

Institut für Reaktorwerkstoffe
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
des Landes Nordrhein-Westfalen - e. V.

Messungen des elektrischen Widerstandes
bei $4,2^{\circ}\text{K}$ von einigen käuflichen Reinstmetallen
(Al, Ag, Au, Cu und Fe) als eine Methode
der Reinheitsprüfung

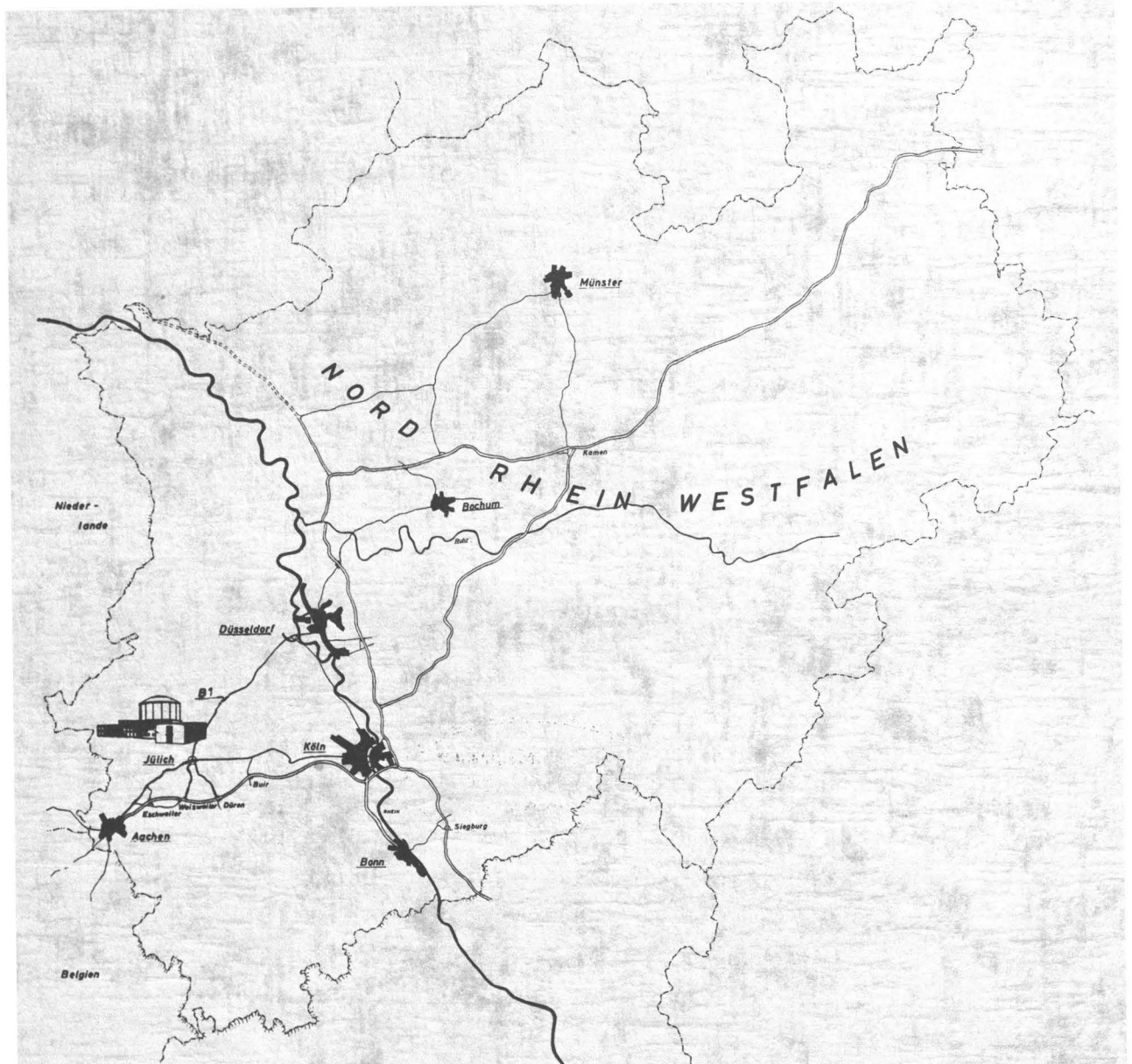
von

F. Dworschak und J. Wurm

Jül - 317 - RW

November 1965

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 317
Institut für Reaktorwerkstoffe Jülich – 317 – RW

