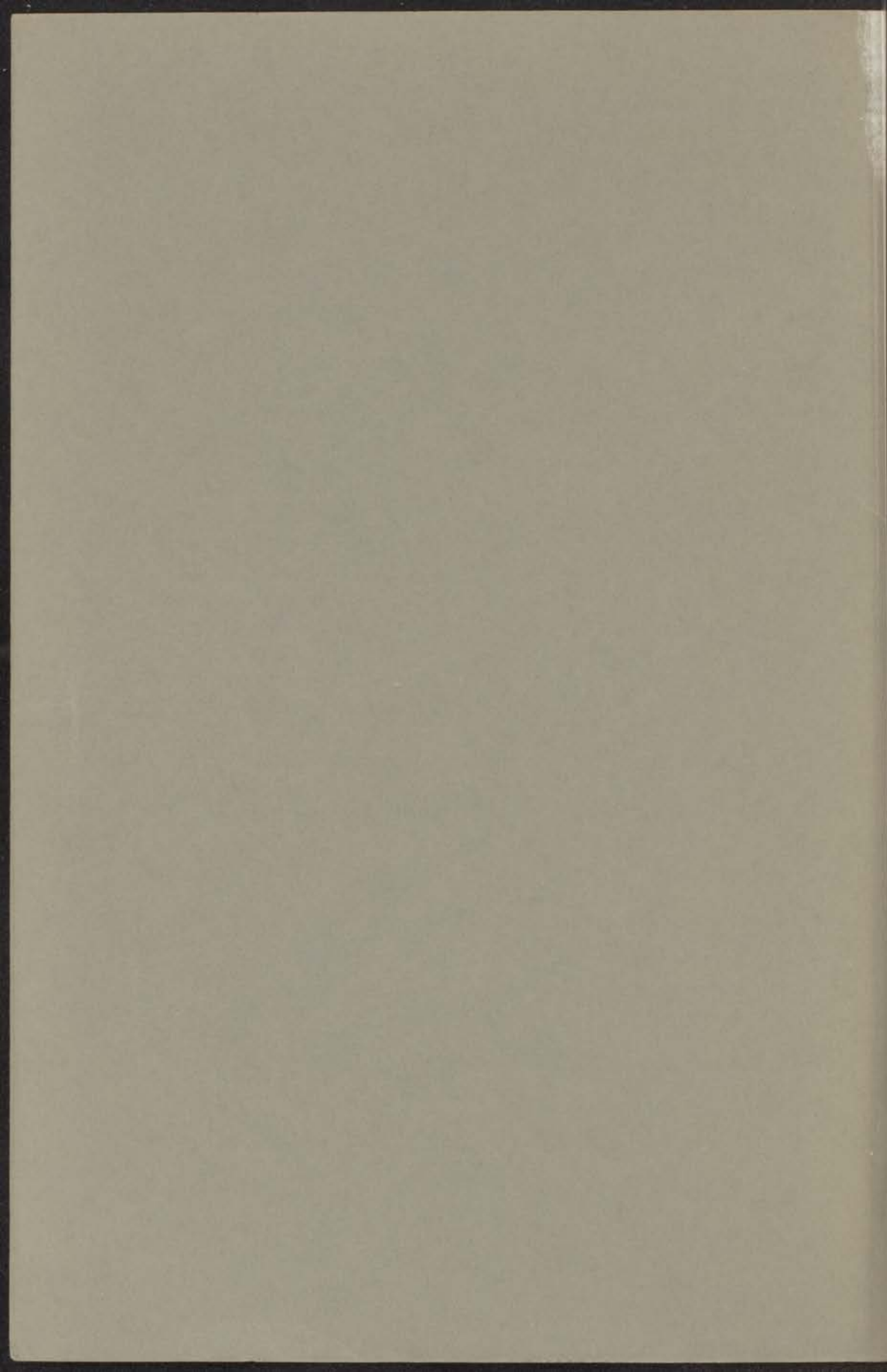


Lorentz

TRANSPORT DOOR ELECTRONEN
EN FONONEN IN METALEN



A. R. DE VROOMEN



23 SEP. 1959

TRANSPORT DOOR ELECTRONEN EN FONONEN IN METALEN



PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN
OP GEZAG VAN DE RECTOR MAGNIFICUS
DR H. J. LAM, HOGLERAAR IN DE FACULTEIT
DER WIS- EN NATUURKUNDE, TEGEN DE
BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER
WIS- EN NATUURKUNDE,
TE VERDEDIGEN OP
VRIJDAG 29 MEI 1959 TE 14 UUR

DOOR

ANTONIUS REINERUS DE VROOMEN
GEBOREN TE WARMOND IN 1926

(cum laude)

UITGEVERIJ EXCELSIOR - ORANJEPLEIN 96 - 'S-GRAVENHAGE

kast dissertaties

TRANSPORT MOOR ELECTROLYSE
IN FUNKIONEN IN METALL

Die vorliegende Arbeit ist ein Beitrag zur Kenntnis der Elektrolyse in Metallen. Sie enthält die Ergebnisse der Untersuchungen über die Elektrolyse von Metallen in wässrigen Elektrolyten. Die Untersuchungen wurden in der Abteilung für Elektrochemie der Universität Göttingen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den folgenden Kapiteln dargestellt.

Promotor: Prof. Dr C. J. Gorter

ABSTRACT OF THE THESIS

THE UNIVERSITY OF GÖTTINGEN



1. Van de de verschijning van de metale...
2. Het verloop van de verschijning van...
3. De temperatuurafhankelijkheid van de...
4. De ruimteijke verdeling der...
5. Verbande te onderzoecken of het mogelijk is...
6. Het verloop stellen van de thermodynamische...
7. Voor een deure bestudering van de...
8. De weelijke bereik van de...
9. De berekening die...

Aan mijn Ouders

C. Ruijs, Phys. Rev., 122 (1966) 1097.



Prof. Dr. C. J. Gorter

Van der Waerden

STELLINGEN

1. Een op de warmtegeleiding van een metaal berustende thermometer kan goede diensten bewijzen voor sommige onderzoeken bij temperaturen beneden 1°K .
2. Het verdient aanbeveling de gevoeligheid van galvanometers uit te drukken in energie in plaats van in stroomsterkte of spanning.
3. De temperatuurafhankelijkheid van de B-coëfficiënt van een niet-ideaal gas kan over een aanzienlijk temperatuurgebied beneden het boyle-punt worden voorgesteld door een gebroken macht van de absolute temperatuur.
4. De ruimtelijke ladingsverdeling der electronen van het acetyleenmolecuul, zoals die wordt weergegeven in Ferguson, *Electron Structures of Organic Molecules* (1952, blz. 21), is misleidend.
5. Teneinde te onderzoeken of het mogelijk is het toepassingsgebied van de platina weerstandsthermometer uit te breiden tot lagere temperaturen verdient het aanbeveling metingen van het hall-effect van platina uit te voeren.
6. Het centraal stellen van de thomson-warmte bij theoretische berekeningen van de thermoëlectrische effecten of bij de weergave van metingen daarvan geeft overbodige complicaties en heeft weinig zin.
7. Voor een nadere bestudering van één-quantum annihilatie van positronen zou men met vrucht gebruik kunnen maken van de asymmetrische positron-emissie van sommige gepolariseerde atoomkernen.
8. Gewoonlijk beveelt men de meting van thermodynamische grootheden aan om bezwaren die soms rijzen tegen de geldigheid van het onafhankelijke electronenmodel voor een metaal nader te onderzoeken. Men kan beter gebruik maken van de uitkomsten van de meting van transporteffecten.
9. De berekening die Kittel geeft van de insteltijd van het fononenstelsel in een metaal na een adiabatische kerndemagnetisatie is onjuist.

C. Kittel, *Phys. Rev.* **104** (1956) 1807.

10. Het is wenselijk dat bij het geschiedenisonderwijs aan de scholen voor V. H. M. O. dieper wordt ingegaan op de invloed die er van de natuurwetenschappen is uitgegaan op het geheel van de moderne beschaving.
11. Voor het bereiken van extreem hoge pulsformige magneetvelden — door ontlading van een condensator over een spoel — heeft gebruik van lage temperaturen weinig voordelen.
12. Het veldpatroon van een ijzerloze magneetspoel met cilindrische symmetrie kan langs een eenvoudige weg berekend worden.

A. R. de Vroomen

INHOUD

Hoofdstuk I

De meting van thermospanningen bij lage temperaturen

§ 1. Inleiding	3
§ 2. Mogelijkheden voor het meten van zeer kleine spanningen	3
§ 3. Principe van de supergeleidende schakelaar	5
§ 4. Technische uitvoering	7
§ 5. Discussie	10
§ 6. Enige opmerkingen betreffende de thermospanningsmetingen	11

Hoofdstuk II

Experimentele methoden bij onderzoek van het warmtegeleidingsvermogen

§ 1. Inleiding	13
§ 2. Gebruik van koolthermometers bij warmtegeleidingsmetingen	15
§ 3. Detectie der bruggen met gelijkspanningsversterkers	18
§ 4. Regeling en meting der stookenergie	20
§ 5. Het warmtegeleidingsapparaat; enkele opmerkingen	21

Hoofdstuk III

Enkele thermometrische problemen bij lage temperaturen

§ 1. Inleiding	26
§ 2. Interpolatiethermometers bij lage temperaturen	28
§ 3. Vervaardiging en gebruik van koolthermometers	29
§ 4. Gereduceerde interpolatiegrafieken	33
§ 5. Vervaardiging van de B_0 tabellen	36

Hoofdstuk IV

Transportverschijnselen in metalen in het gebied van de restweerstand

§ 1. Inleiding	39
§ 2. De boltzmann-vergelijking in het gebied van de restweerstand	41
§ 3. Transporteffecten in het gebied van de restweerstand	45
§ 4. Over een mogelijke invloed van botsingsverbreding van electronentoestanden	48
§ 5. Additieregels bij transporteffecten	49

Hoofdstuk V

De invloed van de wisselwerking tussen electronen en fononen op de transporteigenschappen in metalen

§ 1. Matricelementen en overgangswaarschijnlijkheden	53
§ 2. De boltzmann-vergelijking voor het electronen- en het fononensysteem	57
§ 3. Verkenning van de boltzmann-vergelijking voor de electronen	62
§ 4. De ideale elektrische en warmte-weerstand van de electronen	64
§ 5. Warmtegeleiding door fononen	68
§ 6. Verstrooiing van fononen aan roosterfouten	72
§ 7. Qualitatieve beschouwingen over meesleepeffecten („phonon-drag“)	75
§ 8. Quantitatieve behandeling van meesleepeffecten	80

Hoofdstuk VI

Experimentele resultaten en de discussie ervan

§ 1. Inleiding	85
§ 2. Onderzoek van aluminium	87
§ 3. Onderzoek van enkele koper-nikkel en zilver-palladium legeringen	94
§ 4. Onderzoek van enkele zinkkristallen	104
§ 5. Onderzoek van enkele tinkristallen en tinlegeringen	110
§ 6. Slotbeschouwing	129
Summary	134
Literatuurlijst	139

Hoofdstuk I

DE METING VAN THERMOSPANNINGEN BIJ LAGE TEMPERATUREN

§ 1. Inleiding

Thermoelectriciteit in metalen is bij lage temperaturen zulk een klein effect, dat klassieke meetmethoden in de meeste gevallen te ongevoelig blijken te zijn. De aan verandering onderhevige temperatuurgradienten langs de draden, die de spanning naar buiten de cryostaat voeren, leveren eveneens moeilijkheden op. Het thermoelectrische gedrag van metalen bij lage temperaturen is dan ook vrijwel onontgonnen gebied. Door Borelius en Keesom¹ zijn in de jaren 1928 tot 1932 boven waterstofftemperaturen nog de uitgebreidste onderzoekingen uitgevoerd. De resultaten zijn volkomen ontoegankelijk gebleven voor enige theoretische verklaring. Het zeer anomale gedrag van thermospansingen bij enige supergeleiders even boven de overgangstemperaturen, zoals gevonden door Keesom en Matthijs² en door Casimir en Rademakers³, is de aanleiding geweest tot de onderzoekingen die in dit proefschrift zijn beschreven. De hiervoor genoemde experimentele moeilijkheden zijn ondervangen door gebruik te maken van supergeleidende eigenschappen van metalen volgens een door Prof. Gorter aangegeven principe. Bij onze onderzoekingen hebben we ons om experimentele en theoretische redenen beperkt tot temperaturen beneden 9 °K. Dit is het gebied van de „restweerstand", waar het weerstandsmechanisme voor de electronen op zijn eenvoudigst ligt.

§ 2. Mogelijkheden voor het meten van zeer kleine thermospansingen

Thermokrachten in metalen bij lage temperaturen hebben een orde van grootte van 10^{-8} V/graad. Werkt men met temperatuurverschillen van 0,1 graad, dan is een nauwkeurigheid in de spanningsmeting van ongeveer 10^{-11} V vereist. Het meten van het geïntegreerde effect biedt geen verlichting. Integendeel moet een zelfde absolute en dus veel betere relatieve nauwkeurigheid worden aangehouden om door differentiatie een zelfde nauwkeurigheid in de thermospanning per graad te bereiken. Bovendien worden bij het meten van de geïntegreerde spanning als functie van de temperatuur door inhomogeniteiten systematische fouten geïntroduceerd.

De beste galvanometers hebben onder gewone omstandigheden geen betere gevoeligheid dan 10^{-8} V. Door optische of foto-elec-

trische versterking kan men verder komen; hiervoor is een zeer trillingsvrije plaatsing der galvanometers noodzakelijk. Ook zijn er commercieel enige „chopper-versterkers“ beschikbaar. Al deze min of meer klassieke instrumenten laten geen betere gevoeligheid toe dan hoogstens 10^{-9} V.

Tabel 1

Auteur of instrument	spanningsgevoeligheid	circuit weerstand	Insteltijd	energiegevoeligheid
Grayson Smith ⁴ , c. s.	$1,5 \times 10^{-9}$ V	5×10^{-5} Ω	10 s	5×10^{-13} J
Casimir en Rademakers ³	10^{-10}	10^{-6}	10	$\times 10^{-13}$
Pippard en Pullan ⁵	10^{-12}	10^{-7}	10	10^{-16}
Zernike galvanometer	10^{-8} - 10^{-6}	$30-3 \times 10^5$	7	2×10^{-17}
Wisselsp. versterker	10^{-10} - 10^{-7}	$1-10^6$	0,6	$1,6 \times 10^{-20}$
Supergeleidendschakelaar	10^{-11}	10^{-4}	5	5×10^{-18}
Thermische ruis bij 300°K			0,6	$1,6 \times 10^{-20}$

Bij lage temperaturen kan de elektrische weerstand R van een thermoelectrische keten echter zodanig klein worden gemaakt, dat het elektrische vermogen, e^2/R , corresponderende met een spanning e van 10^{-11} V als regel ruim voldoende zou zijn om aan een galvanometer een meetbare uitslag te geven, bv. is een vermogen van 10^{-17} W (corresponderende met 10^{-8} V over 10Ω of 10^{-6} V over $10^5 \Omega$) door een zernike-galvanometer juist te detecteren. De inwendige weerstand R zou dan echter kleiner dan $10^{-5} \Omega$ moeten zijn.

De aanpassing van galvanometers aan deze laagohmige circuits is niet zonder meer te realiseren. Daarom heeft men wel galvanometers in heliumcryostataten gebouwd en daarbij gebruik gemaakt van de geringe elektrische weerstanden die bij lage temperatuur mogelijk zijn. De snel variërende parasitaire spanningen langs de uitvoerdraden zijn dan eveneens onschadelijk gemaakt.

Supergeleidende galvanometers van het type met vaste spoel en bewegende magneet zijn reeds lang bekend. In tabel 1 is een overzicht gegeven van hun karakteristieken. Door electromagnetische dimensionering kan de spanningsgevoeligheid steeds optimaal aangepast worden aan de weerstand van het meetcircuit en deze gevoeligheid wordt, bij gegeven tijdconstante (insteltijd), verder alleen bepaald door de energiegevoeligheid van het torsiesysteem. Hiermee bedoelen we de nog juist detecteerbare potentiële energie $\frac{1}{2} C \varphi^2$. De hoekverdraaiing φ kan niet onbeperkt worden opgevoerd door een kleinere torsieconstante C te kiezen. Maar het lijkt redelijk te veronderstellen dat - onafhankelijk van de electromagnetische dimensionering - er bij een gegeven tijdconstante een grenswaarde is van $\frac{1}{2} C \varphi^2$ die bepaald wordt door de stabiliteit van de constructie waarop de galvanometer is geplaatst. Pippard en Pullan⁵ vermelden dan ook dat uitvoerige voorzorgen genomen moesten worden om te komen tot de in de tabel vermelde nauwkeurigheid. Zoals de tabel laat zien is de grens door de thermische fluctuaties aan de energiegevoeligheid gesteld, nl. kT , bij kamertemperatuur slechts door wisselspanningsversterkers te bereiken. Ter vergelijking diene, dat de nulpuntonzekerheid $\frac{1}{2} C \varphi^2$ voor de (ondergedempte) slingerende schijf viscosimeters, zoals die in het Kamerlingh Onnes Laboratorium gebruikt worden, zonder speciale bouwconstructie ruwweg 10^{-14} J bedraagt. De constructieve omstandigheden zijn hier ongeveer hetzelfde als bij een supergeleidende galvanometer. Deze overwegingen hebben het voor ons onaantrekkelijk gemaakt gebruik te maken van supergeleidende galvanometers. Bovendien is de vereiste nauwkeurigheid in de spanningsmeting, zelfs indien de mechanische stabiliteit van de constructie van Pippard en Pullan zou kunnen worden geëvenaard, slechts voor weerstanden der thermoelectrische circuits beneden $10^{-5} \Omega$ te realiseren.

* supergeleidende „galvanometers“.

De bereikbare vermogensgevoeligheid bij wisselspanningsversterkers ligt ruim een factor 100 gunstiger vergeleken met die van galvanometers. In feite is de grens, gesteld door de natuurlijke fluctuaties, bij elektronische versterkers betrekkelijk eenvoudig te bereiken. Aanpassing aan de inwendige weerstanden van de spanningsbron kan zonder energieverlies met behulp van transformatoren gerealiseerd worden. Deze overwegingen leiden bij impedanties van $10^{-4} \Omega$ tot een mogelijke wisselspanningsgevoeligheid van 10^{-12} V. Op twee manieren zou dit tot het bereiken van ons doel kunnen worden aangewend. Op de eerste plaats door een wisselend temperatuurverschil te gebruiken, zoals bv. door Howling⁶ en medewerkers toegepast wordt bij metingen van de „thermal diffusivity“. Het meten van de wisselende temperatuurverschillen is echter niet eenvoudig en slechts mogelijk in een beperkt temperatuurgebied en bij goede warmtegeleiding der preparaten. Een tweede, door ons gekozen, methode maakt gebruik van supergeleidende eigenschappen van metalen. Periodieke verstoring van de oneindige geleiding van een supergeleider door een wisselend magneetveld levert een wisselende weerstand op. Een gelijkspanningsbron in serie met deze wisselende weerstand vormt dan een wisselstroombron met voldoende vermogen om door transformator koppeling aan een energiegevoelige versterker een zeer hoge spanningsgevoeligheid mogelijk te maken. Door de transformator in het vloeibare helium te plaatsen zijn ook hier de parasitaire thermospanningen langs de uitvoerdraden geëlimineerd.

§ 3. *Principe van de supergeleidende schakelaar*

Het is op voorhand duidelijk geweest dat de grootste moeilijkheid bij het realiseren van bovenstaand principe veroorzaakt zou worden door de magnetische oppik door het meetcircuit uit het magnetische veld. Een schatting van de verwachte stoorspanning geeft 10^{-7} V. Als het oppervlak van de lus gevormd door de schakeldraad bv. $0,05 \text{ cm}^2$ bedraagt behoeven de magnetische krachtlijnen slechts onder een gemiddelde hoek van 5° door de lus te gaan om bij 10 Hz en een veld van 200 Oe een inductiespanning van 10^{-7} V te geven. Het gebruik van lagere frequenties of reductie van het oppervlak is niet goed mogelijk. We hebben echter gebruik gemaakt van een wisselend magneetveld dat zo goed mogelijk vrij is van even harmonischen. De supergeleiding van de draad zal twee maal per periode van het veld verstoord worden en een aanwezige gelijkspanning zal een stroom leveren, die met de dubbele frequentie is gemoduleerd en een amplitude evenredig met de gelijkspanning heeft. Door selectieve versterking van deze component zal het opgepikte signaal onschadelijk worden gemaakt. De wisselende weerstand verstoort dit beeld niet (zie daartoe fig. 1). De verschillende wederkerige inductie tussen de veldspoel en de lus in de normale en supergeleidende toestand doet dit evenmin.

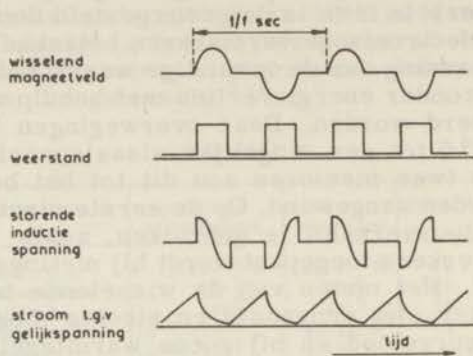


Fig. 1. Schematische voorstelling van de tijdafhankelijkheid van de elektrische grootheden die samenhangen met de supergeleidende schakelaar.

De twee problemen die nu moeten worden opgelost zijn

- de vervaardiging van een wisselspanningsgenerator (frequentie f) met zo weinig mogelijk even harmonischen, bv. minder dan 1 op 10^4 .
- de vervaardiging van een selectieve versterker voor de frequentie $2f$ en met een zo hoog mogelijke relatieve discriminatie van de overige harmonischen, bv. 10^4 maal.

Bij zeer gevoelige spanningsversterkers geeft magnetische koppeling de grootste storingen. Ideale afscherming van de transformator in het heliumbad wordt verkregen door een supergeleidend loodscherm. Teneinde de verdere bedrading – ook van het thermoelectrische circuit – zoveel mogelijk van magnetische opkik te vrijwaren, is de schakelspoel die het wisselende magneetveld geeft eveneens door een huis van lood omgeven. De invloed van magnetische storingen zal door de toegepaste frequentie-discriminatie overigens sterk worden gereduceerd.

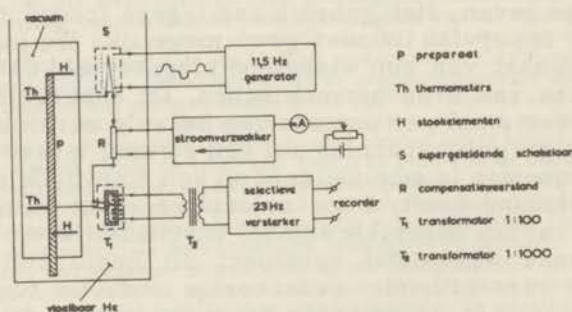


Fig. 2. Overzicht van de supergeleidende schakelaar en versterker toegepast op thermoelectrische metingen.

§ 4. Technische uitvoering

a) *Het gedeelte der apparatuur in de cryostaat.* De veldspoel S is gewikkeld op een glazen buisje van 2 mm uitwendige diameter en bestaat uit 1000 windingen koperdraad van 0,12 mm over 1,5 cm lengte. Om een topwaarde van 200 Oe te bereiken zijn slechts enkele milliwatts nodig, dat geen aanleiding geeft tot overmatige verdamping van vloeibaar helium. Als schakelweerstand wordt een 0,15 mm dikke indiumdraad gebruikt die, om een grote restweerstand van ongeveer $10^{-3} \Omega$ te krijgen, verontreinigd is met 1% thallium. De transformator T_1 in het heliumbad heeft zeer kleine afmetingen. De magnetische lengte is ongeveer 5 cm bij een oppervlakte van 0,03 cm². Omdat de geringste luchtspleet de effectieve permeabiliteit aanzienlijk kleiner zou maken, werden 4 stukjes mu-metaal in de vorm van een gesloten raampje uit een dunne plaat gezaagd en daarna 2 uur op 1100 °C gegloeid. De primaire spoel bestaat uit één wikkeling van looddraad. Hiermee is een goede aanpassing mogelijk tot weerstanden van $10^{-4} \Omega$ bij een frequentie van 20 Hz. De secundaire spoel bestaat uit 100 windingen van koperdraad met een diameter van 0,1 mm. De gereflecteerde impedantie aan de uiteinden van deze spoel bedraagt dan maximaal 1 Ω bij een spanningsversterking van 100 maal. Dit weerstandsniveau laat nog eens een spanningsversterking toe van ongeveer 1000 maal door een transformator koppeling met T_2 naar de ingang van de selectieve versterker, die een impedantie van ongeveer 2 M Ω heeft. Op deze manier is de energiegevoelighed gemeten in de primaire kring gelijk aan die van de selectieve versterker nl. ongeveer 10^{-20} J (ruis $1,5 \times 10^{-7}$ V, bandbreedte 2 Hz en impedantie $10^6 \Omega$; hetgeen een wisselspanningsmeting toelaat met een nauwkeurigheid van 2×10^{-12} V.

De versterking is van zoveel factoren afhankelijk dat het instrument in principe alleen gebruikt wordt als nulinstrument. Hiertoe is in het primaire circuit in de cryostaat een vaste weerstand R opgenomen, waarvoor een Cu+1% Zn legering is gebruikt met een restweerstand van $10^{-5} \Omega$. Deze is zorgvuldig in een afzonderlijk experiment gecalibreerd. Teneinde na te gaan of de weerstandswaarde voldoende reproduceert wordt deze af en toe gecontroleerd. Gedurende één jaar zijn geen grotere veranderingen dan 0,2% waargenomen, dat vrijwel overeenkomt met de meetnauwkeurigheid.

In fig. 2 is een principeschema van het primaire circuit met het thermoelectrische meetcircuit weergegeven. Een idee van de grootte der onderdelen in de cryostaat krijgt men uit fig. 3. Door transformator, veldspoel, compensatieweerstand en de, goed gefixeerde, toe- en afvoerdraden op een plaatje perspex te bevestigen, is een tamelijk robuuste eenheid verkregen. Dit plaatje met toebehoren bevindt zich onder in de cryostaat en is door twee nieuwzilverbuizen, die halverwege door scharniertjes zijn onderbroken, bevestigd in de cryostaatkap. Vlak boven het plaatje bevindt zich het thermospanningstoestel. De toevoerleidingen lopen eveneens door deze buizen, welke eenvoudig opzij kunnen worden geklapt voor het aan de pompbuis solderen van het thermospan-

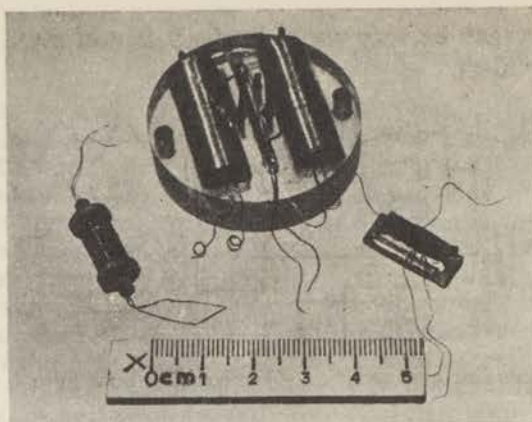


Fig. 3. Afbeelding van onderdelen van de supergeleidende schakelaar.

ningstoestel, nadat hierin een nieuw preparaat is gemonteerd.

b) *Het elektronische gedeelte der apparatuur.* In het algemeen verhindert het niet lineaire karakter van buiskarakteristieken het genereren van een groot signaal, dat minder dan 0,5% hogere harmonischen bezit. Door een kunstgreep toe te passen hebben we een stroomgenerator ontworpen die vrij is van even harmonischen.

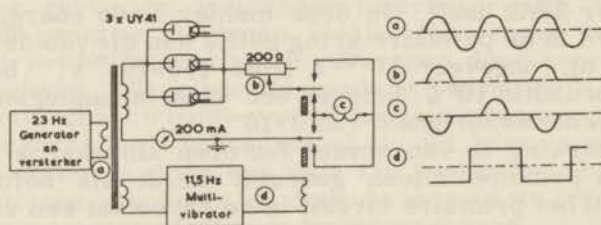


Fig. 4. Generator van de stroom voor het wisselende magneetveld; bevat minder dan $10^{-2}\%$ even harmonischen.

In fig. 4 wordt de output van een 23 Hz-generator éénfasig gelijkgericht en de verkregen stroompulsen om de ander van teken omgewisseld. Dit wordt bewerkt door twee relais waarvan de contacten een commutator vormen en waarvan de spoelen bekrachtigd worden door een multivibrator; de laatste wordt gesynchroniseerd door de RC generator en werkt met de halve frequentie.

De tijd gedurende welke de contacten zonder stroom zijn bedraagt ongeveer 25 milliseconden. Hierdoor zijn het tijdstip van het omschakelen en de duur ervan in het geheel niet kritisch. Experimenteel is vastgesteld dat de hoeveelheid even harmonischen minder dan $10^{-2}\%$ is.

Er is getracht aan de versterker een zo laag mogelijk ruisniveau te geven; verder is een hoge versterking van het 23 Hz-signaal t.o.v. de grondtoon van het magneetveld en de oneven harmo-

nischen hiervan nagestreefd. Bij het eerste probleem dient het "flikker effect", een laagfrequente ruis van gewone versterkerbuizen, relatief zo laag mogelijk te worden gemaakt. Door aan de ingangswaarde een voldoende hoge waarde te geven kon de energiegevoeligheid, gesteld door de thermische fluctuaties in geleiders, $\tau e^2/R = 4kT$, bereikt worden, onafhankelijk van de grootte van het flikker effect. Een ruisarme anodeweerstand, een 1,5 V batterijtje voor negatieve rooster spanning en enige voorzorgen voor een trillingsvrije opstelling van de eerste buis geven een EF 40 inderdaad een ruisniveau, dat ongeveer correspondeert met de thermische ruis van de impedanties in de roosterkring en dat in ons geval $1 \text{ A} \times 2 \times 10^{-7} \text{ V}$ bedraagt bij een effectieve impedantie van ongeveer $2 \times 10^6 \Omega$ en een bandbreedte van 2 Hz (zie fig. 5).

Selectiviteit is verkregen door een dubbel T-netwerk tussen anode en rooster van de versterkerbuizen. Dit geeft een relatieve spanningsverzwakking van 8 maal -of meer- voor de ongewenste harmonischen. Omdat een totale verzwakking van 10^4 dient

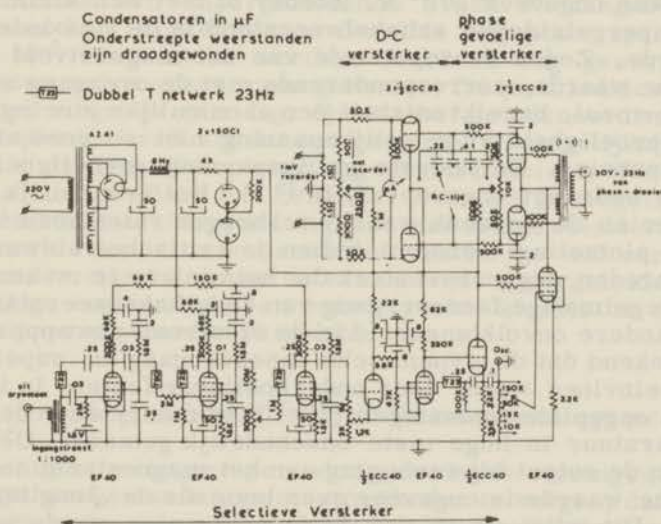


Fig. 5. Electronische versterker.

te worden nagestreefd, zijn 3 van dergelijke versterkertrappen achter elkaar geplaatst, gevolgd door een selectieve trap met een iets andere toepassing van een selectief dubbel T-filter. Teneinde kruismodulatie (onderling en met netfrequenties) en gelijkrichting te voorkomen is een bromfilter en een spanningsdeler tussen de eerste en tweede trap opgenomen. Voor het verkrijgen van een lineaire detector en instelbare bandbreedte is fasegevoelige gelijkrichting toegepast volgens een principe, dat voor het eerst is

aangegeven door Schuster⁷. Hierbij geeft de meetspanning een wisselstroom die telkens gedurende een halve periode door één van de twee parallelle schakelbuizen loopt. Dit wordt bereikt door met een signaal van de te meten frequentie afwisselend een van deze schakelbuizen gedurende een halve periode voor de meetstroom te openen en de andere er voor te sluiten. Hierdoor geeft de meetspanning een gelijkspanningsverschil tussen de anoden van de schakelbuizen dat, via een RC-filter – dat fluctuaties uitmiddelt en daardoor een instelbare effectieve bandbreedte mogelijk maakt – en een kathodevolger beschikbaar komt voor aanwijsinstrumenten. Door het vaste signaal een grote amplitude te geven kennen de schakelbuizen slechts twee instellingen – „open” of „dicht” – die noch van de amplitude noch van de vorm van het vaste signaal sterk afhangen. De stabiliteit van de versterker correspondeert met ongeveer 0,1% van het lineaire spanningsgebied.

§ 5. *Discussie*

Het geheel was ontworpen met het oog op een uiterste gevoeligheid van ongeveer 10^{-12} V. Zonder of met een klein wisselveld op de supergeleidende schakelweerstand is de ruis inderdaad van deze orde. Zodra de topwaarde van het magneetveld echter de kritische waarde, corresponderende met de overgang supergeleidend-normaal, bereikt ontstaat een aanzienlijke storing. Hierdoor is de gevoeligheid voor gelijkspanning niet zo goed als die voor wisselspanning. De hoogste gelijkspanningsgevoeligheid die bereikt is bedraagt ongeveer 5×10^{-12} V. Het is moeilijk na te gaan wat precies de oorzaak van dit verhoogde ruisniveau is. Het feit dat het plotseling toeneemt indien de kritische veldwaarde wordt overschreden, suggereert sterk dat het veeleer te maken heeft met een onregelmatige faseovergang van de schakelweerstand dan met een of andere onvolkomenheid in de elektronische apparatuur. Het is welbekend dat de dynamische faseovergang in supergeleiders sterk beïnvloed wordt door onderkoelingseffecten. In ieder geval zijn de opgepikte spanningen (10^{-7} V of meer) door de opzet van de apparatuur in hoge mate onschadelijk gemaakt. De verschuiving van de output bij verhoging van het magneetveld tot boven de kritische waarde is ongeveer even hoog als de „long term” instabiliteit. Dit wijst er op dat de faseovergang van de schakelende draad gedeeltelijk van het teken van het veld afhangt en tevens dat deze afwijking van de symmetrie bovendien instabiel is over enigszins langere perioden. Gedurende sommige metingen is een precisie van 5×10^{-12} V niet te bereiken geweest; als de thermospanningen zeer klein waren gaf dit een aanzienlijke verslechtering der nauwkeurigheid.

Onafhankelijk van ons is door Templeton^{8,8a} een apparaat ontwikkeld dat van dezelfde gezichtspunten uitgaat als het in dit hoofdstuk beschrevene. Dit is voor zover bekend niet regelmatig voor metingen toegepast. In de uitvoering zijn enkele verschillen op te merken (zie fig. 6).

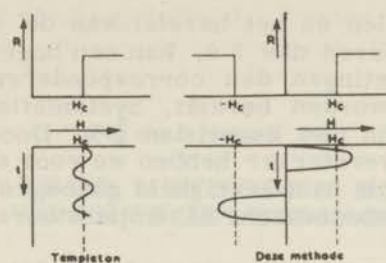


Fig. 6. Supergeleidende schakelaar; vergelijking van twee methoden.
 R elektrische weerstand schakeldraad. H magneetveld.
 H_c kritische waarde ervan.

In de methode van Templeton zijn geen voorzorgen genomen om het opgepikte signaal te elimineren. Weliswaar kon, door opzetten van een constant veld, het wisselveld een factor 10 kleiner zijn, echter wordt dit voordeel voor een groot gedeelte te niet gedaan door de 40 maal hogere frequentie. Veronderstellen we dezelfde geometrie van supergeleidende draad en magneetveldspoel, dan moeten bij Templeton dezelfde opgepikte spanningen van 10^{-7} a 10^{-6} V verwacht worden. Merkwaardig genoeg zijn hiertegen geen extra voorzorgen genomen; frequentiediscriminatie is nl. niet mogelijk (zie fig. 6) daar het geïnduceerde signaal dezelfde frequentie heeft als dat ten gevolge van de gelijkspanningen. Toch is de door Templeton opgegeven precisie, 2×10^{-11} V, vergelijkbaar met de door ons bereikte. Daar het onmogelijk lijkt het hoge geschatte achtergrond signaal met een precisie van 1 op 10^4 uit de versterker te compenseren moeten we wel aannemen dat het effectieve oppervlak van de schakelende supergeleide draad door toevallige omstandigheden enkele orden kleiner is dan wat redelijkerwijze mag worden verwacht.

§ 6. Enige opmerkingen betreffende de thermospanningsmetingen

De over enigszins langere perioden optredende storingen hebben ons er toe gedwongen zodanige meetmethoden te volgen, dat zowel de meting van de spanning als die van de bijbehorende temperatuur en van het temperatuurverschil in zeer korte tijd kan worden uitgevoerd. Allereerst is hierbij een recorder voor het registreren van de versterkte thermospanning van niet te onderschatten betekenis. Verder worden na opzetten van het temperatuurverschil (zie hoofdstuk II) de thermometerbruggen en de thermospanning zo goed mogelijk gecompenseerd. Bij een rustige stand van de recorderschrijven worden hierna het temperatuurverschil en de compensatiespanning tegelijk afgezet en de oude toestand van de temperatuurverdeling hersteld. Een onvolkomen compensatie van de spanning uit zich dan in een kleine verschuiving van de recorderpen, waarvoor, als men de schaalwaarde ruw kent, kan worden gecorrigeerd; de schaalwaarde is bepaald tijdens de compensatie.

Daar het afschakelen en het herstel van de oude situatie niet langer behoeft te duren dan 5 s, kan een hogere nauwkeurigheid van de spanningsmetingen dan corresponderende met de "long term" fluctuaties worden bereikt. Systematische fouten in de spanningsmeting zijn niet hoger dan $\frac{1}{2}$ %. Door de beperkte gevoeligheid van de versterker hebben we voor sommige metingen met een minder goede nauwkeurigheid genoeg genomen. Hierbij zijn echter nooit systematische of temperatuurafhankelijke fouten geïntroduceerd.

Tot slot willen we er op wijzen dat de detector behalve voor thermospanningsonderzoek eveneens uitstekende diensten bewezen heeft bij de elektrische weerstandsmeting van de preparaten. We hebben hierdoor een duidelijker standpunt in kunnen nemen ten aanzien van het exact opgaan van de regel van Wiedemann-Franz-Lorenz. De eisen die de warmteisolatie aan een warmtegeleidingstoestel stelt, maakt het introduceren van sterke meetstromen onmogelijk; met de beschreven versterker kunnen de benodigde stromen minstens een factor 100 kleiner worden genomen.

Hoofdstuk II

EXPERIMENTELE METHODEN BIJ ONDERZOEK
VAN HET WARMTEGELEIDINGSVERMOGEN§ 1. *Inleiding*

Men kan moeilijk beweren dat er in de ontwikkeling van de meettechniek van het warmtegeleidingsvermogen bij lage temperaturen van een zekere lijn sprake is. Wel is er langzamerhand een beter inzicht gegroeid in de oorzaken die een experiment ongunstig kunnen beïnvloeden. De remedies die men heeft gevonden om deze foutenbronnen te kunnen elimineren dragen sterk het karakter van een subjectieve keus. Om deze redenen zullen we afzien van een overzicht van de gebruikte methoden. Wat betreft het principe van een bepaling van het warmtegeleidingsvermogen is er weinig keus. Een bekende warmtestroom vloeit door het te onderzoeken, staafvormige, preparaat, waaraan op twee plaatsen thermometers zijn bevestigd. Als er een stationaire toestand is ingetreden kan het specifiek warmtegeleidingsvermogen uit het elektrisch toegevoerde vermogen, het temperatuurverschil en de afmetingen van het preparaat worden berekend. Meer geraffineerde methoden zoals die van Kohlrausch⁹ (zie ook v. d. Leeden¹⁰), zijn juist niet geraffineerd genoeg om onder alle omstandigheden een resultaat te geven dat in nauwkeurigheid vergelijkbaar is met methoden gebaseerd op het voorgaande eenvoudige principe.

Bij de vroegste metingen van warmtegeleidingsvermogens door de Haas en medewerkers in het Kamerlingh Onnes Laboratorium in de dertiger jaren uitgevoerd, werd soms een enkele thermometer gebruikt en werd aangenomen dat het einde van het preparaat, dat op de bodem van de vacuumbuis was gesoldeerd, de temperatuur van het omgevende bad behield na de inschakeling van de warmtestroom. Men was er zich wel van bewust dat de resultaten nadelig beïnvloed werden door de overgangsweerstanden en de slecht gedefinieerde geometrie. Voor nauwkeurige metingen — speciaal aan betere geleiders — is men er daarom toen al toe overgegaan twee thermometers te gebruiken. Het is duidelijk dat een meting hierdoor moeilijker is geworden; nu moet nl. een klein temperatuurverschil bepaald worden uit de veranderingen van twee thermometers die onafhankelijk van elkaar zijn gecalibreerd.

Bedoelde moeilijkheden kunnen worden voorkomen door het gebruik van gasthermometers. Enerzijds is hierbij een preciese en eenvoudige calibratie mogelijk — ook voor temperaturen die niet direct met vloeistofbad bereikbaar zijn — anderzijds kan het temperatuurverschil eenvoudig door een differentiele meting wor-

den bepaald, indien de apparatuur voldoende symmetrisch wordt opgebouwd. Zie bv. Hulm¹¹, Rosenberg¹² of White¹³ Nog een ander voordeel van het gebruik van gasthermometers is de ongevoeligheid voor magneetvelden. Door de hogere warmtecapaciteit van gasthermometers zijn de insteltijden echter zodanig lang dat fluctuaties of drift van de temperatuur van het koude reservoir niet permanent zijn uitgebalanceerd. Ook het drukevenwicht door de verbindingscapillairen vertraagt de instelling. Wil men dus – ook voor de gebieden van 4 tot 14 °K en boven 20 °K – maximaal profijt trekken van de differentiaal-methode, dan zal men het einde van de staaf, in plaats van op de bodem, bevestigen op een in de vacuümruimte aangebracht lichaam, dat door een thermoelement met stookdraad – al dan niet automatisch – wordt gethermosteerd.

Apparatuur waarbij een en ander tot in de perfectie is doorgevoerd is beschreven door White¹³ en wordt in Sydney en Ottawa, belangrijke centra van warmtegeleidingsonderzoek, gebruikt bij onderzoek aan vaste stoffen; zie figuur 1, overgenomen uit een overzicht-artikel van McDonald en White¹⁴.

