

faktoren A_{11} , A_{12} , A_{22} und A_{33} von für alle Massen doppelfokussierenden Massenspektrographen⁵ von R_e' abhängen, kommt man zu numerisch ganz anderen Lösungen der Bedingungsgleichungen für die Erzielung der Doppelfokussierung in zweiter Näherung. Wir haben durch Nullsetzen der Ausdrücke für A_{11} , A_{12} , A_{22} und A_{33} einige Fälle von Massenspektrographen mit Doppelfokussierung erster Ordnung längs einer Geraden und vollständiger Doppelfokussierung zweiter Ordnung an einer Stelle der Bildgeraden berechnet, welche bei geringerer Ablenkung in den Feldern keine Zwischenbilder der Richtungsfokussierung in den Feldern aufweisen und deshalb mit relativ kleinen Ablenkwinkeln in beiden

Feldern auskommen (Tab. 1). Zusätzlich wird stigmatische Abbildung der Spaltpunkte in die Punkte der Massenlinien erreicht. Der Eintritt der Mittelstrahlen ins Magnetfeld erfolgt senkrecht. Die Stirnfläche auf der Austrittsseite des Kondensators ist zylindrisch gekrümmmt (Krümmungsradius q)^{1, 6, 7}, um die Bedingung $A_{33}=0$ zu erfüllen. Wie man aus den errechneten R_e' -Werten die zugehörigen axialen Krümmungsradien der Elektroden ermittelt, wurde schon an anderer Stelle³ erläutert.

- ⁵ H. LIEBL u. H. EWALD, Z. Naturforschg. **12 a**, 538 [1957].
- ⁶ H. EWALD, H. LIEBL u. G. SAUERMANN, Z. Naturforschg. **14 a**, 129 [1959].
- ⁷ G. SAUERMANN u. H. EWALD, Z. Naturforschg. **14 a**, 137 [1959].

BERICHT

Leitfähigkeit und Hall-Konstante

X. Über den Nachweis von Nahordnung und Nahentmischung

Von W. KÖSTER

Aus dem Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart
(Z. Naturforschg. **14 a**, 200—203 [1959]; eingegangen am 25. Oktober 1958)

Herrn Prof. Dr. BORIS RAJEWSKY zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit ist eine bewährte Methode zur Ermittlung der Verhältnisse bei der Bildung von Legierungen und von Zustandsänderungen durch thermische und mechanische Behandlung¹. Nun ist aber die Leitfähigkeit durch mehrere Faktoren bestimmt, und zwar neben der Elementarladung e durch die Dichte N und die Beweglichkeit v der elektrischen Ladungsträger, die den Stromtransport besorgen. Offensichtlich ist ein vertiefter Einblick in die genannten Vorgänge zu erwarten, wenn die Faktoren selbst anstatt ihres Produktes bestimmt werden. Durch die gleichzeitige Messung von Leitfähigkeit σ und Hall-Konstante A_H lassen sich nach den elementaren Beziehungen

$$\sigma = e N^* v^* \quad \text{und} \quad (1)$$

$$A_H = -\frac{1}{e N^*} \quad (2)$$

die effektive Dichte N^* und effektive Beweglichkeit v^* der Ladungsträger berechnen, wobei zunächst ihre Natur offen bleibt (e ist positiv, N^* und v^* haben das gleiche Vorzeichen).

Schon die rein formale Betrachtung der Gl. (1) zeigt die Wichtigkeit der Kenntnis der Faktoren. In einem Diagramm, in dem effektive Trägerdichte und effektive Beweglichkeit die Koordinaten sind, stellt sie eine Schar von Hyperbeln mit der Leitfähigkeit als Parameter dar. Es ist durchaus möglich und auch beobachtet worden