Dok.: PURE METALS - ELECTRIC RESISTANCE
METALS - PURITY CONTROL

DK: 621.317.331 · 669.015.4 · (669.71 + 669.22 + 669.21 + 669.3 + 669.1)

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Messungen des elektrischen Widerstandes
bei $4,2^{\circ}\text{K}$ von einigen käuflichen Reinstmetallen
(Al, Ag, Au, Cu und Fe) als eine Methode
der Reinheitsprüfung

von

F. Dworschak und J. Wurm

1. Reinstmetall - Begriff und Bedeutung

Ein Metall wird Reinstmetall genannt, wenn seine Eigenschaften jenen des Grenzzustandes eines ideal reinen Metalls möglichst nahe kommen¹⁾. Diesem unbekanntem Zustand nähert man sich, wenn mit immer höherem Reinheitsgehalt keine oder nur unwesentliche Änderungen der Eigenschaften des Metalls beobachtet werden.

Ein elementarer Festkörper enthält chemische Verunreinigungen und physikalische Unvollkommenheiten, wie Punktdefekte, Stapelfehler und Versetzungen. Im allgemeinen dient der Begriff Reinheit nur zur Angabe des Gehaltes an Fremdatomen. Im Hinblick auf die Verwendung eines Werkstoffes oder der Bestimmung seiner Reinheit wird auch von Zweckreinheiten wie nuklearer Reinheit, Halbleiter-Reinheit, Isotopen-Reinheit, elektrischer Reinheit etc. gesprochen. Der Begriff Reinheit wird dann in einer Auffassung gebraucht, die zum Teil auch physikalische Unvollkommenheiten berücksichtigt.

Unter "elektrischer Reinheit" wird jene Reinheit verstanden, welche durch den Widerstand eines Metalls bei der Temperatur des flüssigen Heliums ($4,2^{\circ}\text{K}$), dem sogen. Restwiderstand, gegeben ist. Die "Messung" von Verunreinigungen mit Hilfe des elektrischen Widerstands wird im Abschnitt 3 eingehend behandelt.

Die Bedeutung der Reinststoffe für die Grundlagenforschung ist zweifach: Erstens im Hinblick auf die physikalischen Eigenschaften des ideal reinen Festkörpers und zweitens bezüglich der Eigenschaften einer bestimmten chemischen oder physikalischen Defektart. Da diese Eigenschaften zum Teil wesentlich durch Wechselwirkung der regulär eingebauten Gitteratome mit Fremdatomen oder mit Kristallbaufehlern und der Defekte untereinander verändert werden, ist es oft schwierig, bei gleichzeitigem Vorkommen mehrerer Arten solcher Defekte deren verschiedene Wirkung zu trennen. Dazu ist es notwendig, eine Defektart in einer Konzentration zu haben, welche die stets vorhandenen chemischen und physikalischen Verunreinigungen an Konzentration übersteigt. Neben der wissenschaftlichen Bedeutung kommt den Reinststoffen in zunehmendem Maße auch eine technologische Bedeutung zu, worauf die schon erwähnten Wortprägungen wie Halbleiter-Reinheit etc. hinweisen.

2. Methoden der Reinheitsprüfung

Die Notwendigkeit, Spurengehalte von wenigen ppm (part per million; 1 ppm = $10^{-4}\%$) oder sogar Bruchteilen von ppm bestimmen zu können, hat zu einer raschen Entwicklung der chemischen, physikalisch-chemischen und physikalischen Analysemethoden²⁾ geführt. Im folgenden sollen die wichtigsten physikalischen Methoden, mit denen der Verunreinigungsgehalt eines Materials bestimmt werden kann, aufgezählt werden.

Es gibt Methoden, die in einem einzigen Experiment die Frage beantworten, welche Verunreinigungen in welcher Menge in einem Reinstoff vorhanden sind. Daneben gibt es Analysen, die sich dadurch auszeichnen, daß mit einem Experiment jeweils nur ein spezifisches Element bestimmt werden kann. Außerdem gibt es unspezifische Nachweismethoden, mit denen sich lediglich der gesamte Verunreinigungsgehalt eines Reinstoffes prüfen läßt.

