [1957].

⁴⁰ W. MEISSNER u. H. SCHEFFERS, Phys. Z. **30**, 827 [1929].

⁴¹ E. JUSTI, Phys. Z. **37**, 475 [1936].

⁴² E. JUSTI, Phys. Z. **41**, 486 [1940].

⁴³ E. GRÜNEISEN u. H. ADENSTEDT, Ann. Phys., Lpz. (5) **31**, 714 [1938].

Tab. 2. HALL-Konstanten für Cu und Au bei tiefen Temperaturen.

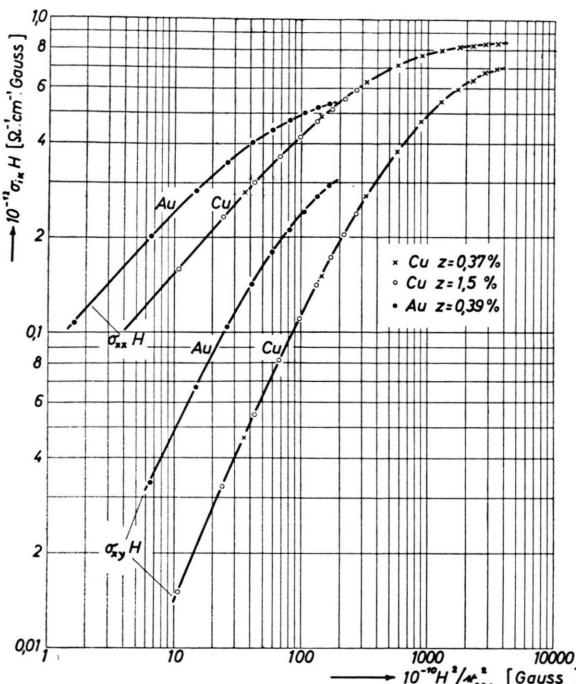


Abb. 6. $\sigma_{xx} H$ und $\sigma_{xy} H$ in Abhängigkeit von der reduzierten Größe $(H/r)^2$ für streifenförmige Cu- und Au-Proben bei $20,4^\circ\text{K}$.

hänge der KOHLERSchen Theorie nicht gestört werden.

Eine quantitative Deutung des Absolutwertes der magnetischen Widerstandsänderung und der Temperaturabhängigkeit der HALL-Konstanten der einwertigen Metalle steht noch aus. Selbst die einfachen Elemente, wie Cu und Au, lassen also starke Abweichungen vom Verhalten quasifreier Elektronen erkennen. So schließt schon KOHLER⁷ aus der Anisotropie der magnetischen Widerstandsänderung bei Einkristallen und aus den Abweichungen der HALL-Konstanten von dem Wert $1/\text{nec}$, daß die FERMI-Fläche bei diesen Elementen die Nähe der BRILLOUIN-Zonenbegrenzung erreicht. PIPPARD hat kürzlich aus Messungen des anomalen Skineffektes die Lage der FERMI-Fläche im Cu berechnet⁴⁴ und dabei gefunden, daß in der [111]-Richtung die BRILLOUIN-Zonenberandung in einer ganzen Umgebung berührt wird. Der energetische Abstand zur nächsten Zone soll an dieser Stelle noch 7,1 eV betragen.

Bei einer derartig komplizierten FERMI-Fläche ist der Einfluß spezifischer Verunreinigungen auf die

Kupfer $(\frac{\Delta\varrho}{\varrho_0})_{\text{St}}$ in %	z in %	Beobachter
14	0,98	KAMERLINGH-ONNES, BECKMANN ²⁸
2,5	4,8	JUSTI ⁴¹
64–81	0,040	GRÜNEISEN, ADENSTEDT ⁴³
17,5	0,75	BOROVÍK ³²
41,0	0,37	diese Arbeit
7,0	1,5	
<i>Gold</i>		
17	2,7	KAMERLINGH-ONNES, BECKMANN ²⁸
3,8	3,5	MEISSNER, SCHEFFERS ⁴⁰
22,8	0,10	
65,4	0,029	
34–41	0,25	JUSTI ⁴¹
35	0,085	JUSTI ⁴²
22,7	0,39	diese Arbeit