(Abb. 4 c), daß Dichte und Beweglichkeit ihren Wert etwa durch eine Wärmebehandlung ändern, ihr Produkt, die Leitfähigkeit, aber das gleiche bleibt. In diesem Fall liegen die zueinander gehörigen Werte von N^* und v^* auf einer Hyperbel. In einem anderen Fall möge sich in einer Legierungsreihe die Leitfähigkeit durch eine bestimmte Wärmebehandlung stets in derselben Richtung ändern. Damit ist aber der Schluß noch nicht berechtigt, daß stets derselbe Vorgang sich abspielt. Denn der Übergang von einer Hyperbel zur anderen kann von einem Vorzeichenwechsel der Änderung von Dichte und Beweglichkeit begleitet sein (Abb. 5 c). Aus alldem ist der Hinweis abzuleiten, daß dem Richtungssinn der Änderung der beiden Faktoren eine entscheidende Bedeutung zukommt und daß durch ihn eine Zustandsänderung charakterisiert wird. Wenn dem so ist, mag es von sekundärer Bedeutung sein, ob die Leitfähigkeit konstant bleibt, zu- oder abnimmt. Somit ist durch die zusätzliche Bestimmung von N^* und v^* auf alle Fälle eine erweiterte Zustandsanalyse gegeben.

In diesem Bericht soll ein Kriterium zur Unterscheidung von Nahordnung und Nahentmischung angegeben werden, das anscheinend aus dem Ergebnis der Untersuchung einer größeren Anzahl von Legierungssystemen abgeleitet werden kann, aber selbstverständlich noch weiterer Nachprüfung bedarf.

¹ G. GRUBE, Z. Elektrochem. **54**, 99 [1950].

Die Messung der HALL-Konstante sagt bei gemischter Leitung in den meisten Fällen aus, ob überwiegend Elektronen- oder Defektelektronenleitung vorliegt. Bei Legierungsbildung gibt sie die Verschiebung zugunsten der einen oder anderen Leitungsart an, die dadurch entsteht, daß Elektronen höherer Energie der einen Atomart unbesetzte tiefere Energienzustände der anderen Atomart einnehmen, bis ein Ausgleich von Elektronenzuständen der gemischten Atomarten auf ein mittleres Niveau eingetreten ist²⁻⁹. Daß eine Änderung der Anordnung verschiedenartiger Atome eine Änderung dieser mittleren Verteilung der Elektronen im Gefolge hat, liegt auf der Hand. Es ist leicht einzusehen, daß der Ausgleich erleichtert wird, wenn die Wahrscheinlichkeit, in der Nachbarschaft eines Atoms ein ungleichartiges Atom anzutreffen, größer ist als bei statistischer Verteilung der Atome. Dies bedeutet, daß eine Nahordnung im Sinne einer verstärkten Legierungsbildung wirkt. Ist umgekehrt die Wahrscheinlichkeit, in der Nachbarschaft eines Atoms ein gleichartiges Atom anzutreffen, größer als bei statistischer Atomverteilung, liegt also eine Nahentmischung vor, so wird der Elektronenausgleich gemindert.

Die Regel lautet also: wird durch eine Zustandsänderung in homogener Phase die HALL-Konstante in derselben Richtung beeinflußt wie durch Zusatz des Legierungselementes zum Grundmetall, so geschieht Nahordnung. Wird sie dagegen in entgegengesetzter Richtung geändert, so findet Nahentmischung statt.

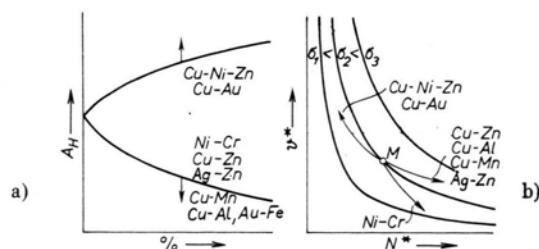


Abb. 1. Nahordnung. a) Konzentrationsabhängigkeit der HALL-Konstante. b) Zustandsänderungen im $N^* - v^*$ -Diagramm.

Nahordnung: In Abb. 1 a ist schematisch die Konzentrationsabhängigkeit der HALL-Konstante in einer Legierungsreihe dargestellt und zugleich durch einen Pfeil die Richtung angedeutet, in der sie sich durch eine Wärmebehandlung ändert. Sie entspricht in beiden Fällen dem Einfluß des Legierungselementes, es wird also eine Nahordnung ausgebildet. Dieses Verhalten wurde bei der Wärmebehandlung der Kupfer-Zink-⁴,

Silber-Zink-⁹, Nickel-Chrom-², Kupfer-Nickel-Zink-⁵, Kupfer-Gold-¹⁰, Kupfer-Mangan-, Kupfer-Aluminium-¹¹ und Gold-Eisen-Legierungen¹² beobachtet. Eine Nahordnung ist durch röntgenographische Untersuchungen für die Kupfer-Gold-Legierungen^{13, 14} und durch Dämpfungsmessungen für die Kupfer-Zink- und Silber-Zink-Legierungen¹⁵ wahrscheinlich gemacht. Es bestehen somit keine Bedenken, die Zustandsänderung der angeführten Legierungen als Ausbildung einer Nahordnung aufzufassen.