Locale omstandigheden, zoals de aanwezigheid van precisiecompensatoren, het bezit van ervaring op het gebied van weerstandsthermometrie, de noodzaak tot het ontkoppelen van de bij-apparatuur van de gasthermometer wegens het elders vullen der cryostaten en interesse voor het gebied beneden 2,5 °K (supergeleiding) maakten weerstandsthermometrie aantrekkelijk voor Leidse onderzoekers in de jaren 1930 tot 1940. Veel bijzonderheden kan men hierover vinden in de Leidse proefschriften van Bremmer, Capel, Biermasz, Rademakers en de Nobel. Voor de thermometers gebruikte men in het heliumgebied „fosforbrons“, boven het kookpunt van helium constantaan en bij waterstof en hogere temperaturen zuivere metalen als platina of lood. Differentieel meten was hierbij practisch onmogelijk. Dat aldus de calibratiemoeilijkheden zeer groot worden kan misschien het beste worden gedemonstreerd aan de hand van onderzoekingen uitgevoerd door Allen en Mendoza¹⁵, die het voor hun metingen aan koper in het heliumgebied nodig achtten de fosforbrons thermometers voor elke bepaling van het warmtegeleidingsvermogen bij drie enkele 0,01 graad uit elkaar liggende temperaturen te ijkten. Dit is – tenzij men zijn toevlucht neemt tot grote temperatuur-

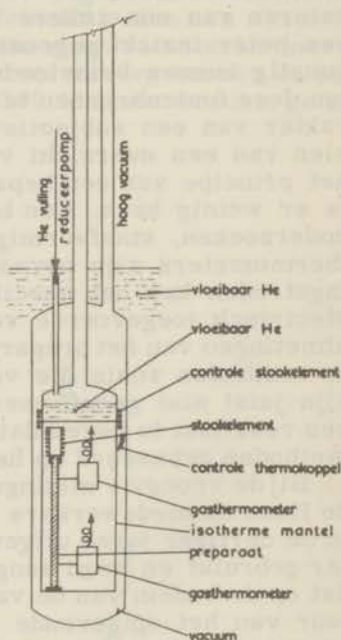


Fig. 1. Warmtegeleidingstoestel met gasthermometers volgens White.

verschillen – inderdaad de consequentie van het gebruik van de twee-thermometermethode met onafhankelijke thermometers en onafhankelijke calibraties*.

Koolthermometers kunnen in principe enkele moeilijkheden die aan metaalthermometers bij lage temperaturen zijn verbonden overwinnen. De overweging dat warmtegeleidingsmetingen, zonder de – veeleenvoudiger uit te voeren – elektrische geleidingsmetingen te dupliceren, karakteristieke gegevens tot de kennis van het gedrag van electronen en fononen in een vaste stof kunnen leveren, heeft ons de techniek van het gebruik van koolthermometers verder doen ontwikkelen. Hierbij is in acht genomen, dat bij de huidige stand van de transporttheorie in metalen een techniek gewenst is, die enerzijds zo snel is, dat de vele factoren die de transportverschijnselen in een metaal beheersen, zonder te veel inspanning kunnen worden bestudeerd en die anderzijds zo nauwkeurig is, dat de invloed van deze factoren zo min mogelijk onzeker blijft.

§ 2. Gebruik van koolthermometers bij warmtegeleidingsmetingen

De koolthermometers Th_1 en Th_2 zijn geschakeld in een dubbele wheatstone-brug (zie fig. 2) *. B_1 en B_2 zijn variabele weerstandsbanken waarmee de bruggen 1 en 2 kunnen worden gecompenseerd. R_1 en R_2 zijn vaste weerstanden. R_2/R_1 is ongeveer 10 zodat als beide bruggen in balans zijn, over beide thermometers steeds 0,15 V staat. Eventuele spanningsafhankelijkheid of temperatuurstijging door joule-warmte is dan automatisch in de calibratie verdisconteerd. De thermometers Th hebben weerstandswaarden in de buurt van 3000 ohm bij 30 °K tot 20000 ohm bij 1,5 °K. De bruggen zijn zodanig ingericht dat de weerstand, die de galvanometer naar buiten ziet, ongeveer die van de thermometers is. Men kan nl. eenvoudig laten zien dat dit, qua relatieve weerstandsgevoeligheid, de gunstigste instelling is indien de galvanometer met de magnetische shunt kritisch is gedempt en de toelaatbare dissipatie in de thermometers vaststaat.

De gebruikte galvanometer is van het type Zernike Kb met een insteltijd van 3 s. Uitslagen van 1 mm corresponderen bij een afstand van 1 m bij 20, 4 en 1,5 °K respectievelijk met temperatuurveranderingen van ongeveer $\cdot 10^{-3}$, 10^{-4} en 2×10^{-5} graad. De galvanometer is geshunt met een discontinue potentiometer voor gevoeligheidsregeling en wel zodanig dat deze zo weinig mogelijk belasting voor de galvanometer vormt. De bruggen worden na elkaar gecompenseerd; gebruik van twee galvanometers geeft te gemakkelijk aanleiding tot verwarring**. Na compensatie van beide bruggen geldt $Th_1 = (R_1/R_2)B_1$ en $Th_2 = (R_1/R_2)B_2$. Omdat de tem-

* Bij de aanvang van het onderzoek hebben we een methode gebruikt waarbij de calibraties van de twee koolthermometers op elkaar werden gereduceerd; deze methode is later beschreven door Chari (diss. Leiden, 1956, p. 32).

** In § 3 wordt detectie met behulp van gelijkspanningsversterkers beschreven; 90% van de metingen zijn hiermee uitgevoerd.

peratuurcoëfficiënten van de koolthermometers nooit meer dan enkele % verschillen, is het evenwicht van brug 2, die gebruikt wordt bij het meten van het temperatuurverschil, ongevoelig voor gelijke temperatuurveranderingen van de twee thermometers. Aan de temperatuurstabiliteit van het koude-reservoir worden dus slechts matige eisen gesteld.

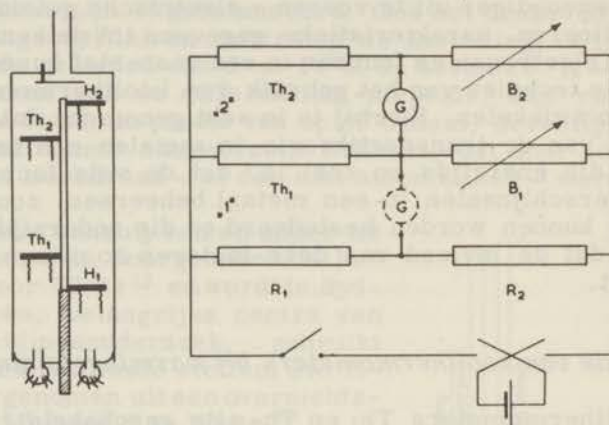


Fig. 2. Warmtegeleidingstoestel en dubbele wheatstone-brug. Brug „1” geeft de gemiddelde temperatuur, brug „2” het temperatuurverschil aan. Th_1 en Th_2 thermometers; H_1 en H_2 stookelementen.

Nadat het omringende bad op een zo laag mogelijke temperatuur is ingesteld, verloopt één meting in twee fasen als volgt:
 - *eerste fase*: B_1 wordt op een bepaalde waarde ingesteld en de stookstroom in H_1 wordt zodanig geregeld, dat brug 1 in evenwicht komt; brug 2 wordt nu ook gecompenseerd met B_2 (bv. B_2^i).
 - *tweede fase*: het vermogen Q wordt aan H_2 toegevoerd en de stookstroom in H_1 zover verminderd, dat brug 1 weer in evenwicht is; brug 2 wordt daarna gecompenseerd met B_2 (bv. B_2^f).

Voor een volgende meting wordt nu een nieuwe B_1 ingesteld, en wel zonder de badtemperatuur te veranderen, waarna bovenstaande procedure wordt herhaald. Door het bijregelen van de temperatuur B_1 in de tweede fase is de warmteweerstand tussen het punt van de staaf waar B_1 is bevestigd en het bad effectief gelijk aan nul.

Dat aldus een zeer eenvoudige uitvoering van warmtegeleidingsmetingen plaats vindt zal blijken uit het volgende.

a) Voor de berekening van de gemiddelde temperatuur en van het temperatuurverschil wordt slechts gebruik gemaakt van de gegevens van één thermometer nl. B_2 ; hiermede vervalt dus het bezwaar van de twee-thermometer-methode. En wel volgt de gemiddelde temperatuur \bar{T} uit $\bar{B}_2 = \frac{1}{2} (B_2^i + B_2^f)$ en is ΔT bepaald door $\Delta B_2 / \bar{B}_2 = (B_2^f - B_2^i) / \bar{B}_2$.

b) Door de differentiele schakeling behoeft de instelling van brug 1, dus het regelen van de stookstroom in H_1 , slechts ruw te geschieden. De differentiele brug 2 is meer dan 20 maal ongevoeli-

ger voor gemeenschappelijke temperatuurveranderingen dan brug 1. Dit bedrag wordt naar boven beperkt door de ongelijkheid der temperatuurcoëfficiënten der thermometers en de temperatuurafhankelijkheid van het warmtegeleidingsvermogen van de te onderzoeken staaf.

c) De dampspanning van het bad behoeft niet te worden geregeld en metingen tot 30°K worden uitgevoerd met dezelfde druk van een heliumbad. In feite kan men hoger dan 30°K gaan. Voor temperaturen beneden 10°K is het eenvoudiger met het heliumbad beneden het λ -punt te werken; voor hogere temperaturen werken we bij voorkeur met koude heliumdamp om de vacuumbus. Zelfs gelukt het te meten zonder vloeibaar helium in de dewarglazen; als het vacuum van de dewarglazen voldoende goed is, warmt het koude gas slechts langzaam op.

d) Daar bij deze methode zeer kleine temperatuurverschillen (bv. 5×10^{-3} graad bij $1,5^{\circ}\text{K}$) geen slechtere precisie behoeven te geven, kan men voor de contactstaaf tussen preparaat en bad een betrekkelijk grote warmte weerstand kiezen, zonder dat temperaturen vlak boven die van het bad onbereikbaar worden. De stookenergie, die in H_1 nodig is om de hogere temperaturen te bereiken, zou anders aanleiding geven tot te sterke verdamping.

e) Het meettempo ligt zeer hoog, voor goede geleiders soms tot 100 metingen in enkele uren. Hierdoor kan het gehele temperatuurtraject tot 30°K met een enkele heliumvulling worden doorgemeten. Voor slechte geleiders of door toevallige, ongunstige omstandigheden kan, in geval van tijdgebrek, voor de hogere temperaturen gewerkt worden met vloeibare waterstof in de cryostaat.

f) Een eventueel, reeds zonder energietoevoer in stookdraad H_2 aanwezig zijnd temperatuurverschil (bv. door warmtegeleiding via niet in de figuur getekende toevoerdraden voor elektrische weerstandsmeting of door andere warmtelekken) wordt in hoge mate geëlimineerd. Zie hiervoor § 5.

g) Door het differentiele meten behoeven B_1 en B_2 niet absoluut nauwkeurig te worden bepaald; een eventueel foutief aangenomen nulstand van de brug, of andere langzame veranderingen in de brug, beïnvloeden ΔB_2 weinig.

h) In tegenstelling tot de methode waar men met twee onafhankelijke thermometers werkt, ziet men onmiddellijk aan de uitslag van de galvanometer in brug 2, in de tweede fase het temperatuurverschil als galvanometeruitslag op de schaal; hieruit kan men beoordelen met welke precisie de brug moet worden gecompenseerd en ook of het wenselijk is de energietoevoer in H_2 , dus het temperatuurverschil, te vergroten.

Uit deze opmerkingen blijkt voldoende dat men met koolthermometers warmtegeleidingsmetingen zodanig kan inrichten, dat deze ten volle kunnen concurreren met metingen, waarbij de geperfectioneerde differentiaal-gasthermometers van White worden gebruikt. In sommige opzichten - bv. wat betreft de toepassing bij zeer lage temperaturen, het meettempo (vooral door snellere instelling), de eenvoud van het meettoestel en de onbelangrijkheid

van parasitaire warmtelekken daarin - is van een aanzienlijke verbetering sprake.

Het calibreren van koolthermometers is door de in hoofdstuk III beschreven interpolatieprocedure zo sterk vereenvoudigd dat het belangrijkste nadeel van het gebruik van koolthermometers - vergeleken met gasthermometers - hiermede voor het grootste gedeelte vervallen is.

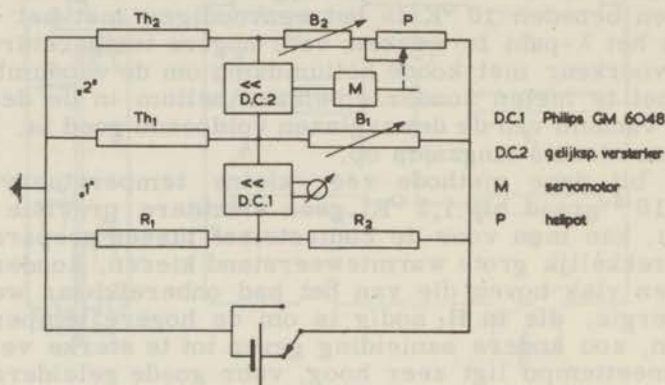


Fig. 3. Electronische versterkers vervangen galvanometer. De differentiele brug „2" wordt automatisch gecompenseerd tot op 2×10^{-6} V. Het compenseren der bruggen geschiedt practisch onafhankelijk van elkaar.

§ 3. Detectie der bruggen met gelijkspanningsversterkers

Door de hoge weerstand der koolthermometers kan men voor de compensatie van de wheatstone-bruggen zonder bezwaar gebruik maken van elektrische versterkers. Er zijn gelijkspanningsversterkers in de handel die gevoeligheden hebben van 2×10^{-6} volt met hoge inwendige weerstanden en insteltijden van 1 s. Bovendien kunnen dergelijke versterkers in het laboratorium uit commercieel verkrijgbare apparatuur betrekkelijk eenvoudig worden samengesteld. We hebben ze met voordeel in de hiervoor beschreven wheatstone-bruggen toegepast. Door hun hoge inwendige weerstand kunnen ze gelijktijdig in de bruggen worden opgenomen, zonder dat het in evenwicht brengen van brug 1 (met regeling der energietoevoer in H_1) aanmerkelijk gestoord wordt door het in evenwicht brengen van brug 2 (met B_2), of omgekeerd.

Bij ongunstige koelomstandigheden, bv. in de damp van vloeibaar helium, of bij slechte geleiders en hoge temperaturen kan de temperatuur van de onderste thermometer permanent onder controle blijven. Bovendien is de mogelijkheid om snel een temperatuur of temperatuurverschil te kunnen instellen belangrijk met het oog op de nauwkeurigheid der thermospansingsmetingen.

Voor de differentiele brug 2 is een automatische bediening der drie laatste kurbels van bank B_2 geconstrueerd. Dit gebied cor-

respondeert met 30 tot 1000 maal de vereiste precisie der instelling van B_2 . Voor de brug 1 is gebruik gemaakt van de Philips gelijkspanningsmeter GM 6048 met een inwendige weerstand van ongeveer $10^6 \Omega$ en waarvan 1 schaaldeel correspondeert met $10^{-5} V$. Ruis en afleesnauwkeurigheid corresponderen met $\Delta B/B = 2 \times 10^{-5}$, zie fig. 3.

Deze gelijkspanningsmeter is niet te gebruiken in een teruggekoppelde kring; er zijn nl. - om opgepikte bromspanningen te verzwakken - een aantal filters ingebouwd, die bij de geringste terugkoppeling aanleiding geven te genereren. Voor brug 2 is daarom een gelijkspanningsversterker ontworpen, die veel sneller is maar toch een laag rustniveau heeft.

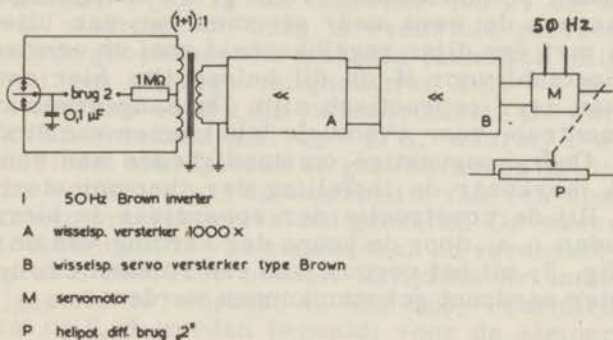


Fig. 4. Automatische compensatie van de differentiele brug.

Een schema van de versterker geeft fig. 4. De afwijking uit de nulstand van de brug wordt door een 50 Hz Brown „inverter“ omgezet in wisselspanning en via een transformator doorgegeven aan een wisselspanningsversterker A. Deze voorversterker heeft zelf een ruisniveau van enkele malen $10^{-6} V$; de versterker B ontwikkelt het vermogen om de twee-fase servometer M aan te drijven. Aan de motor is een continu variabele weerstand (helipot) groot 1000Ω met een precisie van $0,5 \Omega$ gekoppeld en deze is voorzien van een decimale aanwijzer. Optimale werking, d. w. z. snelle instelling bij rustige wijzerstand wordt verkregen door regeling der versterking. Het ruisniveau der voorversterker wordt veroorzaakt door fluctuaties in het tijdstip van contact maken der inverters. Hierdoor geven bromspanning, inductieve en capacatieve opkik * van de relaisspoelen der inverters indirect aanleiding tot „ruis“. Door electrostatische afscherming der wheatstone-bridgen met toebehoren, ont koppeling van de bewegende tong der ingangsinverter en magnetische afscherming van de ingangstransformator werd de ruis gedrukt tot ongeveer $3 \times 10^{-6} V$, dat een relatieve nauwkeurigheid der weerstandsmeting toelaat van 2 op 10^5 . Voor de lagere weerstandswaarden wordt de nauw-

* Deze hebben we aanzienlijk verminderd door de aansluitingen van de relaisspoelen via het ijzeren huis i. p. v. via de sokkel te leiden.

keurigheid, 1Ω , bepaald door de precisie en afleesnauwkeurigheid der „helipot“. Ofschoon de precisie der bruggen iets slechter is geworden dan bij gebruik van galvanometers, kan een relatieve weerstandsverandering, corresponderende met een temperatuurverschil van 2% van de gemiddelde temperatuur, toch steeds met een nauwkeurigheid van enkele malen 0,1% worden bepaald.

§ 4. Regeling en meting der stookenergie

Het regelen der stookstromen in H_1 en H_2 gebeurt met schakelingen zoals aangegeven in fig. 5. Door een aantal goede, draadgewonden potentiometers voor grof- en fijnregeling te gebruiken kan aan de wens naar stromen van ver uiteen lopende sterkte en met een fijne regelbaarheid snel en eenvoudig worden voldaan. Speciaal voor H_1 is dit belangrijk; hier zouden weerstandsbanken zeer onpractisch zijn. De aangegeven commutator dient als controle voor eventuele lekstromen van stookinrichting naar brug. Onder ongunstige omstandigheden kan een lekstroom van 10^{-11} A merkbaar de instelling der thermometerbruggen beïnvloeden. Bij de constructie der apparatuur is hiermede rekening gehouden o. a. door de keuze der aarding van de thermometers, zie fig. 3; uit het oogpunt van een ruisarme brugversterker zou een beter aardpunt gekozen kunnen worden.

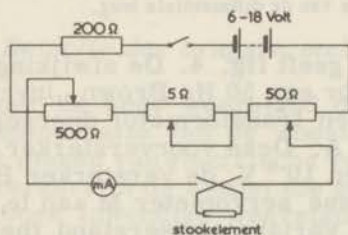


Fig. 5. Schakeling voor de regeling der stookstromen.

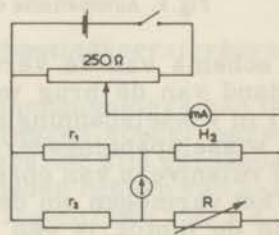


Fig. 6. Meting van de ontwikkelde warmte in H_2 met behulp van een wheatstone-brug. $r_1=r_2=400 \Omega$; R , weerstandsbank.

Ten aanzien van de grootte der weerstandswaarde van stookelementen waarmede een precies bekend elektrisch vermogen moet worden toegevoerd, laten de meeste onderzoekers zich leiden door de overweging dat de inwendige weerstand t. o. v. de over het stookelement geschakelde voltmeter bij voorkeur zo laag mogelijk moet zijn of - in het geval men deze spanning meet met een compensator - dat het maximale meetbereik hiervan (als regel 1 V) niet mag worden overschreden. Deze overwegingen voeren steeds tot een laagohmige stookdraad. Anderzijds kiest men toevoerdraden met een hoge weerstand, teneinde een slechte warmtegeleiding, dus goede warmteisolatie te krijgen. Een en ander werkt in de hand dat dikwijls een - in verband met de gewenste precisie - te groot gedeelte van het totale gemeten vermogen in de toevoerdraden wordt ontwikkeld, bv. enkele %. Men corrigeert hiervoor door te veronderstellen dat de helft der energie naar „het bad“, de andere helft naar het preparaat afvloeit. Dit is nl. het exacte resultaat van een eenvoudige analyse (zie bv. v. d. Leeden¹⁰ of Logan¹⁶). Toch zijn hier ernstige bezwaren tegen in te brengen. Allereerst kunnen de temperaturen die de in vacuüm verlopende toevoerdraden door de joule-warmte verkrijgen zo hoog worden, dat de straling of het niet absolute vacuum de energie-afgifte regelen en ten tweede kan het langer dan de meet-

tijd duren alvorens de draad zijn stationaire temperatuurverdeling heeft bereikt. In beide gevallen zal veel minder dan de helft van de energie die per seconde in de toevoerdraden wordt ontwikkeld naar het preparaat stromen.

Onder deze omstandigheden hebben wij het raadzaam geoordeeld zulke hoge stookweerstand te nemen, dat het vermogen, ontwikkeld in de toevoerdraden, een te verwaarlozen fractie is van het totale vermogen. De gebruikelijke manier om het toegevoerde vermogen te meten zal dan – zoals gezegd – moeilijkheden kunnen opleveren. We hebben van de nood een deugd gemaakt door de in fig. 6 getekende schakeling te gebruiken. De stookdraad H_2 (ongeveer 1000Ω) is hierbij opgenomen in een wheatstone-brug, die behalve twee binnen $0,05\%$ aan elkaar gelijke weerstanden r_1 en r_2 van ongeveer 400Ω , de weerstandsbank R bevat, waarmee de brug in evenwicht gebracht kan worden. Dit wordt gecontroleerd met een technisch microampèremetertje met een afleesgevoeligheid van $2 \times 10^{-7} A$ en een inwendige weerstand van 1000Ω als nulinstrument. De warmtetoevoer in H_2 wordt dan berekend met $Q_2 = \frac{1}{4} i^2 R$, waarbij i wordt gemeten met een direct aanwijzende en gecalibreerde milliampèremeter M ; soms wordt ook wel de combinatie van een spanningscompensator en een precisieweerstand gebruikt. De weerstandsdraad van het stookelement is van constantaan en verandert minder dan $0,1\%$ per graad. Hierdoor behoeft R tijdens het meten slechts af en toe bijgesteld te worden. R kan voor warmtestromen tot $2 \times 10^{-4} W$ tot op $0,1\%$ worden bepaald; voor de kleinere stromen wordt de nauwkeurigheid slechter. In zo'n geval gebruiken we dan een R behorende bij een iets hogere stookstroom, hetgeen echter nauwelijks voorkomt. Een voordeel van deze methode is, dat slechts één precisiemeter gebruikt en afgelezen behoeft te worden. Systematische fouten in de meting van Q schatten we kleiner dan enkele $0,1\%$; toevallige, ongunstige omstandigheden kunnen de precisie soms iets slechter maken.

Er is voor de stookelementen een sterk vereenvoudigde constructie ingevoerd. $150 cm$ gemaillieerd constantaandraad met een diameter van $0,03 mm$ wordt strak op een met „povin“ geïsoleerde koperdraad van $2 cm$ lengte en $1 mm$ dikte gewikkeld. Enkele cm constantaandraad met grotere diameter wordt gebruikt voor toevoerdraden. Het geheel wordt met een laagje cellulose lak bedekt en wordt gedroogd bij ongeveer $100^\circ C$. Eenzelfde stookelement wordt telkens voor nieuwe preparaten aangewend en nooit is iets bemerkt van losse wikkelingen. Door vroegere onderzoekers werden soms extra maatregelen getroffen om het warmtelek door straling bij gebruik van hoge stookenergieën te voorkomen. Het is ons echter gebleken dat de „povin“ laag de warmte voldoende gemakkelijk naar de drager doorlaat: warmtestromen tot $0,2 W$ zijn gebruikt en steeds bleek de weerstand van het constantaan alleen een functie van de temperatuur van het preparaat te zijn en onafhankelijk van de meetstroom.

§ 5. Het warmtegeleidingsapparaat; enkele opmerkingen

De factoren die verder bij de constructie een rol spelen zijn wel bekend (zie de betreffende Leidse dissertaties genoemd op pag.14). We zullen in deze paragraaf hoofdzakelijk aandacht besteden aan complicaties, die verband houden met de omstandigheden dat:

a) met hetzelfde toestel en aan dezelfde preparaten ook het elec-

trische geleidingsvermogen en de thermokracht dienen te worden gemeten;

b) metingen tot 30°K zijn uitgevoerd met een veel lagere omgevingstemperatuur.



Fig. 7.

Dikke en vertinde draden van electrolytisch koper geleiden de thermospanning via vacuumdichte Pt-glas-Pt doorvoeren electrisch geïsoleerd naar buiten het toestel.

In fig. 7 is het toestel nogmaals geschetst. Op de plaats, waar de temperaturen gemeten worden, zijn twee potentiaaldraden aangebracht, die naar de spanningsversterker in het heliumbad voeren. Hiermede worden zowel de thermoelectrische spanning als de spanning voor de electrische weerstandsmeting tussen twee punten van de staaf bepaald. Teneinde de absolute thermospanning van de preparaten te kunnen meten zijn de spanningsdraden van supergeleidend materiaal; dit heeft nl. een onmeetbaar kleine thermokracht. Deze draden worden via dikke met woods-soldeer vertinde koperdraden (door holle Pt-glas-Pt doorvoeren en electrisch geïsoleerd) naar buiten de vacuumruimte gebracht. Bij de eerste metingen aan tin en zink hebben we als supergeleidend materiaal lood gebruikt. Later is dit voor alle preparaten vervangen door niobium. Dit heeft behalve een hoger sprongpunt ook een grotere trekvastheid en is hierdoor gemakkelijk tot dunne draden te trekken. De extra warmtegeleiding door deze spanningsdraden en door de toevoerdraden voor de electrische stroom dient nader bekeken te worden.

Allereerst bezien we de toestand waarbij in H_1 weinig of geen energie wordt toegevoerd, dus bij een bepaling van de warmtegeleiding van een preparaat bij de temperatuur van het bad. De in H_2 ontwikkelde warmte zal daarbij gedeeltelijk door de bovenste stroom- en spanningsdraad lopen. Nu verschillen de diameters van preparaat en toevoerdraden ongeveer een factor 35, wat – bij ongeveer gelijke lengte – een verhouding tussen de vormfactoren (l/O) van minstens 1000 geeft. Alle door ons onderzochte preparaten hebben een specifieke restweerstand variërende van 10^{-9} tot maximaal $3 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$. Die van het zuivere niobium is $10^{-6} \Omega \text{ cm}$ (gemeten bij vloeibare waterstof temperatuur), zodat bij voldoende lage temperaturen, waar de geleidingsvermogens ongeveer voldoen aan de wet van Wiedemann-Frenze-Lorenz, het parallellek te verwaarlozen is. In feite wordt de situatie nog gunstiger, daar het niobium beneden 9°K – dus in de supergeleidende toestand – een slechtere warmtegeleiding heeft. Bij hogere temperaturen behoeven we slechts de onzuivere preparaten na te gaan. Van deze neemt de geleiding – door roostergeleiding – iets sneller toe dan van het niobium, zodat het parallellek relatief zelfs kleiner is dan bij lagere temperaturen.

Lood met een specifieke restweerstand van $10^{-8} \Omega \text{ cm}$ is gebruikt bij de tinpreparaten (behalve nos 7 en 8) en voor de zinkpreparaten (nos 1 en 2). Voor de onzuivere hiervan zijn de vormfactoren extra gunstig gekozen (verhouding groter dan 3000). Beneden $7,2^{\circ}\text{K}$ is de geleiding via het lood kleiner dan de waarde,

zoals die berekend wordt uit de restweerstand en de wet van Wiedemann-Franz-Lorenz. Door de extra, thermische, warmteweerstand van het lood is dit eveneens het geval bij hoge temperaturen.

Voor alle preparaten is de parallelgeleiding dus te verwaarlozen. Slechts bij de tinstaaftjes 7 en 8 en de zinkstaaftjes 1 en 2 (waar we lood hebben gebruikt) zal de parallelgeleiding relatief het grootst zijn, maar 1% niet overschrijden.

In het geval waarbij de staaf zich, door de energietoevoer in H_1 , ver boven de badtemperatuur bevindt, zal er volgens bovenstaande analyse een temperatuurverschil tussen de thermometers verwacht kunnen worden, dat in het geheel niet klein behoeft te zijn t. o. v. het door energietoevoer in H_2 ontstane verschil. Het zonder meer meten van dit temperatuurverschil zal in zulke gevallen tot aanzienlijke meetfouten aanleiding kunnen geven. Indien de parallelgeleiding in het „isotherme” geval bij voorbeeld 0,5% zou bedragen bij 12 °K, zal voor het geval waarbij het bad zich op 2 °K bevindt, een parasitair temperatuurverschil van 0,03 graad over de staaf staan, terwijl de bij 12 °K gebruikelijke temperatuurverschillen ongeveer 0,15 graad bedragen. De reeds besproken meetmethode reduceert echter deze fout tot een grootte als bij het isotherme geval en maakt fouten door parallelgeleiding dus ook hier verwaarloosbaar.

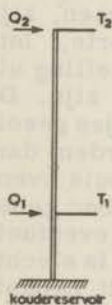


Fig. 8.

Om dit te zien merken we op dat, uitgaande van de situatie als in figuur 8 geschetst, de temperatuurstijging van het vrije uiteinde tengevolge van een verhoging van de warmtestroom met ΔQ_2 gegeven wordt door $\Delta T_2 = \Delta Q_2 / \lambda$ waarbij λ het geleidingsvermogen van de staaf tussen de punten 1 en 2 is, behorende bij de temperatuur $T_2 + \frac{1}{2}\Delta T_2$, mits het punt 1 gethermosteerd blijft. Dit nu is precies de procedure die we bij onze metingen uitvoeren. $\Delta Q_2 / \Delta T_2$ geeft dus de warmtegeleiding onafhankelijk van reeds aanwezige temperatuurverschillen of warmtestromen. Verder geldt een zelfde formule voor de parallelgeleidende draad, waar het andere einde op de temperatuur van het bad is „gethermosteerd”. We behoeven dus slechts de geleidingsvermogens van preparaat en paralleldraden te vergelijken bij dezelfde temperatuur T_2 en we hebben bij het eerste - „isotherme” - geval reeds gezien dat de parallelgeleiding dan te verwaarlozen is. Dat we nooit enig verschil tussen metingen, uitgevoerd met helium en uitgevoerd met waterstof als koelbadvloeistof gevonden hebben, kan niet als argument gebruikt worden voor het onschadelijk zijn van het lek door de paralleldraden. Uit bovenstaande analyse volgt juist, dat de effectieve geleiding die gemeten wordt, onafhankelijk is van de temperatuur van het koude einde.

Er is één omstandigheid, waarbij bovenstaande analyse kan falen, nl. bij een niet geheel homogeen zijn van de staaf. Een eventuele invloed zal dan des te groter zijn naarmate het parasitaire temperatuurverschil groter is, dus bij de slechtere geleiders.

Het warmtelek door de toevoerdraden der thermometers en stookdraden is - omdat ze een veel grotere elektrische weerstand hebben - nog weer enkele orden van grootte kleiner dan dat van de spanningsdraden. Het temperatuurverschil over de isolerende laklaag van de thermometers, tengevolge van de warmtestroom door de toevoerdraden, wordt in hoofdstuk III afzonderlijk besproken.

De preparaten worden in vacuum afgekoeld tot waterstof- of heliumtemperaturen; hierbij blijft de kraan aan de pompbuis gesloten. Na ongeveer een uur wordt de reactie van een aangesloten penning-manometer met een afleesnauwkeurigheid van 10^{-8} à 10^{-9}

mm kwikdruk op het openen van de kraan bekeken. Indien geen lek aanwezig is in de vacuumruimte wordt – doordat gasresten uit de pompleidingen naar de diffusiepomp in de vacuumruimte in de cryostaat gaan condenseren – door de penning-meter een lagere druk aangegeven. De afsluitkraan wordt tijdens de metingen gesloten gehouden. Zelfs indien de vacuumbus gedurende 6 uur door vloeibaar helium en gedurende 15 uur door vloeibare waterstof is omgeven geweest, wordt bij het openen der kraan gewoonlijk geen verslechtering van het vacuum door de vacuummeter aangegeven! De bewering van Kemp c. s.¹⁷, dat een vacuum beter dan 10^{-5} mm kwikdruk vereist is voor slechte geleiders, is voor ons apparaat te pessimistisch gebleken, maar kan wellicht bij een toestel met gasthermometers – door het grotere oppervlak – juist zijn. Waarschijnlijk liggen de vacua in ruimten, die op de hierboven beschreven wijze tot lage temperaturen zijn afgekoeld, in het gebied van 10^{-8} of 10^{-9} mm kwikdruk.

Indien de potentiaaldraden en de thermometers op de preparaten worden gesoldeerd, bestaat het gevaar, dat de staaf beneden 8°K – waar het soldeer supergeleidend wordt – over een gedeelte electrisch is kortgesloten. Tevens kan het soldeer extra bijdragen tot de gemeten warmteweerstand, wat aanleiding kan geven tot schijnbare afwijkingen van de regel van Wiedemann-Franz-Lorenz. De geldigheid van deze wet is een centraal punt in ons onderzoek. Teneinde dus eventuele onzekerheden bij het aanbrengen van de beide soorten „potentiaal“-draden te voorkomen, zijn aan de preparaten (behalve bij Sn en Zn 1 en 2) twee korte, iets dunner getrokken stukjes metaal van dezelfde samenstelling als de preparaten „gelast“, waarna de staafjes getemperd zijn. De thermometers worden daarna aan deze opgelaste stukjes gesoldeerd. De spanningsdraden van dun niobium-draad worden dan, zonder de staafjes te beschadigen, met een korte stroompuls eveneens aan de preparaten gelast. Op deze manier worden goed gedefinieerde vormfactoren verkregen. Voor de controle op eventuele afwijkingen van de relatie van Wiedemann-Franz-Lorenz is slechts de verhouding der vormfactoren belangrijk; deze wordt bepaald uit de verhouding der electrische weerstanden bij kamertemperatuur en is gewoonlijk binnen 0,5% gelijk aan de visueel geschatte lengteverhouding. De vormfactoren zelf zijn meestal iets onnauwkeuriger. Dit is echter voor de theoretische interpretatie minder storend dan fouten die systematisch van de temperatuur afhangen.

Tot slot iets over de totale nauwkeurigheid. Het lijkt ons moeilijk hiervoor een bepaalde waarde aan te geven; alleen al omdat niet alle metingen onder even goede omstandigheden zijn verlopen. Vanwege de onderlinge goede samenhang tussen de resultaten lijkt een grotere temperatuurafhankelijke fout dan 2% onmogelijk. Het feit, dat in bijna alle gevallen de electrische- en warmteweerstand (binnen 1 of 2%) in de verhouding zoals voorspeld door de regel van Wiedemann-Franz-Lorenz wordt gevonden, geeft een onafhankelijke steun aan deze schatting. De anomalieën gevonden in zink, hoewel zonder veel regelmaat optredend,

hebben hetzelfde karakter als die welke door anderen gevonden zijn in magnesium¹²⁷.

Hoofdstuk III

ENKELE THERMOMETRISCHE PROBLEMEN BIJ LAGE TEMPERATUREN

§ 1. Inleiding

De kennis van de juiste temperaturen is van primaire betekenis voor de nauwkeurigheid van metingen op het terrein van soortelijke warmte en warmtegeleidingsvermogen bij lage temperaturen. Deze grootheden zijn namelijk gedefinieerd met behulp van een temperatuurverschil, dat men als regel klein neemt t. o. v. de absolute temperatuur, zodat een kleine relatieve fout in de laatste tot grote relatieve fouten in de genoemde grootheden kan aanleiding geven. De wenselijkheid van een hoge nauwkeurigheid wordt onderstreept door het feit dat bepaalde mechanismen met *karakteristieke* temperatuurafhankelijkheden dikwijls gelijktijdig hun bijdragen leveren tot soortelijke warmte, warmtegeleiding, warmteweerstand, thermokracht per graad enz., welke mechanismen slechts ontrafeld kunnen worden indien het totaalverloop met de temperatuur nauwkeurig bekend is.

De statistische warmteleer definieert de thermodynamische of absolute temperatuur en geeft betrekkingen aan die deze temperatuur uitdrukken in meetbare grootheden. Of een gegeven systeem geschikt is voor temperatuurmeting hangt af van:

- a) de nauwkeurigheid waarmee de statistische warmteleer betreffende dit systeem de betrekkingen kan afleiden.
- b) de toegankelijkheid van dit thermometrische systeem voor nauwkeurige metingen.

De gasthermometer blijkt een goede compromis te zijn tussen beide normen en wordt dientengevolge primair als standaard gebruikt vanaf heliumtemperaturen tot het smeltpunt van goud. Gewoonlijk echter is de gasthermometer te moeilijk hanteerbaar of anderszins voor velerlei toepassingen te weinig geschikt zodat men in de practijk andere systemen gebruikt.

Proefondervindelijk heeft men uit vergelijkingen met de gasthermometer vastgesteld dat er tussen de elektrische weerstand van platina en de (absolute) temperatuur een eenvoudige relatie bestaat. Deze relatie is voor niet te lage temperaturen betrekkelijk ongevoelig voor variaties in chemische onzuiverheden die in het zuiverste platina voorkomen. De kleine onzekerheid die deze in de relatie tussen de elektrische weerstand en temperatuur achterlaten kan men daarom eenvoudig elimineren door ijkingen uit te voeren bij een beperkt aantal vaste temperaturen die via een vergelijking met de gasthermometer eenmaal zijn vastgelegd. Voor

deze vaste temperaturen gebruikt men smeltpunten of kookpunten van enkele zuivere stoffen.

Bij lage temperaturen gaat de onzuiverheid in metalen echter een steeds belangrijker wordende rol spelen en wordt de elektrische weerstand tenslotte onafhankelijk van de temperatuur.

Beneden ongeveer 20°K is men in de praktijk aangewezen op gegevens uit de dampspanning van vloeibare waterstof en helium, waarvan de relatie met de temperatuur met behulp van de gas-thermometer of langs andere weg is vastgelegd. Dit voorziet in de temperatuurgebieden van $20,4\text{--}14^{\circ}\text{K}$ en van $4,2\text{--}1^{\circ}\text{K}$. Tussen het kookpunt van helium ($4,2^{\circ}\text{K}$) en het tripelpunt van waterstof (14°K) en – tot op zekere hoogte – boven het kookpunt van waterstof, is het niet op eenvoudige wijze mogelijk de temperatuur te bepalen. Veel onderzoeken op het gebied van soortelijke warmte, warmtegeleiding enz. beperkt men daarom, noodgedwongen, tot die temperatuurgebieden waar de dampspanning van vloeibare helium of waterstof een eenvoudige bepaling van de temperatuur mogelijk maakt.

Er zijn ook in het temperatuurgebied beneden 20°K wel systemen bekend waarvoor de statistische warmteleer nauwkeurige betrekkingen tussen meetbare grootheden en de temperatuur kan afleiden. De apparatuur die benodigd is om deze grootheden te meten is in de meeste gevallen gecompliceerd en (of) de thermometrische systemen slecht aangepast aan de omstandigheden van het preparaat waarvan men de temperatuur wil meten (bijvoorbeeld vanwege warmtecapaciteit of warmtecontact). Men heeft daarom zijn toevlucht genomen tot systemen, waarvoor de theorie veel minder nauwkeurige of in het geheel geen uitspraken verschaft, maar die uit een praktisch oogpunt gezien gunstige eigenschappen hebben. Het tekort aan theoretische informaties betreffende het verband tussen een meetbare grootheid en de absolute temperatuur wordt dan opgevangen door gebruik te maken van de temperatuur uit de dampspanningen van vloeibare helium of waterstof (calibratie van de thermometer).

Systemen (thermometers) waarvan men langs deze weg de relatie (calibratiegrafiek of tabel) verkrijgt noemt men wel *interpolatiethermometers*. Het aantal temperaturen waarbij men de thermometers moet calibreren teneinde – ook in de gebieden, die in dat van vloeibare helium of waterstof vallen – een voldoende nauwkeurige calibratiegrafiek te verkrijgen is een belangrijke factor bij de beoordeling van de geschiktheid van een interpolatiethermometer. De moeilijkheden zouden uit de weg geruimd zijn indien een thermometer zijn relatie met de temperatuur zou reproduceren, wat hier wil zeggen ongevoelig zou zijn voor montage en opwarming tot kamertemperatuur, en tevens aangepast zou zijn aan de praktische eisen die het onderzoek op het gebied van soortelijke warmte enz. stelt. Hier ligt een o. i. zeer belangrijk probleem van de lage temperatuurtechniek. Zolang dit niet is opgelost is men aangewezen op eigenlijk primitieve en onbevredigende werkwijzen die men bij gebrek aan alternatieven voor lief neemt.

Na eerst in § 2 de moeilijkheden en beperking van verschillende bekende interpolatiethermometers bij lage temperaturen te hebben besproken zullen we in de volgende paragrafen een beschrijving geven van de wijze waarop we koolthermometers als interpolatiethermometers in het gebied van ongeveer 1,5 tot 30 °K hebben toegepast. Deze wijze, hoewel in vele opzichten nog onbevredigend, heeft ons een aanzienlijke tijdsbesparing en een behoorlijke nauwkeurigheid bij de metingen opgeleverd, en lijkt ons de moeite waard om in dit proefschrift uitvoeriger te worden belicht.

§ 2. Interpolatiethermometers bij lage temperaturen

1. Interpolatiegasthermometers. De druk van een bijna ideaal gas, bv. helium, in een constant volume op temperatuur T , dat verbonden is met een klein („schadelijk”) volume op kamertemperatuur kan bij lage temperaturen met een grote nauwkeurigheid worden voorgesteld door $p/T = a - bT - c/T$, waarin a de hoofdterm is en de termen bT en c/T een gevolg zijn van de invloed van het schadelijk volume en het niet-ideaal zijn van het gas. De drie constanten kunnen bijvoorbeeld worden bepaald door calibraties uit te voeren bij de normale kookpunten van vloeibaar helium, waterstof en stikstof.

De interpolatiegasthermometer is en wordt veel gebruikt bij meting van warmtegeleidingsvermogen (zie bv. Hfdst. II, 1). Ook als tussentrap voor de calibratie van weerstandsthermometers wordt de interpolatiegasthermometer toegepast. Zonder veel inspanning bereikt men met een interpolatiegasthermometer - ook al heeft deze slechts een volume van enkele cm^3 - in de meting van temperatuurverschillen en de temperatuur een nauwkeurigheid die beter is dan andere factoren, die meting van warmtegeleiding of soortelijke warmte beïnvloeden, toestaan. Beneden ongeveer 3 °K wordt de gasthermometer door de lage druk en de afwijkingen van de ideale gaswet, moeilijk te gebruiken.

2. Metaalweerstandsthermometers. Deze zijn, vanuit experimenteel standpunt gezien, zeer geschikt voor toegepast gebruik. De theorie van transportverschijnselen in metalen is echter niet in staat voor de temperatuurafhankelijkheid van de elektrische weerstand bij lage temperaturen, bv. in verband met afwijkingen van de regel van Matthiessen, uitspraken te doen die zo nauwkeurig zijn dat uitvoerige calibratie overbodig of interpolatie tussen ver uiteen liggende temperaturen mogelijk wordt. Van Dijk¹⁸ heeft een door v.d. Leeden¹⁹ gevonden regemaat in de afwijking van de regel van Matthiessen bij platina toegepast bij het opstellen van een eenvoudig interpolatieschema dat het mogelijk maakt lagere temperaturen dan voorheen mogelijk is geweest te bestrijken.