1) Spektralanalyse (Emissions-Spektroskopie, Lumineszenz-Analyse, Spektralphotometrie)³⁾.

Sie beruhen auf der Tatsache, daß jedes Element im angeregten Zustand Lichtquanten mit ganz bestimmter Energie ausstrahlt bzw. absorbiert. Sie ist wohl die heute am häufigsten angewandte Methode. Die Nachweisgrenze liegt nur bei einigen Elementen unter 1 ppm, bei den meisten jedoch zwischen 1 und 10 ppm. Werden Metalle von einer Reinheit von 99,999 % untersucht, so erhält man deshalb mit der Spektralanalyse meist nur qualitative Ergebnisse.

2) Röntgenographische Spektralanalyse⁴⁾.

In der röntgenographischen Emissionsspektroskopie wird die Probe mit Elektronen genügend hoher Energie bestrahlt. Durch Messung der erzeugten charakteristischen Röntgenstrahlung können die Spurenelemente bestimmt werden. In der röntgenographischen Fluoreszenzanalyse wird die Probe mit Röntgenstrahlen bestrahlt und die erzeugte Fluoreszenz-Röntgenstrahlung wird zur Analyse der Verunreinigungen verwendet. Obwohl die Nachweisempfindlichkeit dieser röntgenographischen Methoden nicht sehr hoch ist, etwa 10 ppm bei der Fluoreszenzanalyse, werden sie mit Erfolg dort angewandt, wo mikroskopische Bereiche einer Probe bezüglich ihrer Zusammensetzung untersucht werden sollen (Microbeamalyzer nach Castaing⁵⁾).

3) Massenspektroskopie⁶⁾.

Verglichen mit der optischen und der röntgenographischen Spektralanalyse liegt der Vorteil der Massenspektroskopie nicht nur in der größeren Nachweisempfindlichkeit (etwa zwischen 0,1 bis 0,01 ppm), sondern auch darin, daß nahezu alle Elemente mit fast gleicher Empfindlichkeit erfaßt werden. Bei dieser Analyse wird das zu untersuchende Material ionisiert. Das so entstandene Ionengemisch wird in Gruppen gleicher Massen getrennt und deren Häufigkeit gemessen.

4) Aktivierungsanalyse⁷⁾.

Durch die Bestrahlung des Probenmaterials mit Neutronen oder geladenen Teilchen und der Analyse der dadurch induzierten radioaktiven Strahlung lassen sich Verunreinigungen nachweisen. Durch die Verwendung kernphysikalischer Meßmethoden erreicht man mit der Aktivierungsanalyse eine sehr hohe Nachweisempfindlichkeit. Allerdings hängt diese stark von den kernphysikalischen Eigenschaften der Matrix und der Spurenelemente ab. Im günstigsten Fall erreicht man derzeit eine Nachweisempfindlichkeit von etwa 10^{-4} ppm.

Die Nachweisempfindlichkeiten der oben genannten Methoden lassen sich durch chemische oder physikalische Voranreicherung (Ausdampfverfahren, Zonenschmelzen) der Spurenelemente beträchtlich steigern, doch sind diese Arbeitsweisen sehr anfällig gegen Blindwertseinflüsse. In diesem Zusammenhang sei auch die massenspektroskopische Isotopenverdünnungsmethode genannt, durch die sich die Nachweisempfindlichkeit der Massenspektroskopie beträchtlich steigern läßt, so daß man in einigen günstigen Fällen eine Empfindlichkeit von 10^{-4} ppm erreichen kann.

5) Unspezifische Nachweismethoden.

Physikalische Eigenschaften eines Materials, die sehr stark durch geringste Verunreinigungen beeinflußt werden, können als Indikatoren für die Reinheit benützt werden. Beispiele hierfür sind elektrischer Restwiderstand, Hall-Konstante, Rekristallisations-Temperatur und dgl.

3. Elektrischer Widerstand⁸⁾

Wie im vorhergehenden Abschnitt erwähnt, läßt sich der Reinheitsgrad eines Metalles durch Messen des elektrischen Widerstandes bei $4,2^{\circ}\text{K}$ abschätzen. Diese Reinheitsprüfung wird zweckmäßig immer dann durch-

geführt, wenn man die elektronischen Eigenschaften eines Metalles untersucht.