Die Änderung der Raumtemperatur-Leitfähigkeit ist bei diesen Legierungen im allgemeinen gering, 0,2 bis 4%, so daß sie gelegentlich zu übersehen ist. Beachtlich höher ist dagegen die Änderung der HALL-Konstante, sie liegt zwischen 10 und 25%. Ihre Bestimmung ist deshalb gut geeignet als Nachweis von Zustandsänderungen der behandelten Art. Der Einfluß der Nahordnung wirkt sich quantitativ so aus, als ob 1 bis 2% des Legierungselementes der Legierung zugesetzt warden wäre.

In Abb. 1 b ist in einem $N^* - v^*$ -Diagramm schematisch die Richtung angegeben, in der sich die Eigenschaften der betrachteten Legierungen durch die als Nahordnung angesprochene Zustandsänderung bewegen. Der Ausgangspunkt, der dem Zustand des Mischkristalls mit statistischer Atomverteilung entsprechen soll, ist mit dem Buchstaben M versehen. Es zeigt sich dann, daß das Vorzeichen der Leitfähigkeitsänderung von sekundärer Bedeutung für die Klassifizierung einer Zustandsänderung ist. Ob die Leitfähigkeit zunimmt, wie im Falle Cu-Zn, Ag-Zn und Cu-Al, oder abnimmt, wie im Falle Ni-Cr, Cu-Ni-Zn und Cu-Au, ist eine Frage, die wohl mit dem spezifischen elektronischen Aufbau der Atomarten zusammenhängt. Sie ist im einzelnen noch nicht einfach zu übersehen. Beachtenswert ist aber der Umstand, daß die Legierungen, die durch eine Wärmebehandlung in den sogenannten K-Zustand¹⁶ überführt werden, sich in das vorgeschlagene Schema zwanglos einordnen. Es sind das die Legierungen, deren Leitfähigkeit bei der Zustandsänderung abnimmt und bei Kaltverformung erheblich zunimmt. Mindestens eine ihrer Komponenten ist ein Übergangsmetall.

Das System Kupfer-Nickel-Zink liefert ein gutes Beispiel für den stetigen Übergang von Nahordnung zu K-Zustand (Abb. 2 a). Im $N^* - v^*$ -Diagramm ist er deutlich abzulesen. Bei Messing (Nahordnung) werden Leitfähigkeit und Trägerdichte bei Abnahme der Beweglichkeit erhöht (Pfeil 1). Durch Zusatz von Nickel drehen die Pfeile sich im Uhrzeigersinn, bis schließlich

²⁻⁹ W. KÖSTER und Mitarbeiter, Leitfähigkeit und HALL-Konstante, Z. Metallkd. **48** [1957]: ² P. ROCHOLL, 485, I.;

³ F. SPERNER, 544, II.; ⁴ W. SCHÜLE, 588, III.; ⁵ W. SCHÜLE, 592, IV.; ⁶ W. SCHÜLE, 595, V.; ⁷ W. SCHÜLE, 628, VI.; ⁸ W. SCHÜLE, 634, VII.; ⁹ H.-E. SCHMIDT, **49**, 87 [1958], VIII.

¹⁰ W. KÖSTER u. W. SCHÜLE, unveröffentlicht.

¹¹ W. KÖSTER u. H.-P. RAVE, Z. Metallkd., demnächst.

¹² W. KÖSTER u. H.-E. SCHMIDT, Z. Metallkd., demnächst.

¹³ I. M. COWLEY, J. Appl. Phys. **21**, 24 [1950].

¹⁴ B. W. ROBERTS, Acta Met. **2**, 597 [1954].

¹⁵ B. G. CHILDS u. A. D. LECLAIRE, Acta Met. **2**, 719 [1954].

¹⁶ H. THOMAS, Z. Phys. **129**, 219 [1951].