De metalen lood en indium hebben bij lage temperaturen enige voordelen boven platina. Aan de montage - die ter verkrijging van een goed warmtecontact belangrijk is - worden bij deze metalen minder beperkingen opgelegd omdat ze reeds bij kamertemperatuur rekristalliseren. Bovendien is het temperatuurafhankelijke gedeelte van de specifieke elektrische weerstand groter en de specifieke restweerstand gewoonlijk kleiner dan bij platina. Er is echter weinig ervaring met interpolatieregels.

Beneden temperaturen van vloeibare waterstof maken de kleine elektrische weerstand en temperatuurcoëfficiënt zuivere metalen onaantrekkelijk of zelfs onbruikbaar voor toepassingen. Speciale effecten in metaallegeringen hebben soms een temperatuurafhankelijkheid van de elektrische weerstand tot gevolg. De „fosforbrons-thermometer” bijvoorbeeld heeft een elektrische weerstand die, door het bij lagere temperatuur in steeds groter aantal supergeleidend worden van fijne draadjes van lood of loodlegeringen die in het basismateriaal zijn gebracht, een grote positieve temperatuurcoëfficiënt heeft. Ondanks grote gevoeligheid voor stroomsterkte en magnetische velden is de fosforbrons-thermometer lange tijd de aangewezen thermometer geweest bij metingen van soortelijke warmte enz. in het gebied van vloeibaar helium. Ofschoon men er wel voor kan zorgen (v. Dijk²⁰) dat de weerstand-temperatuur kromme nagenoeg een rechte lijn wordt, is iedere extrapolatie naar temperaturen boven 4,2 °K onmogelijk; dit omdat men niets kan zeggen over de wijze waarop de elektrische weerstand de temperatuur 7,2 °K (het sprongpunt van lood, waarboven de temperatuurcoëfficiënt nul wordt) benadert. Boven heliumtemperaturen heeft men wel constantaan gebruikt. Dit blijkt een slechts geringe temperatuurcoëfficiënt te hebben (tot 0,5% per graad afhankelijk van herkomst van het materiaal en gedeeltelijk veroorzaakt door verontreinigingen als ijzer) welk nadeel echter gedeeltelijk gecompenseerd wordt door de, t.o.v. zuivere metalen, grote specifieke weerstand, die een betere aanpassing aan galvanometers mogelijk maakt. Omdat bij constantaan theoretisch niets over de temperatuurafhankelijkheid kan worden voorspeld is uitvoerige calibratie nodig, die,

als men ook geïnteresseerd is voor het gebied tussen 4,2 en 14 °K, uitgevoerd moet worden met behulp van een interpolatiegasthermometer.

3. **Koolthermometers.** Giaque³¹ voerde in 1932 een tamelijk uitgebreid onderzoek uit naar het gebruik van "carbon-films" bij lage temperaturen. In Leiden werden door v. Dijk, Keesom en Steller²⁸ gelijksoortige onderzoeken gedaan. Ondanks een grote gevoeligheid voor de temperatuur maakten de vorm van deze thermometers - op glas of cigarettenpapier gedroogde "glasinkt" of "aquadag" - en de ruisachtige fluctuaties die in de elektrische weerstand optraden, deze vooralsnog niet zeer aantrekkelijk voor toepassing. Door Clement c. s. werd in 1951 gevonden dat sommige koolweerstand, zoals die in de radiotechniek worden gebruikt, geschikt zijn als thermometers bij lage temperaturen. Sindsdien heeft dit type thermometer als interpolatiethermometer algemeen toepassing gevonden en wel hoofdzakelijk in het temperatuurgebied van vloeibaar helium.

Bij de aanvang van ons onderzoek waren slechts schaarse gegevens betreffende koolthermometers bekend en leken in het Kamerlingh Onnes Laboratorium aanwezige ervaringen er mee niet erg hoopvol. Dit is de reden geweest waarom door ons een van radioweerstanden afwijkend type ontwikkeld is, dat meer aansluit op de hiervoor genoemde vooroorlogse typen (zie volgende paragraaf).

Over het weerstandsmechanisme in de koolthermometer kan weinig met zekerheid worden gezegd. Voor interpolatie, speciaal tussen 4 en 14 °K en boven 20 °K, is daarom een nieuwe werkwijze ontwikkeld die afwijkt van de in de weerstandthermometrie gebruikelijke methoden en niet is gebaseerd op een theoretisch geïnspireerde interpolatieformule. Een en ander zal in de komende paragrafen worden beschreven.

4. **Halfgeleiderweerstand.** Deze werden door Estermann en Friedberg³² voor het eerst gebruikt als thermometers in het heliumgebied. De montage legt in verband met het warmtecontact enige beperkingen op. De mogelijkheid is aanwezig dat voortgezet onderzoek betreffende de geschiktheid van halfgeleiders als thermometers bij lage temperaturen tot een in alle opzichten ideale thermometer voor lage temperaturen leidt. De moeilijkheden hierbij moeten echter niet worden onderschat: zowel het geleidings- als het weerstandsmechanisme worden bepaald door chemische verontreinigingen, die in halfgeleiders niet eenvoudig onder controle kunnen worden gekregen. Bij lage temperaturen ligt zowel de overgang van ontaard naar niet-ontaard electro-nengas als die van thermische naar onzuiverheidsstrooiing; omdat beide overgangen bovendien bepaald worden door de hoeveelheid en het type verontreiniging zal de afhankelijkheid van de temperatuur over een groot temperatuurinterval een gecompliceerde vorm hebben²¹.

5. **Thermoelementen.** Voor zuivere metalen is de gevoeligheid te klein bij lage temperaturen. Sommige verdunde legeringen hebben thermokrachten tot 1000 groter dan de theoretisch verwachte waarde. Deze blijken zeer sterk van de aard en hoeveelheid der onzuiverheid af te hangen. Verder zijn er moeilijkheden met parasitaire spanningen langs de uitvoerdraden der cryostaat en grillige afhankelijkheid van de temperatuur. Een en ander zal maken dat gebruik van thermokoppels voor precisie metingen bij temperaturen beneden 70 °K weinig gunstige resultaten belooft.

6. **Diversen.** Magnetische susceptibiliteit van paramagnetische zouten, warmtegeleiding van metalen, thermische ruis van ohmse weerstanden, voortplantingssnelheid van geluid in gasen zijn grootheden die, vanwege de mogelijkheid tot theoretische behandeling voorgesteld en ook wel gebruikt zijn als thermometrische parameter. De te grote ingreep op het meetobject of een moeilijke meetmethode is voorlopig een hinderpaal voor uitgebreide toepassingen.

§ 3. *Vervaardiging en gebruik van koolthermometers*

Reeds het werk van Giaque c. s. heeft duidelijk gemaakt dat de elektrische weerstand van een grafietlaag die wordt verkregen door een colloïdale oplossing van grafiet op papier te drogen een grote negatieve temperatuurcoëfficiënt heeft. Deze temperatuurafhankelijkheid van grafietlagen kan voor temperatuurbepaling worden benut.

Voor praktisch gebruik moeten twee problemen worden opgelost:

- de *weerstandsfluctuaties* (ruis) van deze thermometers - niet te verwarren met spontane elektrische spanningsfluctuaties - bedragen soms meer dan 0,1% en verhinderen het meten van kleine temperatuurveranderingen of verschillen (zie bv. bij Vinen²²).
- een *uitvoering* van de thermometer te vinden die meer dan pa-

pierstrookjes geschikt is voor toepassing bij warmtegeleidingsmetingen e.d. en wel zonder af te doen aan een grote temperatuurcoëfficiënt en met gemiddelde weerstandswaarden van een grootte die uit een oogpunt van een nauwkeurige en eenvoudige weerstandsmeting zo gunstig mogelijk zijn.

De oorzaak van de fluctuaties der weerstanden * werd ons duidelijk toen bleek dat het ruisniveau bij koollagen die waren gevormd op een gladde onderlaag maar er desondanks onregelmatig uitzagen groter was dan die met een gladder oppervlak. Kennelijk worden door mechanische spanningen van de koollaag variaties in de overgangsweerstand tussen de korrels veroorzaakt en wel des te sterker naarmate de samenhang in de laag slechter is. Weerstandsfuctuaties kleiner dan 1 op 10^6 hebben we verkregen door een grafietsuspensie te voorzien van een bindmiddel. Lak, zoals die gebruikt wordt bij de isolatie van koperdraad, is daartoe vermengd met colloïdale grafiet. Na uitstrijken op een of ander oppervlak is het mengsel eerst langzaam gedroogd bij kamertemperatuur waarna gedurende een uur bij 170°C de lak is gepolymeriseerd. Een andere bron van fluctuaties is gelegen in het elektrisch contact met de koollaag. Mechanische contacten door klemmende veertjes, en dergelijke, veroorzaken variabele overgangsweerstanden. We zijn daarom overgegaan op het gebruik van geleidende metaalverf.

Een mengsel bestaande uit ongeveer 30 vol% „Alcoholdag No.80" met 70 vol% „Povinlak No. 4" bleek bij aanbrengen op een geïsoleerde koperdraad en na een behandeling als hiervoor omschreven is wel redelijke temperatuurcoëfficiënten op te leveren maar tevens zulke lage weerstandswaarden dat met een compensatiebank (spanningscompensator) gewerkt zou moeten worden. Daar we dit als een ongerief gevoeld hebben, hebben we de samenstelling gewijzigd; zo werd enerzijds meer lak, anderzijds colloïdaal zilver toegevoegd waarna de toename van de weerstandswaarden bij afkoelen naar vloeibare luchttemperatuur gemeten werd. Hierbij viel in het geheel geen regelmaat te ontdekken; tevens ging de controle over de samenstelling van het mengsel verloren. Later bleek de temperatuur van het polymeriseren een zeer belangrijke factor te zijn voor de grootte van de elektrische weerstand. Omdat op een gegeven moment een voorhanden samenstelling na een uur bij 170°C resultaten opleverden die ons volkomen bevredigden, hebben we niet verder naar verbeteringen in de temperatuurcoëfficiënt of naar de definitie van het mengsel gezocht. Noch de vervaardiging, noch de samenstelling lijken kritisch; dit gezien de ervaringen van Staas c.s. die bovenstaand recept volgden. Alcoholdag mengen met lak, polymeriseren op hoge temperatuur en

* Deze vorm van ruis speelt een belangrijke rol bij de beoordeling van de kwaliteit van koolweerstandswaarden zoals die gebruikt worden in de electronica. De optredende ruisspanning is, per eenheid van bandbreedte, evenredig met de spanning op de weerstand en kan dus - in tegenstelling tot de thermische ruis - uitgedrukt worden in relatieve weerstandsfuctuaties. Deze fluctuaties nemen sterk toe bij lage frequenties en kunnen zeer storend zijn in gevoelige laagfrequentieversterkers en gelijkspanningsversterkers. In de radiotechniek spreekt men van "carbon-noise" of "current-noise" ²³.

het aanbrengen van elektrische contacten via geleidende zilververf schijnen steeds tot een bruikbaar resultaat te leiden.

De *constructie* verloopt nu verder als volgt. Een koperdraad, die voorzien is van Povin-isolatie, met 3 cm lengte en 0,1 cm dikte wordt aan één uiteinde van de lak ontdaan. Van twee constantaandraden met 0,1 mm dikte worden de einden – die eerst van isolatie zijn ontdaan – enkele slagen om het nog geïsoleerde gedeelte van de koperdraad gewikkeld en met colloïdale zilververf vastgezet. Het geheel wordt vervolgens gedroogd onder een lamp. Tussen de gefixeerde gedeelten van de constantaandraden – onderlinge afstand 1,5 cm – wordt nu met een penseeltje een ongeveer 0,5 mm dikke laag van het grafietmengsel op de koperdraad aangebracht en aan de lucht gedroogd waarbij de dikte der laag zich reduceert tot minder dan 0,1 mm. Het geheel wordt gedurende 1 uur bij 170 °C gehouden waarbij de weerstand afneemt tot 2000 à 4000 Ω.

Bij afkoeling van kamertemperatuur tot vloeibare lucht temperatuur neemt de elektrische weerstand slechts ongeveer 25% toe, verdubbelt t. o. v. kamertemperatuur zijn waarde bij het kookpunt van waterstof en nogmaals bij het kookpunt van helium en heeft bij ongeveer 1,5 °K het tienvoudige van de waarde bij kamertemperatuur bereikt.

Deze *grote weerstandswaarden brengen enige voordelen mee* boven laagohmige weerstandsthermometers.

- 1) Wheatstone-bruggen kunnen gebruikt worden; deze zijn veel eenvoudiger te construeren en te bedienen dan compensatiebanken. Zulke bruggen kunnen bovendien in een differentiele schakeling worden gebruikt voor het meten van verschillen in de temperatuur.
- 2) Beter aansluiting aan galvanometers is mogelijk. Ook veroorloven de, bij een bepaalde vermogendissipatie, hogere toelaatbare meetspanningen over de thermometers het gebruik van gelijkspanningsversterkers met hoge inwendige weerstanden en van registrerende meters zonder verlies in relatieve nauwkeurigheid bij de meting van de elektrische weerstand.
- 3) Door de hogere spanningen behoeft men nauwelijks of geen rekening te houden met thermospanningen langs de uitvoerdraden.
- 4) Slechts twee toevoerdraden zijn nodig, waarvan de weerstandswaarde niet afzonderlijk in rekening behoeft te worden gebracht.

Montage. Voor meting van warmtegeleiding of soortelijke warmte soldeert men de thermometers met het blanke einde der koperdraden eenvoudig aan de preparaten. Voor metingen waarbij men de temperatuur in een glazen buis wil kennen (bv. met natrium of helium) soldeert men de koperdraad aan een in het glas ingesmolten Pt-draadje. Men moet er wel voor zorgen dat geen warmtestroom vanaf de koollaag ontstaan kan bij de stationaire instelling; d. w. z.: de thermometer moet of door een goed vacuum of door de vloeistof of het gas waarvan men de temperatuur wil meten omgeven zijn. De grootte van de spanning over de thermometer en daarmee de nauwkeurigheid van de weerstandsmeting kan vanzelfsprekend niet onbeperkt worden opgevoerd.

Weerstandsmetingen die we in vacuüm bij verschillende spanningen en temperaturen hebben uitgevoerd geven voor de *temperatuurverhoging* ΔT t. g. v. de *ontwikkelde joule-warmte* Q de relatie $\Delta T = 10^4 T^{-1,8} Q$ als Q in watt is uitgedrukt *.

Bij sommige toepassingen bevindt de thermometer zich *op veel hogere temperatuur* (bv. 30 °K) dan het — via een vacuümruimte daarvan gescheiden — bad (bv. 2 °K). De warmtestroom langs de toevoerdraad in de vacuümruimte kan dan een temperatuurverschil over de isolerende laklaag geven. Hiervan is eenvoudig een schatting te maken. Langs een toevoerdraad van 10 Ω vloeit volgens de regel van Wiedemann-Franz-Lorenz met verwaarlozing van roostergeleiding $2,5 \times 10^{-7}$ W bij 10 °K en $2,5 \times 10^{-6}$ W bij 30 °K naar het bad op 2 °K. Als deze warmte op dezelfde wijze over de koollaag verdeeld zou worden als de joule-warmte t. g. v. de meetspanning zou de opwarming 10^{-5} °K bedragen, zodat de verdeling die in werkelijkheid op zal treden nooit moeilijkheden kan geven.

De *thermische insteltijd* van het gehele thermometerlichaam is zeer klein **.

Een belangrijk punt bij koolthermometers is de *reproduceerbaarheid na grote temperatuurwisselingen*. Uit vele opmerkingen die hierover in de literatuur te vinden zijn is moeilijk een duidelijk beeld te krijgen. Zo geeft Clement²⁹ op dat het sprongpunt van indium (3,4 °K) bij eenzelfde calibratie der „Allen and Bradley“-thermometers tot op 10^{-3} °K reproduceerde na opwarming tot kamertemperatuur. Dit heeft betrekking op het geval waarbij de thermometers na opwarming tot kamertemperatuur onaangevoerd en in vacuüm blijven. Bij overzetten in een ander apparaat, door solderen bv., blijken de veranderingen steeds veel groter

* Ter vergelijking dienen gegevens gepubliceerd door Clement²⁴ en door Berman²⁵, die voor „Allen and Bradley“-thermometers in het zelfde temperatuurgebied ongeveer vonden $\Delta T = 4 \times 10^3 T^{-1} Q$ respectievelijk $2,5 \times 10^3 T^{-1,5} Q$. De verschillende resultaten van de laatste twee onderzoekers zijn waarschijnlijk veroorzaakt door verschillen in dikte en aard der isolerende laklaag. Laten we een joule-warmte van 10^{-6} W bij 1,5 °K toe dan geeft dit voor onze thermometers een opwarming van 5×10^{-3} graad. Richtten we de wheatstone-brug zo in dat over de thermometer steeds dezelfde spanning staat (wat veel eenvoudiger is dan de meetstroom constant te houden) dan is bij 20 °K door de lagere weerstandswaarde der thermometer, de ontwikkelde warmte daar ongeveer 5×10^{-6} W, hetgeen correspondeert met ongeveer 10^{-4} graad. Worden zowel de meting als de calibratie in vacuüm uitgevoerd dan zijn deze opwarmingen automatisch in de calibratie verdisconteerd. Omdat de joule-warmte door het gas kan verdwijnen geldt dit niet bij het gebruik van „exchange“-gas bij metingen van soortelijke warmte; men zal echter, bij bovenstaande keuze van de meetspanning, in de temperatuur en in de temperatuurverschillen geen grotere fout maken dan enkele promilles. Een systematische fout door adsorptie aan de koollaag is zeer onwaarschijnlijk daar de grafietdeeltjes ingebed liggen in lak en daardoor aan hun oppervlak moeilijk gassen kunnen adsorberen.

** Ondanks de betrekkelijk grote warmteweerstand van de laklaag zorgt de kleine warmtecapaciteit van de laklaag plus de koollaag er voor dat de insteltijd van de koollaag klein blijft. Een bovengrens kan experimenteel eenvoudig worden vastgesteld. Bij een meting aan een zuivere aluminium staaf bleek na een temperatuurverhoging tot 5 °K boven het bad (op 1,5 °K) van de staaf in zijn geheel het temperatuurverschil tussen de einden na het afschakelen van de stroom binnen 1,5 s kleiner te zijn dan 10^{-4} °K. Hieruit is te berekenen dat de tijdconstante van de thermometer kleiner is dan 0,04 s. Berekenen we de insteltijd van de koperen drager uit de elektrische weerstand en soortelijke warmte dan vinden we 10^{-3} s bij 1,5 °K, wat niet in strijd is met de waargenomen bovengrens. We kunnen dus zeggen dat bij 1,5 °K, ten opzichte van de insteltijd van gewone elektrische detectieapparaten, de weerstandswaarde van de thermometers zonder tijdvertraging de temperatuur van het aan het preparaat bevestigde einde der koperen drager aangeeft. Bij 30 °K bedraagt de tijdconstante van de thermometer ongeveer 3 s.

te zijn. Het door ons ontwikkelde type koolthermometer reproduceert - als we het toestel onaangeroerd laten - zijn weerstandswaarde niet beter dan 0 tot 3%, wat zeer waarschijnlijk veroorzaakt wordt doordat de bij het afkoelen of opwarmen ontstane spanningen in de koollaag stukjes van het materiaal doen afspringen. De temperatuurcoëfficiënten daarentegen reproduceren steeds beter dan 1%, in het waterstofgebied zelfs beter dan 1/2%. Zolang de thermometer beneden 35 °K blijft (deze grens ligt waarschijnlijk nog wel hoger) is de reproduceerbaarheid beter dan die waarmee temperaturen in dit gebied gewoonlijk gereproduceerd worden ($\Delta T/T$ ongeveer 0,03%). Bijvoorbeeld bleken de weerstandswaarden van twee, goed warmtecontact makende, thermometers na een temperatuurcyclus H_2-He-H_2 , uitgevoerd in 24 uur, onderling niet meer te zijn verlopen dan 2 of 3 op 10^5 . Deze veranderingen komen overeen met de geschatte reproduceerbaarheid der weerstandsmeting. Een zelfde resultaat verkregen we na enkele minuten de thermometers op 35 °K te hebben gehad.

Een van de belangrijkste problemen bij weerstandsthermometrie, waar vele onderzoekers zich reeds mee hebben bezig gehouden, is het ontwerpen van *formules*, die met voldoende benadering de *weerstand-temperatuur relatie der thermometers weergeven*. Dit kan namelijk het calibratiewerk aanzienlijk verlichten, interpolatie of extrapolatie naar de moeilijke temperatuurgebieden mogelijk maken en een zeer verhoogde nauwkeurigheid geven, speciaal bij het omrekenen van weerstand-verschillen in temperatuurverschillen. In de literatuur zijn veel formules voorgesteld; deze hebben meestal betrekking op „Allen and Bradley“ thermometers. Het meest bekend en gebruikt is de formule voorgesteld door Clement³⁰ in zijn oorspronkelijke publicatie $\log R + K/\log R = a + b/T$. Het feit dat het type van de formule verandert indien men een andere eenheid voor R kiest wijst er reeds op dat aan deze formule geen fysische betekenis is toe te kennen. Men dient zulke formules dan ook met de nodige voorzichtigheid te gebruiken. Voor werk van enige nauwkeurigheid zal men de afwijkingen van deze formule in rekening brengen. Bijvoorbeeld door afwijkingskrommen ΔT tegen T of door de afwijkingen te verdisconteren in temperatuurafhankelijke constanten als $a(T)$.

Een directe verwerking van de calibratiegegevens van halfgeleiderachtige weerstandsthermometers vindt het eenvoudigst plaats met $\log R$ tegen T grafieken. Het interpoleren eist echter veel calibratiegegevens indien men temperatuurverschillen, d.w.z. de helling van genoemde grafieken, op 1% nauwkeurig wil bepalen; extrapolatie naar T groter dan 4,2 °K is niet mogelijk. Baseert men zich op formules, zoals hiervoor geschetst, dan wordt het aantal benodigde calibratiepunten aanzienlijk verlaagd, maar temperaturen tussen 4,2 en 14 °K blijven onbereikbaar.

§ 4. Gereduceerde interpolatiegrafieken

We hebben een *interpolatie-procedure* ontworpen die sterk af-

wijkt van bovenstaande; in alle opzichten is van een grote verbetering sprake. Wel is voorbereidend werk nodig, dat slechts de moeite loont, indien met een bepaald type thermometer meerdere metingen verwerkt moeten worden. Met zeer weinig calibratie- en rekenwerk kunnen uit R en ΔR de waarden van T en ΔT worden berekend met een nauwkeurigheid van 0,2% in T en 0,5% in ΔT en wel voor het gehele gebied 1,5 tot 30 °K inclusief het gedeelte tussen helium- en waterstoftemperaturen.

Bij de eerste orienterende, onderzoekingen van een kleine serie koolthermometers hebben we gemerkt dat de *temperatuurcoëfficiënten onderling bijna gelijk waren*. Teneinde hieruit een maximaal profijt te trekken is uit het „definitieve mengsel” een serie van 200 exemplaren vervaardigd met een behandeling, die in alle opzichten voor elk exemplaar zo goed mogelijk gelijk is. Voor een vijftal, willekeurig uit deze voorraad genomen, thermometers is vervolgens nagegaan in welke mate de temperatuurafhankelijkheden onderling gelijk zijn. Deze vijf thermometers zijn daartoe gesoldeerd aan een koperen lichaam (gasthermometer), dat, omgeven door vacuum, via een koperen staaf in contact staat met de koelvloeistof en waaraan, door stoken met een aan de koperen staaf bevestigd verwarmingselement, temperaturen hoger dan die van het bad kunnen worden gegeven. Op deze manier zijn de thermometers onderling steeds op dezelfde temperatuur. Met behulp van een dubbele wheatstone-brug (fig. 2, p. 16) worden de verhoudingen van vier thermometers B_1 tot en met B_4 t. o. v. de vijfde B_0 bepaald in het temperatuurgebied van 1,3 tot 30 °K met B_0 als parameter. In fig. 1 zijn de resultaten verzameld als grafieken van $\log B_0/B_k$ tegen $\log B_k$, waarbij de weerstandswaarden door vermenigvuldigen met een constante zijn genormeerd bij ongeveer 4,2 °K. We zien hieruit dat de verhouding der weerstandswaarden inderdaad bijna constant zijn, m. a. w. de temperatuurcoëfficiënten zijn bijna gelijk. Omdat de temperatuur niet bekend behoeft te zijn bij het maken van deze grafieken is de spreiding der punten zeer klein. Het feit dat de thermometers zich ten aanzien van de temperatuur dus bijna gelijk gedragen stelt ons nu in staat een verbeterde wijze van interpoleren op te zetten. Stellen we ons daartoe voor dat de functie $B_0(T)$ in een of andere vorm exact bekend is. We kunnen dan met behulp van enkele calibratiepunten voor een willekeurige thermometer B uit de serie van 200 door interpolatie eenvoudig de gehele kromme $\log B_0/B$ tegen $\log B$ tekenen. Hiermee is in principe het verband tussen B en T vastgelegd.

Alvorens op een nauwkeurighedsbeschouwing in te gaan zullen we eerst aangeven hoe met behulp van deze gereduceerde calibratiegrafieken T en ΔT uit een gemeten B en ΔB ($\Delta B \ll B$) bepaald worden. We veronderstellen dat $\log B_0$ ende omgekeerde temperatuurcoëfficiënt $\gamma_0 = (1/B_0 dB_0/dT)^{-1}$ als functie van T bekend zijn, bv. in de vorm van tabellen. We lezen in de calibratiegrafiek de bij $\log B$ behorende waarde van $\log B_0/B$ af; door optellen krijgen we $\log B_0$ en door opzoeken in de tabel de gevraagde T .

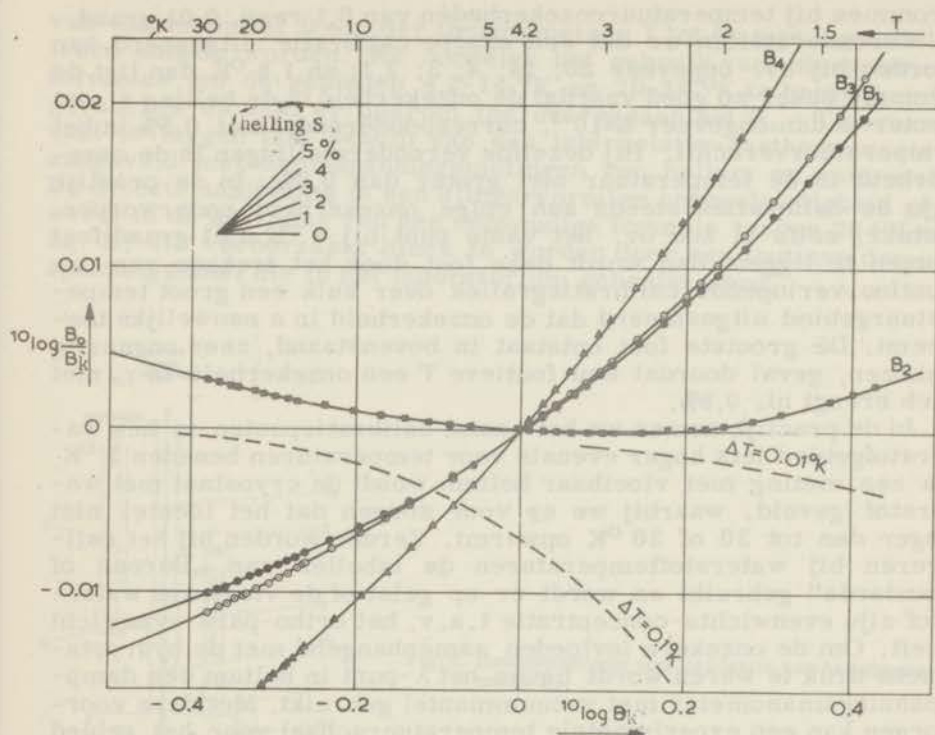


Fig. 1. Onderlinge vergelijking der temperatuurafhankelijkheid van 5 willekeurige thermometers uit een voorraad van 200.

In betrekking tot het temperatuurverschil merken we eerst op dat identiek geldt:

$$\frac{d \log B}{dT} = \frac{d \log B_0}{dT} \left(1 + \frac{d \log B_0/B}{d \log B}\right)^{-1}.$$

Daar verder $\Delta T = \frac{\Delta B}{B} \times \frac{1}{B} \frac{dB}{dT}$ wordt ΔT eenvoudig berekend uit

$$\Delta T = \frac{\Delta B}{B} \gamma_0 (1 + s) \quad \text{waarin} \quad s = \frac{d \log B_0/B}{d \log B}$$

de helling van de gereduceerde calibratie-kromme in het punt behorende bij $\log B$ is en γ_0 in de tabel bij de betreffende T wordt gevonden.

Uit de gegevens van de proef-thermometers in fig. 1 zien we dat s slechts bij temperaturen beneden $2^\circ K$ groter dan 0,05 wordt. De relatieve onnauwkeurigheid in het temperatuurverschil wordt alleen bepaald door de absolute onzekerheid in de helling van de gereduceerde calibratiekrommen $\log B_0/B$ tegen $\log B$. Deze calibratiekrommen (zie bv. fig. 1) zijn met weinig calibratiepunten toch goed te fixeren. Speciaal de interpolatie tussen 4 en $14^\circ K$ en de extrapolatie naar boven $20^\circ K$ geeft geen vergrote onnauwkeurigheid. De stippellijnen in fig. 1 geven de afwijkingen van de

krommen bij temperatuuronzekerheden van 0,1 resp. 0,01 graad.

Veronderstellen we dat een exacte calibratie uitgevoerd kan worden bij bv. ongeveer 20; 14; 4; 3; 2,1; en 1,6 °K dan ligt de kromme zeker zo goed vast dat de onzekerheid in de helling s niet groter is dan ongeveer 5×10^{-3} , corresponderende met 0,5% in het temperatuurverschil. Bij dezelfde veronderstellingen is de onzekerheid in de temperatuur niet groter dan 0,2%. In de praktijk zijn de calibraties steeds aan enige onzekerheid onderworpen. Echter, zelfs al zou bv. het vaste punt bij 4 °K 0,01 graad fout komen te liggen, dan wordt deze fout door het trekken van een continu verlopende calibratiegrafiek over zulk een groot temperatuurgebied uitgesmeerd dat de onzekerheid in s nauwelijks toeneemt. De grootste fout ontstaat in bovenstaand, zeer ongunstig gekozen, geval doordat een foutieve T een onzekerheid in γ_0 met zich brengt nl. 0,5%.

In de praktijk nemen we het aantal calibratiepunten in het waterstofgebied iets hoger evenals voor temperaturen beneden 2 °K. Na een meting met vloeibaar helium wordt de cryostaat met waterstof gevuld, waarbij we er voor zorgen dat het toestel niet hoger dan tot 20 of 30 °K opwarmt. Verder worden bij het calibreren bij waterstoftemperaturen de tabellen van „Bureau of Standards“ gebruikt en wordt er op gelet of de vloeibare waterstof zijn evenwichts-concentratie t. a. v. het ortho-para-evenwicht heeft. Om de onzekere invloeden samenhangend met de hydrostatische druk te weren wordt boven het λ -punt in helium een dampspanningsmanometer met vacuummantel gebruikt. Met deze voorzorgen kan een experimentele temperatuurschaal voor het gebied van 1,5 tot 30 °K eenvoudig worden gerealiseerd en wel met een nauwkeurigheid die veilig op 0,2% in de temperatuur en op 1% in het temperatuurverschil kan worden gesteld.

Het is dus niet nodig koolthermometers in het heliumgebied met intervallen van 0,1 °K te calibreren; op plaatsen, waar geen overvloed van vloeibaar helium beschikbaar is, is dit ook moeilijk uitvoerbaar. Met één heliumvulling kunnen we – na aftrek van een uur voor calibratie bij heliumtemperaturen – de volledige gegevens betreffende de warmtegeleiding tussen 1,5 °K en 14 °K of hoger gemakkelijk verkrijgen (ook worden de thermospanningsmetingen uitgevoerd). Het niet-reproducieren van koolthermometers na opwarming tot kamertemperatuur is dan verder voor ons niet ter zake doende.

§ 5. *Vervaardiging van de B_0 tabellen*

In de discussie is tot zover aangenomen dat het verband tussen B_0 en T exact bekend is. Wat we nodig hebben is niet zozeer het exacte verband tussen de weerstandswaarde B_0 van thermometer 0 en de temperatuur T , dan wel een tabel (respectievelijk formule of grafiek) betreffende een of andere functie B_{00} met als variabele T waarvoor een grafiek $\log B_0/B_{00}$ tegen $\log B_{00}$ een zelfde karakter heeft als de grafieken van fig. 1. Bijvoorbeeld zou inplaats

van thermometer 0 een der thermometers 1 tot en met 4 getabelleerd kunnen worden. We oordelen het gebruik van interpolatieformules om de gebieden 4,2-14 °K en 20-30 °K te bestrijken te gevaarlijk en zijn er daarom toe overgegaan het B_0 - T verband vast te leggen met behulp van een interpolatie-gasthermometer aangevuld met dampspanningsmetingen van helium en waterstof. De directe aanleiding is een slingervormige onregelmatigheid geweest in de afwijking van een eenvoudige formule tussen 20 °K en 14 °K, die veroorzaakt bleek te worden door een foutieve dampspanningstabel die in het laboratorium gebruikt werd.

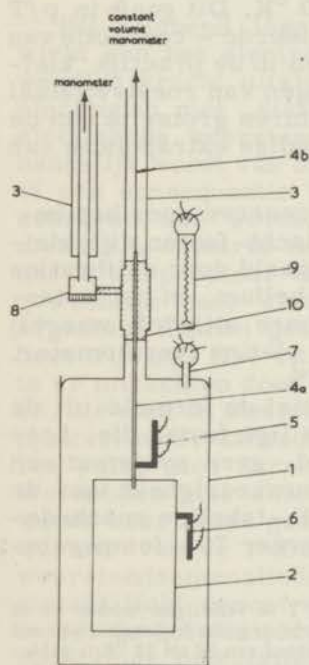


Fig. 2. Gasthermometer voor calibratie van basisthermometer B_0 .

- 1 vacuumruimte
- 2 gasthermometerruimte 15 cm³, rood Cu
- 3 vacuumleidingen naar diff. pomp
- 4a Cu capillair 8 cm 0,04/0,02 cm
- b roestvrijstaal capillair 60 cm 0,03/0,01 cm
- 5 stookdraad
- 6 koolthermometer
- 7 Pt-glasdoorvoeren
- 8 dampspanningsthermometer
- 9 Pt-thermometer met Pt-omhulling
- 10 Cu blok; doorboord

Fig. 2 geeft een schematisch beeld van het in de cryostaat geplaatste gedeelte der gasthermometer-apparatuur. De inrichting voor het constant houden van het volume en voor het bepalen van de druk zijn niet getekend en uitgevoerd volgens lokaal gebruik.

De druk in de afgesloten ruimte, gevuld met zuiver heliumgas, kan bij constant volume worden voorgesteld door $p/T = a - b T - c/T$. Dit is niet een reeksontwikkeling, die na een bepaald aantal termen is afgebroken, maar veeleer een exact resultaat van een berekening waarin de volgende factoren zijn verdisconteerd:

1) de afwijking van de ideale gaswet, voorzover in het gebied van 4 tot 30 °K de tweede viriaalcoëfficiënt kan worden voorgesteld door een formule van de vorm $\alpha - \beta/T$. (Afwijkingen van deze formule zijn tot dusver niet duidelijk gedetecteerd kunnen worden).

2) het schadelijk volume op kamertemperatuur ($0,8 \text{ cm}^3$) voor zover de temperatuur hiervan niet verandert. (Temperatuurveranderingen van 5 graden geven, zelfs bij 30°K , geen grotere relatieve drukverandering dan 10^{-4}).

3) met de druk evenredige volumevergroting van het gasthermometer-reservoir.

4) het schadelijk volume in de roestvrijstaal-capillair, voor zover de „gemiddelde” temperatuur hiervan niet sterk verandert. Als het warmtegeleidingsvermogen van de roestvrijstaal-capillair evenredig is met de temperatuur kan men rekenen met een „gemiddelde” temperatuur die vrijwel gelijk is aan de halve kamertemperatuur en minder dan 10% verandert bij verandering van de temperatuur van het koude einde van 0 tot 30°K . Dit geeft in p/T een maximale – niet in de formule verdisconteerde – correctie van $10^{-2}\%$ (nl. bij 30°K). Deze invloeden zullen in de praktijk kleiner zijn omdat het warmtegeleidingsvermogen van roestvrijstaal t. g. v. roostergeleiding bij hogere temperaturen groter is dan de waarde die verkregen wordt bij met T evenredige extrapolatie van de waarde bij zeer lage temperaturen.

We mogen dus de formule voor p zonder reserve voor het beschreven apparaat gebruiken. De systematische fouten zijn kleiner dan 0,01%. De drie constanten zijn bepaald door calibraties uit te voeren bij het normale kookpunt van helium, in het waterstofgebied en bij 64°K in een bad van vloeibare stikstof, waarbij de laatste temperatuur gemeten is met een platina thermometer. De onnauwkeurigheid in a schatten we op 0,1%.

In de praktijk zijn de temperaturen, die met de formule uit de druk berekend zijn, onderworpen aan toevallige fouten die, hoewel afhankelijk van het temperatuurgebied, geen systematisch karakter hebben (fluctuaties in het bad, nauwkeurigheid van de drukmeting enz.). Deze fouten zijn voor de B_0 -tabellen onschadelijk gemaakt door bij een groot aantal – ongeveer 70 – temperaturen B_0 en T te bepalen.

Teneinde de grafieken $\log B_0$ en $B_0 dT/dB_0$ als functie van T te verkrijgen hebben we de waargenomen combinaties van B_0 en T moeten vereffenen. Hierbij is gebruik gemaakt van een basisfunctie van de vorm $B_0 = (\alpha + \beta/T)T^{-2}$. In het temperatuurgebied van 30 tot 12°K is gebleken dat deze functie de waarnemingen binnen $0,015^\circ\text{K}$ beschrijven kan. Beneden 12°K treden afwijkingen op die langzaam toenemen met de temperatuur. Bij $1,5^\circ\text{K}$ is de temperatuurcoëfficiënt van B_0 ongeveer 15% groter dan de formule aangeeft. De afwijking van de functie hebben we in grafiek gebracht als $\log B_0/B_0$ tegen $\log B_0$. Door de meetpunten is een continu verloopende grafiek gelegd, wat vanwege het grote aantal meetpunten geen moeilijkheden oplevert. B_0 en $B_0 dT/dB_0$ zijn gecorrigeerd met de afwijkingen van $\log B_0/B_0$ van de waarde 0, respectievelijk met de helling van de grafiek $\log B_0/B_0$ tegen $\log B_0$; een en ander analoog als op blz. 35.

Hoofdstuk IV

TRANSPORTVERSCHIJNSELEN IN METALEN IN HET GEBIED
VAN DE RESTWEERSTAND

§ 1. Inleiding

Bij voldoende lage temperaturen wordt het stationaire evenwicht van het electronensysteem bij het aanbrengen van een uitwendige kracht uitsluitend bewerkt door de wisselwerking van de electronen met „statische" onzuiverheden in het metaal. Dat de elektrische weerstand onder deze omstandigheden geheel onafhankelijk wordt van de temperatuur is niet vanzelfsprekend, maar is een consequentie van het feit dat het electronensysteem beschreven kan worden als te bestaan uit onafhankelijke deeltjes met sterk ontlaarde fermi-statistiek. Omgekeerd zou men het feit dat de temperatuur-coëfficiënt in metalen bij lage temperaturen gewoonlijk zeer klein is - bv. kleiner dan 10^{-4} graad⁻¹ - als argument kunnen gebruiken voor de exactheid van bovenstaande beschrijving. Dat dit zelden met enige nadruk aangetroffen wordt is er misschien door veroorzaakt dat kleine weerstands anomalieën, die men in sommige edele metalen heeft aangetroffen, experimenteel meer aandacht hebben getrokken dan hun voorkomen tussen vele, zich normaal gedragende, metalen wellicht verdient. We hebben hier echter met een zeer speciaal effect te doen; dit wordt zeer fraai gedemonstreerd door metingen der soortelijke warmte van de Nobel ³³ c.s. aan verdunde legeringen die de weerstands anomalieën vertonen, namelijk met een overgangsmetaal licht verontreinigde, edele metalen. Bij deze legeringen treedt in het temperatuurgebied van de restweerstand door de onderlinge oriëntatie van de electronen-spins der d-schillen van de overgangsmetaal-atomen een entropieverandering op, die tot een relatief zeer groot effect in de soortelijke warmte aanleiding geeft. In zulke gevallen hebben de onzuiverheidsatomen echter een *inwendige vrijheidsgraad*, zijn dus niet meer „statisch".

Dat onder dergelijke omstandigheden een temperatuurafhankelijke restweerstand optreedt is dan ook niet in strijd met het model van onafhankelijke electronen. Ten aanzien van het optreden van anomalieën in de restweerstand van edele metalen ten gevolge van „niet-magnetische" bijmengingen (uitvoerig onderzocht door MacDonald ³⁴ c.s.) is de situatie o.i. volkomen duister. Experimenteel gezien is in alle resultaten betreffende sterk verdunde legeringen de rol van sporen Fe, die in het moedermetaal - Cu, Ag of Au - steeds aanwezig zijn geweest, onzeker en de mogelijkheid is niet uitgesloten dat deze sporen Fe verantwoordelijk zijn voor het afwijkende gedrag van deze legeringen. Accepteren

we dit dan bestaat er, wat de restweerstand betreft geen bezwaar meer tegen de beschrijving van de electronen met onafhankelijke electronengolf functies.

Deze beschrijving voert bij voldoende lage temperaturen ook t. a. v. de soortelijke warmte, de warmtegeleiding en de thermoelectrische effecten tot zeer bepaalde conclusies. Volgens Sommerfeld kunnen we als het electronenevenwicht tot stand komt door botsingen met statische verontreinigingen behalve

- a) een temperatuur-onafhankelijke electrische geleiding, ook verwachten dat
- b) de warmtegeleiding door de electronen evenredig is met de temperatuur,
- c) het quotient van warmte- en electrische geleiding gedeeld door de absolute temperatuur een van het materiaal en van de temperatuur onafhankelijke constante is (wet van Wiedemann-Franz-Lorenz).
- d) deze constante gelijk is aan $(\pi^2/3) k^2/e^2$.
(Sommerfeld-waarde van de W. F. L.-constante).
- e) de absolute thermospanning per graad evenredig is met de absolute temperatuur en onafhankelijk van de hoeveelheid verontreiniging.

Deze beweringen gelden met een relatieve nauwkeurigheid van ongeveer $(T/T_0)^2$ waarbij T_0 de ontaardingstemperatuur is van het electronensysteem. T_0 is voor metalen gewoonlijk enige malen 10^4 °K.

