

Temperaturabhängigkeit des elektrischen Stromes in Benzoleinkristallen

E. DOERING, G. KLEINHEINS und J. SCHMIDT

IV. Physikalisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. 23 a, 1090—1091 [1968] ; eingegangen am 23. Mai 1968)

Die elektrischen Eigenschaften festen Benzols sind bisher kaum untersucht worden. Über entsprechende Messungen berichtet lediglich FORSTER<sup>1</sup> und auch dies nur im Zusammenhang mit Beobachtungen an flüssigem Benzol, dessen elektrisches Verhalten schon Gegenstand mehrerer Arbeiten gewesen ist<sup>2-5</sup>. FORSTER macht keine näheren Angaben über die von ihm ver-

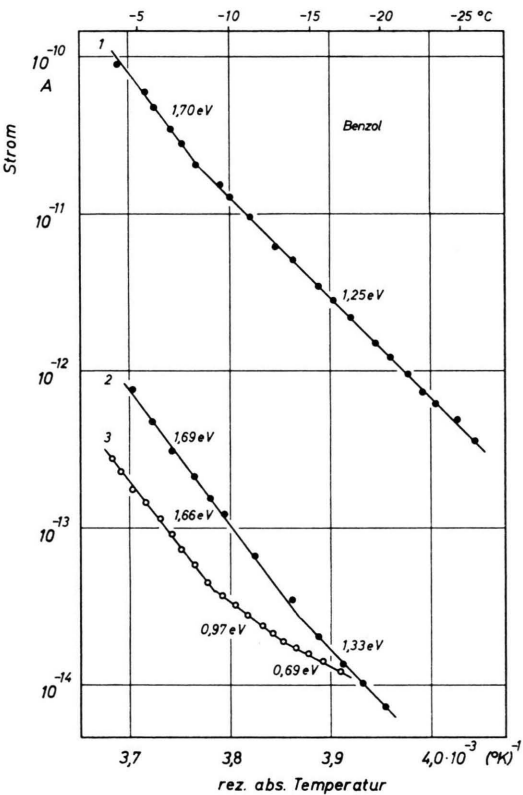


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des Stromes in drei verschiedenen Benzol-Einkristallen. Parameter: Aktivierungsenergie, Elektrodendurchmesser 1,5 cm.

| Kurve | Kristalldicke | Spannung |
|-------|---------------|----------|
| 1     | 0,8 mm        | 990 V    |
| 2     | 3,3 mm        | 920 V    |
| 3     | 1,9 mm        | 920 V    |

<sup>1</sup> E. O. FORSTER, J. Chem. Phys. 37, 1021 [1962].  
<sup>2</sup> H. BÄSSLER, Phys. kondens. Materie 2, 187 [1964].  
<sup>3</sup> E. PITTS, G. C. TERRY u. F. W. WILLETS, Nature 210, 295 [1966].

wendeten Kristalle, er hat also vermutlich polykristallines Material untersucht. Demgegenüber sind die im folgenden mitgeteilten Ergebnisse an Einkristallen gewonnen worden.

Zur Messung dienten etwa 0,5—3 mm dicke Scheiben, mit einem erwärmten Blech aus größeren Einkristallen herausgeschnitten. Diese wurden nach einem BRIDGMAN-Verfahren<sup>6</sup> aus analysenreinem, destilliertem Benzol hergestellt und zur Ausheilung von Baufehlern einige Tage dicht unter dem Schmelzpunkt getempert. Bei der Messung befanden sich die Proben zwischen Elektroden aus vergoldetem Messing; ein Schutzring schirmte die Meßelektrode gegen Oberflächenströme ab. Zwischen den Elektroden lag eine Gleichspannung bis zu 1000 Volt, die Ströme wurden mit einem Röhrenelektrometer (Keithley 610 B) registriert.