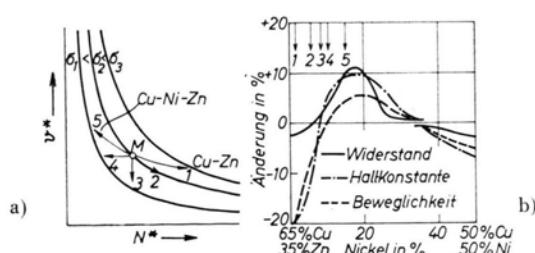


Abb. 2. Änderungen der elektrischen Größen von Cu-Ni-Zn-Legierungen. a) Zustandsänderungen im N^* - v^* -Diagramm. b) Elektrische Größen längs eines Schnittes im Cu-Ni-Zn-Diagramm.

für Neusilber (K-Zustand) Leitfähigkeit und Trägerdichte bei Zunahme der Beweglichkeit abnehmen (Pfeil 5). Dabei wird zuerst eine Zusammensetzung erreicht, bei der die Leitfähigkeit sich nicht ändert, die HALL-Konstante aber noch abnimmt (Pfeil 2). Bei etwas vermehrtem Nickelzusatz werden zwei ausgezeichnete Punkte durchschriften, bei denen einmal die HALL-Konstante (Pfeil 3), zum anderen die Beweglichkeit (Pfeil 4) unverändert bleiben. Abb. 2 b zeigt, daß der Nulldurchgang der drei Eigenschaften auf einem von der Kupfer-Zink- zur Kupfer-Nickel-Seite verlaufenden Schnitt dem Wanderungssinn der Pfeile entsprechend tatsächlich bei verschiedenem Nickelgehalt liegt.

Nahentmischung. Abb. 3 a und b haben dieselbe Bedeutung wie Abb. 1 a und b für Legierungen, bei denen

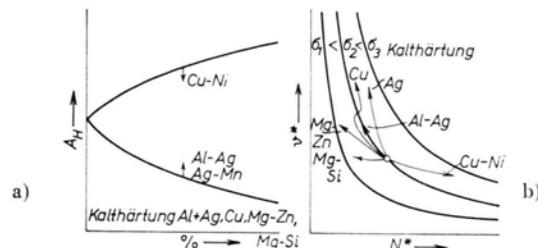


Abb. 3. Nahentmischung. a) und b) wie bei Abb. 1.

nun der Richtungssinn der HALL-Konstantenänderung dem Einfluß des Legierungselementes entgegengesetzt ist. Der Schluß, der aus diesem Tatbestand zu ziehen ist, kann nur lauten, daß die Bindung zwischen gleichartigen Atomen begünstigt ist, weil die Wirkung des Zusatzes zum Teil aufgehoben wird, daß also eine Nahentmischung vorliegt. In diese Gruppe fallen die kaltährtbaren Aluminiumlegierungen mit Kupfer.¹⁷

¹⁷ W. KÖSTER u. A. FREI, Z. Metallkde. **44**, 495 [1953].

¹⁸ W. KÖSTER, Aluminium **34**, 694 [1958].

¹⁹ Legierung mit 0,75% Mg, 1,00% Si, 0,75% Mn, Rest Al. Mischkristallzustand (von 540° abgeschreckt):

$\sigma = 23,6 \cdot 10^4 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $A_H = -2,98 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{A sec}$, $N^* = 2,10 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, $v^* = 7,02 \text{ cm}^2/\text{V sec}$;

kaltausgehärtet (10 Tage 20°):

Silber-⁷ und Magnesium-Zink-¹⁸ und Magnesium-Silicium-Zusatz¹⁹, von denen es auf Grund röntgenographischer Untersuchungen bekannt ist, daß sich die Fremdatome im Stadium der Kaltaushärtung im Grundgitter lokal ansammeln. Außerdem gehören hierher die Kupfer-Nickel-⁶ und Silber-Mangan¹¹-Legierungen. Eine Nahentmischung in Kupfer-Nickel-Legierungen anzunehmen ist plausibel, wenn man berücksichtigt, daß eine Anhäufung von Nickel-Atomen eine stärkere Löcherleitung, mithin eine Verschiebung der HALL-Konstante zu positiveren Werten hin bedingt.

