

Der Einfluß von Übergangselementen
auf den elektrischen Widerstand
von reinem Kupfer

FRIEDHELM RICHTER * und WERNER KIERSPE

Mitteilung aus dem Institut für Theoretische Physik
der Universität Köln, Abteilung für Metallphysik

(Z. Naturforschg. 20 a, 1371—1373 [1965] ; eingeg. am 10. September 1965)

Im folgenden wird über den Einfluß der Übergangselemente der 1. Periode sowie zweier Hauptgruppenelemente auf den elektrischen Widerstand von reinem Kupfer im Temperaturbereich zwischen -192 und $+22\text{ }^{\circ}\text{C}$ berichtet.

Neben dem reinen Kupfer, dessen Reinheit 99,9997% betrug, standen je zwei Legierungen mit den Elementen Titan, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Gallium, Palladium und Platin in Form von gezogenen Stäben mit 3 mm Durchmesser für die Widerstandsmessung zur Verfügung. Die Höhe der Zulegerungen richtete sich nach der jeweiligen Löslichkeit und ist aus Tab. 1 ersichtlich. Die Thermokraft des gleichen Probenmaterials wurde von RICHTER¹ zwischen -180 und $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$ gemessen.

Die Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes erfolgte mit einer 5 Dekaden-Thomson-

Brücke. Die Proben lagen während der Messung in einem Temperaturbad aus Methanol, das zunächst mit festem CO_2 abgekühlt und dann langsam mit etwa $2^{\circ}/\text{min}$ aufgeheizt wurde. Zur Kontrolle erfolgten bei $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ Messungen in einem Petroleumbad. Die Meßergebnisse bei $-192\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden durch Eintauchen der Probe in flüssige Luft erhalten.

In Tab. 2 sind einige Zahlenwerte für den spezifischen elektrischen Widerstand des vorliegenden Reinkupfers zusammengestellt. Hierbei ist auf Grund der plastischen Verformung beim Ziehen der Stäbe mit einer geringen Widerstandserhöhung gegenüber einem spannungsfrei geglühten Material zu rechnen. In späteren Untersuchungen soll dieser Effekt näher untersucht werden.

Trägt man den Widerstand der Zweistofflegierungen als Funktion der Legierungskonzentration c in Atom-Proz. auf, so ergibt sich bei jedem Legierungspartner ein linearer Zusammenhang. Extrapoliert man die Geraden für die jeweiligen Legierungsreihen linear gegen $c=0$, so weichen die Schnittpunkte mit der Ordinate nur geringfügig voneinander ab. Diese geringen Abweichungen haben nach Ansicht der Verfasser folgende beiden Gründe:

1. Die Konzentration der Legierungen wurde aus den Einsatzgewichten von Kupfer und Legierungs-

Atom-Proz.					
Cu/Ti :	0,1	0,15	0,2	Ti :	99,9 Gew.-%
Cu/V :	0,06	0,08	0,1	V :	99,5%
Cu/Cr :	0,04	0,08	0,12	Cr :	Elektrolyt-Cr 99,99%
Cu/Mn :	0,5	1	3	Mn :	Elektrolyt-Mn 99,9%
Cu/Fe :	0,05	0,075	0,1	Fe :	Armco-Fe
Cu/Co :	0,1	0,15	0,2	Co :	99,95%
Cu/Ni :	0,5	1	2	Ni :	kohlenstofffrei, reduziert aus Ni-oxid, p. a.
Cu/Pd :	0,5	1	3	Pd :	99,9%
Cu/Pt :	0,5	1	3	Pt :	99,99%
Cu/Zn :	0,5	1	1,5	Zn :	99,995%
Cu/Ga :	0,5	0,75	1	Ga :	99,99%

Tab. 1. Analysenangaben.

Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	spez. elektr. Widerstand ($\mu\Omega\text{ cm}$)
-192	0,2136
-70	1,1192
-50	1,2559
-30	1,3950
-10	1,5306
0	1,6002
20,0	1,7277
22,0	1,7414

Tab. 2. Spezifischer elektrischer Widerstand von reinem Kupfer.