Der elektrische Widerstand eines Metalles wird nach einer einfachen Modellvorstellung nicht nur durch die Streuung der Elektronen an Phononen hervorgerufen, sondern auch dadurch, daß die Elektronen an chemischen und physikalischen Gitterdefekten sowie an den geometrischen Oberflächen ("Size effect") der Probe gestreut werden. Deshalb läßt sich der elektrische Widerstand ϱ_T schreiben als

$$\varrho_T = \varrho_{\text{thermisch}} + \varrho_{\text{chemisch}} + \varrho_{\text{physikalisch}} + \varrho_{\text{Probengröße}}$$

Das Verhältnis der thermischen Anteile des elektrischen Widerstandes ϱ_1 bei der Temperatur $T_1 < \frac{\Theta}{10}$ zu ϱ_2 bei $T_2 > \frac{\Theta}{2}$ ist nach Bloch-Grüneisen⁹⁾ gegeben durch

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_2} = \frac{497,6 \cdot T_1^5}{\Theta^4 \cdot T_2}$$

wobei Θ die Debye-Temperatur bedeutet⁺). Wie man aus dieser Formel ersieht, geht $\varrho_1 \rightarrow 0$ für $T_1 \rightarrow 0$. Für Kupfer erhält man bei $4,2^\circ\text{K}$ als thermischen Anteil des spezifischen Widerstandes $\varrho_{4,2^\circ\text{K}} = 4,5 \cdot 10^{-13} \Omega\text{cm}$ mit $\Theta = 320^\circ\text{K}$ und $\varrho_2 = 1,673 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$ bei 293°K .

Mißt man daher den elektrischen Widerstand bei $4,2^\circ\text{K}$, so ist der thermische Anteil gegenüber den chemischen und den physikalischen Anteilen und denen des "Size effect" zu vernachlässigen.

Der physikalische Anteil $\varrho_{\text{physikalisch}}$ wird durch Streuung der Elektronen an Gitterfehlstellen hervorgerufen. Man ist heute der Ansicht, daß bei Kupfer 1 At % Leerstellen den Widerstand um etwa $1,5 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$, 1 At % Zwischengitteratome um $1,0 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$ erhöhen¹⁰⁾. Bei anderen Metallen liegen diese Werte in der gleichen Größenordnung. Der Beitrag von Versetzungen ist nach¹¹⁾ etwa $10^{-20} \Omega\text{cm}^3$ mal Versetzungsdichte.

+)

Für $T_1 = 4,2^\circ\text{K}$ und $T_2 = 273^\circ\text{K}$ ergibt sich das Verhältnis der spezifischen Widerstände annähernd zu

$$\varrho_1/\varrho_2 \approx 2380/\Theta^4$$

Mit $\Theta = 320^\circ\text{K}$ für Kupfer erhält man

$$\varrho_1/\varrho_2 \approx 2,7 \cdot 10^{-7}$$

Durch geeignetes thermisches Anlassen läßt sich das ρ physikalisch auf etwa 10^{-10} bis $10^{-11} \Omega \text{ cm}$ bringen. Der Hauptanteil rührt von den Versetzungen her, deren Dichte im allgemeinen nach Tempern im polykristallinen Material den Wert von etwa 10^8 cm^{-2} nicht unterschreitet.

Der chemische Anteil des elektrischen Widerstandes ρ chemisch wird durch Streuung der Elektronen an Fremdatomen verursacht. Dabei ist nur ein merklicher Beitrag festzustellen, wenn die Fremdatome in fester Lösung vorliegen. Nach Messungen von Linde¹²⁾ ist die Widerstandserhöhung pro 1 At % Fremdatome etwa gegeben durch

$$\Delta \rho_{1 \text{ At } \%} \approx 0,3 \cdot (\Delta Z)^2 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}$$

wobei ΔZ die Differenz der Valenzen zwischen Matrix und Fremdatom bedeutet. Der Widerstand ändert sich mit der Konzentration nach der Regel von Nordheim¹³⁾

$$\Delta \rho = \text{konst} \cdot C \cdot (1 - C)$$

wobei C die Konzentration eines bestimmten Fremdatoms bedeutet. Diese beiden Regeln sind jedoch nicht immer gültig, insbesondere zeigen die Übergangselemente Anomalien¹⁴⁾.