Bovenstaande bekende resultaten van de electronentheorie volgens Sommerfeld betreffen de temperatuurafhankelijkheid van de genoemde grootheden, waarbij c) en d) bovendien een kwantitatieve uitspraak inhouden over de verhouding van twee transportgrootheden. Deze temperatuurafhankelijkheden komen theoretisch te voorschijn door de vorm van de evenwichtsverdelingsfunctie van Fermi voor de electronen. Een andere oorzaak waardoor T in de transportgrootheden kan optreden is er bij voldoende lage temperaturen niet. Dit komt omdat de electronen slechts botsingen met de onzuiverheden uitvoeren en de sterkte van deze botsingen bij statische verontreinigingen onafhankelijk is van T . Wel komt de storende potentiaal – zoals die effectief op een electron werkt – mede door afscherming van de potentiaal van de onzuiverheid door de overige electronen tot stand en zou dus van de temperatuur afhankelijk kunnen zijn omdat de verdeling van de electronen over de verschillende toestanden zulks is. Maar het feit dat slechts een fractie T/T_0 van de electronen andere bezettingen krijgt vergeleken met de situatie bij $T=0$ maakt deze invloed verwaarloosbaar. Korringa en Gerritsen³⁵ namen hypothetisch aan dat electronen met energie gelijk aan de fermi-energie nog extra bijdragen tot deze afscherming kunnen leveren. Hieruit kon voor nietmagnetische verontreinigingen tot een minimum en voor magnetische verontreinigingen tot een minimum gevolgd door een maximum in de restweerstand bij dalende temperatuur worden besloten. Zoals we reeds hebben opgemerkt kunnen we dit als experimenteel dubieus, respectievelijk niet in overeenstemming met het begrip

statische verontreiniging gevoeglijk buiten beschouwing laten. Bovendien heeft de hypothese van Korringa en Gerritsen het niet tot een theoretische rechtvaardiging kunnen brengen.

§ 2. De boltzmann-vergelijking in het gebied van de restweerstand

We zullen hier de, in de vorige § beschreven, eigenschappen van de transportverschijnselen in metalen afleiden voor het model der onafhankelijke electronen met van de temperatuur onafhankelijke, elastische verstrooiing. Overigens zullen we voor de grootte van de electronenergie bij de verschillende waarden van de golfvector \mathbf{k} , noch voor de matrixelementen tussen twee toestanden \mathbf{k} en \mathbf{k}' specifieke veronderstellingen maken. Met name laten we meerdere banden met onregelmatige fermi-oppervlakken en anisotrope verstrooiingspotentialen in een anisotroop metaal toe. Slechts in deze algemeenheid wijkt onderstaande behandeling af van die in de handboeken. De fysische achtergrond van de regel van Wiedemann-Franz-Lorenz zullen we vooral onderstrepen.

Onder invloed van een electricch veld \mathbf{F} en een temperatuurgradient, grad T, zal de stationaire verdelingsfunctie $f(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ partiël veranderen volgens:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{stroming}} = -\frac{e\mathbf{F}}{\hbar} \cdot \text{grad}_{\mathbf{k}} f + \frac{\text{grad}_{\mathbf{k}} E}{\hbar} \cdot \text{grad}_{\mathbf{r}} f \quad 4, 1$$

waarbij $-e\mathbf{F}/\hbar = \dot{\mathbf{k}}$ de snelheid van het electron met golfvector \mathbf{k} in de \mathbf{k} -ruimte en $\text{grad}_{\mathbf{k}} E/\hbar = \mathbf{v}_{\mathbf{k}}$ de snelheid van dit electron in de \mathbf{r} -ruimte. De storingen zijn klein en we kunnen voor f in het rechterlid de evenwichtsverdelingsfunctie van Fermi nemen:

$$f^0 = \left(e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1\right)^{-1} \quad 4, 2$$

waarin $E(\mathbf{k})$ de energie is van het electron \mathbf{k} gemeten t.o.v. een nulniveau buiten het metaal en μ bepaald is door n , het aantal geleidingselectronen per volume-eenheid, dus

$$2 \sum f^0 = n \quad 4, 3$$

Voor een electricch neutrale geleider is $\mu = \mu_c$, de chemische potentiaal. In aanwezigheid van een electricch potentiaal φ , gemeten t.o.v. het nulniveau, verandert de energie van alle toestanden met eenzelfde bedrag $-e\varphi$ en wordt de electrochemische potentiaal

$$\mu = \mu_c - e\varphi \quad 4, 4$$

mits 3 blijft gelden met een μ_c , onafhankelijk van φ . Met practisch voorkomende electronendichtheden en afmetingen van het metaal is de invloed van φ op n volkomen te verwaarlozen. Dus evenals $E-\mu$ is ook f onafhankelijk van de electricch potentiaal φ .

Omdat f^0 bij constante r slechts van k afhangt via E en bij constante k van r via T en μ (r, T) wordt de uitwerking van 1

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{str}} = -\frac{\partial f^0}{\partial E} \frac{\text{grad}_k E}{\hbar} \cdot \left\{ eE + \left(\frac{E-\mu}{T} + \frac{\partial \mu_c}{\partial T}\right) \text{grad} T + \text{grad} \mu_c \right\} \quad 4, 5$$

hierin is $\text{grad} \mu_c$ slechts $\neq 0$ bij verandering van aard van het metaal. De uitdrukking tussen accoladen bevat de verschillende „drijvende krachten“ die op de electronenverdeling werken. Omdat $F = -\text{grad} \varphi$ volgt uit 4

$$\text{grad} \mu = eE + (\partial \mu_c / \partial T) \text{grad} T + \text{grad} \mu_c \quad 4, 6$$

waardoor 5 overgaat in

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{str}} = -\hbar \left(\frac{\partial f^0}{\partial E}\right) \text{grad}_k E \cdot \left\{ \text{grad} \mu + (E-\mu)/T \text{grad} T \right\} \quad 4, 7$$

Door de termen corresponderende met 6 samen te nemen hebben we in 7 een onderscheid gemaakt tussen termen met verschillende E -afhankelijkheid. Bezien we nl. een schil van constante energie in de k -ruimte dan blijken beide termen uit 7 in zo'n schil dezelfde k -afhankelijkheid te hebben. Het onderscheid tussen schillen met verschillende E uit zich alleen in de verschillende E -afhankelijkheid van de twee termen tussen accoladen in 7. Dit gevoegd bij de omstandigheid dat slechts botsingen van electronen voorkomen waarbij de energie van een individueel electron niet verandert – dus iedere schil door „inwendige processen“ tot een stationaire verdeling komt – maakt dat we exact tot zeer eenvoudige resultaten komen voor de verschillende transportefecten.

Het netto aantal electronen dat per sec naar de toestand k verstrooid wordt bedraagt

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{botsingen}} = \frac{\partial}{\partial t} \sum_{k'} \left\{ |V_{kk'}|^2 f_{k'}(1-f_k) - |V_{k'k}|^2 f_k(1-f_{k'}) \right\} D(x) \frac{t^2}{\hbar^2} \quad 4, 8$$

waarin $V_{kk'}$ het matrixelement t. g. v. de verstrooiende potentiaal $V(r)$ is tussen de toestanden k en k' met $|V_{k'k}|^2 = |V_{kk'}|^2$ en $D(x) = \sin^2 x / x^2$ met $x = (E_{k'} - E_k)t / 2\hbar$ en $\int D(x) dx = \pi$ het energiebehoud uitdrukt. Vervangen we de sommatie door integratie met behulp van *

$$(t/\hbar)^2 \sum_{k'} D(x) \longrightarrow (2t/8\pi^3\hbar) \int D(x) |\text{grad}_{k'} E'|^{-1} dS' dx$$

dan gaat 8 over in

$$\left(\frac{\partial f_k}{\partial t}\right)_{\text{bots}} = \int P_{kk'} (f_{k'} - f_k) \delta(E' - E) |\text{grad}_{k'} E'|^{-1} dS' dE' \quad 4, 9$$

met

$$P_{kk'} = (4\pi^2\hbar)^{-1} |V_{k'k}|^2$$

* dS is een oppervlakte-element van $E = \text{constant}$ in de k -ruimte.

Op deze standaardprocedure is critiek geleverd door Peierls⁴⁰. Bij de integratie over x is nl. verondersteld dat de overige delen der integrand, in een gebied waar $D(x) \neq 0$, langzaam veranderen met x en dus ook met E . Echter, $f_k - f_{k'}$ heeft het karakter van een delta-functie met een breedte $\Delta E = kT$. De breedte van $D(x)$ is ongeveer $\Delta x = 1$ en correspondeert, als de gemiddelde verblijftijd van een electron in een toestand τ bedraagt, met $\Delta E = \hbar/\tau$. Bovenstaande procedure lijkt dus alleen dan correct als $kT \gg \hbar/\tau$. We zullen hier later op terugkomen.

We zoeken oplossingen van de boltzmann-vergelijking

$$(\partial f / \partial t)_{\text{str}} + (\partial f / \partial t)_{\text{bots}} = 0 \quad 4, 10$$

of voluit geschreven

$$\frac{\partial f^0}{\partial E} \sum_i \hbar^{-1} \frac{\partial E}{\partial k_i} \left\{ \frac{\partial \mu}{\partial x_i} + \frac{E - \mu}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} \right\} = - \int P_{kk'} (f_k - f_{k'}) \delta(E' - E) |\text{grad}_{k'} E'|^{-1} dS' dE' \quad 4, 11$$

waarbij we zijn overgegaan op rechthoekige assenstelsels met as-richtingen aangeduid door $i=1, 2$ en 3 . Als met een stromingsterm $(\partial f / \partial t)_{\text{str}} = \hbar^{-1} (\partial E / \partial k_i) (\partial f^0 / \partial E)$ voor de oplossing van de boltzmann-vergelijking

$$\hbar^{-1} (\partial E / \partial k_i) (\partial f^0 / \partial E) = - \int P_{kk'} (f_k - f_{k'}) \delta(E' - E) |\text{grad}_{k'} E'|^{-1} dS' dE' \quad 4, 11a$$

gevonden wordt

$$f = f^0(E) + \beta_i(\mathbf{k}) \partial f^0 / \partial E \quad 4, 11b$$

dan zal voor willekeurige $A_i(E)$ de vergelijking

$$\sum_i \hbar^{-1} (\partial E / \partial k_i) A_i (\partial f^0 / \partial E) = - \int P_{kk'} (f_k - f_{k'}) \delta(E' - E) |\text{grad}_{k'} E'|^{-1} dS' dE' \quad 4, 12$$

als oplossing hebben

$$f = f^0(E) + \sum_i \beta_i(\mathbf{k}) A_i (\partial f^0 / \partial E) \quad 4, 13$$

Met 13 is tevens de oplossing van 11 gevonden als we de willekeurige $A_i(E)$ uit 12 identificeren met de verschillende termen tussen accoladen in 11. *Binnen ieder \ddot{e} schil E_0 ontstaat na aanbrengen van een „uitwendige kracht“ die gekarakteriseerd is door $A_i(E)$ een evenwichtsverdeling, die onafhankelijk is van de aard van de functie $A_i(E)$ maar alleen afhangt van de waarde van $A_i(E)$ in de schil $E=E_0$.*

De snelheid van een electron \mathbf{k} is $\text{grad}_{\mathbf{k}} E / \hbar$ en voor de elektrische en energie-stroomdichtheden vinden we dus respectievelijk

$$\underline{J} = 2 \sum_{\mathbf{k}} -e \hbar^{-1} \text{grad}_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} f_j \quad \text{en} \quad \underline{W} = 2 \sum_{\mathbf{k}} E \hbar^{-1} \text{grad}_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} f_k \quad 4, 14$$

Substitueren we hierin 13 dan krijgen we voor de drie componenten ($j=1, 2, 3$) van de stroomdichtheden:

$$J_j = 2 \sum_k \left\{ \frac{-e}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_j} \sum_i \beta_i(\mathbf{k}) A_i(\mathbf{E}) \frac{\partial f^0}{\partial E} \right\} \quad 4, 15a$$

$$W_j = 2 \sum_k \left\{ \frac{E}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_j} \sum_i \beta_i(\mathbf{k}) A_i(\mathbf{E}) \frac{\partial f^0}{\partial E} \right\} \quad 4, 15b$$

Gaan we over op integratie, dan kunnen we deze vergelijkingen ook schrijven als

$$-J_j/e = \sum_i \int A_i(\mathbf{E}) G_{ji}(\mathbf{E}) \partial f^0 / \partial E dE \quad 4, 16a$$

$$W_j + \mu J_j/e = \sum_i \int (\mathbf{E} - \mu) A_i(\mathbf{E}) G_{ji}(\mathbf{E}) \partial f^0 / \partial E dE \quad 4, 16b$$

waarin

$$G_{ji}(\mathbf{E}) = 2 \int (2\pi)^{-3} \hbar^{-1} (\partial E / \partial k_j) \beta_i(\mathbf{k}) |\text{grad} E|^{-1} dS \quad 4, 17$$

Maken we nu gebruik van de sommerfeld-relatie

$$-\int \alpha(\mathbf{E}) (\partial f^0 / \partial E) dE = \alpha(\mu) + (\pi^2/6) (kT)^2 (d^2 \alpha / dE^2)_{E=\mu} + \dots$$

dan krijgen we voor 16

$$-J_j/e = -\sum_i [A_i(\mu) G_{ji}(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 (d^2 A_i G_{ji})_{E=\mu}] \quad 4, 18a$$

$$W_j + \mu J_j/e = -\sum_i \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 (dA_i G_{ji})_{E=\mu} \quad 4, 18b$$

Als $\alpha(\mathbf{E})$, resp. $A_i(\mathbf{E}) G_{ji}(\mathbf{E})$, langzaam met \mathbf{E} verandert convergeren deze uitdrukkingen zeer snel; iedere term is van de orde $(T/T_0)^2$ kleiner dan de voorgaande. Substitueren we nu voor A_i de uitdrukkingen tussen accoladen uit 11 in 18 dan krijgen we als eindresultaat

$$-J_j/e = -\sum_i \left\{ G_{ji} \frac{\partial \mu}{\partial x_i} + \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \frac{dG_{ji}}{dE} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} \right\} \quad 4, 19a$$

$$Q_j = -\sum_i \left\{ \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \frac{dG_{ji}}{dE} \frac{\partial \mu}{\partial x_i} + \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 G_{ji} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} \right\} \quad 4, 19b$$

met $Q = W + \mu J/e$.

Volledigheidshalve merken we op dat de coëfficiënten in 19 onafhankelijk zijn van het nulpunt van de energieschaal en van φ : de functie $G_{ji}(\mathbf{E})$ hangt af van \mathbf{E} via $(\mathbf{E} - \mu)$ in f^0 en van de afgeleiden van \mathbf{E} in de k -ruimte*. In een metaal met een enkele geleidingsband is het gebruikelijk de energie te meten t. o. v. de energie van de bodem van deze band; in gecompliceerde metalen kunnen we de energie van een willekeurig punt in de k -ruimte als nul nemen.

* Ook Q is onafhankelijk van φ en van de keuze van het nulpunt van de energieschaal; dit in tegenstelling tot W en μJ .

Op een dergelijke schaal geven we de waarde van μ in een electrisch neutraal metaal aan met ζ ; de coëfficiënten G en dG/dE in 19 gelden dus voor $E=\zeta$; dit zal verder niet expliciet worden aangegeven.

Schrijven we de vergelijkingen 19 in tensorvorm

$$\underline{J}/e = \underline{a} \cdot \text{grad } \mu + \underline{b} \cdot T^{-1} \text{ grad } T \quad 4, 20a$$

$$-\underline{Q} = \underline{c} \cdot \text{grad } \mu + \underline{d} \cdot T^{-1} \text{ grad } T \quad 4, 20b$$

dan geldt volgens de onsager-relaties³⁶:

$$a_{ji} = a_{ij}; \quad b_{ji} = c_{ij} \quad \text{en} \quad d_{ji} = d_{ij} \quad 4, 21$$

We zullen nu nagaan tot welke symmetrie-relaties ons model met onafhankelijke electronen bij elastische verstrooiing leidt. We schrijven daartoe in de plaats van 11

$$\hbar^{-1} \partial E / \partial k_i = \int P_{kk'} \{ \beta_i(\underline{k}') - \beta_i(\underline{k}) \} |\text{grad } E'|^{-1} dS'$$

(de delta-functie elimineert de term met f^0 en $\partial f^0 / \partial E$) en vermenvuldigen beide leden met $\beta_j(\underline{k}) |\text{grad } E|^{-1}$ en integreren over het oppervlak $E(\underline{k})$. Dan volgt er in verband met 17

$$4\pi^3 G_{ij}(E) = \int P_{kk'} \beta_j(\underline{k}) \{ \beta_i(\underline{k}') - \beta_i(\underline{k}) \} |\text{grad } E'|^{-1} |\text{grad } E|^{-1} dS' dS \quad 4, 22$$

Waaruit omdat $P_{kk'} = P_{k'k}$ volgt

$$G_{ij}(E) = G_{ji}(E) \quad \text{en} \quad dG_{ij}(E)/dE = dG_{ji}(E)/dE \quad 4, 23$$

Omdat deze relaties ook gelden voor $E=\zeta$, volgt hieruit met 19 en 20

$$a_{ij} = a_{ji}; \quad b_{ij} = b_{ji}; \quad c_{ij} = c_{ji}; \quad d_{ij} = d_{ji} \quad \text{en} \quad d_{ij} = -\frac{1}{3} (\pi kT)^2 a_{ij} \quad 4, 24$$

Dit zijn dezelfde relaties als in 21 aangevuld met $d_{ij} = -\frac{1}{3} (\pi kT)^2 a_{ij}$ en de symmetrie van \underline{c} en van \underline{d} .

§ 3. Transporteffecten in het gebied van de restweerstand

We zullen nu de beweringen van § 1 verifiëren waarbij we deze bovendien zullen preciseren in verband met de anisotropie.

a) voor een homogene, isotherme geleider is $\partial \mu / \partial x_i = -e \partial \varphi / \partial x_i$ en we vinden voor de electrische geleidingstensor volgens 19

$$\underline{\sigma} = e^2 \underline{a} = e^2 \underline{G} \quad 4, 25$$

hiervan zijn alle termen onafhankelijk van de temperatuur.

b) de warmtegeleidingstensor $\underline{\lambda}$ is gedefinieerd door $\underline{Q} = -\underline{\lambda} \cdot \text{grad}T$ met $\underline{J} = 0$. In eerste benadering vinden we uit 20b en 19b

$$\underline{\lambda} = \underline{d}/T = \frac{1}{3} \pi^2 k^2 T \underline{G},$$

in hogere benadering ontstaan, door elimineren van $\partial\mu/\partial x_i$ uit 20 correcties die echter van de orde $(T/T_0)^2$ kleiner en dus te verwaarlozen zijn.

De warmtegeleidingstensor is dus evenredig met T .

c) en d) $\underline{\lambda} = \frac{1}{3} (\pi k/e)^2 T \underline{G}$.

dus de relatie van Wiedemann-Franz-Lorenz volgens Sommerfeld. De coefficient $\pi^2 k^2/3e^2$ geven we aan met L .

e) de thermospanning per graad of thermokracht (eng. thermoelectric power) houdt verband met $\text{grad}\mu$ die nodig is om bij een $\text{grad}T$ de totale stroom \underline{J} nul te maken. Uit 20a vindt men

$$\sum_i a_{ji} \partial\mu/\partial x_i = -\sum_i b_{ji} T^{-1} \partial T/\partial x_i \quad 4, 28$$

Bij experimenten heeft men meestal te doen met $(\partial\mu/\partial x_i)/(\partial T/\partial x_i)$. Voor de isotherme thermokracht in de x_1 richting heeft men verder

$$\partial T/\partial x_2 = \partial T/\partial x_3 = 0 \quad 4, 29$$

Voor het adiabatische effect, daarentegen, geldt $Q_2=Q_3=0$ waaruit men met 20b nadere gegevens omtrent het temperatuurveld verkrijgt, namelijk *:

$$\sum_j d_{2j} \partial T/\partial x_j = \sum_j d_{3j} \partial T/\partial x_j = 0 \quad 4, 30$$

Men vindt:

$$\left(e^{-1} \frac{\partial\mu}{\partial x_1} \bigg/ \frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_{\text{isoth}} = S_{11}^{\text{isoth}} = \frac{-1}{eT} \begin{vmatrix} b_{11} & a_{12} & a_{13} \\ b_{21} & a_{22} & a_{23} \\ b_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} \quad 4, 31a$$

$$\left(e^{-1} \frac{\partial\mu}{\partial x_1} \bigg/ \frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_{\text{adiab}} = S_{11}^{\text{adiab}} = \frac{-1}{eT} C_{11} : D_{11} \quad 4, 31b$$

waarin $C_{11}(D_{11})$ de onder-determinant is van $c_{11}(d_{11})$ in de determinant van de 6e orde gevormd door de coefficienten van 20. Door de nevenconditie 30 ontstaan bij anisotrope metalen voor de adiabatische thermokracht afwijkingen³⁷ van de bekende \cos^2 -relaties van Voigt³⁸. De vergelijkingen 28 zijn te beschouwen als de primaire vergelijkingen voor de thermokracht; afhankelijk van de omstandigheden worden de temperatuurgradienten nader vastgelegd door 29 of door 30 dan wel door de volledige warmtegeleidingsvergelijking, waarin bv. ook de roostergeleiding of de

* Verwaarlozing van $\text{grad}\mu$ in deze bijvoorwaarden geeft voor S relatieve correcties met een orde van grootte $(T/T_0)^2$. Deze verwaarlozing is niet gemaakt in 31b, wel in 36b.

warmtegeleiding door het omgevende medium is opgenomen. Voor de gradient van de elektrische spanning φ geldt:

$$S \partial T / \partial x_1 = e^{-1} \partial \mu / \partial x_1 = e^{-1} \partial \mu_c / \partial x_1 - \partial \varphi / \partial x_1 \quad 4, 32$$

Teneinde $\Delta\varphi$ te kunnen meten is het essentiëel dat een tweede metaaldraad wordt aangebracht die dan eveneens een bijdrage tot de spanning levert. Op deze manier wordt enerzijds de term met $\partial \mu_c / \partial x_1$ geëlimineerd, anderzijds een verschil van eigenschappen van de twee metalen verkregen. Integreren we nl. vergelijking 32 over het „thermokoppel” van a naar b (fig. 1) dan ontstaat:

$$(S^I - S^{II}) \Delta T = -(\mu_a^{II} - \mu_b^{II}) e^{-1} \quad 4, 33$$

want μ verandert continu bij de passering van het grensvlak tussen twee metalen. De chemische potentiaal μ_c in een metaal hangt slechts van T af, niet van φ (pag 41), zodat $(\mu_c)_a = (\mu_c)_b$, waardoor we krijgen

$$(\varphi_b - \varphi_a) / \Delta T = \Delta\varphi / \Delta T = -(S^I - S^{II}) \quad 4, 34$$

waaruit we zien dat $S^I - S^{II}$ de thermokracht van het thermokoppel is.

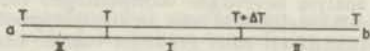


Fig. 1

S is de absolute, d. w. z. op één metaal betrekking hebbende thermokracht. Met een thermokoppel meten we volgens 34 steeds het verschil in S van de twee metalen.

Er zijn twee wegen waarlangs men toch gegevens betreffende S van een enkel metaal kan verkrijgen. a) Het eenvoudigst door als tweede metaal een supergeleider te nemen. Met een grote experimentele gevoeligheid is nl. aangetoond dat de thermospanning in een keten van verschillende supergeleiders zeer klein is, wat alleen mogelijk is als de absolute thermokracht voor alle supergeleiders dezelfde waarde zou hebben bij dezelfde temperatuur. De enige manier waarop dit redelijkerwijze kan is, dat S voor alle supergeleiders nul is of althans zeer klein. b) Door meting van de Thomson-coëfficiënt T . Deze is voor een isotrope geleider gedefinieerd door $\text{div } W = T \mathbf{J} \cdot \text{grad } T + J^2 / \sigma$. Door dit te combineren met 20 vindt men $T = T dS / dT$ waaruit, omdat $S \rightarrow 0$ als $T \rightarrow 0$, volgt $S = \int_0^T (T/T) dT$.

Substitueren we in de uitdrukkingen 31 voor S de waarden van de coëfficiënten a_{ij} enz. uit 20 zoals deze voorkomen in 19, dan vinden we voor

$$S_{11}^{\text{isoth}} = -\frac{\pi^2 k^2}{3e} T \begin{vmatrix} G_{11}' & G_{12}' & G_{13}' \\ G_{21}' & G_{22}' & G_{23}' \\ G_{31}' & G_{32}' & G_{33}' \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} G_{11} & G_{12} & G_{13} \\ G_{21} & G_{22} & G_{23} \\ G_{31} & G_{32} & G_{33} \end{vmatrix}^{-1} \quad 4, 36a$$

$$S_{11}^{\text{adiab}} = -\frac{\pi^2 k^2}{3e} T \begin{vmatrix} G_{11}' & G_{12}' & G_{13}' & G_{12} & G_{13} \\ G_{21}' & G_{22}' & G_{23}' & G_{22} & G_{23} \\ G_{31}' & G_{32}' & G_{33}' & G_{32} & G_{33} \\ G_{21} & G_{22} & G_{23} & 0 & 0 \\ G_{31} & G_{32} & G_{33} & 0 & 0 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} G_{11} & G_{12} & G_{13} \\ G_{21} & G_{22} & G_{23} \\ G_{31} & G_{32} & G_{33} \end{vmatrix}^{-1} \times \begin{vmatrix} G_{22} & G_{23} \\ G_{32} & G_{33} \end{vmatrix} \quad 4, 36b$$

waarin $G_{ij}' = [\partial G_{ij} / \partial E]_{E=\zeta}$

Hieruit blijkt dat zowel de *adiabatische* als de *isotherme absolute thermokracht evenredig zijn met de temperatuur*. Vermenigvuldigen we G met een constante, dan veranderen de uitdrukkingen 36 niet van grootte. De *thermokracht hangt dus slechts af van het type verontreiniging, niet van de hoeveelheid*.

§ 4. Over een mogelijke invloed van botsingsverbreding van electron toestanden *

De door voorgaande analyse bevestigde voorspellingen van de theorie van Sommerfeld betreffende de temperatuurafhankelijkheid van de transportgrootheden σ , λ en S en de wet van W. F. L. zijn in dit proefschrift als basis genomen voor de analyse der meetresultaten. Binnen het raam van het op blz. 41 beschreven model is deze basis alleen onzeker door de veronderstelling die we hebben moeten maken betreffende de grootte der verblijftijden τ van een electron in een toestand k . Aan de voorwaarde

$$kT \gg \hbar/\tau \quad 4, 38$$

is bijvoorbeeld voor tamelijk onzuiver koper met een restweerstand van $10^{-7} \Omega \text{cm}$ voldaan als $T \gg 10^0 \text{K}$. We hebben al enkele malen onderstreept dat de eenvoudige vorm van de transportvergelijkingen 19 met T -onafhankelijke coëfficiënten er op berust, dat we bij het tot stand komen van het evenwicht van het electronensysteem onder invloed van elastische botsingen, energeschillen in de k -ruimte met een breedte $\Delta E \ll kT$ kunnen isoleren. Indien echter door de verblijftijden τ van de electronen in de stationaire toestand de corresponderende onzekerheid in de energie \hbar/τ vergelijkbaar wordt met de breedte ΔE der geïsoleerde schillen, wordt het karakter der berekening in een essentieel punt doorkruist en lijken hierdoor de resultaten 19 onzeker te worden.

Formuleren wij deze resultaten in een vereenvoudigde vorm aldus:

$$\begin{aligned} \sigma &= -e^2 \int G(E) \partial f^0 / \partial E dE = e^2 G(\zeta) (1+\alpha) \\ \lambda &= -T^{-1} \int (E-\zeta)^2 G(E) \partial f^0 / \partial E dE = \frac{1}{3} \pi^2 k^2 T G(\zeta) (1+\beta) \\ S &= \frac{T^{-1} \int (E-\zeta) G(E) \partial f^0 / \partial E dE}{e \int G(E) \partial f^0 / \partial E dE} = \frac{1}{3} \pi^2 k^2 T (\partial \log G / \partial E)_{E=\zeta} \end{aligned} \quad 4, 39$$

dan hebben α en β voor het aangenomen model en bij verwaarlozing van de onzekerheid in de energie een grootte van de orde T/T_0 en zijn dus verwaarloosbaar. Het is nu interessant op te

* De inhoud van een recent opstel van Lewis³⁹ over dit probleem kon niet meer worden verwerkt. De conclusie van Lewis is dat het elektrische geleidingsvermogen bij elastische verstrooiing niet door botsingsverbreding wordt beïnvloed; thermo-electriciteit wordt niet besproken.

merken, dat de uitdrukking voor S dezelfde theoretische achtergrond heeft als de correctietermen α en β in de uitdrukkingen voor λ en σ . M. a. w. de thermokracht S registreert met hoge gevoeligheid die bijzonderheden van de elektronenverdeling waar σ en λ ongevoelig voor zijn. Het feit dat kleine anomalieën in σ en λ gepaard gaan met experimentele thermokrachten die zich zowel t. a. v. grootte als afhankelijkheid van de temperatuur zeer abnormaal gedragen, behoeft daarom niet veel verbazing te wekken, ofschoon het één geen noodzakelijk gevolg hoeft te zijn van het ander.

In dit licht lijkt het nuttig, de voorwaarde 38 nader te bezien. Peierls⁴⁰, die deze voorwaarde bij het elektrische geleidingsprobleem als eerste in discussie heeft gebracht (zie ook Van Vleck⁴¹) licht in "Quantum Theory of Solids", p. 140, een argument van Landau volgens welk bij elastische processen de voorwaarde 38, zou moeten worden vervangen door de veel ruimere

$$\xi \gg \hbar/\tau$$

nader toe. Dit lijkt hierop neer te komen, dat als een verbreding alle electrontoestanden met een bedrag \hbar/τ onzeker maakt, een functie in de k -ruimte die langzaam met E verandert, zoals $G(E)$, ongeveer in zijn gelijke overgaat, mits deze verbreding kleiner is dan de afmetingen van het bezette deel der k -ruimte in energiemeet, dus ξ . Deze gedachte is moeilijk exact te verdisconteren in de afleiding van de transportvergelijkingen 19.

Van Wieringen⁴² en onlangs ook Greenwood⁴³ hebben getracht de berekening van σ met de gebruikelijke boltzmann-vergelijking een hechtere basis te geven, uitgaande van de exacte theorie, d. w. z. van de ontwikkeling in de tijd van de dichtheidsmatrix voor de electronen ten gevolge van niet in de periodieke roosterpotentiaal begrepen krachten; de voorwaarde 38 kon hierbij echter niet worden gemist.

De vraag wat de eventuele gevolgen ervan zijn als inderdaad 38 een kritische relaxatietijd, resp. een kritische temperatuur levert voor de beschrijving van het electronentransport in een vaste stof met bijvoorbeeld $G(E)$ is moeilijk te beantwoorden. In het De Haas-van Alphen-effect is de onzekerheid in de energie \hbar/τ , op dezelfde voet als $\hbar T$, direct bepalend voor de amplituden van de periodieke termen in, bijvoorbeeld, de susceptibiliteit als functie van het omgekeerde magneetveld. Dit komt omdat de discontinue structuur, die de energieschillen in de k -ruimte in een magneetveld verkrijgen door de botsingsverbreding wordt vervaagd. Hieraan vastknopend zou men misschien moeten verwachten, dat voor $\hbar T < \hbar/\tau$ de thermokracht S - die immers afhangt van de verandering van $G(E)$ over het kleine energieinterval $\hbar T$ om $E \approx \xi \approx 10^4 \hbar T$ - zich abnormaal gedraagt, dat wil zeggen tot waarden voor S/T leidt, die essentieel verschillen van de constante S/T waarden voor het gebied $T > \hbar/\tau \hbar$.

Conclusie: Ofschoon er van experimenteel standpunt uit bezien tot nu toe geen dwingende redenen zijn om de resultaten van de gebruikelijke behandeling van de boltzmann-vergelijking te wantrouwen, is nader theoretisch onderzoek naar de grondslagen er van zeer gewenst. Eventuele invloeden van botsingsverbreding zullen dan vooral voor de thermokracht bij lage temperatuur belangrijk zijn.

§ 5. Additieregels bij transporteffecten

In § 3 werden de transportgrootheden σ , λ en S uitgedrukt in de functies $G_{ij}(E)$ voor $E = \zeta$; de nadruk viel daarbij op de T -afhankelijkheid van σ , λ en S . Het was hierbij niet nodig quantitative veronderstellingen betreffende de functies $E(\mathbf{k})$ of $P_{kk'}$ te maken. We zullen nu kort enige regels bespreken die bij de analyse van experimentele gegevens vaak worden gebruikt en ons daarbij beperken tot elastische verstrooiing. We willen er nu reeds op wijzen, dat de bedoelde regels, in tegenstelling tot die in § 3, slechts bij benadering geldig zijn.

Voor de oplossing van de boltzmann-vergelijking (vgl. 11a, b)

$$\hbar^{-1} \partial E / \partial k_i = \int P_{kk'} (\beta_i - \beta_i') | \text{grad}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E}' |^{-1} dS' \quad 4, 40$$

kan formeel worden geschreven

$$f = f^0 + \hbar^{-1} \partial E / \partial k_i \tau_i(\mathbf{k}) A_i(E) \partial f^0 / \partial E \quad 4, 13a$$

waarin een relaxatietijd is ingevoerd volgens

$$\beta_i(\underline{k}) = \tau_i(\underline{k}) \hbar^{-1} \partial E / \partial k_i \quad 4, 41$$

Uit 40 en 41 volgt

$$\tau_i^{-1}(\underline{k}) = \int P_{kk'} \left\{ 1 - \frac{\beta_i(\underline{k}')}{\beta_i(\underline{k})} \right\} |\text{grad } E'|^{-1} dS' \quad 4, 42$$

Als nu:

a) *het energieoppervlak, $E(\underline{k}')$, bolvormig is voor $E = \zeta$, dus $E(\underline{k}) = \hbar^2 |\underline{k}|^2 / 2m^*$,*

b) *$P_{kk'}$ slechts van de hoek ϑ tussen \underline{k} en \underline{k}' afhangt, dus $P_{kk'} = P(E, \vartheta)$*

is aan 41 en 42 te voldoen door $\tau_i(\underline{k}) = \tau_i(E)$; er geldt dan nl.

$$\frac{\beta_i(\underline{k}')}{\beta_i(\underline{k})} = \frac{k'_i}{k_i} \frac{\tau_i(\underline{k}')}{\tau_i(\underline{k})} = \frac{k'_i}{k_i}$$

waaruit volgt

$$\tau_i^{-1} = 2\pi \int P(E, \vartheta') (1 - \cos \vartheta') k'^2 dk' / dE' \sin \vartheta' d\vartheta' \quad 4, 43$$

Zijn er nu twee soorten verontreinigingen 1 en 2 aanwezig die onafhankelijk van elkaar optreden als verstrooiingscentra voor de electronen en is bovendien voldaan aan a en b, dus

$$P(E, \vartheta) = P_1(E, \vartheta) + P_2(E, \vartheta)$$

dan geldt volgens 43

$$\tau^{-1}(E) = \tau_1^{-1}(E) + \tau_2^{-1}(E) \quad 4, 44$$

en omdat $G(E) \sim \tau(E) k^2 dE/dk$ is dit equivalent aan

$$G^{-1}(E) = G_1^{-1}(E) + G_2^{-1}(E) \quad 4, 45$$

De elektrische weerstand ρ en de absolute thermokracht S hangen met G samen volgens

$$\rho^{-1} = e^2 G(\zeta) \quad \text{en} \quad S = -(\pi^2 k^2 T / 3e) (d \log G / dE)_{E=\zeta}$$

Combineren we deze uitdrukkingen met 45 dan volgt er

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 \quad 4, 46$$

$$\rho S = \rho_1 S_1 + \rho_2 S_2 \quad 4, 47$$

De additieregels 46 staat, in enger verband, bekend als de regel van Matthiessen*;

* Historisch gezien houdt de regel van Matthiessen verband met de elektrische weerstand als deze tegelijkertijd bepaald wordt door een chemische of fysieke onzuiverheid en door roos-

logon voor de thermokracht. Omdat bij elastische verstrooiing de W.F.L.-relatie, $\rho = WLT$, opgaat is een regel als 46 ook voor de warmteweerstand W geldig en kan 47 ook geschreven worden als

$$WS = W_1S_1 + W_2S_2 \quad 4, 48$$

Volgens Kohler⁴⁴ gaat 48, volgens de standaardtheorie, ook op voor de combinatie van verstrooiing door onzuiverheden en roosterbeweging als $T < \Theta$, terwijl 47 dan niet geldt, omdat de W.F.L.-relatie niet geldt (V, 4).

De regel 46 is bij kamertemperatuur tamelijk uitvoerig onderzocht door Linde⁴⁵ voor de metalen Cu, Ag en Au met als weerstands-mechanismen de roostertrillingen en de chemische verontreinigingen. De roostertrillingen kunnen boven $T = \Theta$ als elastische verstrooiingscentra worden beschouwd. De betrekkelijk kleine, maar duidelijk waarneembare, afwijkingen van 46 zijn kwalitatief verklaard door Friedel⁴⁶. Door het legeren veranderen de elastische eigenschappen, het atoomvolume, dichtheid aan het fermi-oppervlak enz. en deze factoren zijn niet in 46 en 47 verwerkt. De grootste afwijkingen ontstaan echter bij de edele metalen door het „resonantiekarakter” van de verstrooiing; dit heeft nl. tot gevolg dat de kromming van de functie $G(E)$ niet verwaarloosbaar is voor hogere temperaturen of voor veranderingen van de dichtheid aan het fermi-oppervlak.

Veel experimentele gegevens betreffende de thermokracht bij hogere temperaturen voor Cu, Ag en Au legeringen zijn door Friedel met behulp van 47 geanalyseerd. Dit met de bedoeling de partiële thermokracht S_{imp} die optreedt als alleen de onzuiverheden van een bepaald type een rol spelen te isoleren en hierop zijn theorie voor de verstrooiing door chemische verontreinigingen te toetsen.

Dezelfde factoren die de regel van Matthiessen slechts bij benadering geldig doen zijn hebben ook, maar een veel grotere invloed op de additieregels voor thermokracht. Domenicali⁴⁷ heeft getracht deze factoren in de theorie te verwerken. Het grote aantal parameters, die in Domenicali's analyse optreden, geeft geen extra steun aan het vertrouwen dat we willen stellen in 47*.

Bij lage temperaturen is een betere controle van de additieregels mogelijk; nl. door menging in een variabele verhouding van verdunde legeringen van hetzelfde moedermetaal maar verschillende verontreiniging. De concentratie kan dan zeer klein gehouden worden, zodat geen verandering van „thermodynamische” grootheden van het moedermetaal t.g.v. de toegevoegde verontreinigingen kan optreden. Zulke metingen, die tot nu toe niet uitgevoerd zijn, openen de mogelijkheid tot een indirecte

tertrillingen. In dit proefschrift gebruiken we het begrip uitgebreider; enerzijds door ook in verband met warmteweerstand, anderzijds door ook bij twee chemische verontreinigingen van de regel van Matthiessen te spreken. Soms gebruiken we het begrip ook bij warmtegeleiding door roostergolven.

* In een recent artikel van Domenicali¹⁴³ worden metingen van S en ρ van verdunde Cu en Au legeringen met behulp van een gecompliceerde formule, die overigens volkomen identiek is aan 47, opnieuw geanalyseerd. De resultaten worden uitgedrukt in een grootheid, die eenvoudig samenhangt met S_{imp} , als functie van T .

verificatie van de theorie van thermoëlectriciteit in metalen.

Het behoeft geen betoog dat de afwijkingen van a en b en daarvoor van 46 en 47 in metalen met een uit meerdere delen bestaand fermi-oppervlak veel groter zijn dan in de éénwaardige metalen. Nemen we, eenvoudigheidshalve, als model een metaal met twee banden, I en II, die ieder een bolvormig oppervlak van constante energie hebben. Verwaarlozen we overgangen van de ene band in de andere dan geldt

$$\sigma = \sigma_I + \sigma_{II} \text{ of } \rho^{-1} = \rho_I^{-1} + \rho_{II}^{-1} \quad 4, 49$$

voor het elektrische geleidingsvermogen $\sigma = \rho^{-1}$ van het metaal, waarin σ_I en σ_{II} de elektrische geleidingsvermogens van beide banden.

Behalve het elektrische geleidingsvermogen is voor iedere band, bv. met behulp van de functies $G(E)$, eveneens de thermokracht te definiëren bv. S_I en S_{II} . Als de thermokracht van het metaal S is, geeft een temperatuurgradient dT/dx in band I aanleiding tot een elektrische stroom $(S - S_I)(dT/dx)\sigma_I$ en in band II tot $(S - S_{II})(dT/dx)\sigma_{II}$. Nu moet S zo gekozen worden dat de totale elektrische stroom nul wordt, dus

$$\sigma S = \sigma_I S_I + \sigma_{II} S_{II} \text{ of } \rho^{-1} S = \rho_I^{-1} S_I + \rho_{II}^{-1} S_{II} \quad 4, 50$$

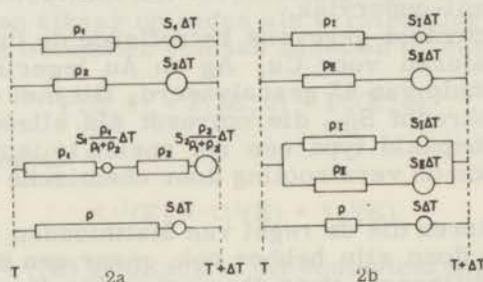


Fig. 2a. Niet alleen de regel van Matthiessen maar ook de additieregels voor de thermokracht in een metaal met een enkele band kan worden voorgesteld door een serieschakeling van de weerstanden die corresponderen met de twee verstrooiingsmechanismen 1 en 2. ($\rho = WLT$; vgl. 46 en 47). Het temperatuurverschil over ρ_1 , bij serieschakeling bedraagt $\frac{\rho_1}{\rho_1 + \rho_2} \Delta T = \frac{W_1}{W_1 + W_2} \Delta T$.

Fig. 2b. Het beeld van parallelschakeling van de elektrische weerstanden van twee banden I en II van een metaal kan ook doorgetrokken worden voor de thermokracht (vgl. 49 en 50).

De situaties: enkele band met twee weerstandsmechanismen en twee banden met één weerstandsmechanisme zijn in fig. 2 in beeld gebracht. Het is met behulp van deze figuur eenvoudig in te zien dat in een metaal met twee banden de regels 46 en 47 in het algemeen niet geldig zullen zijn, ook al zouden beide banden afzonderlijk voldoen aan a en b van blz. 50.

Hoofdstuk V

DE INVLOED VAN DE WISSELWERKING TUSSEN ELECTRONEN
EN FONONEN OP DE TRANSPORTEIGENSCHAPPEN
IN METALEN§ 1. *Matrixelementen en overgangswaarschijnlijkheden*

Een van de belangrijkste problemen bij de theorie over het transport van warmte en electriciteit in metalen wordt gesteld door de matrixelementen tussen de toestanden van electronen en roostergolven t. g. v. hun wisselwerkingsenergie. De benadering van Hunter en Nabarro⁴⁸ kan hierbij gebruikt worden als lange roostergolven, zoals bij lage temperaturen, overheersen.

In een gas van vrije electronen is de energie van een electron t. o. v. een nulniveau buiten het metaal *:

$$E_k = E_0(r_s) + \hbar^2 k^2 / 2m^* \quad 5, 1$$

hierin is $E_0(r_s)$ de energie van een electron waarvan de kinetische energie nul is en r_s de straal van het bolvolume dat een electron ter beschikking staat. In de continuum-theorie kunnen we voor willekeurige \underline{r} een "rek" Δ definiëren. Omdat $\Delta = 3\delta r_s / r_s$ verandert E_0 t. g. v. Δ met een bedrag $(\partial E_0 / \partial r_s) r_s \Delta / 3$. Voor vrije electronen is dit - onafhankelijk van \underline{k} - volgens 1 gelijk aan de storingsenergie $V(\underline{r})$ voor de electronen. Voor voldoende langzaam verlopende "rek" is de electrochemische potentiaal μ , gerekend t. o. v. het nulniveau, onafhankelijk van de plaats in het metaal dus $\mu = E_0 + \hbar^2 k_0^2 / 2m^*$ onafhankelijk van variaties in r_s . Het golfgetal voor het fermi-oppervlak k_0 hangt met r_s samen volgens $2(4\pi/3)(k_0/2\pi)^3 = (4\pi r_s^3/3)^{-1}$. Uit $d\mu/dr_s = 0$ volgt $\partial E_0 / \partial r_s = 2\zeta / r_s$ met $\zeta = \hbar^2 k_0^2 / 2m^*$.