Element	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Pd	Pt	Zn	Ga
$-190\text{ }^{\circ}\text{C}$	8,6	6,4	6,4	2,95	9,6	6,11	1,12	0,95	2,02	0,29	1,35
-150	8,6	6,3	6,2		9,3	6,115	1,14	0,9		0,29	1,4
-100	8,6	6,1	5,9		9,1	6,13	1,16	0,9		0,29	1,4
-50	8,6	6,0	5,7		8,9	6,15	1,17	0,9		0,29	1,4
0	8,6	5,8	5,5		8,7	6,17	1,18	0,9		0,29	1,4
20	8,6	5,8	5,5	2,76	8,7	6,18	1,18	0,91	2,04	0,29	1,43

Tab. 3. Widerstandserhöhung durch Beimengungen in Kupfer ($\mu\Omega\text{ cm/Atom-Proz.}$) (extrapoliert auf Konzentration $c \rightarrow 0$).

* Jetzt: Phoenix-Rheinrohr AG, Mülheim-Ruhr, Forschungsinstitut, Physikal. Laboratorium.

¹ F. RICHTER, Phys. Status Solidi **11**, 195 [1965].



element vor der Schmelze berechnet. Eine Analyse nach der Schmelze war mit der geforderten Genauigkeit noch nicht möglich.

2. Die Proben wurden aus der Schmelze abgeschreckt, um die Legierungselemente in Lösung zu halten und Ausscheidungen zu vermeiden. Dabei ist eine höhere Fehlstellenkonzentration und damit ein höherer Restwiderstand zu erwarten. Sind jedoch Ausscheidungen vorhanden, so kann der Restwiderstand auch kleiner werden, als auf Grund der Konzentration zu erwarten ist.

In Tab. 3 ist die Widerstandserhöhung auf Grund der einzelnen Legierungselemente in Abhängigkeit von der Temperatur zusammengestellt. Damit ein Vergleich möglich ist, ist jeweils auf 1 Atom-Proz. Zulegierung bezogen.

In Abb. 1 ist die Widerstandserhöhung aus Tab. 3 bei $T = 22^\circ\text{C}$ und $T = -192^\circ\text{C}$ graphisch dargestellt, wobei die Legierungselemente entsprechend ihrer Stellung im periodischen System geordnet sind.

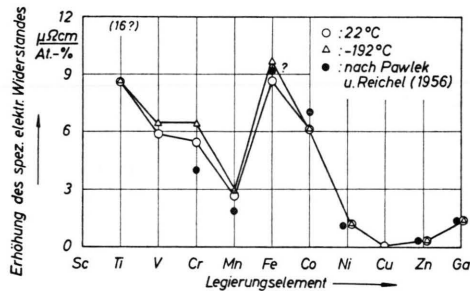


Abb. 1. Erhöhung des spezifischen elektrischen Widerstandes von reinem Kupfer durch Beimengungen.

Nach der LINDE-Regel sollte der Einfluß der Legierungspartner auf den spezifischen elektrischen Widerstand des Kupfers quadratisch mit dem Abstand z im periodischen System zunehmen. Ein solches Verhalten zeigen aber lediglich die beiden Hauptgruppenelemente Zn und Ga. In Richtung abnehmender Ordnungszahl steigt der Einfluß der Legierungselemente steil an und erreicht über Ni und Co beim Fe ein erstes Maximum, fällt zum Mn hin ab und steigt über Cr, V und Ti wieder an. Nach der Theorie von FRIEDEL², auf die später genauer eingegangen wird, ist bei Ti ein zweites Maximum zu erwarten. Da Cu-Sc-Legierungen leider nicht vorlagen, zeigen die eigenen Messungen nur einen einseitigen Anstieg zum Titan und bestätigen insofern die Voraussagen der Theorie.

² J. FRIEDEL, Canad. J. Phys. **34**/2, 1190 [1956].

³ F. PAWLEK u. K. REICHEL, Z. Metallk. **47**, 347 [1956].

Während für $T = 22^\circ\text{C}$ der Anstieg von Mn bis Ti monoton verläuft, ergibt sich für $T = -192^\circ\text{C}$ beim Cr ein Zwischenmaximum.