Tab. 3. Relative magnetische Widerstandsänderung an streifenförmigen Proben aus Cu und Au bei $20,4^\circ\text{K}$ und 10 kGauß.

magnetische Widerstandsänderung und den HALL-Effekt verständlich. Die Temperaturabhängigkeit von A_H kann wahrscheinlich mit der Existenz von Gebieten negativer Krümmung der Energieflächen ($\partial^2 E / \partial k^2 < 0$) im f-Raum gedeutet werden, da nach den Rechnungen von CHODOROW⁴⁵, KRUTTER⁴⁶ und HOWARTH⁴⁷ das d-Band stets vollständig unter der FERMI-Grenze des s-Bandes liegt und so ein echter Zweibändermechanismus auszuschließen ist³⁹. Quantitative Angaben über die Energiebandstruktur des Au existieren bisher nicht.

Von der Klärung der Temperaturvariation der HALL-Konstanten abgesehen stellen unsere Untersuchungen eine quantitative Bestätigung der KOHLERSchen Rechnungen dar. Daher muß weiter gefolgt werden, daß gemäß (2) die relative magnetische Widerstandsänderung an Corbino-Scheiben nunmehr auch bei einwertigen Metallen mit steigendem Magnetfeld beliebig stark ansteigt, unabhängig davon, ob $(\Delta\varrho/\varrho_0)_{\text{St}}$ einem Sättigungswert zustrebt. Somit ist für die wahre magnetische Widerstandsänderung das Verhalten aller Metalle als gleichartig zu erachten. Die Aufteilung in Leitungstypen je nach der gerad- oder ungeradzahligen Wertigkeit erscheint

⁴⁴ A. B. PIPPARD, Phil. Trans. Roy. Soc. A **250**, 325 [1957].

⁴⁵ M. CHODOROW, Phys. Rev. **55**, 675 [1939].

⁴⁶ H. M. KRUTTER, Phys. Rev. **48**, 664 [1935].

⁴⁷ D. J. HOWARTH, Proc. Roy. Soc., Lond. A **220**, 513 [1953]; Phys. Rev. **99**, 469 [1955]. Quantitative Angaben mit Rechenfehler behaftet, vgl. Anm. ⁴⁴.

von diesem Standpunkt aus als sekundär durch Randeffekte infolge eines nichtverschwindenden HALL-Feldes bedingt. In diesem Sinne sind unsere Untersuchungen ferner ein experimenteller Beitrag zur Stützung der KOHLERSchen Deutung der Leitungstypen zu werten.

Da durch die vorstehende Diskussion belegt ist, daß unsere Meßergebnisse an streifenartigen Proben und die indirekt erschlossenen HALL-Konstanten gut mit bekannten Literaturwerten übereinstimmen, er-

halten unsere Schlußfolgerungen über den Zusammenhang zwischen der *wahren* magnetischen Widerstandsänderung, dem HALL-Feld und der allgemeinen Theorie der Leitungstypen der Metalle erhöhtes Gewicht.

Den Herren Prof. JUSTI und KOHLER danken wir für anregende Diskussionen und Herrn Prof. JUSTI außerdem für die Möglichkeit zur experimentellen Durchführung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Bereitstellung von Sachbeihilfen und ein Stipendium.