De methode van Hunter en Nabarro voert dus tot een storingsenergie

$$V(r) = \frac{2}{3} \zeta \Delta \quad 5, 2$$

Dit voert tot hetzelfde resultaat als de door Bloch⁴⁹ berekende en door Bethe⁵⁰ en Wilson⁵¹, bij de uitwerking van de boltzmann-vergelijking, gebruikte storingsenergie.

De verschuiving in het rooster ten gevolge van alle roostertrillingen is in de continuum-theorie voor elke \underline{r} gegeven door

$$\underline{R}(\underline{r}) = \Omega^{1/2} \sum_{q_s} \underline{\epsilon}_{q_s} (a_{q_s} e^{i \underline{q} \cdot \underline{r}} + a_{q_s}^* e^{-i \underline{q} \cdot \underline{r}}) \quad 5, 3$$

* Indices die naar vectoren verwijzen zijn gewoonlijk niet onderstreept.

Hierin is a_{qs} de normaalcoördinaat, \underline{e}_{qs} een eenheidsvector die de polarisatierichting aangeeft van de trilling met golfvector \underline{q} en polarisatie s ($=1, 2, 3$) en Ω het volume per atoom. Omdat $\Delta = \text{div } \underline{R}$ krijgen we met 2 voor de wisselwerkingspotentiaal

$$V(\underline{r}) = (2\zeta/3)\Omega^{\frac{1}{2}} \sum_{qs} i \underline{e}_{qs} \cdot \underline{q} \{ a_{qs} e^{i \underline{q} \cdot \underline{r}} - a_{qs}^* e^{-i \underline{q} \cdot \underline{r}} \} \quad 5, 4$$

Omdat de totale storing additief is samengesteld uit termen die ieder op één electron en één normaaltrilling werken zijn slechts die matrixelementen van $V(\underline{r})$ ongelijk nul waarbij één electron zijn golfvector en één normaaltrilling zijn energie $(N+\frac{1}{2})\hbar\omega_{qs}$ verandert. Voor de normaaltrillingen zijn slechts de volgende matrixelementen ongelijk nul: $|N+1|a^*|N| = \{(N+1)\hbar/2\omega M\}^{\frac{1}{2}}$ corresponderende met de overgang $N \rightarrow N+1$ en $|N-1|a|N| = \{N\hbar/2\omega M\}^{\frac{1}{2}}$ voor $N \rightarrow N-1$.

De electronen worden beschreven met bloch-functies $u_{\underline{k}} e^{i \underline{k} \cdot \underline{r}}$ waarvan $u_{\underline{k}}(\underline{r})$ de periodiciteit van het rooster heeft. De totale matrixelementen worden nu

$$(k'N'|V|kN) = \Omega^{\frac{1}{2}} (2\zeta/3) (\hbar/2\omega M)^{\frac{1}{2}} i \underline{e}_{qs} \cdot \underline{q} \left\{ \begin{array}{l} (N+1)^{\frac{1}{2}} \int u_{\underline{k}'}^* u_{\underline{k}} e^{i(\underline{k}' - \underline{k} - \underline{q}) \cdot \underline{r}} d\underline{r} \\ N^{\frac{1}{2}} \int u_{\underline{k}'}^* u_{\underline{k}} e^{i(\underline{k}' - \underline{k} + \underline{q}) \cdot \underline{r}} d\underline{r} \end{array} \right.$$

waarbij een electron \underline{k}' in de bovenste overgang een quantum $\hbar\omega_q$ emitteert en in de onderste er een absorbeert. Omdat de functie $u_{\underline{k}}(\underline{r})$ op overeenkomstige plaatsen in het rooster dezelfde waarde heeft integreert de e -macht, waarin het interferentiekarakter tussen de golfbeweging van het rooster en die van het electron is verdisconteerd (zie blz. 57) slechts dan niet weg als

$$\underline{k} - \underline{k}' + \underline{q} = \underline{K} \text{ (absorptie) en als } \underline{k} - \underline{k}' - \underline{q} = \underline{K} \text{ (emissie)} \quad 5, 6$$

\underline{K} zijn vectoren van het reciproke rooster. Als $\underline{K} = 0$ spreekt men van een N (ormaal)-proces als $\underline{K} \neq 0$ van een U (mklapp)-proces. Het is van belang op te merken dat de overgang $\underline{k} \rightarrow \underline{k}'$ slechts optreedt met één bepaalde \underline{K} en dus slechts op één wijze mogelijk is.

Volgens 5 is het matrixelement slechts ongelijk aan nul als \underline{q} en \underline{e}_{qs} evenwijdig zijn: de electronen zouden dus slechts in wisselwerking staan met longitudinale golven. Dit is bij lange golven karakteristiek voor iedere wisselwerkingspotentiaal die gebaseerd is op een vrije electronen model met vlakke golfvuncties $e^{i \underline{k} \cdot \underline{r}}$ en met energieën $E = \hbar^2 k^2 / 2m^*$, corresponderend met een bolvormig fermi-oppervlak. Dit model kan slechts bruikbaar zijn als het fermi-oppervlak overal verwijderd is van grenzen van brillouin-zones (fig. 1a). De invloed van het rooster op $E_{\underline{k}}$ werkt in dit geval uitsluitend via het volume per electron (1). Indien de beide oppervlakken elkaar naderen wordt $E_{\underline{k}}$ ook beïnvloed door deformaties van het nabijzijnde grensvlak van de brillouin-zone $*$, zoals in fig. 1b, c. In zulke gevallen staan ook transversale trillingen in

* Volgens Jones ⁵² kan dit bij lage temperatuur een grote bijdrage geven tot de soortelijke warmte.

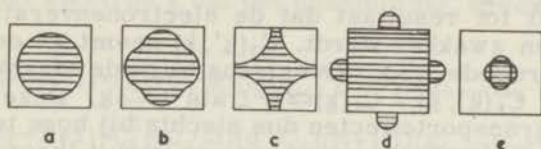


Fig. 1. Schematische voorstelling van verschillende mogelijkheden voor de onderlinge ligging van fermi-oppervlak en brillouin-zône-vlakken in de, 2-dimensionaal getekende, k-ruimte.

wisselwerking met de electronen en wel via de deformatie van de brillouin-zône-vlakken. In sommige meerwaardige metalen is de eerste brillouin-zône geheel vol en bevinden zich electronen in de volgende zône (geval d). In een gereduceerde k-ruimte krijgen we dan een situatie als in fig. 1e. In tegenstelling tot 1a zal hier een transversale golf de electronenverdeling wel beïnvloeden. Natrium is waarschijnlijk het enige metaal dat een min of meer ideale electronenstructuur 1a heeft. Pippard⁵³ vond aanduidingen dat in koper het fermi-oppervlak de vorm 1c heeft; wellicht behoren ook zilver en goud tot deze categorie. In kalium en lithium vermoedt men een structuur 1b. Bij meerwaardige metalen bestaat het fermi-oppervlak soms uit meerdere gesloten oppervlakken als 1e.

Het is tegen de aard van de continuum-theorie om U-processen toe te laten. Meer algemeen krijgt men in 6 in de plaats van $\underline{\epsilon}_{qs} \cdot \underline{q}$ de factor $\underline{\epsilon}_{qs} \cdot (\underline{k}' - \underline{k})$. Hieruit volgt dat U-processen bij transversale golven steeds eindige matrixelementen geven.

We zullen in het volgende U-processen verwaarlozen; de resultaten hebben daardoor slechts beneden een bepaalde temperatuur quantitative betekenis*. We kunnen 5 vereenvoudigen tot

$$|(\underline{k}'n' | V | \underline{k}n)| = C_s \Omega^{\frac{1}{2}} q \left(\hbar / 2\omega M \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{array}{l} N^{\frac{1}{2}} \\ (N+1)^{\frac{1}{2}} \end{array} \right. \quad 5, 7$$

en in verband met bovenstaande overwegingen ook voor transversale golven een eindige C veronderstellen (C_1), die slechts voor metalen van het type 1a en 1b aanzienlijk kleiner is dan de C voor longitudinale golven, $C_1 \approx \frac{2}{3} C$.

In het voorgaande is uitgegaan van een continuum-model voor de roostergolven: er werd daarbij impliciet aangenomen dat de lading van de atoomkern plus die van de, niet aan de geleiding deelnemende, electronen homogeen over het metaal verdeeld is. Een dergelijke aanpak is een goede benadering zolang de belangrijke roostergolflengten groot zijn t. o. v. de gemiddelde atoomafstand, dus bij lage temperaturen. In werkelijkheid echter wordt een roostergolf door de electronen gevoeld via de verplaatsing van de coulomb-potentialen van de ionen. De geleidingselectronen

* De gelukkige situatie kan zich voordoen dat voor sommige meerwaardige metalen deze temperatuur t. o. v. Θ hoger ligt dan voor de éénwaardige metalen.

die toestromen, om de fermi-energie constant te houden, zullen het „long-range“ gedeelte van deze potentiaalverandering afschermen. Dit heeft tot resultaat dat de electronenverstrooiing over grotere hoeken zwakker wordt. $C_s(\underline{k}', \underline{k})$ neemt tot een factor 4 af bij groter wordende $\underline{k}' - \underline{k}$. Overigens blijft de afhankelijkheid zodanig dat $\lim C_s(\underline{k}', \underline{k}) = C_s(\underline{k}) \simeq \frac{2}{3} \zeta$ als $\underline{k}' \rightarrow \underline{k}$. Deze afscherming beïnvloedt de transporteffecten dus slechts bij hoge temperaturen. Bardeen⁵⁴ heeft de afscherming, op een vanuit theoretisch standpunt bevredigende wijze, verdisconteerd in de berekening van de matrixelementen; voor een goed overzicht verwijzen we naar het artikel. De berekening van de transportgrootheden door Bloch, Bethe, Wilson, Sondheimer e. a. zijn gebaseerd op constante C. Deze theorieën zullen daardoor alleen voor lage temperaturen quantitative betekenis hebben. Op constante C gebaseerde relaties tussen transportgrootheden bij lage en hoge temperaturen kunnen hierdoor aanzienlijk afwijkingen vertonen*. Overigens zijn er andere factoren die deze afwijkingen reduceren. Voor een goede mathematische analyse verwijzen we naar het artikel van Jones in het „Handbuch der Physik“, 1956, deel 19.

Het in rekening brengen van U-processen geeft grote moeilijkheden voor quantitative berekeningen. Matrixelementen voor U-processen hebben weliswaar dezelfde afhankelijkheid van $\underline{k} - \underline{k}'$ als N-processen⁵⁵, maar de mathematische formulering van de omstandigheden waaronder een bepaald proces U- dan wel N-proces is blijkt voor een enigszins reëel metaal te gecompliceerd te zijn om in de boltzmann-vergelijking verwerkt te worden. Een bolvormig fermi-oppervlak in een eenvoudig kubisch rooster van een éénwaardig metaal nadert de grenzen van de brillouin-zônes tot op een afstand $\Delta k = k_0/60$; d. w. z. dat U-processen mogelijk zijn tot $T = \Theta/30$. Een kleine afwijking van de bolvorm of een grote anisotropie van de roostertrillingen kunnen deze temperatuur aanzienlijk verlagen. Ziman⁵⁵ heeft getracht U-processen in het gebied $T > \Theta/30$ in rekening te brengen bij natrium. Voorlopige theoretische resultaten van Baylain en Brooks⁵⁶ suggereren dat U-processen in de alkalimetalen belangrijk blijven tot ongeveer 1 °K!

We krijgen voor de overgangswaarschijnlijkheden per tijds-eenheid van een electron \underline{k} onder invloed van de roostergolf \underline{q} , s** in de toestand N_{qs}

$$\begin{aligned} P(\underline{k} \rightarrow \underline{k} + \underline{q}) &= C_s^2 (\pi \Omega / M) (q^2 / \omega_q) N D(E_{\underline{k} + \underline{q}} - E_{\underline{k}} - \hbar \omega_q) \\ P(\underline{k} \rightarrow \underline{k} - \underline{q}) &= C_s^2 (\pi \Omega / M) (q^2 / \omega_q) (N + 1) D(E_{\underline{k} - \underline{q}} - E_{\underline{k}} + \hbar \omega_q) \end{aligned} \quad 5, 8$$

De delta-functie D, waardoor geldt $\int_{-\infty}^{\infty} D(x) dx = 1$, geeft voor ieder proces het energiebehoud aan. Vanuit \underline{k} bewerkt de golf \underline{q} alleen overgangen naar $\underline{k} \pm \underline{q}$.

Op gelijke wijze vinden we voor de overgangswaarschijnlijk-

* Vergelijk discussie van D₂ en D₃ op pag. 67.

** De index q, s bij N_{qs} laten we in het vervolg vaak weg.

heid per tijdseenheid van de roostergolf q in de toestand N onder invloed van het electron k dat het quantum $\hbar\omega_q$ absorbeert of emitteert:

$$P(N \rightarrow N-1) = C_s^2 (\pi\Omega/M) (q^2/\omega_q) N D(E_{k+q} - E_k - \hbar\omega_q)$$

$$P(N \rightarrow N+1) = C_s^2 (\pi\Omega/M) (q^2/\omega_q) (N+1) D(E_{k-q} - E_k + \hbar\omega_q) \quad 5, 9$$

Om alle overgangen vanuit k te vinden worden de uitdrukkingen 8 gesommeerd over alle q 's. Evenzo moet 9 gesommeerd worden over alle k 's om de toename van N te vinden. Hierbij moet rekening gehouden worden met het Pauli-verbod.

Het argument van de D -functies is nul als $E_{k\pm q} - E_k = \pm \hbar\omega_q$. Dit is voor kleine q , dus voor lage temperaturen, equivalent aan $q \cdot \text{grad}_k E(k) = \hbar\omega_q$. De snelheid van het electron k is $v_k = \hbar^{-1} \text{grad}_k E$ en die van de roostergolf $u_s = \omega_q/q$. Voor $(v_k)_q$, de component van de snelheid van het electron k in de richting van q , geldt dus $(v_k)_q = u_s$. Een electron kan kennelijk alleen dan energie uit een golf opnemen en daardoor verstrooid worden als het in eenzelfde buik of knoop met de roostergolf meebeweegt. Omdat $|v_k| \approx 300 u_s$ beweegt zo'n electron zich dus bijna loodrecht op de voortplantingsrichting van de golf *.

§ 2. De boltzmann-vergelijking voor het electronen- en het fononen-systeem

We zullen nu overgaan tot de boltzmann-vergelijking voor de electronen en voor de roostergolven. De energie-quanta N_q in de golf q noemen we verder fononen. Uit 8 en 9 volgt:

$$\left(\frac{\partial f_k}{\partial t}\right)_{\text{bots}} = \sum_s C_s^2 (\pi\Omega/M) \sum_q (q^2/\omega_{qs}) [-N f_k (1-f_{k+q}) D(E_{k+q} - E_k - \hbar\omega_q) - (N+1) f_k (1-f_{k-q}) D(E_{k-q} - E_k + \hbar\omega_q) + (N+1) f_{k+q} (1-f_k) D(E_k - E_{k+q} + \hbar\omega_q) + N f_{k-q} (1-f_k) D(E_k - E_{k-q} - \hbar\omega_q)] \quad 5, 10$$

$$\left(\frac{\partial N_{qs}}{\partial t}\right)_{\text{bots}} = 2 \times C_s^2 (\pi\Omega/M) (q^2/\omega_{qs}) \sum_k [-N f_k (1-f_{k+q}) D(E_{k-q} - E_k - \hbar\omega_q) + (N+1) f_k (1-f_{k-q}) D(E_{k-q} - E_k - \hbar\omega_q)] \quad 5, 11$$

Factoren als $f_k(1-f_{k+q})$ brengen het pauli-verbod in rekening; verder is in 11 een factor 2 opgenomen voor de spinontarding en

* Als de golflengte van de belangrijkste fononen, met energie kT , groter wordt dan de vrije weglengte l van de electronen wordt de ruimtelijke interferentie tussen de golfbewegingen van electronen en fononen verstoord door een verstrooiing van het electron (b.v. door een chemische onzuiverheid). Pippard⁵⁷ heeft de theorie hiervoor ontwikkeld en aangegeven hoe de warmteweerstand van het rooster t.g.v. wisselwerking met de electronen verandert. Het genoemde mechanisme heeft ook, experimenteel geverifieerde, consequenties voor de absorptie van geluid in zuivere metalen en de verandering van het sprongpunt bij toevoeging van geringe hoeveelheden chemische verontreinigingen (Pippard⁵⁸). Ook de theorie van de bijdrage tot de thermokracht t.g.v. meesleeffecten ("phonon-drag") zal een wijziging moeten ondergaan. Omdat bij onze experimenten ql steeds groter dan 1 is geweest, zullen we de theorie van Pippard voor genoemd mechanisme niet verder bespreken.

kan 11 vereenvoudigd worden door $\underline{k+q}$ voor \underline{k} te schrijven. Combinatie van termen levert nu

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_b = \sum_s C_s^2 (\pi\Omega/M) \sum_q (q^2/\omega_{qs}) [\{ (N+1)f_{k+q}(1-f_k) - Nf_k(1-f_{k+q}) \} D(E_{k+q} - E_k - \hbar\omega_q) + \{ Nf_{k-q}(1-f_k) - (N+1)f_k(1-f_{k-q}) \} D(E_{k-q} - E_k + \hbar\omega_q)] \quad 5, 12$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_b = 2 C_s^2 (\pi\Omega/M) (q^2/\omega_{qs}) \sum_k \{ (N+1)f_{k+q}(1-f_k) - Nf_k(1-f_{k+q}) \} D(E_{k-q} - E_k - \hbar\omega_q) \quad 5, 13$$

Voor de evenwichtswaarden van f en N bij dezelfde temperatuur nl. de fermi-verdeling $f_k^0 = (e^{\eta} + 1)^{-1}$ met $\eta = (E_k - \mu)/kT$ en de bose-verdeling $N_{qs}^0 = (e^z - 1)^{-1}$ met $z = \hbar\omega_{qs}/kT$ moet vanzelfsprekend $(\partial f^0/\partial t)_b = (\partial N^0/\partial t)_b = 0$. Men kan eenvoudig nagaan dat dit inderdaad het geval is.

Als we de afwijkingen g en n van de evenwichtsverdelingen invoeren met *

$$f_k = f^0(\eta) - \frac{g_k}{kT} \frac{\partial f^0}{\partial \eta} \quad \text{en} \quad N_{qs} = N^0(z) - \frac{n_{qs}}{kT} \frac{\partial N^0}{\partial z}$$

houden we, bij substitutie hiervan in 12 en 13 en verwaarlozing van termen als gn en g^2 , slechts termen evenredig met g en n over. De coëfficiënten van g en n die naar voren komen uit de coëfficiënt van dezelfde D -functie blijken telkens, op het teken na, gelijk te zijn. Zo gaat de factor tussen $\{ \}$ in de eerste term van 12 via

$$n_q \frac{\partial N^0}{\partial z} \{ f^0(\eta+z) - f^0(\eta) \} + g_{k+q} \frac{\partial f^0(\eta+z)}{\partial(\eta+z)} \{ N^0(z) + 1 - f(\eta) \} - g_k \frac{\partial f^0}{\partial \eta} \{ N^0(z) - f(\eta) +$$

over in $(n_q - g_{k+q} + g_k) P(\eta, z)$ met ** $P^{-1}(\eta, z) = (e^{-\eta-z} + 1)(e^{\eta} + 1)(e^z - 1)$.

De volledige uitdrukkingen worden nu:

$$\left(\frac{\partial f_k}{\partial t}\right) = - \sum_s \frac{\pi\Omega}{M} \frac{C_s^2}{kT} \frac{q^2}{\omega_q} \sum_q (n_q - g_{k+q} + g_k) P(\eta, z) D(E_{k+q} - E_k - \hbar\omega_q) \quad 5, 14$$

$$(n_q - g_{k-q} - g_k) P(\eta, -z) D(E_{k-q} - E_k + \hbar\omega_q)$$

$$\left(\frac{\partial N_{qs}}{\partial t}\right)_b = -2 \frac{\pi\Omega}{M} \frac{C_s^2}{kT} \frac{q^2}{\omega_q} \sum_k (n_q - g_{k+q} + g_k) P(\eta, z) D(E_{k+q} - E_k - \hbar\omega_q) \quad 5, 14a$$

Voor het uitvoeren van de sommatie over q in 14 gaan we over op poolcoördinaten in de q -ruimte met \underline{k} als poolas en zodanig dat het vlak door \underline{k} en de x -as, die de richting aangeeft van een elec-

- * Het heeft zin er op te wijzen dat we hierbij impliceren dat de temperatuur van electronen en fononen op dezelfde plaats in het metaal gelijk is.
- ** De invoering van de functie P vereenvoudigt de vorm van de boltzmann-vergelijking. Vooral door gebruik te maken van de eigenschap $P(\eta, -z) = P(-\eta, z)$, komen we in het vervolg van dit hoofdstuk tot een betrekkelijk doorzichtige analyse van de boltzmann-vergelijking.

trisch veld en/of temperatuurgradient, als azimuthhoek $\varphi=0$ heeft. De poolhoek ϑ geeft dus de hoek aan tussen \underline{q} en \underline{k} . Bedoelde transformatie luidt

$$\Sigma_q \rightarrow (2\pi)^{-3} \int q^2 \sin\vartheta \, dq \, d\vartheta \, d\varphi$$

Teneinde de integratie over ϑ en φ te kunnen uitvoeren zijn twee drastische vereenvoudigingen noodzakelijk:

a) het fermi-oppervlak is bolvormig,

b) de functies g en n hebben de vorm

$$g_k = k_x c(\eta) \quad \text{en} \quad n_{qs} = q_x b_s(z)$$

Als a) geldt vinden we voor het argument van de D-functies

$$x_{\pm} = E_{k_{\pm}q} - E_k \mp \hbar\omega_q \simeq \pm q \cos\vartheta \, dE/dk + \frac{1}{2} q^2 d^2E/dk^2; \quad (q \ll k, \quad \underline{q} \text{ bijna } \perp \underline{k}).$$

De integraal over ϑ levert:

$$\int_0^{\pi} \sin\vartheta \, D \, d\vartheta = -(dx_{\pm}/d \cos\vartheta)^{-1} [D(x_{\pm}) dx_{\pm}] = (q \, dE/dk)^{-1}$$

Voor het restant van de integrand geldt $x_{\pm}=0$ en we vinden na enig rekenwerk: $\int_0^{2\pi} q_x d\varphi = 2\pi k_x \cos\vartheta_{\pm}/k$ en $\int_0^{2\pi} k_x d\varphi = 2\pi k_x$.

14 laat zich nu schrijven als

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_b &= -\frac{k_x}{(2\pi)^3} \frac{\pi\Omega}{M} \Sigma_s C_s^2 \int_0^{q_0} \frac{2\pi q^3}{\omega_q} \, dq \{ [\mp c(\eta \pm z) \pm c(\eta)] \} + \\ &+ \frac{q}{k} \cos\vartheta_{\pm} \{ b_s(z) - c(\eta \pm z) \} \left] \frac{P(\eta, z)}{dE/dk} \end{aligned} \quad 5, 15$$

We gebruiken verder het debije-model voor de roostertrillingen: $\omega_q = u_s q$ en q_0 , de grootte van de maximale q , is onafhankelijk van de richting van q . Dan geldt

$$q = q_0 \frac{T}{\Theta} z = 2\pi \frac{T}{\Theta} z \left(\frac{3}{4\pi\Omega}\right)^{1/3} = \frac{2\pi T}{r_D \Theta} z \quad \text{met} \quad \Theta_s = (\hbar\omega_{qs}/k)_{\max}$$

en we kunnen 15 herleiden tot

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_b &= \frac{-\hbar k_x}{dE/dk} \cdot \frac{3\pi^2}{r_D} \Sigma_s \frac{C_s^2}{Mk\Theta_s} \left(\frac{T}{\Theta_s}\right)^2 \int_0^{\Theta_s/T} P(\eta \pm z) (\mp z^2) dz \times \\ &\times \{ [c(\eta \pm z) - c(\eta)] + [c(\eta \pm z) - b_s(z)] \} \left\{ -\frac{D}{E} \left(\frac{T}{\Theta_s}\right)^2 z^2 \pm \frac{kT}{2E} z \right\} \end{aligned} \quad 5, 16$$

Wat door een eenvoudige manipulatie met de twee delen van het rechterlid overgaat in

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_b = -\frac{3\pi^2}{r_D} \frac{k_x}{kT} \frac{\partial f^0}{\partial \eta} \hbar \frac{dk}{dE} \Sigma_s \frac{C_s^2}{Mk\Theta_s} \left(\frac{T}{\Theta_s}\right)^3 \int_{-\Theta_s/T}^{\Theta_s/T} \frac{P(\eta, z)}{\partial f^0/\partial \eta} \frac{z^3}{|z|} dz \times$$

$$\times \{ [c(\eta) - c(\eta+z)] + [c(\eta+z) - b_s(|z|)] \} \left\{ \frac{D}{E} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 z^2 - \frac{kT}{2E} \right\} \quad 5, 17$$

waarin $D = \hbar^2 / (4m^* r_D^2) \simeq \zeta$. Op een analoge manier vinden we uit 14a

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_b = -2 \frac{\Omega}{2r_D} \frac{q_x}{kT} \frac{\partial N^0}{\partial z} \hbar \frac{C_s^2}{Mk\Theta_s} \int_0^\infty \frac{k^2 dE}{(dE/dk)^2} \frac{P(\eta, z)}{\partial N^0/\partial z} \times$$

$$\times \{ [b_s(z) - c(\eta+z)] + [c(\eta+z) - c(\eta)] \} \left\{ \frac{1}{2} - \frac{kT}{4D} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \frac{1}{z} \right\}$$

5, 18

17 en 18 zijn de volledige uitdrukkingen volgens de veronderstellingen van de „standaardtheorie” voor de invloed van de wisselwerking tussen electronen en fononen op de transportverschijnselen in metalen. Onder standaardtheorie wordt verstaan een theorie gebaseerd op: een bolvormig fermi-oppervlak, verwaarlozing van dispersie van roostergolven en constante $C_s(k', k)$.

De uitdrukking 17 voor de electronen met $b_s=0$ is na Bloch⁴⁹ en Bethe⁵⁰ vooral onderzocht door Wilson⁵¹ en door zijn medewerkers. De resultaten hiervan zijn te vinden in het boek van Wilson, „Theory of metals”. De uitdrukking 18 voor de fononen is na Bethe⁵⁰ uitvoeriger onderzocht door Makinson⁵². Een door Kohler⁶⁰ ingevoerd variatieprincipe heeft enige diensten bewezen bij de oplossing van de boltzmann-vergelijking waarin 17 en 18 de botsingstermen vormen.

De invloed van de termen met $b_s(z)$ in 17 en met $c(\eta)$ in 18 op de elektrische en warmte-weerstand (ook van het rooster) is na Peierls⁶¹ nagegaan door Makinson⁵². Het belang van deze termen voor de thermoelectrische effecten is na een suggestie in deze richting door Frederikse⁶² (betreffende halfgeleiders) in metalen theoretisch onderzocht door Klemens⁶³, MacDonald⁶⁴ e. a. Dit zogenaamde „phonon-drag” effect was reeds in 1945 door Gurevitch^{65, 66} voorspeld; zijn zeer gecompliceerde berekeningen waren aanvankelijk door weinigen opgemerkt. Sondheimer⁶⁷ heeft de aandacht gevestigd op de noodzaak van een voldoende symmetrische behandeling van de twee boltzmann-vergelijkingen teneinde de onsager-relaties geen geweld aan te doen. Voor verdere gegevens betreffende de hier bedoelde niet-evenwichtseffecten verwijzen we naar § 7 en § 8.

De stationaire verdelingen f en N , dus c en b , moeten voldoen aan de stationariteits-voorwaarden:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_b + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{str} = 0 \quad \text{en} \quad \left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_b + \left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_{str} = 0 \quad 5, 19; 5, 20$$

waarin de stromingstermen de vorm hebben (vgl. 4, 7)

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{str} = -\frac{k_x}{kT} \frac{\partial f^0}{\partial \eta} \left(\hbar^{-1} \frac{dE}{dk}\right) \frac{1}{k} \left(\frac{d\mu}{dx} + k\mu \frac{dT}{dx}\right) \quad 5, 21$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_{str} = -\frac{q_x}{kT} \frac{\partial N^0}{\partial z} u_s \frac{1}{q} \left(kz \frac{dT}{dx}\right) \quad 5, 22$$

Voor verstrooiing tegen statische onzuiverheden nemen we aan

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_b = \frac{f - f_i}{\tau_i} = \frac{k_x}{kT} \frac{c(\eta)}{\tau_i} \frac{\partial f^0}{\partial \eta} \quad \text{en} \quad \left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_b = \frac{N^0 - N}{\tau_{pp}} = \frac{q_x}{kT} \frac{b_s(z)}{\tau_{pp}} \frac{\partial N^0}{\partial z} \quad 5, 23$$

In tegenstelling tot de relaxatietijd voor wisselwerking van fononen met onzuiverheden, τ_{pp} , die in het algemeen sterk van ω en dus

van z afhangt, is τ_i een functie van E en bijna onafhankelijk van η
 $\tau_i(E) = \tau_i(\zeta) [1 + p\eta kT/\zeta]$ met $p \approx 1$.

Combineren we vergelijkingen 17 tot en met 23 dan krijgen we de volledige boltzmann-vergelijkingen:

$$\frac{c(\eta)}{\tau_i} + \sum_s \alpha_s \int_{-\Theta_s/T}^{\Theta_s/T} [\{c(\eta+z) - c(\eta)\} + \{c(\eta+z) - b_s(|z|)\} \left\{ -\frac{D}{\zeta} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 z^2 + \frac{kT}{2\zeta} z \right\}] \times \\ \times \frac{P(\eta, z)}{\partial f^0 / \partial \eta} \frac{z^3}{|z|} dz = -\frac{\hbar}{m^*} \left\{ \frac{d\mu}{dx} + k\eta \frac{dT}{dx} \right\} \quad 5, 24$$

$$\frac{b_s(z)}{\tau_{pp}} + \beta_s \int_{-\infty}^{+\infty} [\{b_s(z) - c(\eta+z)\} + \{c(\eta+z) - c(\eta)\} \left\{ \frac{1}{2} - \frac{kT}{4D} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \frac{1}{z} \right\}] \times \\ \times \frac{P(\eta, z)}{\partial N^0 / \partial z} d\eta = -u_s^2 \frac{\hbar}{kT} k \frac{dT}{dx} \quad 5, 25$$

Uit de oplossing $c(\eta)$ en $b_s(z)$ hiervan volgen de stromen voor het electronensysteem

$$J = -n \frac{-e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} c(\eta) \frac{\partial f^0}{\partial \eta} d\eta \quad 5, 26$$

$$Q = -n \frac{kT}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \eta c(\eta) \frac{\partial f^0}{\partial \eta} d\eta \quad 5, 27$$

beide met een relatieve nauwkeurigheid van kT/ζ en de warmtestroom voor het fononensysteem

$$Q_g = -\zeta^{-1} \frac{kT}{\hbar} \sum_s \left(\frac{T}{\Theta_s}\right)^2 \int_0^{\Theta_s/T} z^4 b_s(z) \frac{\partial N^0}{\partial z} dz \quad 5, 28$$

De constanten α_s en β_s in 24 en 25 zijn gegeven door

$$\alpha_s = \frac{3\pi^2}{2r_D} \frac{C_s^2}{Mk\Theta_s} \left(\frac{T}{\Theta_s}\right)^3 \left(\frac{2m^*}{\zeta}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{en} \quad \beta_s = \frac{(m^*)^2 \Omega}{\hbar^3 r_D} \frac{C_s^2}{M} \frac{T}{\Theta_s} \quad 5, 29$$

In 17 en 18 kwamen op verschillende plaatsen grootheden samenhangend met de functie $E(k)$ voor; we hebben deze constant verondersteld met een waarde die behoort bij $E=\zeta$ waardoor de resultaten nauwkeurig zijn tot op kT/ζ . Dit geldt ook voor 26 en 27 waar $2(4\pi/3)(k_0/2\pi)^3$ vervangen is door n , het aantal electronen per eenheid van volume. De normale thermoelectrische effecten zijn hierdoor uitgesloten van berekening. Voor het gebied van de restweerstand is de thermokracht behandeld in IV. Het is twijfelachtig of de vergelijkingen van de standaardtheorie een bruikbaar resultaat kunnen geven voor de normale thermokracht als de thermische verstrooiing van electronen een rol speelt! Zelfs in het betrekkelijk eenvoudig te behandelen gebied boven $T=\Theta$ geeft

deze theorie het foutieve teken aan de thermokracht van een aantal éénwaardige metalen⁶⁸.

§ 3. Verkenning van de boltzmann-vergelijking voor de electronen

Een elektrisch veld \mathbf{E} verhoogt de quasi-impuls $\hbar\mathbf{k}$ van ieder electron per sec. met een bedrag $-e\mathbf{E}$. Indien het elektrisch veld τ sec. werkt is ieder punt in de k -ruimte over een afstand $-e\mathbf{E}\tau/\hbar$ verschoven. Alle toestanden met $E \ll \zeta$ hebben een bezettingskans 1 en met $E \gg \zeta$ een kans 0. Het elektrische veld veroorzaakt dus slechts een verandering in de verdelingsfunctie in de buurt van $E=\zeta$. Dit is in fig. 2a aangegeven. De bezetting van de toestanden in de k -ruimte verandert ook in het geval van een temperatuurgradient alleen bij $E=\zeta$. Bovendien is voor $E=\zeta$ de bezetting onafhankelijk van de temperatuur ($f^0 = \frac{1}{2}$). De stroming van de electronen t. g. v. een temperatuurgradient heeft dus geen verandering van de bezetting tot gevolg voor $E=\zeta$. Een en ander resulteert in een verandering van f^0 ten gevolge van een $\text{grad}T$ zoals in fig. 2b is aangegeven.

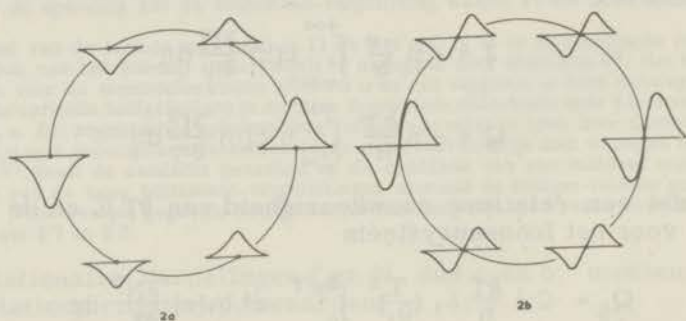


Fig. 2. Op verschillende plaatsen van het fermi-oppervlak is de toename van de afwijking $f-f^0$ van de evenwichtsverdelingsfunctie f^0 schematisch weergegeven; (breedte van $f-f^0$ ongeveer kT)
 a) door een elektrisch veld: $\partial f/\partial t \sim eE \partial f^0/\partial E$
 b) door een temperatuurgradient: $\partial f/\partial t \sim (dT/dx)(E-\zeta) \partial f^0/\partial E$

Het tempo waarmee in het geval van een elektrisch veld de stationaire verdeling zich instelt wordt bepaald door het verloop der verdeling van $f - f^0$, dus g , over een oppervlak van constante energie, veeleer dan door het radiële verloop der verdeling. De warmtestroom die behoort bij verdeling 2a is in eerste benadering nul omdat $\partial f^0/\partial \eta$ even is in η . Omdat E , k , enz iets veranderen als functie van $E=\zeta(1+p\eta kT/\zeta)$ met $p \approx 1$ is de verdeling 2a een weinig oneven; deze verdeling heeft dus iets van het verdelings-type 2b bijgemengd en draagt dus een warmtestroom, die we, omdat hij direct aanleiding geeft tot het peltier-effect, peltierstroom zullen noemen*.

* Eigenlijk wordt de energie ζ getransporteerd, maar deze geeft geen peltier-effect in metalen.

Het karakter van de verdelingsfunctie $c(\eta)$ bij een temperatuurgradient is oneven; de „warmte“ die een electron transporteert is niet E maar $E - \zeta$; zie IV. De verdelingsfunctie 2b heeft een geringe even bijmenging door de zwakke E -afhankelijkheid van k enz. waardoor een dergelijke verdeling toch een elektrische stroom kan dragen. Het elektrische veld dat nodig is om deze stroom te compenseren correspondeert met de thermokracht.

Het aldus geschetste beeld voert in het geval van elastische verstrooiing, b.v. door verontreinigingen, tot zeer bepaalde relaties zoals in IV beschreven is. Voor niet-elastische verstrooiing door fononen, daarentegen, hebben we impliciet door de aanname

$f = f^0 + c(\eta)(\partial f^0/\partial \eta)k_x/kT$ weliswaar een slechts van E afhankelijke effectieve relaxatietijd ingevoerd maar de botsingsintegraal heeft een dergelijke vorm dat deze relaxatietijd een afhankelijkheid van η veeleer dan van E zal vertonen en bovendien afhankelijk zal zijn van de aard van het uitwendige veld.

Omdat $P(\eta, -z) = -P(-\eta, z)$ en $\partial f^0/\partial \eta$ een even functie van η is, is de botsingsintegraal $\int [\dots] \dots dz$ in 24 even of oneven als $c(\eta)$ even of oneven is. Deze stelling beheerst onze uitwerking van de boltzmann-vergelijking.

Voor de berekening van de elektrische weerstand ($dT/dx=0$) is het rechterlid in 24 even, dus $c(\eta)$ even. Evenzo is voor de berekening van de warmtestroom ($d\mu/dx=0$) $c(\eta)$ uit 24 een oneven functie van η . Voor even c is $Q=0$ voor oneven c is $J=0$; bovenstaande analyse geeft dus geen thermoelectrische effecten.

Voor even c zal de belangrijkste bijdrage uit de botsingsintegraal komen van

$$S_{HC} = \sum_s \alpha_s \int_{-\Theta_s/T}^{+\Theta_s/T} c(\eta+z) \left\{ -\frac{D}{\zeta} \left(\frac{T}{\Theta_s} \right)^2 z^2 \right\} \frac{P(\eta, z) z^3}{\partial f^0/\partial \eta |z|} dz \quad 5, 30$$

bv. is het tweede gedeelte van de botsingsintegraal

$$S_{VC} = \sum_s \alpha_s \int_{-\Theta/T}^{+\Theta/T} \{ c(\eta+z) (1+z kT/2\zeta) - c(\eta) \} \frac{P(\eta, z) z^3}{\partial f^0/\partial \eta |z|} dz \quad 5, 31$$

bijna nul * als $c(\eta)$ constant is. Als de oplossing van c oneven moet zijn is de situatie precies omgekeerd: de grootste bijdrage komt van S_V , de kleinste van S_H . Bij hogere temperaturen echter wordt - ook bij oneven c - S_H belangrijker dan S_V door de coëfficiënt $(T/\Theta)^2$ in S_H en omdat $c(\eta+z) - c(\eta) \rightarrow 0$ als $z \ll 1$ (dus als $T \gg \Theta$) en op den duur wordt de gehele botsingsintegraal beheerst door S_H .

De botsingsintegraal hebben we gesplitst in S_H en S_V . S_H werkt vooral op een verdeling 2a, S_V op een verdeling van het type 2b. Een botsing van een electron tegen een roostergolf verandert de richting van het electron met $q/k \approx T/\Theta$ en de energie met $\approx kT$. Dergelijke botsingen zijn inefficiënt voor het in evenwicht brengen

* Als we namelijk $z kT/2\zeta$ t. a. v. 1 verwaarlozen.

van een verdeling die een elektrische stroom draagt zoals 2a: $f_k - f_{k'}$ is klein voor dergelijke verdelingen en een electron moet dus vele malen botsen om even effectief te zijn als een botsing over een hoek π (horizontale verstrooiing). In het geval van een temperatuurgradient is de energieafgifte van een electron $\hbar\omega = kT$ per botsing. We zien in fig. 2b dat zo'n enkele botsing onmiddellijk bijdraagt tot evenwicht. De effectieve relaxatietijd corresponderend met S_V zal dus ongeveer gelijk zijn aan de botsingstijd. (verticale verstrooiing *).

§ 4. De ideale elektrische en warmte-weerstand van de electronen

a) elektrische weerstand

Deze kan volgens § 3 worden berekend uit

$$S_{HC} = -(\hbar/m^*) d\mu/dx \quad 5, 32$$

Omdat S_H evenredig is met $\alpha_s (D/\zeta)(T/\theta)^2$ geldt, als $T \ll \theta$ zonder meer $\rho_{id} \sim T^5$. Nu is de integraaloperator S_H geen constante; uitvoeriger berekeningen (Wilson) hebben aangetoond dat de oplossing van 32 echter bijna een constante is. Het heeft dus zin een relaxatietijd τ_H corresponderende met S_H in te voeren: $S_{HC} = c/\tau_H$. Nemen we **

$$\tau_H^{-1} = 2(D/\zeta) \sum_s \alpha_s (T/\theta_s)^2 J_5(\theta/T) \quad 5, 33$$

dan krijgen we met behulp van 26 hetzelfde resultaat als de uitvoeriger berekeningen nl.

$$\rho = \rho_{imp} + \rho_{id}$$

waarin $\rho_{imp} = (m^*/ne^2) \tau_i^{-1}$ en $\rho_{id} = (m^*/ne^2) \tau_H^{-1}$ voor alle T.

Dus als $T \ll \theta$ $\rho_{id} \sim T^5 \sum_s C_s^2 / \theta_s^6$ en als $T \gg \theta$ $\rho_{id} \sim T \sum_s C_s^2 / \theta_s^2$.

b) warmte-weerstand

We hebben op pag. 63 gezien dat, als $T \ll \theta$, W_{id} kan worden berekend uit

$$S_{VC} = -(\hbar/m^*) k\eta dT/dx \quad 5, 34$$

Klemens⁶⁹ heeft deze vergelijking numeriek opgelost. Het blijkt dat $c(\eta)$ niet kan worden voorgesteld door $\eta c(0)$, zelfs niet door een eenvoudige machtreeks in η . Dit houdt in dat Mathiessen's regel voor de warmte weerstand slecht op zal gaan. In ieder geval

* De begrippen horizontale en verticale verstrooiing zijn ingevoerd door Klemens.

** $J_n(x) = \int_0^x z^n (e^z - 1)^{-1} (1 - e^{-z})^{-1} dz$. $J_3(\infty) = 7, 21$; $J_4(\infty) = 26$; $J_5(\infty) = 124, 4$; $J_n(x \ll 1) \approx x^{n-1} / (n-1)$

zal W_{id} , volgens 34 berekend evenredig met T^2 zijn als $T \ll \Theta$. We kiezen toch weer een effectieve relaxatietijd τ_V , zodanig dat we met behulp van 27 het resultaat van Klemens ($p=0,61$) of andere berekeningen vinden. Met

$$\tau_V^{-1} = (3p/\pi^2) \Sigma_s \alpha_s J_s \quad 5, 35$$

krijgen we

$$W_{id}^V = (m^*/ne^2) (LT)^{-1} \tau_V^{-1} \quad 5, 36$$

Stellen we voor $T \ll \Theta$ de totale warmteweerstand door

$$W = W_{imp} + W_{id} \text{ met } W_{imp} = \rho_{imp}/LT$$

dan wordt W_{id} gegeven door 35 en 36

als $W_{imp} \ll W_{id}$ volgens de exacte berekening van Klemens⁶⁹ met $p=0,61$

volgens de derde benadering van Sondheimer⁷⁰ met $p=0,75$

als $W_{imp} \gg W_{id}$ volgens iteratiemethode van Wilson⁵¹ met $p=1$.