Zum Vergleich sind die einzigen den Verfassern bekannten Literaturwerte von PAWLEK und REICHEL³ mit in Abb. 1 eingezeichnet. Diese gehen zum großen Teil auf die ausführlichen Untersuchungen von LINDE⁴ aus den Jahren 1931/32 zurück. Die Werte bei Fe und Ti sind von diesen Autoren lediglich abgeschätzt. Ihre Ergebnisse werden von den eigenen Meßergebnissen im wesentlichen bestätigt bis auf den Wert bei Ti.

Wie aus Abb. 1 und Tab. 3 zu ersehen, ist die Widerstandserhöhung durch die Legierungen nicht unabhängig von der Temperatur, wie es die MATHIESSEN-Regel eigentlich fordert. Besonders ausgeprägt sind diese Abweichungen von der MATHIESSEN-Regel beim Cr, wo die Widerstandserhöhung bei -192°C 16% höher als die bei $+22^\circ\text{C}$ ist. Auch beim Eisen nimmt die Widerstandserhöhung mit wachsender Temperatur etwas ab, während sie bei Mn, Ni, Zn und Ga konstant ist und bei Ti, V und Co leicht zunimmt.

Um diese Tatsache zu verdeutlichen, ist in Abb. 2 die Differenz der Widerstands-Temperatur-Koeffizienten von Legierung und reinem Kupfer in Abhängigkeit vom Legierungspartner aufgezeichnet. Hier zeigt sich nun prinzipiell der gleiche Verlauf, wie er bei der Messung der Thermospannung an diesen Legierungen bei tiefen Temperaturen gefunden wurde. Während bei der Widerstandserhöhung die beiden Extrema bei Fe und Ti liegen (siehe Abb. 1), liegen sie beim Temperaturkoeffizienten

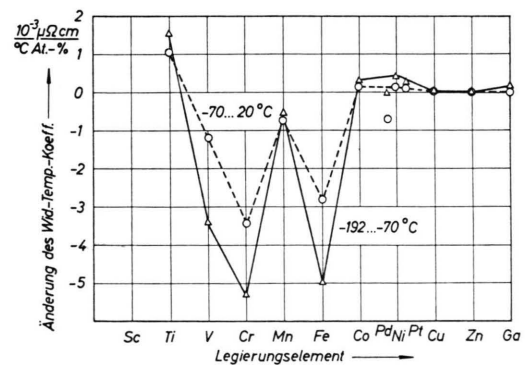


Abb. 2. Änderung des Widerstands-Temperatur-Koeffizienten durch Beimengungen in reinem Kupfer.

⁴ J. O. LINDE, Ann. Phys. **15**, 219 [1932].

des Widerstandes (siehe Abb. 2) und bei der EMK bei Fe bzw. Co und Cr.

Die Theorie nach FRIEDEL² führt die Extrema auf die Bildung von zwei virtuellen d-Niveaus an den zulegierten Übergangselementen zurück, die mit zunehmender Kernladungszahl vom Sc aus nacheinander aufgefüllt werden. Diese beiden virtuellen d-Zustände, die sich auf Grund der beiden möglichen Spineinstellungen unterscheiden, geben Anlaß zu einer zusätzlichen Streuung, was eine Erhöhung des elektrischen Widerstandes zur Folge hat. Die Höhe dieses Effektes hängt dabei von der Lage der beiden virtuellen Zustände zur FERMI-Grenze der freien Elektronen ab. Beim Auftreten eines Maximums liegt gerade die FERMI-Grenze innerhalb eines der

beiden Niveaus. Eine ausführliche Darstellung der Theorie der virtuellen Zustände findet man bei FRIEDEL^{2, 5} und in einer neueren Arbeit von DANIEL⁶. Es wird zur Zeit von den Verfassern geprüft, ob der Temperaturgang der Widerstandserhöhung noch feinere Schlüsse auf die Lage der FERMI-Grenze innerhalb der Niveaus zuläßt.

Für die Lieferung des reinen Kupfers sowie der verschiedenen Kupferlegierungen gilt unser herzlicher Dank Herrn Dr. O. LOEBICH vom Metall-Laboratorium der Firma Degussa in Hanau.