Liegt die freie Weglänge der Elektronen in der Größenordnung der Proben-dimension, so bewirkt auch die Streuung der Elektronen an der Oberfläche eine merkliche Widerstandszunahme. Eine Theorie dieses Effektes wurde von Sondheimer¹⁵⁾ ausgearbeitet.

4. Probenherstellung und Durchführung der Messung

Ziel dieser Untersuchungen ist die Bestimmung der Reinheit von käuflichen Reinstmetallen mit Hilfe des Restwiderstandes. Die Reinheitsangaben der Industrie beruhen meist auf spektroskopischen Analysen an kompaktem Material. Einerseits liegen die Verunreinigungskonzentrationen bei diesen Reinstmetallen oft unter der unteren Nachweisgrenze der Spektroskopie; andererseits besteht die Gefahr, daß durch Walzen zu Folien bzw. Ziehen zu Drähten die Reinheit eines Metalls beträchtlich verringert wird (Abrieb der Verarbeitungswerkzeuge, chemische und metallurgische Reaktionen beim Zwischenglühen).

Die vorliegenden Untersuchungen sind an Folien oder Drähten der Metalle Al, Cu, Ag, Au und Fe durchgeführt worden. Da einige Firmen hochreine Metalle nur in der Form von Barren liefern, muß dieses Material zu Folien gewalzt werden.

Aus dem kompakten Material wird ein geeignetes Stück herausgeschnitten und schrittweise dünn gewalzt. Die Dickenabnahme pro Walzstich beträgt zwischen 10 und 15 %. Um einen Einfluß des Walzvorganges auf die Reinheit möglichst auszuschließen, werden nach jedem Walzstich von der Oberfläche des Materials einige μ durch geeignetes Ätzen abgetragen. Außerdem erwies es sich als notwendig, das durch die starke Verformung hartgewordene Metall zwischenzuglühn. Die Ätzmethoden und die Glühbehandlungen für die verschiedenen Metalle sind wie folgt:

Aus den Folien werden Streifen geschnitten und an den beiden Enden (ebenso bei Drähten) Strom- und Potentialsonden mit einem elektrischen Punktschweißgerät angebracht. Sodann werden die Proben nochmals geätzt und anschließend geglüht. Diese weichgeglühten Proben werden möglichst ohne Verformung auf einem Teflonhalter montiert. Der elektrische Widerstand wird zuerst bei $4,2^{\circ}\text{K}$ und dann bei 273°K durch eine übliche Strom-Spannungsmessung unter Verwendung eines fünfdekadigen Diesselhorst-Kompensators bestimmt. Der Strom ergibt sich durch den Spannungsabfall an einem 1-Ohm-Normalwiderstand. Parasitäre Thermospannungen werden durch Umpolen des Stromes herausgemittelt. Die Messgenauigkeit beträgt etwa 0,01 %.

Tabelle zur Vorbehandlung der Proben

| Material | "Ätzvorgang" (es werden nur p.a. Materialien verwendet) | Glühbehandlung |
|----------|--|---|
| Cu | Entfetten mit Azeton, trocknen, Anodisch ätzen in 60 %iger H_3PO_4 , Spülen in dest. Wasser, Methylalkohol und Azeton, Trocknen | Glühen der Proben auf Graphit (Aschegehalt 0,015 bzw. 0,001 Gew. %) bei $520^{\circ}C$ 2 Stunden im Vakuum von etwa 10^{-5} Torr, Abkühlzeit etwa 12 Stunden |
| Ag | Entfetten mit Azeton, trocknen, Ätzen in verd. HNO_3 , Spülen in dest. Wasser, Methylalkohol und Azeton, Trocknen | Glühen der Proben auf Porzellan-Schiffchen bei $650^{\circ}C$ 2 Stunden im Vakuum von etwa 10^{-5} Torr, Abkühlzeit etwa 13 Stunden |
| Au | Entfetten mit Azeton, trocknen, Ätzen in kochender Mischung aus verd. HNO_3 und HCl , Spülen in dest. Wasser, Methylalkohol und Azeton, Trocknen | Glühen auf Porzellanschiffchen an Luft; Material der Firma Cohn - $850^{\circ}C$ Heraeus - $700^{\circ}C$ Degussa - $700^{\circ}C$ und Cominco - $700^{\circ}C$ jeweils 2 Stunden, Abkühlzeit etwa 14 bis 15 Stunden |
| Al | Entfetten mit Azeton, Trocknen, Ätzen in erhitzter 96 % H_3PO_4 + 4 % HNO_3 Spülen in dest. Wasser, Methylalkohol und Azeton, Trocknen | Glühen auf Porzellanschiffchen bei $450^{\circ}C$ 2 Stunden im Vakuum von etwa 10^{-5} Torr, Abkühlzeit etwa 11 Stunden |
| Fe | Entfetten mit Azeton, Trocknen, Ätzen in verd. HCl , Spülen in dest. Wasser, Methylalkohol und Azeton, Trocknen | Glühen auf Porzellanschiffchen bei $800^{\circ}C$ 2 Stunden im Vakuum von etwa 10^{-5} Torr bzw. $800^{\circ}C$ 50 Stunden im H_2 -Strom, Abkühlzeit etwa 15 Stunden |