Die sekundäre Bedeutung des Vorzeichens der Leitfähigkeitsänderung geht wieder daraus hervor, daß die Leitfähigkeit bei der Kaltaushärtung der Aluminium-Silber-Legierungen zunimmt, bei der der Aluminium-Zink- und Aluminium-Silicium-Legierungen abnimmt, und bei der der Aluminium-Kupfer-Legierungen erst ab- und dann zunimmt. Bei der Nahentmischung im Bereich der homogenen Aluminium-Silber-Mischkristalle ändert sich die Leitfähigkeit nicht⁷.

Fernordnung. Die primäre Bedeutung des Richtungssinnes der Änderung der HALL-Konstante und die sekundäre Bedeutung desjenigen der Leitfähigkeitsänderung läßt sich an zwei Beispielen gut demonstrieren, die der Erfahrung im Bereich der Fernordnung entstammen. Durch eine Fernordnung tritt im allgemeinen eine recht erhebliche Änderung der HALL-Konstante zu positiveren Werten hin auf. Nicht selten nimmt die HALL-Konstante positives Vorzeichen an. Dies gilt für Cu₃Au^{20, 21, 22}, Cu₃Pd²¹, Co₃V³, Ni₃V³, Pd₃V²³, Fällen nimmt die elektrische Leitfähigkeit zu. In der Legierungsreihe Co₃V-Ni₃V³ tritt dagegen zweimal ein Vorzeichenwechsel auf; in der Mitte der Legierungsreihe nimmt die Leitfähigkeit ab (Abb. 4 a). Alle anderen Eigenschaften, so vor allem die effektive Dichte und Beweglichkeit der Ladungsträger, aber auch das Volumen, die Suszeptibilität, der Elastizitätsmodul, die Härte werden in der gleichen Richtung beeinflußt. Die HALL-Konstante wird im Sinne der erwähnten Beobachtungen bei Einstellung einer Fernordnung immer positiver (Abb. 4 b). Der Leitungsmechanismus wird an sich in der ganzen Legierungsreihe durch die Zustandsänderung in gleichartiger Weise beeinflußt, die effektive Trägerdichte nimmt ab, die effektive Beweglichkeit zu (Abb. 4 c). Für das Vorzeichen der Änderung der Leitfähigkeit ist mithin bei gleicher oder ähnlicher Änderung der Struktur die quantitative Änderung ihrer Faktoren ausschlaggebend. Etwas genauer ausgedrückt,

$$\sigma = 22,7 \cdot 10^4 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}, A_H = -3,08 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{A sec}, N^* = 2,02 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}, v^* = 7,02 \text{ cm}^2/\text{V sec}.$$

²⁰ H.-E. SCHMIDT, Z. Metallkde. **49**, 113 [1958], IX.

²¹ S. SIDOROW, J. Exp. Teor. Fiz., USSR **16**, 503/629 [1946].

²² W. KÖSTER u. W. LANG, Z. Metallkde. **49**, 443 [1958].

²³ W. KÖSTER u. W. GMÖHLING, Z. Metallkde., demnächst.

²⁴ A. BAER, Z. Metallkde. **49**, 614 [1958].

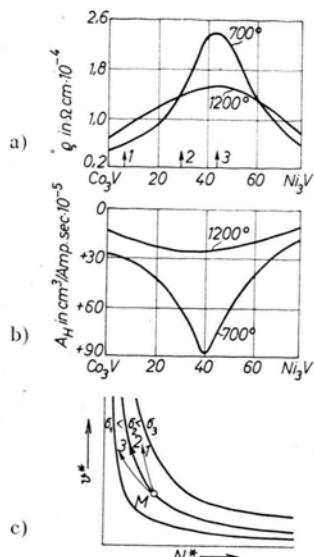


Abb. 4. Änderungen der elektrischen Größen auf dem Schnitt $\text{Co}_3\text{V}-\text{Ni}_3\text{V}$.
4 c wie Abb. 1 b.