Für die Unterstützung und Förderung dieser Arbeit möchten wir Herrn Prof. Dr. H. LANGE sowie Herrn Dr. R. KOHLHAAS recht herzlich danken. Schließlich möchten wir nicht versäumen, Herrn Dr. D. WAGNER für die Hilfe bei der Klärung theoretischer Fragen unseren Dank auszusprechen.

⁵ J. FRIEDEL, Suppl. Nuovo Cim. 7 (Ser. X), 287 [1958].

⁶ E. DANIEL, J. Phys. Chem. Solids 23, 975 [1962].

Der Curie-Punkt als Indikator bei der Untersuchung von Diffusionsvorgängen in ferroelektrischen Kristallen

H. E. MÜSER und G. WEISSBACH

Institut für Angewandte Physik der Universität Münster
(Z. Naturforschg. 20 a, 1373—1374 [1965]; eingeg. am 8. September 1965)

Der Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf den CURIE-Punkt von Seignettesalz konnte auf eine Diffusion von Wassermolekülen zurückgeführt werden¹. Dabei blieb bisher die Frage offen, ob der zeitliche Ablauf der Einstellung auf den durch die Luftfeuchtigkeit bestimmten Überschuß oder Mangel an Kristallwassermolekülen dadurch beeinflußt wird, daß Wassermoleküle durch die Seitenflächen der Kristallplatten diffundieren.

Zur vorläufigen Klärung dieser Frage wurden Messungen an einem Kristall mit unterteilten Elektroden durchgeführt, der in Abb. 1 abgebildet ist. Die mit 1 und 1' bezeichneten Elektroden wurden parallel geschaltet, so daß die Dielektrizitätskonstanten von insgesamt vier Teilstücken der Kristallplatte getrennt untersucht werden konnten. Die gegenüberliegende Kristallfläche war bis zum Rand mit einer nicht unterteilten Elektrode versehen. Die Kristalldicke betrug 0,66 mm, die Größe der Elektrodenflächen ist dem bei der Aufnahme untergelegten Millimeterpapier zu entnehmen. Im übrigen erfolgte die

Messung in der bereits beschriebenen Weise¹, d. h., es wurden die Dielektrizitätskonstanten der vier Kristallteile im Anschluß an eine Änderung der Luftfeuchtigkeit zu verschiedenen Zeiten in der Nähe des CURIE-Punktes gemessen. Abb. 2 zeigt die Zeitabhängigkeit der CURIE-Punkte nach einer Umstellung der Luftfeuchtigkeit von 52% auf 78%.

Wie man sieht, erfolgt die Umstellung auf den der höheren Luftfeuchtigkeit entsprechenden CURIE-Punkt von 23,80 °C in den Randzonen deutlich schneller als im Mittelteil 4 der Kristallplatte, wobei die gleichberechtigten Kristallteile 2 und 3 den Endwert noch rascher annehmen als die Kristallteile 1 und 1'. Dieses Ergebnis ist zu verstehen, wenn man annimmt, daß der Diffusionskoeffizient anisotrop ist und in *b*-Richtung einen größeren Wert hat als in *c*-Richtung. Messungen, die eine quantitative Angabe

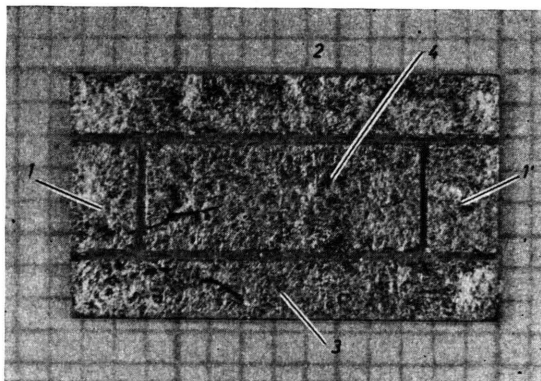


Abb. 1. Seignettesalzplatte mit unterteilten Goldelektroden.

¹ G. WEISSBACH u. H. E. MÜSER, soll in Phys. Status Solidi erscheinen.