Metall: ALUMINIUM

| Hersteller: | AIAG | ALUSUISSE | | COMINCO | DEGUSSA | | METALLGESELLSCHAFT | |
|---|----------------------------|----------------------------|---------------------------|-----------------------------------|--|---------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Lieferant für Deutschland: | -- | -- | | Possehl | -- | | -- | |
| Reinheitsangabe d. Herstellers: | 99,999+% | 99,999 % | 99,999 % | 99,999 % | 99,999 % | | 99,999 % | |
| Analyse mitgelief.: welcher Art: | nein | ja spez. | ja spez. | ja spez. | nein | nein | nein | |
| Preis 1964: | DM 96,40/lb | DM 515,-/kg | DM 270,-/kg | DM 5,02/g (Abnahme 50 g) | DM 56,-/g (Abnahme 0,8 g \triangle 30 m) | DM 2,52/g | DM 200,-/kg | |
| gelieferte Form: | Draht 10 mm \emptyset | Folie 0,044 mm Dicke | Folie 0,15 mm Dicke | Folie 0,125 mm Dicke | Draht 0,1 mm \emptyset | Folie 0,05 und 0,15 Dicke | Folie 0,05 mm Dicke | Folie 0,15 mm Dicke |
| Restwiderstands- verhältnis $R_{273}/R_{4,2}^{\circ K}$ | 1500-2000 | 1400-1500 | 2600 | etwa 3000 | 2200 | etwa 1100 | | 900-1400 |

Metall: SILBEREISEN

| Hersteller: | COMINCO | DEGUSSA | JOHNSON & MATTHEY | |
|--|----------------------------------|--|--------------------------------------|--|
| Lieferant für Deutschland: | Possehl | -- | Dr. T. Schuchardt | |
| Reinheitsangabe d. Herstellers: | 99,999 % | 99,999 % | 99,998 % | |
| Analyse mitgelief.: welcher Art: | ja spez. | nein | ja spez. | |
| Preis 1964: | DM 3,-/g (Abnahme 94 g) | DM 15,80/g (Abnahme 3 g $\hat{=}$ 30 m) | DM 0,96/g (Abnahme 125 g) | DM etwa 1,-/g |
| gelieferte Form: | Folie 0,125 mm Dicke | Draht 0,1 mm ϕ | Folie 0,05 u. 0,15 mm Dicke | Draht 1,5 mm ϕ |
| Restwiderstands- verhältnis $R_{273}/R_{4,2^{\circ}K}$ | 1540 | 160 | 190 | 20 derselbe Draht nach 50 Stunden Glühung im H ₂ -Strom bei 800°C ergab das Verhältnis 160 |