We merken nog op dat de effectieve verhouding van Wiedemann-Franz-Lorenz voor ρ_{id} en W_{id} , $L_{eff} = \rho_{id}/W_{id}$ T ongelijk L is nl. als $T \ll \Theta$: $L_{eff}/L = \tau_V/\tau_H$ wat evenredig is met T^2 en kleiner dan 1. Voor hogere temperaturen gaat ook de horizontale verstrooiing bijdragen tot de warmteweerstand en is als $T \gg \Theta$ zelfs het belangrijkste. Omdat S_H beschreven kan worden met een relaxatietijd die bijna onafhankelijk van de vorm van $c(\eta)$ is, krijgen we voor *alle* temperaturen

$$W = W_{imp} + W_{id}^V + W_{id}^H = \rho_{imp}/LT + \rho_{id}/L_{eff}T + \rho_{id}/LT \quad 5, 37$$

Volgens uitvoeriger berekeningen* wordt de bijdrage van S_V tot W_{id} iets anders dan in 37: $W_{id}^H = \rho_{id}/LT$ heeft dan een extra factor $q=(1-J_7/2\pi^2 J_5)$. Deze wordt veroorzaakt door de term $zkT/2\zeta$ in de integrand van S_V . Deze term speelt geen rol als het rechterlid van 24 bijna een constante is zoals bij ρ_{id} maar wel bij de berekening van c in het geval van een temperatuurgradient. De waarde van de factor q stijgt van -1 bij $T \ll \Theta$ (in dit gebied is W_{id}^H echter te verwaarlozen t. o. v. W_{id}^V) via 0 bij $T \simeq \Theta/6$ tot $+1$ als $T \gg \Theta$ en is dus bij geen enkele T belangrijk.

Experimenteel heeft men de theorie op verschillende manieren trachten te verifiëren:

c) door nagaan van de *T*-afhankelijkheid van ρ_{id} en W_{id} in de extreme temperatuurgebieden

Als $T_1 \ll \Theta \ll T_2$ geeft de theorie volgens a) en b)

$\rho_{id} \sim T_1^5$; $W_{id} \sim T_1^2$; $\rho_{id} \sim T_2$ en $W_{id}(T_2) = \text{constant}$

Bij hoge temperaturen klopt de *T*-afhankelijkheid voor alle meta-

* zie bv. formule 9, 621, 5 in het boek van Wilson.

len uitstekend met de theorie. Dit is een gevolg van de aequipartitiewet voor de roostertrillingen en de wet van Wiedemann-Franz-Lorenz voor quasi-elastische botsingen ($\hbar\omega < kT$ als $\theta < T$) en als zodanig geen rechtvaardiging van de gemaakte veronderstellingen (vgl. IV, 3). Het is gebruikelijk de T -afhankelijkheid van de bij lage T gemeten transportgrootheden voor te stellen door de exponenten n en m ; dus $\rho_{id}(T_1) \sim T_1^n$ en $W_{id}(T_1) \sim T_1^m$. Het blijkt nu dat voor de éénwaardige metalen $n=5$ en $m=2$ de metingen in eerste benadering beschrijven. Als er afwijkingen optreden zijn deze meestal zodanig dat $n < 5$ en $m > 2$, bv. voor Cu, Ag en Au is $m \approx 2,4$ en $n \approx 4,5$. Afwijkende n kan men toeschrijven aan het feit dat bij dalende temperatuur U -processen relatief belangrijker worden voor de elektrische weerstand ($n < 5$). Bij zeer lage temperaturen zullen U -processen exponentieel uitsterven ($n \gg 5$). Bij zulke lage temperaturen verhindert de onzuiverheidsweerstand soms een nauwkeurige bepaling van n . Klemens verklaart $m \approx 2,4$ voor Cu, Ag en Au uit de bijdrage van W_{id}^H in 37 die sterker toeneemt dan W_{id}^V . Volgens de standaardtheorie is bij $T \approx \theta/20$ weliswaar $n \approx 2,1$, maar volgens het einde van deze paragraaf (pag. 68) is het waarschijnlijk dat de verhouding tussen horizontale en verticale strooiing groter is dan volgens de standaardtheorie berekend wordt*.

In vele metalen kan het fononenspectrum niet beschreven worden met een geluidsnelheid die in een bepaalde richting constant is; hierdoor ontstaan afwijkingen van de theoretische n en m .

d) door een vergelijking van de absolute waarden van ρ_{id} en W_{id}

De absolute waarden van de matrixelementen voor de wisselwerking tussen electronen en roostergolven zijn theoretisch zo onnauwkeurig bekend dat het in eerste aanleg beter is de betrekkingen tussen de gemeten $\rho_{id}(T_1)/T_1^5$, $W_{id}(T_1)/T_1^2$, $\rho_{id}(T_2)/T_2^5$ en $W_{id}(T_2)$ te vergelijken met de theorie. Een van deze betrekkingen die tussen $\rho_{id}(T_2)/T_2^5$ en $W_{id}(T_2)$, drukt de Wiedemann-Franz-Lorenz wet uit voor quasi-elastische verstrooiing zoals deze, als $T \gg \theta$, optreedt; hieraan is, vanzelfsprekend, steeds voldaan. Schrijven we de drie overige relaties, waarvan er twee onafhankelijk zijn, in de vorm ($D/\zeta = N_a^{-2/3}$)

$$\frac{\rho(T_2)}{T_1^5} / \frac{\rho(T_1)}{T_1^5} = D_2 f_{2,6}/498 \quad 5,38$$

$$W(T_2) / \frac{W(T_1)}{T_1^2} = D_3 f_{2,4} N_a^{-2/3} p^{-1}/76 \quad 5,39$$

$$\frac{\rho(T_1)}{T_1^5} / \frac{W(T_1)}{T_1^2} = D_4 f_{6,4} N_a^{-2/3} p^{-1} L \quad 6,5 \quad 5,40$$

* Bij de analyse van experimenten (met $m \neq 2$, ook al is $n \neq 5$) verdient het aanbeveling om $W \cdot p / (LT)$ als functie van T na te gaan. Zowel de horizontale verstrooiing als die t. g. v. onzuiverheden wordt hierdoor uit W geëlimineerd. Voor $W \cdot p / (LT)$ mogen we dan veeleer een T -afhankelijkheid die karakteristiek is voor S_V verwachten (nl. evenredig met $T^{2/5}$), dan voor $W \cdot p_{imp} / LT$.

dan geeft de standaard theorie $D_2=D_3=D_4=1$. In deze uitdrukkingen is $f_{nm} = (\sum_s C_s^2 / \Theta_s^n) / (\sum_s C_s^2 / \Theta_s^m)$.

Om experimentele waarden van de D 's te berekenen heeft men de factoren f_{nm} nodig. Deze hebben echter een tamelijk grote onzekerheid. Dit slaat vooral op f_{26} en f_{24} in 38 en 39 welke betrekkingen een brug slaan tussen lage *en* hoge temperaturen (zie discussie van D_2 en D_3 hieronder). De matrixelementen C_s zijn bij hoge temperaturen aanzienlijk kleiner (Bardeen⁵⁴) welk effect echter wordt (over-)gecompenseerd door het optreden van U-processen, waaraan transversale golven zeker deelnemen. Deze beide effecten zijn niet in de theorie, zoals die hiervoor is weergegeven, verdisconteerd. Men kan effectieve koppelingsconstanten $\sum_s C_s^2 / \Theta_s^2$ voor hoge temperaturen invoeren; deze staan echter niet in een eenvoudige relatie tot overeenkomstige grootheden bij lage temperaturen; dit wordt veroorzaakt door anisotropie van de roostergolven, de hoekafhankelijkheid van de Bardeen-verstrooiingsformule en U-processen bij hoge temperaturen (Jones⁷¹).

Voor de elektrische weerstand kan men het T-verloop voor vele metalen voorstellen door $\rho_{id} \sim (T^5 / \Theta^6) J_5(\Theta/T)$ (Grüneisen); de gebruikte Θ is echter theoretisch niet te rechtvaardigen. Het merkwaardige is dat voor vele metalen (o.a. Cu, Ag en Au) $\Theta_R \approx \Theta_D$. Voor 38 wil dit zeggen dat $D_2=1$ als $f_{26}=\Theta_D^4$. Vanwege deze quasi-overeenstemming heeft men aanvankelijk aan de theorie van Bloch (zie a) meer kwantitatieve betekenis toegekend dan die theorie verdient; Blackman⁷² vooral heeft hier de aandacht op gevestigd.

Voor de warmte weerstand heeft men eveneens een merkwaardige regelmaat in de experimentele gegevens bij lage temperaturen vergeleken met die bij hoge temperaturen gevonden. Kiest men nl. in 39 $f_{24}=\Theta_D^2$ (dus Θ uit rooster-soortelijke warmte) en $N_3=1$ dan vinden we voor een 17-tal eenvoudige metalen voor D_3 waarden die alle tussen 4 en 8 liggen. Voor Cu 7,6, voor Na 6,3, voor Al 4,3 enz. Meestal drukt men afwijkingen van de formule met $D_3=1$ uit in N_3 met $D_3=1$ en $f_{2,4}=\Theta_D^2$. Men vindt voor $(N_3)_{\text{eff}}$ waarden tussen 0,12 en 0,05.

Moeilijker te begrijpen zijn de afwijkende waarden van D_4 in 40. De kleinst mogelijke D_4 krijgt men door de grootst mogelijke f_{64} te kiezen**, maar is voor de éénwaardige metalen toch nog groter dan 1; bv. $D_4=4$ à 5 voor Cu, Ag en Au terwijl voor Na $D_4 \approx 2,8$ en groter voor de overige alkalimetalen⁷³.

Theoretisch kan men voor D_4 aan twee verklaringen denken.

a) het fermi-oppervlak raakt in verschillende punten aan grensvlakken van brillouin-zônes. De horizontale verstrooiing is een stromende beweging van electronen *langs* het fermi-oppervlak.

* De Θ die nodig is om ρ_{id} bij de formule van Grüneisen aan te passen geeft men soms wel aan met Θ_R . Evenzo geeft Θ_D aansluiting van de roostersoorlijke warmte bij de debije-formule.

** Deze maximale f_{64} bedraagt ongeveer Θ_D^{-2} en treedt, als men in aanmerking neemt dat $\Theta_1 \approx 1,5 \Theta_r$, op als $C_t \approx C_1$.

Zouden er op dit oppervlak inderdaad meerdere punten zijn waar $f-f^0=0$ dan kan de horizontale verstrooiing efficiënter optreden; (volgens Klemens⁷⁴ 5 maal voor lichaamsgecentreerde en 12 maal voor vlakgecentreerde éénwaardige metalen). De verticale strooiing wordt door dit mechanisme niet beïnvloed.

b) het fermi-oppervlak komt, zonder het te raken, dicht bij grensvlakken van brillouin-zones. Als het fermi-oppervlak iets is uitgestulpt in de richting van nabijliggende grensvlakken van brillouin-zones wordt de temperatuur beneden welke U-processen in de éénwaardige metalen niet meer optreden verlaagd, zodat zij kleiner dan $0,03 \Theta$ wordt. Het is dus mogelijk dat in het gebied waar men ρ_{id} heeft gemeten U-processen een grote rol spelen en de D_4 aanzienlijk vergroten.

In het midden latend of geval b) ook beschreven kan worden met het mechanisme a) van Klemens is er o.i. wel een belangrijk verschil tussen a) en b). Bij a) moeten we verwachten dat ρ_{id} , ook bij de allerlaagste T evenredig met T^5 blijft, terwijl bij de situatie in b), als men er in slaagt ρ bij nog lagere T te bepalen, deze op den duur over zal gaan in het werkelijke T^5 gebied, zonder U-processen. Voor Na ($\Theta_D \approx 150^\circ\text{K}$) is⁷⁵ inderdaad $\rho_{id} \sim T^6$ in een klein T-gebied beneden ongeveer 7°K ; dit kan echter ook samenhangen met meesleep-effecten (§ 7 en § 8).

§ 5. Warmtegeleiding door fononen

De warmtegeleiding in een metaalrooster wordt in belangrijke mate beperkt door wisselwerking van de roostergolven met de electronen. Nemen we voorlopig aan dat het electronensysteem in thermodynamisch evenwicht blijft in aanwezigheid van een temperatuurgradient. In de formules 14a en 25 wil dit zeggen g_k resp. $c(\eta)=0$. Als bovendien $\tau_{pp}=\infty$, waarmee we verstrooiing van roostergolven onderling en met onzuiverheden uitsluiten, bepaalt de overblijvende $\partial N_q/\partial t$ de „ideale” roostergeleiding. De oplossing van de boltzmann-vergelijking is in dit geval eenvoudig te geven. Dit is een gevolg van het feit dat de wisselwerking tussen fononen met een zekere q en de electronen plaats vindt onafhankelijk van de fononen met een andere q . We zien dit reeds in 14a waar n_q in principe te berekenen is zonder een aanname te maken betreffende de vorm van de functie $n(q)$ zoals dit voor g_k in $\partial f/\partial t$ wel nodig was, evenals voor de berekening van τ_{pp} . In ander verband noemt Herring⁷⁶ zo'n situatie „relaxation of a single mode”. Deze omstandigheid maakt dat de roostergeleiding in metalen een waardevoller gegeven is voor de kennis van de wisselwerking tussen electronen en fononen dan ρ_{id} .

De oplossing van $b_s(z)$ uit 25 met $c=0$ en $\tau_{pp} = \infty$ is *

$$b_s(z) = - u_s^2 \frac{\hbar}{kT} k \text{ grad} T \tau_{pe}^s \quad 5, 41$$

* Dit is een algemeen geldende vergelijking om b_s en daarmee Q_g (28) te berekenen als τ bekend is.

in welke uitdrukking de relaxatietijd τ_{pe}^s van de roostergolf q gegeven is door

$$(\tau_{pe}^s)^{-1} = \beta_s \int_{-\infty}^{+\infty} -P(\eta, z) \frac{\partial N^0}{\partial z} d\eta = \beta_s z \quad 5, 42$$

De relaxatietijd is dus evenredig met q^{-1} en onafhankelijk van T en θ .

Omdat we met 42 de relaxatietijd van de energie van een enkele roostergolf hebben berekend kan de temperatuur van het rooster τ_{pe}^s niet beïnvloeden. Dat τ_{pe}^s onafhankelijk is van T wil dus zeggen dat τ_{pe}^s ook niet beïnvloed wordt door de temperatuur van het electronensysteem. De demping van een geluidsgolf door electronen gedraagt zich dus in dit verband analogoos aan de demping voor onzuiverheden.

Combineren we 41 en 42 met 28 dan krijgen we voor het „ideale“ warmtegeleidingsvermogen in het rooster

$$\lambda_g = k^3 \left(\frac{M}{\rho}\right) \frac{\hbar}{3\pi^2 m^*} T^2 J_3 \Sigma_s C_s^{-2} \quad 5, 43$$

Het roostergeleidingsvermogen in metalen is slechts meetbaar als de electronengeleiding zeer wordt verminderd door de toevoeging van verontreinigingen. Door hoeveelheid en aard der verontreiniging te variëren kan men gegevens verkrijgen betreffende de intrinsieke roosterweerstand - d.w.z. veroorzaakt door electronen - in een zuiver metaal. Deze is op het ogenblik bekend voor Cu, Ag en Au verder voor Sn, Pb en In en voldoet inderdaad aan de T -afhankelijkheid uitgedrukt in 43, althans beneden $5 \times 10^0 K$.

Formule 43 suggereert dat meting van λ_g bruikbare informatie kan geven over de wisselwerkingsparameter C_s . Dit is inderdaad het geval; echter niet dan nadat een belangrijk nevenprobleem theoretisch in aanmerking is genomen. Indien nl. transversale golven geen of zwakke wisselwerking hebben met het electronensysteem, dus $C_t \approx 0$ in 43, zouden we volgens 43 een zeer groot geleidingsvermogen moeten verwachten. Dit zou van dezelfde grootte moeten zijn als in dielectrica als KCl, diamant enz. bij lage temperaturen en dus ook in zuivere metalen waarneembaar.

Echter, de wisselwerking tussen de roostergolven onderling beperkt *indirect* de warmtestroom. Deze wisselwerking heeft o. a. 3-fonon N -processen tot gevolg die we kunnen definiëren met

$$q_1 + q_2 \rightleftharpoons q_3 ; \omega_1 + \omega_2 = \omega_3 \quad 5, 44$$

Onder invloed van uitsluitend dergelijke processen blijft behalve de energie $E_p = \Sigma N \hbar \omega_q$ ook de totale „fononenimpuls“ $I_p = \Sigma N q$ constant. Hieruit kan men afleiden dat niet alleen $N^0 = (\exp \hbar \omega / kT - 1)^{-1}$ een stationaire verdeling is, maar ook

$$N' = \left(\exp \frac{\hbar \omega - \lambda_p \cdot q}{kT} - 1 \right)^{-1} \quad 5, 45$$

waarin λ_p een constante, onafhankelijk van q en s is.

De verdeling 45, die een fononen- dus een warmtestroom draagt, wordt dus door 3-fonon N-processen niet beïnvloed. Dergelijke processen, een gevolg vanderdemachts-termen in de energie van de roostertrillingen als functie van de amplitude, dragen dus niet *direct* bij tot de warmte weerstand. In het algemeen echter zal een temperatuurgradient gecombineerd met andere verstrooiingsprocessen een stroomdragende verdeling trachten in te stellen die afwijkt van het type 45. In zo'n geval kunnen processen 44 de impulsstroom verplaatsen van punten in de q-ruimte waar de werking van onzuiverheden klein is naar daar waar hij groot is. Op deze manier *bevorderen* 3-fonon N-processen de werking van de onzuiverheden en electronen bij het bereiken van een fononen-evenwicht en dragen dus *indirect* bij tot de warmte weerstand in het rooster.

De verstrooiing van roostergolven aan puntvormige onzuiverheden, bv. vreemde atomen, vormt een goed voorbeeld om de belangrijkheid van 3-fonon N-processen aan te demonstreren. Voor grote golflengten is de τ die behoort bij puntfouten evenredig met q^{-4} (rayleigh-verstrooiing). Dit geeft gesubstitueerd in de formules 41 en 28 een oneindige geleiding. De integraal van 28 divergeert omdat de toename van de vrije weglengte sneller is dan de afname van het aantal fononen in een interval $d\omega$. De 3-fonon N-processen zorgen echter toch voor een eindige weerstand.

Klemens⁷⁷ heeft getracht de indirecte werking van genoemde processen in formule te brengen. Deze theorie is zeer moeilijk te overzien; de gebruikte benaderingen zijn dikwijls met „gevoelsargumenten” verantwoord. Voor roosteronregelmatigheden waarbij $\tau \sim q^{-n}$ dus $\tau = \tau_1 z^{-n}$ wordt, als resultaat van de analyse van Klemens, de effectieve relaxatietijd voor alle fononen waarvoor $\hbar\omega < kT$, dus $z < 1$ vervangen door die waarvoor $\hbar\omega = kT$. Het geleidingsvermogen is daardoor evenredig met

$$\tau_1 \left[\int_0^1 z^4 |\partial N^0 / \partial z| dz + \int_1^\infty z^{4-n} |\partial N^0 / \partial z| dz \right]$$

waarin het eerste stuk als $n=4$ met 30% van de totale geleiding correspondeert terwijl dit stuk zonder 3-fonon N-processen tot een oneindige warmtestroom aanleiding geeft.

Berman c. s.⁷⁸ gebruiken in een overzichtsartikel waar ze de invloed van isotopen op de geleiding in roosters als KCl, Ge enz. nagaan een formule van Ziman, geldig voor oneindig sterke 3-fonon N-processen. Deze komt neer op het vervangen van bovenstaande integraal door $\tau_1 J_4^2 / J_8$ waarmee een ongeveer 80-maal kleinere geleiding correspondeert.

De verstrooiing van een roostergolf aan een isotopenrooster is nauwkeurig te berekenen. De theoretische warmtegeleiding is dus alleen onzeker door de wijze waarop 3-fonon N-processen in rekening worden gebracht. Ofschoon het gewoonlijk niet eenvoudig is de isotopenweerstand experimenteel te isoleren is deze volgens Slack⁷⁹ in Ge, KCl en SiO₂ overheersend. Volgens dezelfde analyse onderschat Klemens de invloed van 3-fonon N-processen een factor 4 terwijl volgens Berman⁷⁸ de formule van Ziman de invloed van deze processen een factor 20 overschat,

Voor het pseudo-isotopenrooster in een CuAu-legering, waarvan de isotopenweerstand is gemeten door Kemp⁸⁰ c. s. geeft de formule van Klemens een overschatting met een factor 2.

Terugkerend tot ons uitgangspunt, zullen we de warmtestroom door transversale golven, als deze niet in directe wisselwerking staan met de electronen, dus als $C_t=0$, op twee manieren in rekening trachten te brengen:

a) de effectieve relaxatietijd voor transversale golven is gelijk aan τ_{pe} zoals die voor longitudinale berekend is (42). Dus $\tau_{pe}^t = \tau_{pe}^l = (\beta_1 z)^{-1}$ (Klemens).

b) de afwijking van het evenwicht, uitgedrukt in $b(z)$, is voor transversale golven gelijk aan de voor longitudinale reeds berekende; dus $b_t = b_l = -u_1^2(\hbar/kT)k \text{ grad} T \tau_{pe}^l$. Dit sluit, in tegenstelling tot a, aan bij de verdeling 45 met een λ_p die voor l- en t-golven gelijk is en verdient daarom de voorkeur boven a.

In plaats van de eerder genoemde formule 43, $\lambda_g = A \Sigma_s C_s^{-2}$, die als $C_t=C_1$ overgaat in $\lambda_g^0 = 3AC_1^{-2}$, krijgen we in de gevallen a en b respectievelijk

$$\lambda_g^a = AC_1^{-2} \Sigma_s (\Theta_1/\Theta_s) \quad \text{en} \quad \lambda_g^b = AC_1^{-2} \Sigma_s (\Theta_1/\Theta_s)^3$$

Omdat, althans in kubische metalen, $\Theta_1 \approx 1,5 \Theta_t$ geven de drie genoemde mogelijkheden de roostergeleiding in de verhouding

$$\lambda_g^0 : \lambda_g^a : \lambda_g^b = 3 : 4 : 7,6$$

We zullen nu dit resultaat in verband brengen met andere transporteffecten, waarvoor alleen de ideale warmteweerstand voor $T \gg \Theta$ in aanmerking komt. Voor de twee extreme gevallen: $C_t=C_1$ (onderstelling bij λ_g^0) en $C_t=0$ (onderstelling bij λ_g^a en λ_g^b) heeft $W_{id} \sim T^2 \Sigma_s C_s^2 / \Theta_s^4$ waarden in de verhouding 11:1.

Het product $(W_{id}/T^2) \times (\lambda_g/T^2)$, dat in de extreme gevallen onafhankelijk is van de C's, heeft dus in de drie genoemde gevallen 0, a en b waarden met de verhouding 33:4:7,6 = 1:0,12:0,23.

Schrijven we het verband tussen λ_g en W_{id} aldus

$$(\lambda_g/T^2) \times (W_{id}/T^2) = D_5 \cdot 490 p \Theta_D^4 N_a^{-4/3} \quad 5,46$$

dan is als $C_t=C_1$ (Makinson): $D_5=1$

als $C_t=0$ (Bloch) : $D_5=0,12$ resp. 0,23 afhankelijk ervan of a dan wel b aangehouden wordt voor de verrekening van de 3-fonon N-processen*.

Voor Cu, Ag en Au blijkt D_5 ongeveer 1 te zijn. Het is tot dusver niet gelukt de roostergeleiding te bepalen in Na en de overige alkalimetalen. Voor andere dan éénwaardige metalen heeft een ver-

* Klemens berekent voor dit product $(W_{id}/T^2) \times (\lambda_g/T^2)$ voor de gevallen $C_t=C_1$ resp. $C_t=0$ de verhouding 1:0,05. Dit van het onze (1:0,23) afwijkende resultaat is gedeeltelijk veroorzaakt door een slordige verrekening van het verschil in Θ_t en Θ_l en gedeeltelijk door de invloed van 3-fonon N-processen te berekenen met a. De conclusie van Klemens⁷³ dat uit experimentele waarden van D_5 , volgt dat het „makinson-schema" sterk de voorkeur verdient, is daarom niet overtuigend.

gelijking van D_5 met de waarde 1 niet meer dan een oriënterende betekenis.

§ 6. Verstrooiing van fononen aan roosterfouten

We zullen een eenvoudig overzicht geven van de meest naar voren komende belemmeringen van de fononen-stroom in een onregelmatig rooster.

De invloed van niet-harmonische termen in de roosterpotentiaal op de warmtestroom is voor het eerst onderzocht door Peierls⁸². In tegenstelling tot de in § 5 besproken 3-fonon N-processen kunnen 3-fonon U-processen bv. $g_1+g_2 \rightarrow g_3+K$ en $\omega_1+\omega_2=\omega_3$ (waarin K een vector is van het reciproke rooster) de fononenstroom direct beïnvloeden. Het aantal mogelijkheden van dergelijke processen hangt sterk af van de variatie in $\omega(g)$ over de verschillende voortplantings- en polarisatierichtingen. Volgens Peierls is de warmteweerstand t. g. v. U-processen $W_U \approx T^{-a} e^{-b/T}$ met a en $b \approx 1$.

In éénkristallen wordt bij voldoende lage temperaturen de warmtegeleiding beheerst door de uitwendige kristalvlakken. De invloed van deze kan worden beschreven met een constante vrije weglengte of relaxatietijd. Naar aanleiding van de klassieke experimenten van de Haas en Biermasz⁸³ is een kwantitatieve theorie hiervoor gegeven door Casimir⁸⁴. De bijbehorende warmteweerstand $W_B \sim T^{-3}$.

Bij onderzoeken van Berman⁸⁵ c. s., die ten doel hadden de warmteweerstand volgens Peierls na te gaan, bleek de warmtegeleiding over een aanzienlijk temperatuurgebied veel kleiner te zijn dan additie van W_U en W_B doet vermoeden. We hebben reeds gezien dat de verstrooiing door puntfouten in de vorm van isotopen hiervoor verantwoordelijk is te stellen.

De theorie van verschillende andere fouten zoals die een rooster kunnen voorkomen, als chemische verontreinigingen, dislocaties, enz., is ontwikkeld door Klemens^{86,88}, de resultaten ervan zullen we in het kort weergeven. Het is gewenst duidelijk verschil te maken tussen de frequentie-afhankelijkheid en de absolute waarde van de verstrooiingssterkte der verschillende roosterfouten. De eerste is nl. op veel algemener gronden te berekenen dan de absolute waarde.

a) *Puntfouten* geven aanleiding tot verstrooiing⁸⁶; (i) door afwijkende massa, (ii) door afwijkende elasticiteitscoëfficiënt voor de binding met buuratomen en (iii) door inwendige spanningen in het rooster om de onzuiverheid welke te beschrijven zijn met afwijkende bindingsconstanten met de omgeving. De laatste worden uitgedrukt in de grüneisen-constante γ , die een relatie geeft tussen de atoomafstand en de elasticiteitscoëfficiënt van de atomen. De relaxatietijd voor puntfouten is algemeen voor te stellen door

$$\tau^{-1} = x \frac{\Omega}{u^3} S^2 \omega^4$$

waarin x de concentratie van de onzuiverheden. S^2 is een maat voor het verstrooiingsvermogen, die afhangt van de wijze waarop de puntfout bijdraagt tot de verstrooiing:

Voor een atoom waarvan de massa ΔM afwijkt van de gemiddelde M is $S^2 = (\Delta M/M)^2/12$. Als de afwijkende binding met de buren wordt weergegeven door een variatie in de geluidssnelheid $\Delta u/u$ is de hiermee corresponderende $S^2 = 2/3(\Delta u/u)^2$. Voor een atoom met diameter $R + \Delta R$ bedraagt $S^2 = 2,5 \gamma (\Delta R/R)^2$.

b) Voor willekeurige georiënteerde *dislocaties* geldt⁸⁶

$$\tau^{-1} = x b^2 \gamma^2 \omega / 20 \quad 5, 48$$

waarin x het aantal dislocatielijnen per cm^2 en b de burgers-vector. Verondersteld is dat de dislocatielijnen onafhankelijk van elkaar werkzaam zijn. Bovenstaande relaxatietijd heeft betrekking op het spanningsveld om de dislocatielijn; (de verstrooiing t. g. v. de kern $\sim \omega^3$ en is verwaarloosbaar voor langere golven).

c) *Inwendige sub-grenzen in kristalkorrels*

Hiermee bedoelen we grenzen opgebouwd uit een zeer regelmatig netwerk van dislocatielijnen²⁷. Als de grens een zeer grote wanorde vertoont - door opeenhoping in meerdere atoomlagen van vreemde atomen en daaraan gekoppelde dislocatie-structuren - spreken we liever van kristalkorrelgrens, (zie f); het onderscheid tussen beide typen is moeilijk scherp te definiëren. De onderlinge orientatie ϵ tussen de stukken éénkristal aan weerszijden van een subgrens geeft aanleiding tot verstrooiing waarvoor geldt⁸⁶.

$$\tau^{-1} = x \epsilon^2 \gamma^2 u / 40 \quad 5, 49a$$

waarin x het aantal grenzen per cm lengte. Preciseren we een sub-grens nader als een structuur van evenwijdige dislocatielijnen met een onderlinge afstand b/ϵ . Als de golflengte groot is t. o. v. deze afstand ($qa < \epsilon$) veroorzaakt het spanningsveld van de dislocatielijnen een relaxatietijd⁸⁶

$$\tau^{-1} = x \epsilon^2 \gamma^2 (a^2 / u) \omega^2 \quad 5, 49$$

Voor kleine golflengte echter ($qa > \epsilon$) moeten we de dislocaties als onafhankelijk beschouwen en de relaxatietijd berekenen met 48; (het aantal dislocatielijnen per cm^2 bedraagt $x \epsilon/b$ als x het aantal subgrenzen per cm lengte).

d) *Stapel fouten*. Deze kunnen worden opgevat als tussengeschoven of ontbrekende roostervlakken in vlakgecenterd-kubische of hexagonale kristallen. Het spanningsveld geeft aanleiding tot een verstrooiing waarvoor geldt⁸⁸.

$$\tau^{-1} = x \gamma^2 (a^2 / 15 u) \omega^2 \quad 5, 50$$

e) *Uitwendige kristalbegrenzingsen*. Als we aannemen dat het kristaloppervlak de fononen diffuus verstrooid en overige verstrooiingsmechanismen te verwaarlozen zijn kan de warmtegeleiding formeel beschreven worden met een van de frequentie onafhankelijke relaxatietijd van de grootte

$$\tau^{-1} = u/l \quad 5, 51$$

Het laat zich wel aanvoelen dat l in deze formule een kleinste afmeting van het kristal is. Als er tevens een spiegelreflectie van fononen optreedt wordt de relaxatietijd groter en in het algemeen afhankelijk van de frequentie. Omdat de verstrooiing gelocaliseerd is op het oppervlak moet men verwachten dat bij aanwezigheid van andere roosterfouten de optelling van de bij de laatste behorende relaxatietijd bij 51 onnauwkeurig is; de effectieve l in 51 moet kleiner genomen worden (Herring⁸⁹).

f) *Kristalkorrelgrenzen*

Bij zeer grote wanorde in de laag zal 51 van toepassing zijn. Bij een meer geordende grenslaag daarentegen worden fononen verstrooid door het orientatieverschil en door de dislocaties in de grenslaag. Formule 49a suggereert voor zo'n grenslaag een effectieve vrije weglengte die ongeveer $40/\epsilon^2\gamma^2$, dus $6/\epsilon^2$ maal groter is dan de afstand tussen de korrelgrenzen. Het is o.i. twijfelachtig of we in een polikristallijne legering als $\epsilon \approx 1$ nog van een regelmatige structuur kunnen spreken; in zo'n geval verwachten we veeleer dat 51 van toepassing zal zijn.

Bovenstaande resultaten van in hoofdzaak door Klemens gemaakte berekeningen kunnen niet meer dan een richtingwijzer zijn bij de interpretatie van roostergeleiding in vaste stoffen. De grote moeilijkheid hierbij is dat bovenstaande fouten model-fouten zijn terwijl een onregelmatige roosterstructuur in werkelijkheid opgebouwd is uit een conglomeraat van model-fouten die veelal niet onafhankelijk van elkaar beschouwd mogen worden. Toch mogen we stellen dat voortgezet onderzoek op het gebied van warmtegeleiding belangrijke gegevens kan leveren voor structuurfouten in vaste stoffen. Pogingen in dit gebied zullen voorlopig gericht moeten zijn op het realiseren van model-fouten, liefst parallel aan de waarneming van andere grootheden die gevoelig zijn voor de structuur.

Als τ bekend is wordt de warmtegeleiding verkregen uit 28 en 41

$$\lambda_g = -\sum_s u_s^2 \frac{k}{Q} \left(\frac{T}{\Theta_s} \right)^3 \int_0^{\Theta_s/T} z^4 \tau \frac{\partial N^0}{\partial z} \quad 5, 52$$

De ω -afhankelijkheid van τ bepaalt de T -afhankelijkheid van λ ; immers als $\tau^{-1} = A\omega^m = A(kT/\hbar)^m z^m$ wordt volgens 52 $\lambda \sim T^{3-m}$ (A is in alle besproken gevallen onafhankelijk van T). Als τ onafhankelijk is van ω kan 52 ook geschreven worden in de vorm

$$\lambda_g = \frac{1}{3} \sum_s u_s^2 \tau C(s) \quad 5, 53$$

waarin $C(s)$ de soortelijke warmte per cm^3 van de roostergolven. Gewoonlijk is τ wel afhankelijk van ω ; omdat de grootste bijdrage tot 52 komt van de thermische fononen met $\omega \approx kT/\hbar$ kunnen we in eerste benadering echter 53 blijven gebruiken mits we voor $\tau(\omega)$

de relaxatietijd bij $\omega = kT/\hbar$ nemen. Exacte berekening levert de correctiefactor J_{4-m}/J_4 . Dus in plaats van 53:

$$\kappa_g = \frac{1}{3} \frac{J_{4-m}}{J_4} \Sigma_s u_s^2 \tau \left(\frac{kT}{\hbar} \right) C(s) \quad 5, 54$$

In rekening brengen van 3-fonon N-processen volgens de theorie van Klemens zoals in § 5 beschreven is voor puntfouten, is equivalent aan de vervanging van J_{4-m} in 54 door

$$\int_0^1 z^4 |\partial N^0 / \partial z| dz + \int_1^\infty z^{4-m} |\partial N^0 / \partial z| dz$$

welk verschil slechts belangrijk is als $m \geq 3$.

Het is van belang op te merken dat bij roosterfouten van verschillend type geen „matthiessen-regel“ kan worden afgeleid. De formules 52 en volgende gelden slechts als één frequentieafhankelijkheid domineert. Als meerdere relaxatiemechanismen i met partiële weerstanden volgens 54, groot $(\lambda_g)_i^{-1}$ gelijktijdig werkzaam zijn is $\tau^{-1} = \Sigma_i \tau_i^{-1}$ wel een goede benadering voor de relaxatietijd, maar de geleiding moet in zulke gevallen berekend worden met formule 52 en leidt tot een resultaat waarbij $\lambda_g^{-1} > \Sigma_i (\lambda_g)_i^{-1}$. Vooral bij verschillende ω -afhankelijkheid van de τ_i 's kan deze ongelijkheid tamelijk groot zijn.

§ 7. *Qualitatieve beschouwingen over meesleepeffecten („phonon-drag“)*

We hebben tot dusver verondersteld dat het rooster in thermodynamisch evenwicht blijft bij een gestoorde elektronen verdeling; een analoge veronderstelling is gemaakt t.a.v. het elektronensysteem in aanwezigheid van een fononen-stroom. Deze veronderstellingen zijn echter niet zonder meer te verantwoorden. Een doorzichtige benadering van de problemen die hier het gevolg van zijn kan men baseren op algemene, statistische argumenten die voor het eerst gegeven zijn door Peierls⁹⁰.

Bij de berekening van de verdelingsfunctie van onafhankelijke elektronen leiden de voorwaarden t.a.v. het constant zijn van het totale aantal elektronen en de totale energie tot de gewone fermi-verdelingsfunctie

$$f^0 = \left(e^{\frac{E-\zeta}{kT}} + 1 \right)^{-1} \quad 5, 54$$

onafhankelijk van de aard der wisselwerking. Als echter de wisselwerking tussen de elektronen zodanig is dat de totale elektronen-impuls constant blijft, dus tevens geldt $\Sigma_k f_k k = I_e$, is de algemenere verdeling

$$f^1 = \left(e^{\frac{E-\zeta-\Delta_e k}{kT}} + 1 \right)^{-1} \quad 5, 55$$

eveneens een evenwichtsverdeling. Met f^1 correspondeert een elektrische stroom die bepaald is door Δ_e , dus door I_e .

Als de wisselwerking tussen de roostergolven zodanig is dat behalve de energie $\sum_{\mathbf{q}} N_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} = E_p$ ook de totale fononen-impuls $I_p = \sum_{\mathbf{q}} N_{\mathbf{q}} \mathbf{q}$ constant is krijgen we in de plaats van de gewone bose-verdeling

$$N^0 = (e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1)^{-1} \quad 5, 56$$

de meer algemene verdeling

$$N^1 = (e^{\frac{\hbar \omega - \lambda_p \mathbf{q}}{kT}} - 1)^{-1} \quad 5, 57$$

Ook deze correspondeert met een stroom, nl. van fononen, die is bepaald door λ_p dus door I_p .

We kunnen nog een stap verder gaan. Sluiten we U-processen uit, dan is de wisselwerking tussen electronen en fononen voor het overige zodanig, dat behalve de totale energie, ook de totale impuls van het gecombineerde systeem een constante is. De nevencondities

$$\sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} \mathbf{k} + \sum_{\mathbf{q}} N_{\mathbf{q}} \mathbf{q} = I_{\text{tot}} \quad \text{en} \quad \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} N_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} = E_{\text{tot}} \quad 5, 58$$

leiden tot de verdelingen 55 en 57 met

$$\lambda_e = \lambda_p \quad 5, 59$$

De electronen- en fononenstroom zijn dus met 59 quantitatief aan elkaar gekoppeld.

Als de wisselwerking in en tussen het electronen- en het fononensysteem inderdaad aan 58 voldoet springen twee effecten onmiddellijk naar voren:

I. Een electricch veld \mathbf{F} doet de impuls $\hbar \mathbf{k}$ van een electron per sec. toenemen met $-e\mathbf{F}$, dus $(\partial I / \partial t)_{\mathbf{F}} = (\partial I_e / \partial t)_{\mathbf{F}} = -ne\mathbf{F} / \hbar$. Omdat, volgens 58, $\partial I / \partial t$ t.g.v. wisselwerking nul is leidt de wisselwerking tussen electronen en fononen niet tot een stationaire verdeling: I_e neemt onbepert toe en de electriche weerstand is nul; dit is in strijd met de waarnemingen. Deze moeilijkheid is voor het eerst onderzocht door Peierls⁹¹, die er van uitging dat U-processen voor electronen bij temperaturen lager dan ongeveer $\Theta/30$ onmogelijk worden en meende te kunnen berekenen dat een geringe hoeveelheid chemische verontreinigingen, bv. $10^{-2}\%$, voldoende is om het thermodynamisch evenwicht in het rooster tot stand te brengen. Klemens⁹², daarentegen, heeft opgemerkt dat de vrije weglengte van thermische fononen bij lage temperaturen en chemische verontreinigingen sterk toeneemt (ongeveer met T^{-4}) en dat de processen in het rooster die impuls te niet kunnen doen dus aanzienlijk zwakker zijn dan Peierls veronderstelde. Een reductie van de ideale electriche weerstand vergeleken met de Blochse theorie wordt dus door kleine hoeveelheden chemische verontreiniging niet voorkomen.

Nog enkele opmerkingen zijn hier op zijn plaats.

- a) Voor de éénwaardige metalen is het zeer waarschijnlijk dat de temperatuur, waar beneden electronen U-processen geen rol meer spelen lager ligt dan $\Theta/30$ ⁵⁶. Een invloed van stromende fononen op ρ_{id} zou dus slechts te verwachten zijn bij nog lagere temperaturen; de restweerstand bemoeilijkt hier echter het experiment.
- b) Teneinde invloeden van U-processen te vermijden is men geneigd de ρ_{id} bij zo laag mogelijke T te bepalen, dus in het T-gebied waar ook de restweerstand een rol speelt. We verwachten dan echter dat door „interferentie” tussen beide weerstandsmechanismen een temperatuurafhankelijke weerstand optreedt, ook al zijn de voorwaarden waaronder volgens het voorstaande ρ_{id} gelijk nul zou zijn, vervuld. De mogelijkheid van een dergelijke situatie berust er op dat het resultaat van een gecombineerde werking van electrisch veld en onzuiverheden een stationaire verdelingsfunctie van de vorm

$$f = f^0 + (eF_x/\hbar)\tau(k) \frac{\partial E}{\partial k_x} \frac{\partial f^0}{\partial E} \quad 5, 60$$

tot gevolg heeft welke verdeling in het algemeen niet tot de vorm 55 met constante $\lambda_e = \lambda_p$ kan worden herleid en dus beïnvloed wordt door de T-afhankelijke wisselwerking tussen electronen en fononen. De verdeling f zal daardoor van de temperatuur afhankelijk worden en een „quasi-ideale” weerstand tot gevolg hebben. We kunnen dit van T-afhankelijke gedeelte van de weerstand ook opvatten als een afwijking van de regel van Matthiessen, toegepast op de combinatie van restweerstand en een, virtueel nul zijnde, ideale weerstand. Als $\tau(k)$ en $k_x^{-1} dE/dk_x$ sterk afhangen van de plaats op het fermi-oppervlak, wat waarschijnlijk in alle metalen behalve Na het geval is, kan bovenstaand mechanisme slechts een quasi-ideale weerstand geven als $(\rho_{id})_{\text{Bloch}} < \rho_{\text{imp}}$ omdat anders aan de voorwaarden 58 is voldaan.

c) Experimenteel zijn er geen duidelijke aanwijzingen (zie voetnoot blz. 79) dat een afwijkende fononenverdeling inderdaad de ideale electrische weerstand beïnvloedt. Hiertoe moet volgens a) T voldoende laag zijn en volgens b) – de slecht bekende – $(\rho_{id})_{\text{Bloch}}$ kleiner dan ρ_{imp} . We hebben reeds eerder opgemerkt dat bij éénwaardige metalen electronen U-processen wellicht tot zeer lage temperaturen een rol spelen en dat het tot dusver onmogelijk is geweest metalen met zulke hoge zuiverheid te maken dat de ideale weerstand zonder interferentie met de restweerstand bij voldoende lage T experimenteel bestudeerd kan worden. Het invoeren van dislocaties die, in tegenstelling tot chemische fouten, bij lage temperaturen een grote invloed hebben op het fononenevenwicht geeft, zelfs bij een electronenband met standaardvorm, reeds aanleiding tot grote afwijkingen van de regel van Matthiessen. De conclusie lijkt gerechtvaardigd dat het uiterst moeilijk zal zijn de afwijkingen van Matthiessen's regel voor de electrische weerstand als functie van T en van de hoeveelheid chemische en fysische verontreinigingen eenduidig te verklaren met behulp van een fononenverdeling die niet in evenwicht is, tenzij men er in slaagt de

chemische zuiverheid van metalen als Na en Cu minstens een factor 10 te verbeteren.