Strom und Spannung erfüllten das Ohmsche Gesetz nicht eindeutig, eine spezifische elektrische Leitfähigkeit läßt sich also nicht angeben. Auch bei Proben gleicher Geometrie wichen die von gleichen Spannungen erzeugten Ströme beträchtlich voneinander ab. Als Ursachen müssen unbekannte Verunreinigungen und vor allem unbekannte Einflüsse der Elektroden vermutet werden.

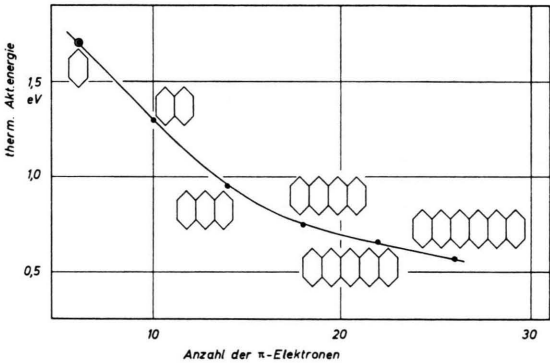


Abb. 2. Thermische Aktivierungsenergie als Funktion der Anzahl der  $\pi$ -Elektronen für lineare Polyacene vom Benzol bis zum Hexacen.

Eindeutiger ist hingegen die Temperaturabhängigkeit des Stromes. Sie wurde gemessen bei kontinuierlicher Abkühlung der Proben mit 4—9 Grad/h und ständig anliegender Spannung. Wie Abb. 1 für 3 ausgewählte Proben zeigt, folgte der Strom einem Exponentialgesetz  $I = I_0 \cdot \exp(-\Delta E/kT)$  — insofern decken sich unsere Ergebnisse mit denen von FORSTER — jede Abkühlungskurve verlangt aber mindestens zwei verschiedene Aktivierungsenergien  $\Delta E$ . Zudem verhielten sich die einzelnen Kristalle bei tiefen Temperaturen nicht einheitlich. Im oberen Temperaturbereich zeigten aber alle Proben in guter Übereinstimmung eine thermische Aktivierungsenergie des Stromes

$$\Delta E = (1,7 \pm 0,1) \text{ eV}$$

<sup>4</sup> J. SULOICKI u. A. SZAFRANEK, Acta Phys. Polon. 30, 39 [1966].  
<sup>5</sup> G. KLEINHEINS, Z. Naturforsch. 22 a, 1631, 2120 [1967].  
<sup>6</sup> P. W. BRIDGMAN, Proc. Amer. Arts. Sci. 60, 305 [1925].



(Mittelwert aus 10 Meßreihen). Dieser Wert liegt erheblich über dem von FORSTER angegebenen (0,42 eV).

Mehrere Autoren<sup>7-9</sup> weisen auf einen Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie  $\Delta E$  des elektrischen Stromes in aromatischen Verbindungen und der Anzahl der  $\pi$ -Elektronen im Molekül hin. In Abb. 2 sind Literaturwerte für das  $\Delta E$  verschiedener linearer

Polyacene aufgetragen (von Naphthalin bis Pentacen als Mittelwerte der Angaben mehrerer Beobachter<sup>9</sup>). Der hier gefundene Wert für Benzol paßt zwanglos in diese Reihe.

Herrn Professor Dr. H. U. HARTEN danken wir recht herzlich für wertvolle Diskussionen und stete Förderung der Arbeit.

<sup>7</sup> D. D. ELEY u. G. D. PARFITT, Trans. Faraday Soc. **51**, 1529 [1955].

<sup>8</sup> H. MEIER, Z. phys. Chem. **208**, 325 [1957/58].

<sup>9</sup> Y. OKAMOTO u. W. BRENNER, "Organic Semiconductors", Reinhold Publ. Corporation, New York 1964, S. 43 ff.