Metall: GOLD

| Hersteller: | S. COHN | COMINCO | DEGUSSA | HERAEUS | | | |
|---|--|-------------------------------------|---|--------------------------------------|---|---|------------------------------------|
| Lieferant für Deutschland: | Teknis | Possehl | -- | -- | | | |
| Reinheitsangabe d. Herstellers: | 99,999 % | 99,999 % | 99,999 % | 99,999 % | 99,999+% | 99,999+% | 99,999+% |
| Analyse mitgelief.: welcher Art: | nein | nein | nein | nein | nein | nein | nein |
| Preis 1964: | DM 8,75/g (Abnahme 32 g ≙ 130 m) | DM 12,50/g (Abnahme 100 g) | DM 14,20/g (Abnahme 4,7 g ≙ 30 m) | DM 6,04/g (Abnahme 234,5 g) | DM 14,68/g (Abnahme 4,7 g ≙ 30 m) | DM 14,30/g (Abnahme 15,5 g ≙ 100 m) | DM 11,80/g (Abnahme 45 g) |
| gelieferte Form: | Draht 0,125 mm ϕ | Folie 0,125 mm Dicke | Draht 0,1 mm ϕ | Folie 0,05 u. 0,15 mm dick | Draht 0,1 mm ϕ | Draht 0,1 mm ϕ | Folie 0,075 mm Dicke |
| Restwiderstands- verhältnis $R_{273}/R_{4,2}^{\circ K}$ | 1200-1500 | 800-900 | 60 | 330 | 250-300 | 1100 | 1200-1600 |

Metall: KUPFER

| Hersteller: | ASARCO | BERG- METALL | DEGUSSA | ELMORE HEK | | JOHNSON & MATTHEY | |
|---|----------------------------------|---------------------|---|---|-------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| Lieferant für Deutschland: | -- | -- | -- | -- | -- | Dr. Th. Schuchardt | |
| Reinheitsangabe d. Herstellers: | 99,999+% | 99,9998 % | 99,999 % | 99,994 % | 99,999 % | 99,999 % | |
| Analyse mitgelief.: welcher Art: | ja allg. | ja allg. | nein | nein | nein | nein | |
| Preis 1964: | DM 88, -/lb | DM 100, -/kg | DM 18,60/g (Abnahme 2,5 g $\hat{=}$ 30 m) | DM 0,80/g (Abnahme etwa 120 g) | DM kosten- los 500 g | DM 1,48/g (Abnahme 100 g) | DM 1,24/g (Abnahme 50 g) |
| gelieferte Form: | Draht 3/8" und 3/4" ϕ | Barren von 100 g | Draht 0,1 mm ϕ | Folie 0,05 u. 0,15 mm Dicke | Barren | Folie 0,1 mm Dicke | Folie 0,1 mm Dicke |
| Restwiderstands- verhältnis $R_{273}/R_{4,2}^{\circ K}$ | 800-1200 Höchstw. 1400 | 160-200 | 210 | 150 | 700-900 | 200 | 160 |

Zusammenfassung

Die Messung des elektrischen Widerstandes bei $4,2^{\circ}\text{K}$ gibt nur ein qualitatives Bild über die vorliegenden Verunreinigungen. Es ist eine verhältnismäßig einfache, rasche und auch zerstörungsfreie Methode zur Reinheitsprüfung. Sie ist insbesondere dann angebracht, wenn mit Hilfe des elektrischen Restwiderstandes Gitterdefekte untersucht werden sollen. Da eine Zuordnung des Restwiderstandsverhältnisses zum tatsächlichen Verunreinigungsgehalt nicht möglich ist, sollen die besten, uns bekannten Restwiderstandsverhältnisse von den hier untersuchten Elementen zusammengestellt sein:

| Metall | $R_{273}/R_{4,2^{\circ}\text{K}}$ | Autoren |
|--------|-----------------------------------|------------------------------------|
| Al | 25700 | Bratsberg et al. ¹⁶⁾ |
| Ag | 1500 | eigene Messung |
| Au | 3800 | De Jong und Koehler ¹⁷⁾ |
| Cu | 10000 | Porbansky ¹⁸⁾ |
| Fe | 440 | Arajs et al. ¹⁹⁾ |

Wir sind unseren Kollegen für die Mithilfe bei der Herstellung und Messung der Proben zu Dank verpflichtet, insbesondere den Herren H. Schuster und J. Neuhäuser.