II. De onderling gekoppelde electronen- en fononenstromen geven aanleiding tot een peltiereffect. Deze absolute peltiercoëfficiënt

$$\Pi_g = \frac{\text{warmtestroom door fononen volgens 57}}{\text{electrische stroom volgens 55}} \quad 5, 61$$

is als $\lambda_e = \lambda_p = \lambda$ voor de verdelingen 55 en 57 eenvoudig te berekenen (Klemens⁶³). Voor de stromen Q_g en J , te berekenen met 28 en 26, geldt namelijk $b_s(z) = c(\eta) = \lambda$ en voor $\Pi_g = Q_g/J$ volgt dus

$$\Pi_g = -\frac{kT}{eN_a} \Sigma_s \left(\frac{T}{\Theta_s}\right)^3 J_4 \quad 5, 62$$

Met deze peltiercoëfficiënt komt een thermokracht overeen, namelijk $S_g = \Pi_g/T$ *.

Ter verduidelijking van de situatie kunnen we hier enkele opmerkingen plaatsen.

a) Bij bovenstaande afleiding van de thermoelectrische effecten (62) is gebruik gemaakt van de stationaire verdelingen 55 en 57 met $\lambda_e = \lambda_p$ van Peierls zonder dat het hierbij nodig is geweest een boltzmann-vergelijking op te lossen. Dat met deze verdelingen een peltierstroom correspondeert is voor het eerst ingezien door Klemens⁶³. MacDonald⁶⁴ heeft een berekening van S_g gegeven die eveneens de boltzmann-vergelijking vermijdt **.

b) De verdelingen 55 en 57 met $\lambda_e = \lambda_p$ zijn alleen dan stationair als alle wisselwerkingen in het systeem van electronen en fononen de totale „quasi-impuls“ $I = I_e + I_p$ constant laten. Onzuiverheden die op electronen werken, onzuiverheden die op fononen werken, U-processen van electronen en 3-fonon U-processen hebben tot gevolg dat $\partial I / \partial t \neq 0$, waardoor, bij afwezigheid van uitwendige krachten, de verdelingen 55 en 57 overgaan in de normale verdelingen f^0 en N^0 . In een metaal waarbij de electronengeleiding bepaald wordt door onzuiverheden is de stationaire electronenverdeling in aanwezigheid van een electricch veld gegeven door 60 en wijkt dus in het algemeen af van 55. De fononenverdeling N zal trachten zich bij 55 aan te passen maar zal blijven afwijken van de verdeling 57 op een wijze die bepaald wordt door het verschil tussen 55 en 60 en door de eigenschappen van de fononen d. w. z. van de functies $\omega(q)$. De variatie van $\beta(k) = (\tau/k_x) dE/dk_x$ over het fermioppervlak kan dus niet alleen een „quasi-ideale“ weerstand tot gevolg hebben maar ook een gevoeligheid van de roostercompo-

* In 63 komen enkele storende zetfouten voor.

** Wij willen hier opmerken dat in de sinds Makinson verschenen artikelen betreffende meesleep-effecten de volledige boltzmann-vergelijkingen foutief zijn weergegeven 93, 94, 95, Z_e voldoen namelijk niet aan $(\partial f / \partial t) = 0$ en $(\partial N / \partial t) = 0$ als $b_s = c = \text{constante}$. Blijkbaar is een drukfout in Makinson's vergelijkingen 59 door anderen zonder meer overgenomen. In het artikel van Hanna en Sondheimer⁹⁸ is deze, overigens onbelangrijke, fout gecorrigeerd.

ment S_g voor het type - niet voorde hoeveelheid - verontreiniging. Dit effect van $\beta(\mathbf{k})$ is belangrijk voor de „quasi-ideale" weerstand omdat het hiervan een eindige waarde bewerkt maar veroorzaakt voor de roostercomponent van de thermokracht S_g in het algemeen slechts kleine wijzigingen in de getalwaarde. Deze effecten kunnen niet door de standaardtheorie gegeven worden omdat deze gebaseerd is op een model waarbij $\beta(\mathbf{k})$ een constante is.

De variatie van $\beta(\mathbf{k})$ over een fermi-oppervlak zal wel belangrijk zijn als geleiding plaats vindt in meerdere banden. Als bv. $E(\mathbf{k})$ zodanig is dat de ene band beschreyen kan worden met ekelectronen en de andere band met gaten, hebben de „deelstromen" in beide banden fononenstromen tot gevolg die een verschillende grootte en richting hebben en elkaar dus gedeeltelijk zullen compenseren. Het teken van de peltiercoefficient en van de thermokracht en de getalwaarde daarvan hangen dan af van de aard van de verontreiniging, niet van de hoeveelheid. (Deze regel geldt ook voor de gewone bijdrage tot de thermokracht en voor het hall-effect).

De terugwerking van de door de electronenstroom geïnduceerde fononenstroom op de electronen behoeft bij de berekening van de peltierstroom in het rooster niet in rekening te worden gebracht als de onzuiverheden de elektrische weerstand bepalen. Is deze verstrooiing door onzuiverheden te verwaarlozen en zijn ook overige processen waarvoor $\partial I / \partial t \neq 0$ te verwaarlozen dan moet de terugwerking wel in rekening worden gebracht. Dit leidt echter tot de stationaire verdelingen 55 en 57 met $\lambda_e = \lambda_p = \text{constant}$ onafhankelijk van de vorm van het fermi-oppervlak. Het heeft nu geen zin te vragen of de verdeling 55 correspondeert met de stroomverdeling in aanwezigheid van een elektrisch veld omdat dit veld onder de genoemde omstandigheden nul moet zijn. We kunnen ook zeggen dat indien we trachten een elektrisch veld aan te leggen de stroomsterkte onbeperkt aan zal groeien, maar in dit geval zijn de verdelingen 55 en 57 met $\lambda_e = \lambda_p$ niet stationair. We zien dus dat deze verdelingen, onder de omstandigheden waarbij ze exact geldig zijn, moeilijkheden opleveren zodra men ze tracht te realiseren. Deze moeilijkheden treden niet op als onzuiverheidsverstrooiing de boventoon voert; maar dan zijn de verdelingen niet exact meer (effect van β).

Ten aanzien van de overige factoren die de verdelingen 55 en 57 kunnen beïnvloeden kunnen we nog opmerken dat 3-fonon U-processen bij zeer lage temperaturen een zeer onbelangrijke rol spelen. Roosteronzuiverheden beïnvloeden het fononenevenwicht, zelfs in zeer verontreinigde metalen, in veel gevallen slechts weinig. Dit kunnen we concluderen uit metingen van de warmtegeleiding van het rooster in metaallegeringen die bij lage T beperkt wordt door de wisselwerking met de electronen en niet, of althans in geringe mate door roosteronzuiverheden. Jammer genoeg is de roostergeleiding in metalen bij lage temperaturen ongevoelig voor het gedeelte van de wisselwerking met de electronen dat beschreven wordt met U-processen, zodat het feit dat in elektrische geleidingsmetingen nooit duidelijk iets van meesleep-effecten gemerkt is waarschijnlijk veroorzaakt wordt doordat U-processen, die in principe een grote directe invloed uitoefenen kunnen op de electronen weerstand, inderdaad bij lagere temperaturen nog mogelijk zijn*.

* In Al heeft men een grote verandering van de ideale weerstand met de restweerstand waargenomen⁹⁹. Dit heeft men tot dusver niet in het licht van „phonon-drag" bediscussieerd.

De in hoofdstuk VI te beschrijven metingen wijzen er op dat de thermokracht in metalen bij lage temperaturen beïnvloed wordt door meesleepeffecten zoals hiervoor is aangegeven. Ofschoon we bij de ideale warmtegeleiding van het rooster en de electronen wel in kunnen zien dat deze ongevoelig zijn voor electronen U-processen, is dit veel moeilijker bij de bijdrage tot de thermokracht t.g.v. meesleepeffecten. Wel lijkt de stelling te verdedigen dat bij een door onzuiverheden en een electricch veld bepaalde electronenverdeling in de k-ruimte nooit een fononenverdeling 56 behoort die in thermodynamisch evenwicht is; zodat er altijd een peltierstroom en dus een thermokracht t.g.v. meesleepeffecten op zal treden; het probleem is nu in hoeverre U-processen invloed uit kunnen oefenen op de grootte van deze component van de thermokracht of zelfs het teken ervan kunnen omkeren; experimenten zullen hierin meer licht moeten brengen.

§ 8. *Quantitatieve behandeling van meesleepeffecten*

We zullen in deze paragraaf effecten samenhangend met „phonon-drag“ meer quantitatief trachten te behandelen. De volledige theorie is gegeven door Hanna en Sondheimer⁹⁸. De resultaten ervan waren reeds eerder bereikt door Klemens^{63,92}, doch Hanna en Sondheimer hebbende berekening aangepast aan het door Wilson ingevoerde formele rekenschema dat voor velen, door het strakke karakter, betrouwbaarder lijkt, maar wat anderzijds, doordat het fysische beeld op de achtergrond geraakt, tot vergissingen kan aanleiding geven. De bewering van Sondheimer⁶⁷ dat in de vroegere berekeningen niet voldoende is rekening gehouden met de symmetrie in de beide boltzmann-vergelijkingen in verband met de onsager-relaties is formeel juist maar blijkt alle meetbare effecten slechts met onmeetbaar kleine correcties te beïnvloeden. Neaves en ter Haar beweren⁹⁴ dan ook ten onrechte dat hun foutieve resultaten⁹³ hierdoor veroorzaakt zijn.

We zullen, uitgaande van de vergelijkingen 24 en 25, de berekeningen zodanig opzetten dat het fysische beeld niet verder verduisterd wordt; hierbij zal blijken dat alle effecten als eerste-orde effecten van de verschillende termen in 24 en 25 verkregen kunnen worden. De belangrijkste beperking van de waarde van de resultaten is ook of – wellicht – juist hier bepaald door het vrije electronenmodel (gekenmerkt door de veronderstelling dat $E = \hbar^2 k^2 / 2m^*$) en door het debije-model. We hebben in § 7 reeds gezien hoe hierdoor een „quasi-ideale“ weerstand buiten schot geraakt.

We zullen ons verder aansluiten bij de berekeningen van § 3 waar de totale botsingsintegraal gesplitst is in twee delen. Het ene deel, S_{Hc} , dat vooral werkzaam is als de uitwendige kracht een even functie van η is (zoals een electricch veld), kan worden beschreven met een relaxatietijd τ_H . Het andere deel, S_{Vc} , dat bij lagere temperaturen belangrijk is als de uitwendige kracht oneven is in η , zoals bij een temperatuurgradient, kan worden beschreven met een effectieve relaxatietijd τ_V .

De boltzmann-vergelijking voor de electronen 24 is:

$$\frac{c}{\tau_i} + S_V c + S_H c = - \frac{\hbar}{m^*} \left(\frac{d\mu}{dx} + k\eta \frac{dT}{dx} \right) + \sum_s B_s b_s(|z|) \quad 5, 63$$

We hebben de termen met b_s in het rechterlid geschreven om aan te geven dat een fononenstroom een extra drijvende kracht uitoefent op de electronen. Verder splitsen we: $B_s = B_{s1} + B_{s2}$ *

$$B_{s1} b_s = -\alpha_s \int_{-\infty}^{+\infty} b_s(|z|) \frac{D}{\zeta} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^2 \frac{P(\eta, z)}{\partial f^0 / \partial \eta} \frac{z^5}{|z|} dz \quad 5, 63a$$

$$B_{s2} b_s = \alpha_s \int_{-\infty}^{+\infty} b_s(|z|) \frac{kT}{\zeta} \frac{P(\eta, z)}{\partial f^0 / \partial \eta} \frac{z^4}{|z|} dz \quad 5, 63b$$

In verband met de boltzmann-vergelijking van de fononen hebben we reeds opgemerkt ** dat de wisselwerking met de electronen, in evenwicht verondersteld, onafhankelijk van overige processen beschreven kan worden met een relaxatietijd $\tau_{pe}^s = (\beta_s z)^{-1}$. Dus i. p. v. 25:

$$\frac{b_s}{\tau_{pp}} + \frac{b_s}{\tau_{pe}^s} = - u_s^2 \frac{\hbar}{kT} k \frac{dT}{dx} + D_{s1} c + D_{s2} c \quad 5, 64$$

waarin

$$D_{s1} c = \beta_s \int_{-\infty}^{+\infty} c(\eta+z) \frac{P(\eta, z)}{\partial N^0 / \partial z} d\eta \quad 5, 64a$$

$$D_{s2} c = \beta_s \int_{-\infty}^{+\infty} \{c(\eta) - c(\eta+z)\} \left\{ \frac{1}{2} - \frac{kT}{4D} \frac{\Theta}{T} \right\} \frac{P(\eta, z)}{\partial N^0 / \partial z} \frac{1}{z} d\eta \quad 5, 64b$$

We zullen twee situaties onderscheiden:

I. Isotherme effecten

Omdat we voor de berekening van de ideale elektrische weerstand uit 63 en 64 een c even in η , - wat in eerste benadering wil zeggen onafhankelijk van η - nodig hebben zullen B_{s2} in 63 en D_{s2} in 64 een ondergeschikte rol spelen*** en kan c berekend worden uit de vergelijkingen

$$c/\tau_i + S_H c = -(\hbar/m^*) d\mu/dx + B_{s1} b_s(|z|) \quad 5, 65$$

$$b_s/\tau_{pp} + b_s/\tau_{pe}^s = c/\tau_{pe}^s \quad 5, 66$$

waar we er gebruik van hebben gemaakt dat voor constante c : $D_{s1} c = c/\tau_{pe}^s$ en $S_V c = 0$. Letten we verder op de overeenkomst in

* De grenzen van integraties over z zijn aangegeven met ∞ i. p. v. Θ/T .

** zie blz. 68.

*** $B_{s2} b_s$ is oneven in η en $D_{s2} c = 0$ als c even is.

de vorm van de operatoren S_H en B_{s1} dan ontstaat uit 65 en 66, door eliminatie van b_s , de vergelijking voor c , waaruit de elektrische weerstand te berekenen is.

$$\frac{c}{\tau_i} + S_H \left\{ c \frac{1}{1 + \tau_{pp}(|z|)/\tau_{pe}^s(|z|)} \right\} = - \frac{\hbar}{m^*} \frac{d\mu}{dx} \quad 5, 67$$

Als $\tau_{pp}=0$ — dus het rooster in thermodynamisch evenwicht is — is S_H volgens 33 te beschrijven met de effectieve relaxatietijd

$$\tau_{H, \text{Bloch}}^{-1} = - 2(D/\zeta) \Sigma_s \alpha_s (T/\Theta_s)^2 \int_0^{\Theta_s/T} (\partial N^0/\partial z) z^5 dz$$

er algemener volgt uit 67 lange een analoge weg

$$\tau_H^{-1} = -2(D/\zeta) \Sigma_s \alpha_s (T/\Theta_s)^2 \int_0^{\Theta_s/T} (1 + \tau_{pp}^s/\tau_{pe}^s)^{-1} (\partial N^0/\partial z) z^5 dz \quad 5, 68$$

Voor de *door meesleepeffecten veroorzaakte correctie op de ideale elektrische weerstand* t.o.v. de waarde volgens Bloch, ρ_B , ten gevolge van meesleepeffecten vinden we dus:

$$\frac{\rho - \rho_B}{\rho_B} = \frac{\tau_H^{-1} - \tau_{HB}^{-1}}{\tau_{HB}^{-1}} = - \frac{\Sigma_s (C_s^2/\Theta_s^6) \int (1 + \tau_{pp}^s/\tau_{pe}^s)^{-1} (\partial N^0/\partial z) z^5 dz}{\Sigma_s (C_s^2/\Theta_s^6) \int (\partial N^0/\partial z) z^5 dz} \quad 5, 69$$

in het bijzonder geldt $\rho \rightarrow 0$ als $\tau_{pe} \ll \tau_{pp}$.

De *peltierstroom in het rooster* is volgens 66 en 28

$$Q_g = \frac{-1}{\Omega} \frac{kT}{\hbar} \Sigma_s (T/\Theta_s)^3 \int_0^{\Theta_s/T} (1 + \tau_{pe}^s/\tau_{pp}^s)^{-1} (\partial N^0/\partial z) z^4 dz \times c$$

waaruit met 26 de absolute waarde van de peltiercoëfficiënt t.g.v. meesleepeffecten dus $\Pi_g = Q_g/J$, volgt, namelijk

$$\Pi_g = \frac{1}{n\Omega} \frac{kT}{e} \Sigma_s (T/\Theta_s)^3 \int_0^{\Theta_s/T} (1 + \tau_{pe}^s/\tau_{pp}^s)^{-1} (\partial N^0/\partial z) z^4 dz \quad 5, 70$$

waarmee een thermokracht $S_g = \Pi_g/T$ overeenkomt, namelijk

$$S_g = \frac{k}{N_{ae}} \Sigma_s (T/\Theta_s)^3 \int_0^{\Theta_s/T} (1 + \tau_{pe}^s/\tau_{pp}^s)^{-1} (\partial N^0/\partial z) z^4 dz \quad 5, 71$$

In het bijzonder is $S_g = C_g/(N_{ae})$ als $\tau_{pe} \ll \tau_{pp}$.

In het gebied van de restweerstand wordt de electronenbijdrage tot Π niet beïnvloed door meesleepeffecten.

II. Effecten met temperatuurgradienten

De *meesleeptermen* in 64 hebben een extra warmtestroom in het rooster tot gevolg die evenredig is met de warmtegeleiding van de electronen. Hiervan is langs eenvoudige weg een schatting

te geven. Als $J=0$ is c , op relatieve correcties van de grootteorde kT/ζ na, oneven in η . Voor oneven η blijken de hoofdtermen in $D_s c$ elkaar echter exact te compenseren en blijft slechts over

$$D_s c = \beta_s \int \{c(\eta+z) - c(\eta)\} \{ (kT/4D)(\Theta/T)^2 P / (z\partial N^0/\partial z) \} d\eta$$

Benaderen we $c(\eta) = \eta c(1)$ dan is $D_s c = -(\tau_{pe}^s)^{-1} (kT/4D)(\Theta_s/T)^2 c(1)$ en hieruit verkrijgen we een extra roosterstroom die bepaald is door $b_s = \tau_{pe}^s D_s c$ en 28, groot

$$\Delta Q_g = (3/\pi^2 n \Omega) \Sigma_s (T/\Theta_s) (kT/4D) J_4 \times Q_e$$

waarin 27 is gebruikt om $c(1)$ te elimineren. Voor Na bij 5^0K is $\Delta Q_g/Q_e \approx 2 \times 10^{-5}$. De *roostergeleiding* wordt dus volgens de standaardtheorie *niet merkbaar beïnvloed door meesleepeffecten*.

Het heeft zin zich af te vragen of de hoofdtermen in $D_s c$ slechts tegen elkaar wegvallen als consequentie van de standaard theorie. Volgens IV, 2 is de electronen-warmtegeleiding voor matig zuivere metalen exact te berekenen uit de elektrische weerstand. In een metaal met meer dan een enkele geleidingsband draagt iedere band, bij een temperatuurgradient, een elektrische stroom I_e corresponderende met een even bijmenging in $c(\eta)$. Dus $I_e \approx S_e(dT/dx)/\rho \approx (S_e/LT)Q_e$, waarmee volgens 71 een roosterstroom $\Delta Q_g = \pi_g I_e$ overeenkomt die een relatieve grootte $\Delta Q_g/Q_e \approx S_g S_e/L$ heeft en dus te verwaarlozen is. In een metaal met een enkel, maar niet bolvormig, fermi-oppervlak zal de functie $g(k)$, afgezien van een factor k grad T bijna constant zijn d.w.z. langzaam met E veranderen in een richting langs k . Dit kunnen we concluderen uit het feit dat thermokrachten een orde van grootte hebben zoals die door de theorie gegeven wordt. Dit lijkt voldoende om de bijdrage van de termen met $g(k)$ in de uitdrukking 15 voor $\partial N/\partial t$, (die overeenkomen met $D_s c$ in 64) te kunnen verwaarlozen bij het berekenen van de warmtestroom in het rooster in aanwezigheid van een temperatuurgradient.

We nemen daarom in het volgende aan dat de verdeling van de fononen in het rooster gegeven wordt door

$$b_s / \tau_{pp} + b_s / \tau_{pe}^s = -u_s^2 (\hbar/kT) dT/dx \quad 5, 72$$

Hieruit volgt met 28 voor de roostergeleiding

$$\lambda_g = -\Omega^{-1} \Sigma_s u_s^2 (T/\Theta_s)^2 \int \tau_{pe}^s (1 + \tau_{pe}^s / \tau_{pp})^{-1} (\partial N^0 / \partial z) z^4 dz \quad 5, 73$$

$$\text{of: } \lambda_g = \Omega^{-1} \Sigma_s u_s^2 \beta_s (T/\Theta_s)^2 \int (1 + \tau_{pe}^s / \tau_{pp})^{-1} (\partial N^0 / \partial z) z^4 dz \quad 5, 73a$$

welk resultaat ontstaat door samenvoeging van verstrooiing door electronen en roosteronzuiverheden. Hieruit kunnen experimenteel gegevens verkregen worden die τ_{pe}^s / τ_{pp} en daarmee de meesleepeffecten bepalen.

We zullen nu de *invloed van meesleepeffecten* op de *electronenverdeling* in aanwezigheid van een *temperatuurgradient* nagaan. Deze uit zich in de termen $B_s b_s$ in 63 waarin b_s bepaald is door 72. We merken op dat de drijvende kracht $B_{s1} b_s$ in 63 even is in η en dus een invloed heeft als een elektrisch veld. Terwijl de term $B_{s2} b_s$, die oneven is in η , analoog is aan de werking van een temperatuurgradient. Nu is $B_{s1} b_s$ niet exact onafhankelijk van η noch B_{s2} exact evenredig met η . In eerste benadering is echter het extra „effectieve elektrische veld“ of beter, $-(\hbar/m^*) (d\mu/dx)$ gegeven door:

$$(d\mu/dx)' = - \frac{m^*}{\hbar} \int B_{s1} b_s \frac{\partial f^0}{\partial \eta} d\eta \quad 5, 74$$

in de extra „effectieve temperatuurgradient“ door:

$$(dT/dx)' = - \frac{m^*}{\hbar} \frac{1}{k} \frac{\int B_{s2} b_s \eta (\partial f^0 / \partial \eta) d\eta}{\int \eta^2 (\partial f^0 / \partial \eta) d\eta} \quad 5, 75$$

Omdat beide uitdrukkingen evenredig zijn met dT/dx komt 74 overeen met een extra thermokracht $S_g = (d\mu/dx)' / e(dT/dx)$ en 75 met een vergrote elektronenwarmtegeleiding namelijk $\Delta\lambda / \lambda = (dT/dx)' / (dT/dx)$. De integralen met b zijn elementair.

De thermokracht S_g ten gevolge van meesleepeffecten bedraagt

$$S_g = \frac{1}{n\Omega} \frac{k}{e} \Sigma_s (T/\Theta_s)^3 \int (1 + \tau_{pe}^s / \tau_{pp})^{-1} (\partial N^0 / \partial z) z^4 dz \quad 5, 76$$

dat identiek is met wat in I via het peltiereffect is berekend (71).

Voor de, door de fononenstroom geïnduceerde extra, *electronen-warmtestroom*, die volgens onze beschouwing in eerste benadering onafhankelijk is van het type verstrooiing, vinden we met behulp van 75 de uitdrukking

$$\Delta\lambda / \lambda = (3/2\pi^2) (kT/\zeta) N_a^{-1/3} \Sigma_s (T/\Theta_s) \int (1 + \tau_{pe}^s / \tau_{pp}) (\partial N^0 / \partial z) z^4 dz \quad 5, 77$$

die, hoewel ongeveer $(\Theta/T)^2$ maal groter dan door Hanna en Sondheimer⁹⁸ en door Klemens⁷³ is berekend, te klein is om meetbare effecten bv. afwijkingen van de Sommerfeld-waarde van de WFL-constante te kunnen veroorzaken. Voor Na bij 5°K vinden we bv. $\Delta\lambda / \lambda \approx 10^{-4}$.

Hoofdstuk VI

EXPERIMENTELE RESULTATEN EN DE DISCUSSIE ERVAN

§ 1. Inleiding

Het uitgangspunt van de in dit hoofdstuk te bespreken metingen is een nader onderzoek geweest van het merkwaardige thermoelectrische gedrag van supergeleidende metalen in de normale toestand zoals dit in Leiden werd waargenomen^{2,3}. Na kennisname van de theorie van Klemens⁶³ betreffende de invloed van meesleepeffecten op de thermokracht – welke theorie door onze eerste metingen aan tin bevestigd leek te worden – heeft het onderzoek een meer vruchtbare achtergrond gekregen. Ofschoon we er ons van meet af van bewust zijn geweest, dat metingen aan éénwaardige metalen meer betekenis hebben dan aan gecompliceerde metalen, zijn we wat de alkali-metalen betreft beducht geweest voor een openhoping van technische moeilijkheden en hebben we ten aanzien van de metalen Cu, Ag en Au het standpunt ingenomen, dat de hierin in de praktijk optredende thermoelectrische effecten door een niet voor alle metalen karakteristiek mechanisme veroorzaakt zijn. Aangezien de theorie van de transporteffecten in metalen, ook in verband met meesleepeffecten, het eenvoudigst ligt in het gebied van de restweerstand hebben we met opzet niet naar uiterst zuivere preparaten gestreefd.

Met enige overtuiging kunnen we bij de discussie uitgaan van de in hoofdstuk IV weergegeven theorie van de transporteffecten in een metaal in het gebied van de restweerstand. We willen er hier de nadruk op leggen dat de daar verkregen theoretische resultaten (IV, 3) t. a. v. de thermokracht tot dusver niet geverifieerd zijn door geschikte experimenten, maar dat men de W.F.L.-relatie gewoonlijk – zij het niet altijd met een grote experimentele precisie – bevestigd heeft gevonden.

De onderzoekingen omvatten metingen van: de thermokracht van ongeveer 2 tot 9 °K, de restweerstand en de warmtegeleiding in het gebied tot 30 °K van de volgende series metalen:

1. zuiver en met kleine percentages magnesium gelegeerd polikristallijn aluminium.
2. een legering van zilver met 3,5% palladium, ook na plastische deformatie, en enkele legeringen van nikkel in koper.
3. éénkristallen van zink.
4. zuivere éénkristallen van tin en legeringen van tin met geringe percentages bismuth.

Aan deze series zal achtereenvolgens een § worden besteed.

De chronologische volgorde waarin de bovenstaande preparaten zijn onderzocht is een geheel willekeurige geweest; de uitkomsten

van een meting bepaalden als regel het materiaal van een volgende. De uniformiteit van de preparaten - soms was hetzelfde uitgangsmateriaal niet meer aanwezig - is hierdoor nadelig beïnvloed.

HOOFDSTUK VI
EXPERIMENTELE RESULTATEN EN DE DISCUSSIE ERVAN

De afwijking van de theoretische waarde van de uitbreidingscoëfficiënt van koper is te groot om te worden toegeschreven aan de onvolledigheid van de theorie. Het is daarom waarschijnlijk dat de afwijking voortvloeit uit de onvolledigheid van de theorie.

De afwijking van de theoretische waarde van de uitbreidingscoëfficiënt van koper is te groot om te worden toegeschreven aan de onvolledigheid van de theorie. Het is daarom waarschijnlijk dat de afwijking voortvloeit uit de onvolledigheid van de theorie.

De afwijking van de theoretische waarde van de uitbreidingscoëfficiënt van koper is te groot om te worden toegeschreven aan de onvolledigheid van de theorie. Het is daarom waarschijnlijk dat de afwijking voortvloeit uit de onvolledigheid van de theorie.

De afwijking van de theoretische waarde van de uitbreidingscoëfficiënt van koper is te groot om te worden toegeschreven aan de onvolledigheid van de theorie. Het is daarom waarschijnlijk dat de afwijking voortvloeit uit de onvolledigheid van de theorie.

De afwijking van de theoretische waarde van de uitbreidingscoëfficiënt van koper is te groot om te worden toegeschreven aan de onvolledigheid van de theorie. Het is daarom waarschijnlijk dat de afwijking voortvloeit uit de onvolledigheid van de theorie.

De afwijking van de theoretische waarde van de uitbreidingscoëfficiënt van koper is te groot om te worden toegeschreven aan de onvolledigheid van de theorie. Het is daarom waarschijnlijk dat de afwijking voortvloeit uit de onvolledigheid van de theorie.

De afwijking van de theoretische waarde van de uitbreidingscoëfficiënt van koper is te groot om te worden toegeschreven aan de onvolledigheid van de theorie. Het is daarom waarschijnlijk dat de afwijking voortvloeit uit de onvolledigheid van de theorie.

De afwijking van de theoretische waarde van de uitbreidingscoëfficiënt van koper is te groot om te worden toegeschreven aan de onvolledigheid van de theorie. Het is daarom waarschijnlijk dat de afwijking voortvloeit uit de onvolledigheid van de theorie.

De afwijking van de theoretische waarde van de uitbreidingscoëfficiënt van koper is te groot om te worden toegeschreven aan de onvolledigheid van de theorie. Het is daarom waarschijnlijk dat de afwijking voortvloeit uit de onvolledigheid van de theorie.

De afwijking van de theoretische waarde van de uitbreidingscoëfficiënt van koper is te groot om te worden toegeschreven aan de onvolledigheid van de theorie. Het is daarom waarschijnlijk dat de afwijking voortvloeit uit de onvolledigheid van de theorie.

De afwijking van de theoretische waarde van de uitbreidingscoëfficiënt van koper is te groot om te worden toegeschreven aan de onvolledigheid van de theorie. Het is daarom waarschijnlijk dat de afwijking voortvloeit uit de onvolledigheid van de theorie.

De afwijking van de theoretische waarde van de uitbreidingscoëfficiënt van koper is te groot om te worden toegeschreven aan de onvolledigheid van de theorie. Het is daarom waarschijnlijk dat de afwijking voortvloeit uit de onvolledigheid van de theorie.

De afwijking van de theoretische waarde van de uitbreidingscoëfficiënt van koper is te groot om te worden toegeschreven aan de onvolledigheid van de theorie. Het is daarom waarschijnlijk dat de afwijking voortvloeit uit de onvolledigheid van de theorie.

§ 2. Onderzoek van aluminium

Van de onderzochte staafjes staan in tabel 2 enige gegevens vermeld.

Tabel 2

	chemische samenstelling	behandeling	ρ bij 0 °K Ωcm
A11	99,995% Al	getemperd	$5,28 \cdot 10^{-9}$
A11a	identiek A11	10% gerek	6,28
A12	99,995% Al	5 uur bij 550 °C	3,90
A12a	identiek A12	10% gerek	4,31
A13	1,2% Mg *	2 uur bij 500 °C	627
A14	0,8% Mg *	1 uur bij 500 °C	416

* Uit ρ bij 0 °K en $\rho/c = 5 \times 10^{-7} \Omega\text{cm/at}\%$.

De warmteweerstand W van de zuivere Al-staafjes is voor de laagste temperaturen in fig. 1 weergegeven in de vorm van grafieken WT tegen T^3 welke volgens de theorie rechte lijnen zullen geven. Men verwacht namelijk volgens V, 4 p. 65 in goede benadering:

$$WT = \beta + \alpha T^3$$

waarin β de onzuiverheidsverstrooiing weergeeft volgens $W_{\text{imp}} = \beta/T$ en α de ideale warmteweerstand bepaalt volgens $W_{\text{id}} = \alpha T^2$. In de grafiek is te zien, dat voor $T=0$ nagenoeg voldaan is aan de W.F.L.-relatie $\beta = \rho/L$. Het feit dat de afwijkingen in alle gevallen ongeveer 2% zijn en hetzelfde teken hebben heeft vermoedelijk geen betekenis. Verder blijken de getrokken lijnen onderling evenwijdig te lopen met een helling $\alpha = 3,4 \times 10^{-5} \text{ W}^{-1} \text{ cm graad}^{-1}$, zodat in het bestreken gebied geen afwijkingen van de regel van Matthiessen voor de warmteweerstand blijken op te treden. De warmteweerstand in Al gedraagt zich dus beneden 10 °K in alle opzichten zoals men dat theoretisch verwacht.

Voor het gebied boven ongeveer 10 °K hebben we α berekend uit de gemeten warmteweerstand W , verminderd met de uit fig. 1 door extrapolatie naar $T=0$ verkregen onzuiverheidssterm dus $\alpha = [WT - (WT)_{T=0}] / T^3$. Deze α is in fig. 2 in grafiek gebracht en is voor hogere temperaturen lager. Dit is in formele overeenstemming met de in V, 4 p. 65 besproken afwijkingen van de regel van Matthiessen voor de gebieden aan weerszijden van de temperatuur waar W_{id} ongeveer gelijk is aan W_{imp} of ook, waar de totale warmtegeleiding door het maximum gaat. Deze laatste temperaturen zijn in fig. 2 aangegeven door verticale lijntjes. Zelfs blijkt er een kwalitatieve overeenstemming te zijn als we bedenken dat de debije-temperatuur Θ_D , zoals deze uit de rooster soortelijke warmte is bepaald¹⁰⁰ in Al tussen 10 en 30 °K ongeveer 6% daalt en we hierdoor alleen een verhoging van ongeveer 24% in α kunnen verwachten; de theoretische verlaging (V, 4 p. 65) van 39%

wordt hierdoor tot ongeveer 15% teruggebracht terwijl bij 30 °K dit bedrag experimenteel ongeveer 15% bedraagt.

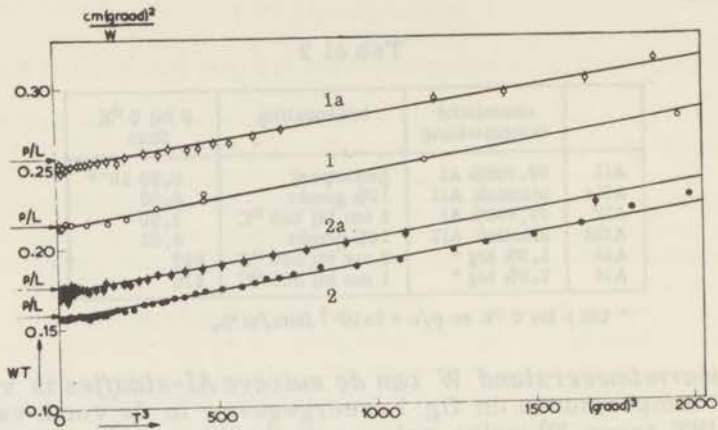


Fig. 1. De warmteweerstand, als WT versus T^3 , voor zuiver Al beneden 12 °K.

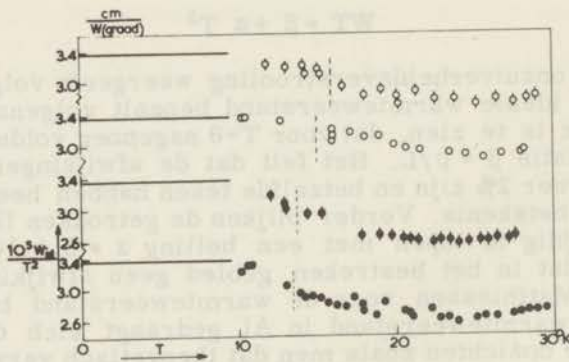


Fig. 2. De ideale warmteweerstand in de vorm $\alpha = W_{id}/T^2$ voor de preparaten van fig. 1 bij hogere temperaturen. Beneden 10°K is α ontleend aan fig. 1. De verticale lijntjes geven de temperatuur aan waar de warmtegeleiding maximaal is.

Rosenberg¹⁰³ vindt $\alpha = 3,2 \times 10^{-5} \text{ W}^{-1} \text{ graad}^{-1} \text{ cm}$ als een representatieve waarde voor het gebied van 2 tot 40 °K terwijl Andrews¹⁰² c. s. voor drie preparaten $\alpha = 2,7 \times 10^{-5}$ vinden in het gebied van 4 tot 30 °K. Deze metingen zijn kennelijk niet voldoende nauwkeurig geweest om tot een meer preciese weergave van W_{id} te komen. Voor een vergelijking met de theorie gebruiken we de relatie 5,39. Met de gegeven $W_{id}/T^2 = 3,4 \times 10^{-5} \text{ W}^{-1} \text{ graad}^{-1} \text{ cm}$, $p=1$, $N_a=1$ en $\Theta_D=428 \text{ °K}$ vinden we voor de parameter D_3 de waarde 4,3. De afwijking van de theoretische waarde,

$D_3=1$, sluit goed aan bij de empirische regel: $4 < D_3 < 8$ (V, 4 p. 67).

Men kan nog de vraag stellen in hoeverre er in W_{id} een bijdrage is terug te vinden van de horizontale verstrooiing zoals we dit in V, 4 besproken hebben (zie 5, 37 en voetnoot p. 66). Volgens metingen van Caron⁹⁹ is de ideale elektrische weerstand van Al niet evenredig met T^5 — zoals de theorie geeft — maar voor te stellen door $\rho_{id} = K(\rho_{imp})^{1/3} T^3$, zodat men o.i. verwachten mag dat de hiermede corresponderende bijdrage tot W_{id} niet evenredig is met T^4 maar met T^2 en toeneemt met de restweerstand. De T-afhankelijkheid van W_{id} , dus van α , wordt dus door dit beeld en in overeenstemming met fig. 2, niet beïnvloed; de iets grotere waarde van W_{id}/T^2 voor het onzuiverder Al1 bij hogere T kan echter wel aan een kleine experimentele fout in de vormfactor worden toegeschreven.

Het is van belang dat experimenteel nagegaan wordt hoe de anomale, van de restweerstand ρ_{imp} , afhankende ρ_{id} , zoals deze door Caron is gevonden, samenhangt met W_{id} voor verschillende zuiverheden. Dit niet zozeer om beter verantwoorde waarden voor de elektrische en warmteweerstand te verkrijgen — dit is maar van zeer betrekkelijke betekenis — maar wel omdat het niet onmogelijk is dat het door Caron gesignaleerde en tot dusver in zijn soort unieke gedrag van ρ_{id} in Al veroorzaakt wordt door meesleepeffecten, dus door niet in thermodynamisch evenwicht zijnde roostergolven (V, 7). (We kunnen ook aan een „quasi-ideale” weerstand denken, p. 77). Men dient echter voor ogen te houden dat ook bij twee-banden geleiding afwijkingen van de regel van Matthiessen verwacht kunnen worden (IV, 5).

Op de *warmtegeleiding van de twee onzuivere Al-préparaten* verwacht men een kleine relatieve invloed van de ideale warmteweerstand; inderdaad blijkt λ/T of $(WT)^{-1}$ in fig. 3 van 2 tot 30 °K niet meer dan ongeveer 10% te veranderen. Als men de resultaten nauwkeuriger tracht te analyseren treedt het merkwaardige resultaat op dat λ/T bij toenemende T sneller afneemt dan men uit de toename van de, uit metingen van Al1 en Al2, bepaalde W_{id} zou verwachten; (getrokken lijnen). Dit is duidelijk te zien in fig. 4 waar we voor Al3 en Al4 het product WT uitgezet hebben tegen T^3 . In het waterstof gebied ($T^3 \approx 3000$) is bijvoorbeeld de helling voor Al4 en Al3 ongeveer 7, respectievelijk 3 maal groter dan voor de zuivere preparaten. Het is op zich zelf mogelijk dat de verhouding van de geleiding in twee banden bij overwegend thermische verstrooiing sterk verschilt van die bij overwegend onzuiverheidsverstrooiing. Een dergelijke situatie zou aanleiding geven tot een schijnbare afhankelijkheid in W_{id} van W_{imp} , dus tot schijnbare afwijkingen van de regel van Matthiessen voor de warmteweerstand, als W_{imp} niet te verwaarlozen is t. o. v. W_{id} . Volgens fig. 2 verschilt W_{id}/T^2 echter slechts weinig voor gebieden aan weerszijden van de grens $W_{id} = W_{imp}$ zodat een geleiding door twee banden als oorzaak van de grote schijnbare W_{id} in Al3 en Al4 zeer onwaarschijnlijk is.

Het ligt voor de hand roostergeleiding in het beeld te betrekken. Nemen we (voorlopig) aan dat deze bij ongeveer 30 °K te verwaarlozen is en de regel van Matthiessen bij benadering geldt, dan kunnen we de afwijking van de berekende getrokken lijnen in fig. 3 en de daarmee overeenkomende fig. 4 toeschrijven aan roostergeleiding. Formule 5,46 levert hiervoor een geschatte maximale waarde nl. $\lambda_g/T^2 = 5 \times 10^{-5} \text{ W graad}^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ($D_5=1$, $N_a=1$, $p=1$, $\Theta=428 \text{ °K}$ en $W_{id}/T^2 = 3,4 \times 10^{-5} \text{ W}^{-1} \text{ graad}^{-1} \text{ cm}$) bij lagere temperaturen waar de chemische verontreinigingen nog geen rol spelen. Ofschoon dit voor niet te hoge temperaturen wat orde van grootte betreft in overeenstemming is met de uit fig. 3 blijkende extra geleiding t. o. v. de berekende electronengeleiding (getrokken lijn) maakt de anomale T-afhankelijkheid van λ_g voor Al4 evenals trouwens de afwijkingen van de W. F. L.-relatie bij T=0 voor Al3 en Al4 ons sceptisch tegenover de uitspraak dat de essentiële punten hiermede correct zijn weergegeven. De afwijking van de W. F. L.-relatie kunnen we enigszins verkleinen door een aan de omstandigheden aangepaste W_{id} te gebruiken bij de berekening van de getrokken lijnen. We hebben deze wel gebaseerd op de waarde voor $W_{id} < W_{imp}$ uit fig. 1; er moet echter bovendien rekening worden gehouden met de T-afhankelijkheid van de debije-temperatuur Θ_D . Doen we dit zo goed mogelijk dan wordt de afwijking van W. F. L.-relatie bij 0 °K ongeveer 1%, wat wel binnen de meetnauwkeurigheid is. Het is enigszins merkwaardig dat de roostergeleiding voor lage concentraties aan Mg niet met T^2 blijft toenemen maar reeds bij ongeveer 10 °K door een maximum gaat. Dit kan er mee samen hangen dat Mg betrekkelijk moeilijk in Al oplost; in zulke gevallen zal het rooster rond de al of niet uitgescheiden Mg atomen sterk gedeformeerd zijn.

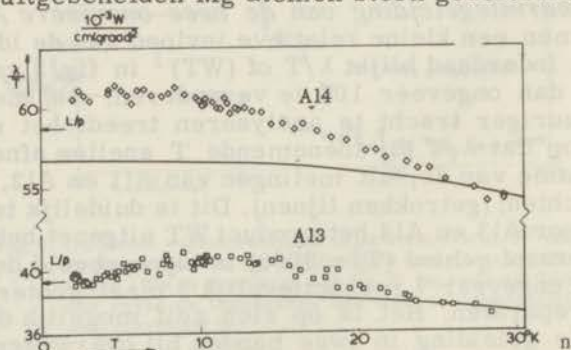


Fig. 3. De warmtegeleiding van de onzuivere Al legeringen in de vorm λ/T versus T. De getrokken lijnen zijn berekend in de veronderstelling dat roostergeleiding te verwaarlozen is bij 30 °K.