## Magnetic Hysteresis above Curie Temperature \*

J. KÜPPERS and K. STIERSTADT

Sektion Physik der Universität München, Germany  
(Z. Naturforsch. **23 a**, 1091—1092 [1968]; received 18 May 1968)

Measurements of non equilibrium critical magnetic properties of 99.998% nickel between 348 and 360 °C lead to the following conclusion: If temperature increases from below the Curie point ( $T_c = 356.6$  °C) the magnetic structure of the material changes from the ferromagnetic state to a system of single domain or superparamagnetic particles, which are relatively stable in the paramagnetic region just above Curie temperature. Remanence, coercivity and after effect show typical behaviour of small ferromagnetic particles. The critical exponents in the ferromagnetic region are 0.439 and 0.462 for remanence and coercivity respectively.

Magnetic hysteresis properties disappear gradually but not abruptly while passing the Curie temperature  $T_c$  from below. It is therefore an open question whether remanence and coercivity go to zero at exactly the same temperature which is found by extrapolation<sup>1,2</sup> of spontaneous magnetization or reciprocal initial susceptibility to the temperature axis. From an experimental point of view the problem is not as simple as one may suppose because of the strong magnetic viscosity near  $T_c$ <sup>3</sup>.

We have investigated the hysteresis curves of soft [ $H_c(20$  °C) = 0.70 Oe] polycrystalline 99.998% nickel (Cu < 1, Fe 2, Mg 2, Si < 3 ppm.) between 348 and 360 °C by means of a self recording magnetometer device. Cylindrical rods of 0.5 cm diameter, and 10.0 cm in length, were magnetized in a field with 0.1% overall homogeneity and 0.001% stability with time. The field measurement was accurate within 0.5%. Magnetization was measured by a second-harmonic magnetometer with a relative accuracy of 1%, while the absolute values were better than 6%. The temperature could be kept constant within  $\pm 0.1$  ° over the volume of the specimen and within  $\pm 0.01$  ° during the recording time of one hysteresis cycle. Temperatures were measured by a resistance bridge with relative accuracy of 0.01 °; absolute calibration  $\pm 0.5$  °.

The magnetic properties were recorded as follows: In order to observe isothermal conditions during remanence measurements the field strength was lowered from its saturation value to zero so slowly that the magnetocaloric effect did not exceed 0.03 °. The initial remanence  $I_r$  and its time dependence could be observed from 0.1 sec after switching off the external field; the initial coercivity  $H_c$  was recorded 30 sec afterwards.

Figs. 1 and 2 show the initial values of  $I_r$  and  $H_c$  respectively. The points were taken partly with increasing, partly with decreasing temperature, and they can be reproduced at the same specimen within the above cited accuracy. Below 355.5 °C both figures present the well known ferromagnetic behaviour. Above 355.5 °C  $I_r$  decreases continuously while  $H_c$  goes through a maximum at  $T_c$ .

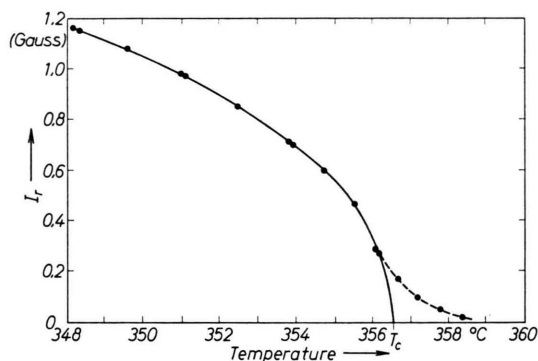


Fig. 1. Temperature dependence of remanence  $I_r$ . The solid curve is calculated according to Eqs. (1), (2). The dashed curve represents the critical contribution above  $T_c$ .

For further discussion the temperature dependence in the ferromagnetic region, that is below 355.5 °C, is approximated by a relation

$$H_c, I_r \propto (T_c - T)^{p, q}. \quad (1)$$

\* This work was partially supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft.

<sup>1</sup> J. S. KOVEL and M. E. FISHER, Phys. Rev. **136**, A 1626 [1964].

<sup>2</sup> P. HELLER, Phys. Rev. **146**, 403 [1966].

<sup>3</sup> R. KOHLHAAS and R. K. PANDEY, Z. Angew. Phys. **21**, 365 [1966].