Adressenverzeichnis der Hersteller und Lieferfirmen:

1. AIAG Metals Inc., Subsidiary of the Consolidated Aluminum Corp.
9, Rockefeller Plaza, New York 20, N.Y., U S A
2. ALUSUISSE, Schweizerische Aluminium AG.
Zürich 48, Buckhauser Str.48, Postfach Zürich 48, Schweiz
3. ASARCO, American Smelting and Refining Company, Central Research
Labs., Park Avenue and Oak Tree Road, 07080 South Plainfield, N.J.,
U S A
4. Bergmetall GmbH., 638) Bad Homburg v.d.H., Postfach 55
5. Sigmund Cohn Corp., 121 South Columbus Avenue, Mount Vernon, N.Y.,
U S A
6. COMINCO Products Inc., Electronic Material Department,
933 West 3rd Avenue, Spokane 4, Wahington, U S A
7. DEGUSSA, Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, Abteilung Sonder-
metalle, 645) Hanau, Postfach 622
8. ELMORE' S Metallgesellschaft mbH., 522) Schladern/Sieg, Postfach 18
9. W.C. Heraeus GmbH, Abteilung Metalle, 645) Hanau, Postfach 169
10. Johnson & Matthey, 73-83 Hatton Garden, London EC 1, England
11. HEK GmbH, 24) Lübeck, Postfach 1810
12. Metallgesellschaft AG.
6) Frankfurt/Main - 1, Postfach 2609
13. Possehl Chemie und Isolierstoffe GmbH.
2) Hamburg - 11, Steinhöft 11, Postfach 1492
14. Dr. Th. Schuchardt GmbH & Co., 8) München 13,
Ainmillerstr. 25, Postfach 370
15. TEKNIS, H. Metzler & Co., 8) München - 25, Irmgardstr. 42

Literatur

- 1) E. Rexer, "Reinststoffe in Wissenschaft und Technik", Internationales Symposium 1961 in Dresden, Akademie Verlag Berlin, 1963.
- 2) Eingehende Behandlung z. B. in:
W. G. Berl, "Physical Methods in Chemical Analysis, Vol. 1 and 2", Academic Press, New York and London, 1960.

G. W. Ewing, "Physikalische Analysen- und Untersuchungsmethoden der Chemie", R. Bohmann Industrie- und Fachverlag, Wien-Heidelberg, 1964.
- 3) Eingehende Behandlung z. B. in:
W. Seith und K. Ruthardt, "Chemische Spektralanalyse, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1958.
- 4) Eingehende Behandlung z. B. in:
L. S. Birks, "X-ray Spectrochemical Analysis", Interscience Publishers, New York-London, 1959.
- 5) R. Castaing, "Advances in Electronics and Electron Physics", Bd. 13, S. 317, New York, Academic Press, 1960.
- 6) Eingehende Behandlung z. B. in:
G. R. Rieck, "Einführung in die Massenspektroskopie", Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1956.
- 7) Eingehende Behandlung z. B. in:
D. Taylor, "Neutron Irradiation and Activation Analysis", Georges Newnes Ltd., London, 1964.

R. C. Koch, "Activation Analysis Handbook", Academic Press, New York and London, 1960.
- 8) Eingehende Behandlung z. B. in:
D. K. C. MacDonald, "Electrical Conductivity of Metals and Alloys at Low Temperatures", Handbuch der Physik, Bd. 14, S. 137, 1956.
- 9) F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928); 59, 208 (1930).

E. Grüneisen, Ann. Phys. 16, 530 (1933).
- 10) A. C. Damask and G. J. Dienes, "Point Defects in Metals", Gordon and Breach Science Publishers, New York - London, 1963.
- 11) R. H. Ham and M. G. Wright, Phil. Mag. 10, 937 (1964).
- 12) L. O. Linde, Ann. Phys. 15, 219 (1932).
- 13) L. Nordheim, Ann. Phys. 9, 607 (1931); 9, 641 (1931).

- 14) J. Friedel, Nuovo Cimento Suppl. 7, 287 (1958), AIME 230, 616 (1964).
- 15) E.H. Sondheimer, Advanc. Phys. 1, 1 (1952).
- 16) H. Bratsberg, D. Foss, O.H. Herbjørnsen, Rev. Sci. Instr. 34, 777 (1963).
- 17) De Jong and J.S. Koehler, Phys. Rev. 129, 40 (1963).
- 18) Referenz in J. E. Kunzler, "Electrical Properties of Metals and the Importance of Purity" in "Ultra-High-Purity Metals", American Society for Metals, Metals Park, Ohio, Reinhold Publishing Corp. 1962.
- 19) S. Arajs, B. F. Oliver, G. R. Dunmyre, J. Appl. Phys. 36, 2210 (1965).