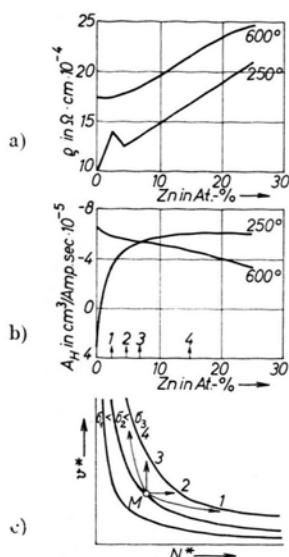


Abb. 5. Änderungen der elektrischen Größen auf dem Schnitt $\text{Cu}_3\text{Au}-\text{Zn}_3\text{Au}$.
5 c wie Abb. 4 c.

die Frage, ob die Leitfähigkeit zunimmt, unverändert bleibt oder abnimmt, hängt von dem Änderungsbetrag der $N - v$ -Produkte in den Beziehungen für einen gemischten Leitungsmechanismus ab:

$$\sigma = e(N_- v_- + N_+ v_+) , \quad (3)$$

$$A_H = - \frac{N_- v_-^2 - N_+ v_+^2}{e(N_- v_- + N_+ v_+)^2} . \quad (4)$$

Daraus erhellt die Bedeutung der Kenntnis aller vier Größen, die für die Elektronen- und Defektelektronenleitung maßgeblich sind. Unter einigen vereinfachenden Annahmen hat SCHMIDT¹⁹ einen ersten Schritt in dieser Richtung für Metalle mit gemischter Leitung getan.

Das zweite Beispiel bezieht sich auf den Einfluß

eines Zinkzusatzes auf die Legierung Cu_3Au ²². Bis zu 2 At.-Proz. Zn tritt bei der Ordnung Ll_2 -Struktur auf, darüber hinaus dagegen eine Ll_2 -Verwerfungsstruktur. Bei allen Legierungen bis zu 25 At.-Proz. Zn nimmt die Leitfähigkeit durch die Ordnungseinstellung zu (Abb. 5 a). Die HALL-Konstante aber ändert sich zunächst in positiver Richtung und dann mit wachsendem Zinkzusatz mehr und mehr in negativer Richtung (Abb. 5 b). Im $N^* - v^*$ -Diagramm heißt das, daß der Richtungspfeil sich von $\Delta N^* > 0$, $\Delta v^* < 0$ nach $\Delta N^* < 0$, $\Delta v^* > 0$ dreht (Abb. 5 c). Die Zunahme der Leitfähigkeit kommt also auf verschiedenartige Weise zustande, die durch die Feinheiten der Änderung der Atomkonfiguration gegeben ist. Diese wären durch eine Leitfähigkeitsmessung allein nicht zu Tage getreten.

BESPRECHUNGEN

Electric Conduction in Semiconductors and Metals. Von W. EHRENBURG. Verlag Oxford University Press, London 1958. X, 389 S. mit 149 Abb.; Preis geb. 63 s.net.

In den letzten Jahren sind eine Reihe von Einführungen in die Halbleiterphysik erschienen, die sich in Art und Zielsetzung voneinander unterscheiden. Das bekannte Buch von E. SPENKE „Elektronische Halbleiter“ behandelt bewußt nur den Teil der Halbleiterphysik, der für das Verständnis der Gleichrichter und Transistoren wesentlich ist, und bringt hier alle Grundlagen exakt und ausführlich, ohne jedoch andere Fragen zu berühren. Die „Einführung in die Halbleiterphysik“ von W. C. DUNLAP (und in ähnlicher Weise das Buch von A. F. IOFFE) versucht dagegen unter Verzicht auf eine exakte Darstellung der Grundlagen das Gesamtgebiet der Halbleiter zu behandeln.

EHRENBURG geht in dem vorliegenden Buch einen Zwischenweg. Zielsetzung des Buches ist, die Elektrizitätsleitung in Halbleitern eingehend zu behandeln, ohne dabei jedoch den Überblick über das Gesamtgebiet zu verlieren. So wird der Leser zunächst nach einer allgemeinen Einführung mit der phänomenologischen Theorie der Elektrizitätsleitung in Festkörpern vertraut gemacht und sieht, wie die Theorie schrittweise verfeinert werden muß, um der Erfahrung gerecht zu werden. Der korpuskularen Näherung folgt eine Einführung in das Bändermodell, die Theorie der Gitterschwingungen und der Relaxationszeit und darauf aufbauend die Theorie der Leitungsprozesse (allerdings nur soweit eine Relaxationszeit definierbar ist). Abschließende Kapitel geben dann eine Übersicht über die wichtigsten Eigenschaften einiger Halbleiter, über Gleichrichter, In-