Struktur des festen amorphen und geschmolzenen Selens im Temperaturbereich von -180 bis 430°C

Von H. RICHTER u. F. HERRE

Aus dem RÖNTGEN-Institut der Technischen Hochschule Stuttgart und dem Institut für Metallphysik am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart
(Z. Naturforschg. 13 a, 874—885 [1958]; eingegangen am 18. April 1958)

Es wurde das feste amorphe Se unterschlechter Herstellung sowie das flüssige Se bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Dabei hat sich gezeigt, daß in den Se-Schichten, die bei der Temperatur der flüssigen Luft durch Aufdampfen erhalten wurden, eine Schichtpaket-Bildung aus Se_6 -Ringen vorliegt. Diese Struktur ist auch nach Erwärmen der tief kondensierten Schichten auf Zimmertemperatur noch weitgehend vorhanden. In den Se-Präparaten, die bei Zimmertemperatur hergestellt wurden, liegt dagegen in kleinsten Bereichen eine gemischte Phase vor; sie setzt sich wie folgt zusammen: 1. Normales Se-Gitter, 2. aufgeweitetes Se-Gitter nach RICHTER, KULCKE und SPECHT und 3. gefaltete Se_6 -Ringe in steter Verbindung miteinander. Die Zusammensetzung dieser gemischten Phase hängt von der Präparatherstellung ab. Die gemischte Phase aus den obigen drei Komponenten liegt auch im aufgeschmolzenen Se vor, selbst bei höheren Temperaturen.

Das feste amorphe (glasige) Se wurde schon mehrfach röntgenographisch untersucht. BRIEGLB¹ und TANAKA² beobachteten erstmalig verbreiterte DEBYE-SCHERRER-Ringe bei Aufnahmen an glasigem Se. TANAKA stellte außerdem das Auftreten kristalliner Interferenzen beim Erwärmen der Se-Proben fest. Aus den verbreiterten Interferenzen berechneten LARK-HOROVITZ und MILLER³ mittels der BRAGG-Schen Gleichung die zugehörigen *d*-Werte; sie erhielten dadurch eine gewisse Vorstellung von der Packungsdichte der Atome im amorphen Se. HENDUS⁴ bestimmte aus der Streukurve mittels FOURIER-Analyse die bevorzugten Atomabstände und die zugehörigen Atomzahlen.

In einer Reihe neuerer Arbeiten wurde im hiesigen Institut die Struktur des nichtkristallinen Se verschiedenster Herstellungsart untersucht. Um eine größtmögliche Differenzierung der Atomverteilungs-

kurve zu erreichen, wurden neben Aufnahmen mit CuK_{α} auch solche mit MoK_{α} und gefilterter Ag-Strahlung hergestellt. So untersuchte GRIMMINGER⁵ Se, das bei der Temperatur der flüssigen Luft ($t = -180^{\circ}\text{C}$) aufgedampft wurde, GRÜNINGER⁵ vorwiegend aus der Schmelze gepreßte Se-Präparate und SCHMELZER⁶ Se-Aufdampfschichten von Zimmertemperatur sowie das flüssige Se. Von den Verfassern⁷ selbst liegen Aufnahmen an glasig erstarrtem und an geschmolzenem Se von 225° bis 430°C vor. Die Untersuchungen an nichtkristallinem Se umfassen also einen Temperaturbereich von -180° bis 430°C .

I. Streubilder und Streukurven

In Abb. 1 sind einige Aufnahmen von amorphem Se wiedergegeben. Sämtliche Aufnahmen liefern etwa den gleichen Intensitätsverlauf, wie er in Abb. 2

¹ G. BRIEGLB, Z. phys. chem. A **144**, 321 [1929].

² K. TANAKA, Mem. Coll. Sci. Kyoto, Imp. Univ. **17**, 59 [1934].

³ K. LARK-HOROVITZ u. E. P. MILLER, Phys. Rev. **51**, 380 [1937].

⁴ H. HENDUS, Z. Phys. **119**, 265 [1942].

⁵ H. GRIMMINGER, H. GRÜNINGER u. H. RICHTER, Naturwiss. **42**, 256 [1955]. — H. GRIMMINGER, unveröffentlichte Versuche.

⁶ G. FROHNMEYER, H. RICHTER u. G. SCHMELZER, Z. Metallk. **46**, 689 [1955].

⁷ H. RICHTER u. F. HERRE, Naturwiss. **44**, 31 [1957].