Men kan de *thermokracht* in een metaal in twee delen *splitsen*; $S = S_e + S_g$, waarin S_e de *normale bijdrage* is die volgens IV in het gebied van de restweerstand evenredig met T is en S_g de bijdrage t. g. v. „phonon-drag“ die, volgens 5,76 als $\tau_{pe} \ll \tau_{pp}$ - dus bij voldoende lage temperatuur - evenredig met T is. Zetten we in een grafiek de experimentele resultaten uit in de vorm $-S/T$

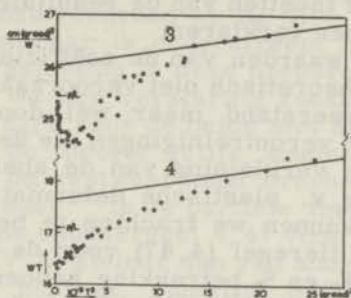


Fig. 4. Gegevens van fig. 3 in de vorm WT versus T^3 .

tegen T^2 dan verwachten we dus rechte lijnen, $S/T = a + bT^2$, voor lage temperaturen. We willen er op wijzen dat in dergelijke grafieken de metingen bij hogere temperaturen onevenredig sterk op de voorgrond komen.

De grafieken blijken bij lage temperaturen voor alle preparaten dezelfde helling $b = -1,35 \times 10^{-10}$ V graad $^{-4}$ te hebben en we mogen daarom met enig vertrouwen de term bT^3 identificeren met de meesleepterm in de thermokracht. Vergelijken we de grootte met de theoretische waarde dan vinden we voor de enig aanpasbare parameter in formule 5,76 als $\tau_{pe} \ll \tau_{pp}$: $S_g/T^3 = -78k/(eN_a\Theta_D)$ de waarde $N_a = 1,0$ electron/atoom ($\Theta_D = 428$ °K), dat - Al heeft een tamelijk gecompliceerde electronenstructuur - een zeer bevredigende waarde is.

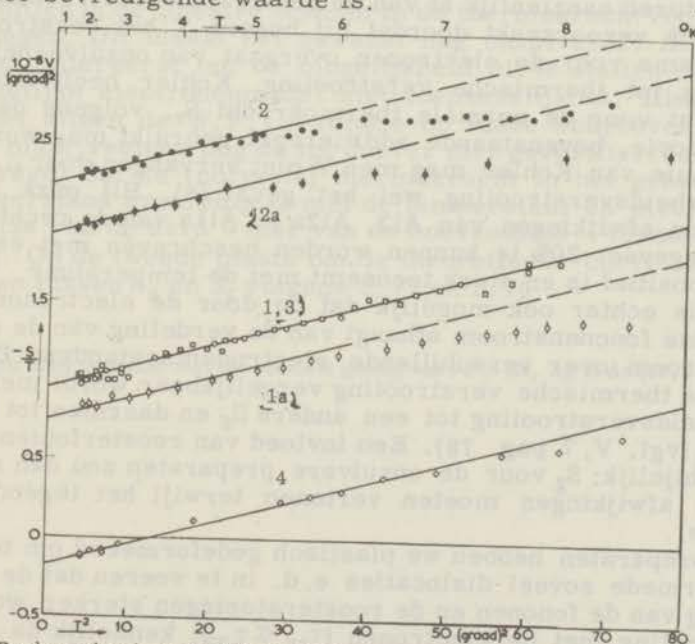


Fig. 5. De thermokracht S van alle Al-preparaten weergegeven in de vorm $-S/T$ versus T^2 .

Teneinde deze interpretatie nog meer acceptabel te maken dienen we de overige facetten van de resultaten in fig. 5, — althans kwalitatief —, te kunnen verklaren.

a) De verschillende waarden van de coëfficiënt a voor de zuivere preparaten kunnen theoretisch niet veroorzaakt worden door verschillen in de restweerstand maar wel door verschillen in de samenstelling van de verontreinigingen die de restweerstand veroorzaken (IV, 3). De verkleining van de absolute waarde van de lineaire term S_e t. g. v. plastische deformatie, laten we zeggen t. g. v. dislocaties, kunnen we trachten te beschrijven met de in IV, 5 besproken additieregels (4, 47) voor de thermokracht: $WS = W_0S_0 + W_1S_1$ waarin W_0 en S_0 betrekking hebben op het niet gerekte preparaat, W en S op het gerekte, W_1 de toename van de weerstand t. g. v. dislocaties is en S_1 de thermokracht indien dislocaties de restweerstand alleen zouden bepalen. De benodigde gegevens ontleend aan fig. 1 en fig. 5 vinden we voor de partiële thermokracht ten gevolge van dislocaties S_1 de waarden $4 \times 10^{-9} T$ en $10 \times 10^{-9} T$ V/graad uit metingen van Al1 en Al1a respectievelijk van Al2 en Al2a. Dit verschil kan gemakkelijk worden veroorzaakt door de onnauwkeurigheid in de gebruikte gegevens. Hiermede bedoelen we niet dat de gebruikte additieregels niet vatbaar is voor kritiek (IV, 5). Omdat we de onafhankelijkheid van W_{id} en S_g van aard en hoeveelheid verontreiniging bevestigd hebben gevonden — welke regels dezelfde theoretische basis (enkele band) hebben als de additieregels voor de thermokracht — menen we ook de laatste met enig vertrouwen te mogen gebruiken.

b) De S/T metingen van de zuivere preparaten wijken bij hogere temperaturen aanzienlijk af van de geëxtrapoleerde rechte lijnen. Dit wordt veroorzaakt doordat bij hogere T het verstrooiingsmechanisme voor de electronen overgaat van onzuiverheidsverstrooiing tot thermische verstrooiing. Kohler heeft laten zien (IV, 5) dat voor de normale thermokracht S_e , volgens de standaardtheorie, bovenstaande additieregels gebruikt mag worden (in de formule van Kohler mag men W niet vervangen door ρ , wat bij onzuiverheidsverstrooiing wel het geval is). Bij onze analyse bleken de afwijkingen van Al2, Al2a en Al1a van de rechte lijnen tot op ongeveer 20% te kunnen worden beschreven met eenzelfde S_{id} die positief is en sterk toeneemt met de temperatuur.

Het is echter ook mogelijk dat de door de electronenstroom opgewekte fononenstroom afhangt van de verdeling van de elektrische stroom over verschillende electronentoestanden. Dit leidt zodra de thermische verstrooiing vergelijkbaar wordt met de onzuiverheidsverstrooiing tot een andere Π_g en daarmee tot een andere S_g (vgl. V, 7 pag. 78). Een invloed van roosterfouten is niet waarschijnlijk: S_g voor de onzuivere preparaten zou dan nog veel grotere afwijkingen moeten vertonen terwijl het tegendeel het geval is.

De preparaten hebben we plastisch gedeformeerd om te trachten hiermede zoveel dislocaties e. d. in te voeren dat de wisselwerking van de fononen en de roosterstoringen sterker wordt dan de koppeling met de electronen ($\tau_{pe} \ll \tau_{pp}$); kennelijk is ons dit niet gelukt.

c) De neiging van de experimentele kurven naar de T^2 -as voor de onzuivere preparaten Al3 en Al4 kan een gevolg zijn van de invloed van roosteronzuiverheden op S_g . Het feit dat deze invloed nauwelijks waarneembaar is onderstreept het merkwaardig gedrag van de warmtegeleiding in deze preparaten.

d) Tot slot moeten we een verklaring zoeken voor de verschillende waarden van S_e/T voor de beide met Mg gelegeerde preparaten, die volgens de theorie gelijk zouden moeten zijn als de invloed van Mg op de restweerstand overheerst (IV, 2). Volgens een analyse van Friedel¹⁰³ is de partiële thermokracht van Mg in Al (met behulp van de additieregels 4, 47 voor S bij hoge temperaturen bepaald, zie IV, 5) kleiner dan van andere verontreinigingen en bij uitzondering positief, namelijk $S_e/T = 7 \times 10^{-9}$ V/graad². De verhouding van de waarden van $\rho_i S_i$ voor gelijke atomaire hoeveelheden Fe en Mg bedraagt volgens de gegevens van Friedel namelijk ongeveer 75, zodat (4, 47) minder dan 10^{-2} % Fe de thermokracht in de preparaten Al3 en Al4 zou kunnen beheersen*. We achten het echter onmogelijk dat Fe in een dergelijk grote hoeveelheid in onze preparaten tijdens de vervaardiging terecht is gekomen. Als we echter aannemen dat de partiële thermokracht van Mg in Al absoluut nog kleiner is dan Friedel aangeeft – de nauwkeurigheid van de metingen¹⁰⁴ en de analyse sluiten dit o. i. niet uit – dan wordt de thermokracht in onze AlMg legeringen uiterst gevoelig voor overige verontreinigingen evenals voor clustervorming, uitscheiding Mg atomen en de concentratie aan Mg.

Voor zover we het kunnen zien is er volgens de huidige theorie geen verband te leggen tussen de anomale warmtegeleiding en de verschillen in de lineaire termen in de thermokracht voor de AlMg legeringen. Dit maakt het gewenst nog onzuiverder Al te onderzoeken. Allereerst om de mogelijkheid uit te sluiten dat het onafhankelijke elektronenmodel niet toepasselijk is. Hierdoor zou nl. niet alleen de W.F.L.-relatie op losse schroeven komen te staan maar veeleer nog de tot dusver niet geverifieerde theoretische regel dat de (normale) thermokracht in het gebied van de restweerstand evenredig is met de temperatuur en slechts afhankelijk is van de aard – niet van de hoeveelheid – verontreiniging, (IV, 3). Op de tweede plaats om de theoretische correlatie te verifiëren tussen λ_g en S_g volgens 5, 73 en 5, 76.

* Dit heeft niets te maken met het anomale gedrag van Fe in Cu, Ag of Au (IV, 1 en IV, 2).

§ 3. Onderzoek van enkele koper-nikkel en zilver-palladium legeringen

Uit onderzoek van Kemp c. s. is gebleken dat in legeringen met Cu en Ag als basismetaal de warmtegeleiding in het rooster beneden 4 of 10 °K sterk afneemt bij toenemende concentratie aan onzuiverheden. Dit is merkwaardig omdat men voor goed getemperde metalen verwacht dat de roostergeleiding alleen beperkt wordt door de wisselwerking van fononen met de geleidings-electronen, dus een voor het zuivere metaal karakteristieke grootte is. Dit te meer omdat men mag aannemen dat de verstrooiing van fononen tegen de chemische verontreinigingen bij lage temperaturen te verwaarlozen is. Onze metingen zijn aanvankelijk opgezet om hierin meer licht te brengen. Immers, meting van de bijdrage tot de thermokracht t. g. v. meesleepeffecten levert ons gegevens over τ_{pe}/τ_{pp} terwijl de fononen-geleiding bepaald is door $\tau_{pe}(1+\tau_{pe}/\tau_{pp})$ zodat scheiding van τ_{pe} en τ_{pp} in principe mogelijk is (5, 73 en 5, 76).

Intussen is echter duidelijk geworden, vooral door het werk van Kemp¹⁷ en van Klemens⁸⁶, dat het aantal dislocaties, zelfs na langdurig temperen bij hoge temperaturen, bij hoge concentraties van chemische verontreinigingen steeds veel groter is dan bij lage concentraties. Dit veroorzaakt de afname van de roostergeleiding.

Het zeer anomale gedrag van de thermokracht in de AgPd preparaten en de eerste preparaten van de CuNi serie – dat moeilijk door meesleepeffecten is te verklaren – benevens de anomale warmtegeleiding in de eerste CuNi preparaten bij zeer lage T hebben ons er toe gebracht het onderzoek voort te zetten.

In de literatuur vindt men metingen beschreven die er op lijken te wijzen dat Ni en Pd in Cu, respectievelijk Ag, zich ook in andere opzichten bij lage T anomaal gedragen. We noemen hier: de electronen soortelijke warmte van enkele CuNi legeringen (Keesom en Kurrelmeier¹⁰⁵), de elektrische weerstand die bij lage T een minimum vertoont (Gerritsen¹⁰⁶) en paramagnetisme volgens de wet van Curie (Pugh¹⁰⁷). Susceptibiliteitsmetingen bij hoge temperaturen tonen echter duidelijk aan dat de d-schillen van in niet te grote hoeveelheden opgelost Ni en Pd in Cu en Ag gevuld zijn¹⁰⁸. Voortgezette onderzoekingen^{109,110} hebben geleerd dat genoemde anomalieën sterk verminderen of in het geheel verdwijnen als men de preparaten, in verband met verontreiniging met sporen Fe, met meer dan goede zorg vervaardigt (IV, 1).

De warmtegeleiding λ van legeringen is samengesteld uit bijdragen van electronen λ_e en van fononen, λ_g ; $\lambda = \lambda_e + \lambda_g$. Zolang de verstrooiende invloed van de roostergolven op de electronen te verwaarlozen is – zoals beneden 30 °K in alle legeringen van tabel 3 – kan λ_e berekend worden uit de van T onafhankelijke elektrische weerstand ρ met behulp van de W. F. L. -relatie $\lambda_e = LT/\rho$ (IV, 3). In fig. 6 en 7 waar voor de legeringen uit de tabel λ/T uitgezet is tegen T komt dus de ordinaat gerekend vanaf $(\lambda/T)_{T=0} = L/\rho$ met roostergeleiding overeen.

Tabel 3

Nr	datum	herkomst en zuiverheid basismetaleel	behandeling	samestelling *	ρ bij 0 °K $10^{-6} \Omega \text{ cm}$
AgPd1	4/6 57	J. M. 6877B/X sheet ****	10 % koudbewerkt na gieten	3,5 % Pd	1,54
1a	14/6 57	zelfde staaf	2 uur bij 700 °C		
1b	2/7 57	zelfde staaf	10 % gerek		
CuNi 1	12/6 56	Philips, **** technisch Cu	getrokken en getemperd	1,0 % Ni	1,26
2	19/11 57	J. M. 10872	6 uur bij 600 °C		2,72
2a	9/5 58	zelfde staaf	5 % gerek	2,1 % Ni	2,78
3**	17/7 58	J. M.	24 uur bij 850 °C	1,2 % Ni	1,52

* berekend uit ρ bij 0 °K volgens Linde.

** waarschijnlijk radiële concentratiegradient.

*** dit zilver gaf tussen 2 en 7 °K; $S = 7 \times 10^{-6} \text{ V/graad}$.

**** bevat wellicht 0,01 at % Fe (persoonlijke mededeling Prof. Fast).

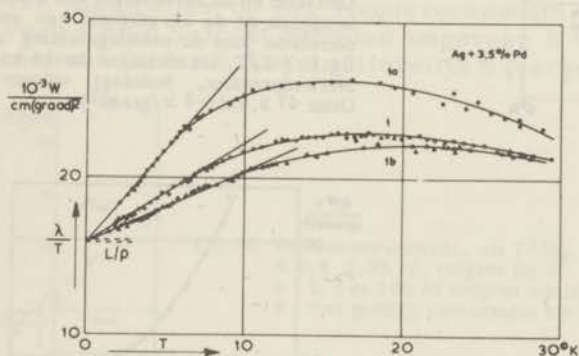
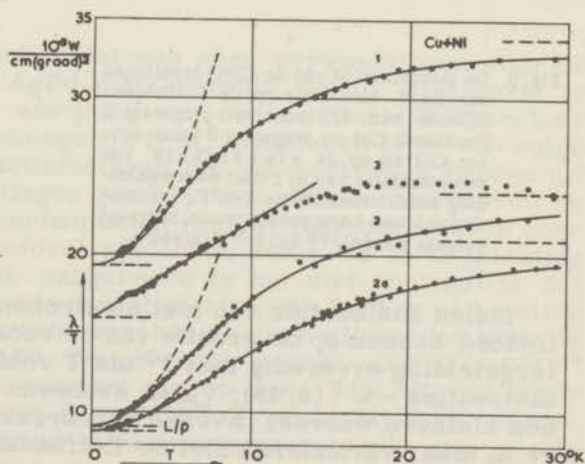


Fig. 6. De warmtegeleiding van de AgPd legeringen als λ/T tegen T . L/ρ correspondeert met warmtegeleiding door electronen berekend uit ρ .

Fig. 7. De warmtegeleiding van de CuNi preparaten. De streeplijn tot $T=8^{\circ}\text{K}$ is de asymptotische waarde bij lage T , beheerst door verstrooiing tegen korrelgrenzen ($\lambda_0 \sim T^3/\beta g$) volgens analyse 1. De streeplijn bij hoge T is de asymptotische waarde volgens analyse 2 (stapelfouten?). De getrokken lijnen van 1, 2 en 2a zijn berekend volgens analyse 2.



Voor de *thermokracht* verwachten we theoretisch (IV, 3), als we S/T uitzetten tegen T , een horizontale rechte, overeenkomende met de normale thermokracht, die praktisch onafhankelijk van de concentratie zou moeten zijn. In het geval dat meesleep-effecten een rol zouden spelen is hierop een extra bijdrage gesuperponeerd, waarvoor de theoretische formule 5, 71 voor Ag en Cu de maximale grootte $S_g/T^3 = -6 \times 10^{-10}$ respectievelijk $-1,6 \times 10^{-10}$ V/graad⁴ doet verwachten wat, althans voor Ag, gemakkelijk waarneembaar zou moeten zijn (fig. 8 en 9).

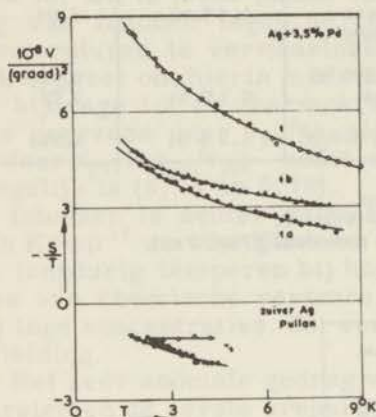
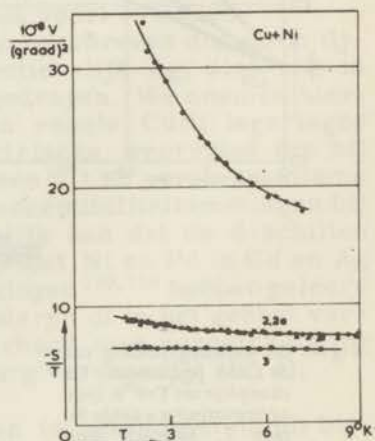


Fig. 8. Thermokracht S van de AgPd legering van fig. 6 in de vorm $-S/T$ versus T . Men lette op de verandering van S door temperen en de afwezigheid van een correlatie met de roostergeleiding in fig. 6. ($-S/T$, uit metingen boven kamertemperatuur, bedraagt volgens Otter $47,2,7 \times 10^{-8}$ V/graad²).

Fig. 9. De thermokracht van de CuNi legeringen van fig. 7. Men lette op de T -afhankelijkheid van S/T voor het preparaat 1 (technisch Cu) en preparaat 3 (zeer zuiver Cu) en op de afwezigheid van een correlatie van S/T met roostergeleiding en Ni concentratie. ($-S/T$, uit metingen boven kamertemperatuur, bedraagt volgens Friedel $103,6 \times 10^{-8}$ V/graad²).



Indien dislocaties een met elektronen vergelijkbare of grotere invloed hebben op de grootte van de roosterstroom blijft de roostergeleiding evenredig met T^2 als T voldoende laag is, (τ_{pp} t. g. v. dislocaties $\sim \omega^{-1}$ (5, 48); τ_{pe} is eveneens $\sim \omega^{-1}$ (5, 42)), maar met een kleinere waarde. Evenzo veroorzaken dislocaties een kleinere S_g maar veranderen niet de T -afhankelijkheid (5, 73).

Bezien we nu allereerst de metingen in fig. 6 en 8 aan de AgPd legeringen. Hieruit blijkt λ_g beneden 8 °K evenredig met T^2 te zijn in alle drie condities van het preparaat. Voor het goed getemperde preparaat AgPd1a is λ_g/T^2 juist gelijk aan de waarde die verkregen wordt door interpolatie van metingen van Kemp aan Ag legeringen met 2 en 5% Pd. Zie fig. 10. De door ons gevonden waarde voor de roostergeleiding in AgPd1a is twee maal kleiner dan de waarde die we krijgen door de metingen van Kemp te extrapoleren naar de concentratie nul. Aangezien deze geëxtrapoleerde waarde in overeenstemming is met de door Chari en De Nobel¹¹¹ gevonden roostergeleiding van een aantal zeer verdunde Ag legeringen met Mn, evenals met een door ons gevonden waarde in Ag + 0,09% Mn*, is er weinig twijfel over dat naar de concentratie nul geëxtrapoleerde waarde voor de roostergeleiding uitsluitend beperkt wordt door de verstrooiing van de roostergolven tegen de geleidingsselectronen.

Kennelijk (zie fig. 10) is in ons goed getemperde AgPd1a de fononenverstrooiing door dislocaties even sterk als die door electronen ($\tau_{pp} = \tau_{pe}$) zodat we voor de meesleepbijdrage tot S_g in genoemd preparaat een reductie met een factor 2 verwachten. Uit de roostergeleiding van AgPd1 en 1b zien we dat de invloed van dislocaties op het roosterevenwicht hier nog groter is: de te verwachten S_g moet beneden ongeveer 8 °K worden gereduceerd met een factor 3,5 respectievelijk 5 (vergelijk 5, 73 en 5, 76).

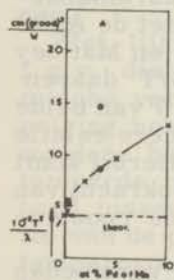


Fig. 10. De roosterweerstand, als T^2/λ_g , voor verschillende Ag legeringen. Δ , \circ , \bullet : 3,5% Pd; volgens fig. 6
 \times : 2; 5 en 10% Pd volgens metingen van Kemp
 \ast : met geringe percentages Mn volgens Chari en de Nobel.

Het is in fig. 8 duidelijk dat van onze verwachtingen voor de extra thermokracht in AgPd niets vervuld wordt. Allereerst is een met T toenemende afwijking van een constante S/T veeleer positief wat ons in Ag onmogelijk lijkt. Bovendien is er van enige correlatie met de reductiefactoren die we verkregen hebben uit de warmtegeleidingsmetingen geen sprake. We trekken hieruit de conclusie dat andere mechanismen voor de thermokracht in onze AgPd preparaten de hoofdrol spelen en zoals we in de inleiding tot deze § reeds hebben aangevoerd is het niet onmogelijk dat sporen Fe hiervoor verantwoordelijk zijn. We hebben een meting gedaan van de thermokracht van het zuivere zilver dat voor de AgPd legering is gebruikt. De gevonden waarde voor S is 7×10^{-6} V/graad en binnen 10% constant tussen 2 en 7 °K. Het is zeker dat deze hoge waarde van S ($S = 7 \times 10^{-6}$ V/graad bij 2 °K correspondeert met 10^{-3} V/graad bij kamertemperatuur!) een gevolg

* een door Chari en de Nobel signaleerde anomalie is door ons niet waargenomen.

is van Fe. Passen we nu de additieregels voor de thermokracht (4,47) toe – voor dit geval is de additieregels zeker niet exact, maar we gebruiken deze regel dan ook alleen ter orientatie – dan berekenen we met de gegevens $\rho_{Fe} = 8 \times 10^{-6} \Omega \text{cm/at\%}$, $\rho_{Pd} = 4 \times 10^{-6} \Omega \text{cm/at\%}$, $S_{Fe} = 7 \times 10^{-6} \text{ V/graad}$ voor de verhouding $(\rho S)_{Fe} / (\rho S)_{Pd}$ de waarde 3500 zodat in onze Ag legering, met 3,5% Pd, de zeer kleine hoeveelheid 0,001% Fe voldoende zou zijn om aan de thermokracht een volkomen anomale temperatuurafhankelijkheid te geven.

Een dergelijke hoeveelheid Fe is in onze preparaten zeker aanwezig (volgens leveranciers $2 \times 10^{-3} \%$). De verandering van S t. g. v. temperen en plastische deformatie hangt wellicht samen met de moeilijke oplosbaarheid van Fe in Ag. De resultaten van Pullan¹¹², die we ter vergelijking in fig. 8 hebben opgenomen, vertonen een zekere overeenstemming met onze metingen aan AgPd en schrijven we aan een zelfde mechanisme toe. Het is o. i. zeer voor de hand liggend dat de anomale thermokracht in verdunde Cu legeringen met kleine percentages Sn, Pb, Ge, Bi enz. zoals deze bij waterstof temperaturen zijn onderzocht door MacDonald en Pearson^{113,114} voor het grootste gedeelte beheerst wordt door sporen ijzer; hetzelfde geldt voor metingen van de thermokracht in zuiver Ag en Au, onlangs door MacDonald en Templeton¹¹⁶ uitgevoerd bij temperaturen beneden 1 °K.

Het CuNi preparaat 1, vervaardigd van technisch zuiver Cu, heeft (fig. 9) een thermokracht waarvan de temperatuurafhankelijkheid anomaal is en een grote analogie vertoont met de AgPd legeringen in fig. 8. Voor het uit materiaal van Johnson en Matthey vervaardigde CuNi2 is de temperatuurvariatie van S/T daarentegen veel minder. Omdat de roostergeleidingen in fig. 7 van beide genoemde preparaten vrijwel gelijk zijn is ook hier iedere relatie van dit resultaat met meesleepeffecten onmogelijk. Hierbij komt dat de invloed van plastische deformatie op de thermokracht van preparaat CuNi2 (fig. 9), in tegenstelling tot die op de roostergeleiding, fig. 7, te verwaarlozen is.

In dit stadium van het onderzoek hebben we het vermoeden ontwikkeld dat sporen Fe bij het gedrag van de thermokracht in Cu, Ag en Au de boventoon voeren. Hierna heeft een meting van de thermokracht van een met bijna uiterste zorg vervaardigd, derde CuNi preparaat dit vermoeden bevestigd: S/T varieerde in CuNi3 tussen 2 en 9 °K niet meer dan ongeveer 4% (fig. 9). We zijn geneigd dit een verheugend resultaat te noemen; een meer dan andere thermische grootheden of transporteffecten op de juistheid van het model van onafhankelijke electronen en de geldigheid van de gebruikelijke boltzmann-vergelijking gehaseerde voorspelling (IV,3) blijkt hier namelijk, althans in één geval, door het experiment bevestigd te worden. Metingen van de thermokracht door Borelius¹¹⁸ c. s. in CuNi legeringen boven 15 °K uitgevoerd blijken, indien men de corresponderende S/T waarden tracht te extrapoleren naar lage temperaturen de neiging te heb-

ben aan te sluiten bij CuNi_1 , meer dan bij CuNi_2 of CuNi_3 .

De partiele thermokracht van Ni in Cu en van Pd in Ag is tamelijk groot. Dit is kwalitatief verklaard door Friedel¹¹⁹. De bij lage T verkregen waarde voor S/T moet ongeveer overeenstemmen met die door toepassing van de additieregel 4, 47 voor S bij hoge temperaturen verkregen partiele thermokracht. Voor Ni in Cu geeft Friedel * $-S/T = 6 \times 10^{-8}$ V/graad wat gelijk is aan de waarde voor CuNi_3 in fig. 9. De beperkte geldigheid van de additieregel voor S (IV, 5), gevoegd bij de gevoeligheid van de partiele S/T voor de nauwkeurigheid van de experimentele gegevens die in de additieregel gebruikt worden, maken het moeilijk de betekenis van bovenstaande overeenstemming te overschatten. Wel blijkt er uit dat de theorie die de achtergrond vormt van de additieregel bij hoge temperaturen een goede indicatie geeft van de bij lage temperaturen te verwachten waarden voor S/T. Chemische verontreinigingen in Cu als Zn, Ge, As enz. geven volgens de analyse van Friedel van het beschikbare experimentele materiaal S/T waarden die ongeveer 10 maal kleiner zijn dan Ni geeft zodat er alle uitzicht is dat de „phonon-drag” bijdrage tot de thermokracht in Cu, Ag en Au bij lage temperaturen goed meetbaar zal zijn. Het lijkt ons echter essentieel dat de hoeveelheden Fe in het te gebruiken Cu, Ag en Au, kleiner moeten zijn dan 10^{-4} %.

We zullen in de volgende pagina's de *roostergeleiding van de onderzochte AgPd en CuNi preparaten* nader trachten te *analyseren*.

Het lijkt in fig. 10 alsof er een minimale roosterweerstand t.g.v. dislocaties is die toeneemt met de concentratie aan chemische verontreinigingen. Het is bekend dat dislocatielijnen de neiging hebben om door puntfouten in het rooster vastgehouden te worden; het blijft echter merkwaardig dat dit voor goed getemperde metalen beheerst zou worden door een eénduidig verband tussen de dichtheid van de dislocatielijnen en de concentratie van de puntfouten onafhankelijk van de bijzonderheden van het temperproces zoals fig. 10 suggereert. Volgens de formule van Klemens (5, 48) is het aantal dislocaties dat de extra roosterweerstand in bv. AgPd_{1a} veroorzaakt ongeveer 2×10^{12} per cm^2 , terwijl men in goed getemperde zuivere metalen geen grotere dichtheid aanneemt dan 10^8 of 10^9 per cm^2 . Het is daarom enigszins verrassend dat in goed getemperde legeringen dit aantal zou kunnen oplopen tot meer dan 10^{12} .

Bij nog hogere temperaturen beperkt de verstrooiing door chemische verontreinigingen de fononengeleiding; deze verstrooiing is bij niet te hoge temperaturen gekenmerkt door $\lambda_g \sim T^{-1}$. We hebben getracht de roostergeleiding tot 30 °K te beschrijven door optelling van de weerstand door electronen en dislocaties ($1/\lambda_g \sim T^{-2}$) en door puntfouten ($1/\lambda_g \sim T$). Inderdaad blijkt λ_g/T van de 3 AgPd preparaten dubbel-logaritmisch tegen T uitgezet krommen te leveren die door translatie bijna tot samenvallen te brengen zijn met een kromme van de vorm $\lambda_g/T = (3T/(T^3 + 2))$.

* zie ook: Domenicali Phys. Rev. 112 (1958) 1863.

Afwijkingen kunnen optreden omdat de „regel van Matthiessen” beslist niet exact geldt als beide verstrooiingsmechanismen ongeveer de gelijke sterkte hebben (V, 6) of omdat secundaire kristalgrenzen of stapelfouten ($\lambda_g \sim T$) boven 10^3 K een merkbare invloed hebben (zie V, 6 en de analyse van de roostergeleiding in de CuNi preparaten). De afwijkingen zijn intussen tamelijk klein zodat we de asymptotische waarde voor grote T met enig vertrouwen kunnen identificeren met de door chemische verontreinigingen beperkte roostergeleiding. We vinden $\lambda_g = 9/T$ W/cmgraad waaruit we berekenen (5, 47; 5, 52 e. v.) dat de verstrooiingsparameter S^2 voor Pd in Ag de waarde 4×10^{-2} heeft *. Vergeleken met S^2 voor onzuiverheden, zoals die gewoonlijk in ionenkristallen als KCl voorkomen, is dit een zeer kleine waarde; de klassieke warmtegeleidingsmetingen van de Haas en Biermasz⁸³ in een aantal KCl kristallen leverden een slechts drie maal grotere λ_g/T terwijl de hoeveelheid vreemde atomen ongeveer 400 maal kleiner is dan in ons AgPd **. Nu is het massaverschil tussen Ag en Pd te verwaarlozen; het verschil in diameter van ongeveer 5% is betrekkelijk klein, (wat zich ook uit in de goede onderlinge oplosbaarheid van Pd en Ag); tenslotte is door de afscherming van de lading van het onzuiverheids-ion de derde factor die S^2 bepaalt, namelijk het verschil in binding van de onzuiverheidsatomen met de omgeving, veel kleiner dan in ionen-kristallen. De kleine waarde van S^2 voor Pd in Ag is dus wel te begrijpen. Overigens zijn er ook combinaties van metalen te bedenken waarvoor we volgens de algemene theorie van V, 6 waarden voor S^2 van de grootte-orde 1 verwachten (in de AlMg legeringen die in § 2 besproken zijn is zo'n geval misschien gerealiseerd). Er is geen systematisch experimenteel werk op dit gebied verricht. We merken nog op dat indien voor een combinatie van metalen S^2 zeer klein is de warmtegeleiding zeer gevoelig zou kunnen worden voor klustervorming.

Tenslotte willen we er in verband met het bovenstaande op wijzen dat de *beperkende invloed* van chemische verontreinigingen op effecten die samenhangen met „phonon-drag” (V, 7 en V, 8) in metalen zowel door Klemens⁹² als door Hanna en Sondheimer⁹⁸ in zijn algemeenheid sterk is overschat. In beide publicaties heeft men namelijk aangenomen dat puntfouten in een zuiver metaal – zowel wat aantal als wat verstrooiingsvermogen betreft – vergelijkbaar zijn met de chemische verontreinigingen in de KCl preparaten van Biermasz en de Haas terwijl volgens bovenstaande analyse in Ag dat 0,001 at % Pd bevat de relaxatietijd voor verstrooiing van fononen tegen Pd atomen 1000 maal groter is. Overigens kunnen in zuivere metalen andere oorzaken van fononenverstrooiing als secundaire kristalgrenzen, isotopenrooster (niet in Al, Au en Na) of onzuiverheden met grotere S^2 werkzaam zijn, die een grotere invloed hebben op het fononen-evenwicht dan 0,001 at % Pd. We hebben deze opmerkingen dan ook hoofdzakelijk

* Als we de mogelijkheid willen openhouden dat stapelfouten een invloed hebben op de roostergeleiding is deze waarde een bovengrens

** Zie tevens λ_g -meting van KCl met bekende hoeveelheden Ca door Slack¹²⁰.

gemaakt om het belang van electronen U-processen, indien voortgezet onderzoek leert dat meesleeffecten zich in de elektrische weerstand niet uiten, voor de ideale elektrische weerstand te onderstrepen.

Voor de *roostergeleiding in de CuNi preparaten* is het niet mogelijk een analyse te geven die even eenvoudig is als in de AgPd preparaten, waarvan beneden 8 °K (fig. 6) de roostergeleiding $\lambda_g \sim T^2$ - dat door verstrooiing van fononen door electronen en dislocaties beschreven kan worden - en boven 20 °K $\lambda_g \sim T^{-1}$, veroorzaakt door Pd atomen.

Analyse 1. Het blijkt uit fig. 7 - een extrapolatie van de totale λ/T naar $T=0$ is in overeenstemming met de W.F.L. -relatie - dat de roostergeleiding λ_g beneden 10 °K niet evenredig is met T^2 . We hebben nagegaan of de grenzen der kristalkorrels die aanleiding geven tot $1/\lambda_g = \beta_g T^{-3}$ (5,51; 5,53) beneden 10 °K, waar puntfouten ($\lambda_g \sim T^{-1}$) nog te verwaarlozen zijn, naast electronen en dislocaties ($1/\lambda_g = \alpha_g T^{-2}$) invloed kunnen hebben op de roosterstroom. Inderdaad blijkt de formule die beide weerstanden optelt $\lambda_g/T = (\alpha_g T^{-1} + \beta_g T^{-2})^{-1}$ de roostergeleiding beneden 10 °K met een nauwkeurigheid van ongeveer 2% van de totale geleiding van de eerste CuNi preparaten te kunnen beschrijven. De verkregen constanten zijn opgenomen in tabel 4 en zullen we nu bespreken.

Tabel 4. (analyse 1)

	α_g W ⁻¹ graad ³ cm	β_g W ⁻¹ graad ⁴ cm	L/ ρ Wgraad ⁻² cm ⁻¹
CuNi1	531	3492	19,23x10 ⁻³
CuNi2	800	3600	9,00x10 ⁻³
CuNi2a	1450	5800	8,76x10 ⁻³
CuNi3	1600	-	16,10x10 ⁻³
theorie	>700	>2000	
	electronen + dislocaties	kristalkorrel- grenzen	

Voor een Cu legering met een te verwaarlozen dislocatiedichtheid is volgens de theorie (zie V, 5) $\alpha_g = 700$ W⁻¹ graad³cm. White en Woods¹²¹ vinden in een zeer verdunde CuFe legering voor α_g de waarde 500 W⁻¹graad³cm. Overigens vindt men in Cu legeringen die steeds meer dan 1% verontreiniging, als Zn of Ni bevat hebben, aanzienlijk grotere waarden voor α_g , ook als de preparaten goed getemperd zijn¹²²; dit wordt, evenals we dit bij de bespreking van AgPd hebben ontmoet, veroorzaakt door dislocaties. De waarden voor α_g in tabel 4 steunen dit beeld min of meer. Het is ons echter niet mogelijk enige correlatie te zien tussen de extra roosterweerstand t.g.v. dislocaties, dus de α_g 's en de omstandigheden waaronder we de preparaten hebben vervaardigd. We kunnen ons niet aan de indruk onttrekken dat de hoeveelheid chemische verontreiniging, plastische deformatie en warmtebe-

handeling op een zeer gecompliceerde wijze het aantal dislocaties in een metaal bepalen. Het preparaat CuNi3 dat - teneinde de korreldiameter te vergroten - een langdurige warmtebehandeling heeft verkregen bij een hoge temperatuur, heeft een zeer grote waarde voor α_g terwijl de toegepaste warmtebehandeling, zou men zeggen, een kleine dislocatiedichtheid juist in de hand werkt. De variaties in de warmteweerstand van het rooster zijn voor een deel veroorzaakt door de zeer uiteenlopende plastische deformatie die we de preparaten - teneinde een goed gedefinieerde en uit een oogpunt van meetnauwkeurigheid gunstige diameter te verkrijgen - vóór de warmtebehandeling hebben gegeven. Dit heeft tot gevolg gehad dat de preparaten CuNi1 en 2, aanvankelijk tot onze verrassing, een zeer fijne korrelstructuur vertonen. Per mm lengte treden ongeveer 70 korrelgrenzen op, zodat de gemiddelde kristalgrootte ongeveer $1,5 \times 10^{-3}$ cm bedraagt. Substitueren we deze waarde voor de korrelgrootte in de formule 5, 51 voor de fononrelaxatietijd dan geeft dit met 5, 53 een warmtegeleiding $\lambda_g = 5 \times 10^{-4} T^3$ W/cm graad of $\beta_g = 2000$ W $^{-1}$ graad 4 cm. De waarden van β_g in tabel 4 wijzen op een nog iets kleinere korreldiameter. Dit is op zich wel aanvaardbaar; de berekening van de warmteweerstand t.g.v. kristalkorrelgrenzen in polikristallijne stoffen volgens 5, 51 is slechts een grove benadering (V, 6) *.

Analyse 2. Alhoewel de individuele waarden van α_g en β_g op theoretische gronden niet te verwerpen zijn is het totaalbeeld zeer verward. Dit wordt onderstreept door een tweede analyse die we hebben gemaakt van de roostergeleiding in CuNi1, 2 en 2a. Deze analyse is gebaseerd op samenvoeging van één weerstandsmechanisme dat aanleiding geeft tot $1/\lambda_g = \gamma_g/T^3$ (kristalkorrelgrenzen) en een tweede mechanisme met $1/\lambda_g = \delta_g/T$ dus $\lambda_g/T = (\delta_g + \gamma_g T^2)^{-1}$. Met zo goed mogelijk gekozen constanten δ_g en γ_g , die in tabel 5 zijn opgenomen, hebben we de roostergeleiding berekend en daarbij de getrokken krommen verkregen die het verloop der warmtegeleiding merkwaardig goed beschrijven.

Tabel 5 (analyse 2).

	δ_g	γ_g
	W-1graad 4 cm	W-1graad 2 cm
CuNi1	68,3	4600
CuNi2	66,4	5900
CuNi2a	81,0	11600
	stapelfouten?	kristalkorrelgrenzen

Voor de relaxatietijd behorende bij de verstrooiing van fononen aan subgrenzen in kristalkorrels geeft Klemens een formule die bij hoge frequenties evenredig is met ω^{-2} (5, 49). Teneinde de gevonden δ in overeenstemming te brengen met de theoretische formule moet $\epsilon^2 x = 10^{-4}$ cm. Dit suggereert de aanwezigheid van subgrenzen met een afstand van

10^{-4} cm bij een onderlinge orientatie van de kristallen aan weerszijden van deze grenzen van ongeveer 60° ($\epsilon=1$) wat onmogelijk is. Echter ook stapelfouten veroorzaken een warmteweerstand die omgekeerd evenredig is met T. De uitdrukking voor de hiermede overeenkomende relaxatietijd (5, 50) is identiek aan die voor ver-

* zie ook recent artikel van Klemens in Solid State Physics, Vol. 7.

strooing aan „sub-grenzen“ 5, 49 met $\epsilon=1$. Het optreden van stapelfouten nu met een dichtheid x van 10^4 per cm (1 fout-gestapeld vlak per 4000 (1.1.1) vlakken) in CuNi legeringen is, gezien de veel grotere aantallen die men berekent uit röntgen-diffractie onderzoeken in CuZn legeringen¹²³, beslist niet uit te sluiten. Accepteren we deze interpretatie dan behoeven we om de afname van de roostergeleiding bij lagere temperaturen geen zorgen te hebben daar deze zoals we bij de eerste analyse reeds hebben opgemerkt wel verklaard kan worden door verstrooiing aan kristalkorrels. De invloed van dislocaties kan eventueel in de tweede analyse verwerkt worden zonder aan de juist verkregen conclusies afbreuk te doen omdat een extra weerstand, $\alpha_g T^{-2}$ met een grootte als in tabel 4 is aangegeven alleen in een klein T gebied bij $T=10^\circ\text{K}$ een rol zal spelen; bij deze interpretatie valt ook het preparaat CuNi₃ formeel binnen het kader van het opgestelde schema.

Al met al blijven de getrokken conclusies zeer voorlopig; we hebben slechts een aantal op theoretische gronden niet te verwerpen mogelijkheden met het oog op eventuele toepassingen bij structuuronderzoek willen nagaan. Een interpretatie van de roostergeleidingsmetingen zoals we die bij de AgPd metingen als meest voor de hand liggend hebben gegeven is – we willen er wel de nadruk op leggen – ook voor de CuNi preparaten, zij het aangevuld met de verstrooiing tegen kristalkorrelgrenzen, zeker niet minder voor de hand liggend dan de hiervoor gegeven interpretatie. Uit λ_g bij 30° blijkt dat de verstrooiingsparameter S^2 voor verstrooiing van fononen in Cu tegen Ni atomen kleiner moet zijn dan 7×10^{-2} .

Tenslotte moeten we de aandacht er op vestigen dat de roostergeleidingsmetingen van Sn legeringen beneden 4°K in de supergeleidende toestand (VI, 5; fig. 18) de mogelijkheid uitsluiten dat stapelfouten boven 10°K in Sn legeringen de roostergeleiding beperken. Het feit dat de roostergeleiding in deze Sn legeringen boven 10°K ongeveer evenredig is met T heeft dus een andere oorzaak. Hoogstwaarschijnlijk moet dit gezocht worden in de indirecte invloed van 3-fonon N-processen (V, 6) op de roosterweerstand. De theorie is o. i. niet ver genoeg ontwikkeld om de metingen tegen deze achtergrond verder te analyseren. Uiteraard is bij Cu en Ag legeringen deze bron van extra-informatie over roosterprocessen niet mogelijk. We moeten echter ook in deze legeringen op een dergelijke invloed bedacht zijn.

§ 4. Onderzoek van enkele zinkkristallen

De onderzochte preparaten zijn met enkele bijzonderheden opgenomen in tabel 6.

De *warmtegeleidingsmetingen* zijn in fig. 11 weergegeven in de vorm van grafieken λ/T tegen T . Voor al onze preparaten is de elektrische weerstand ρ in het heliumgebied en tot 6 °K binnen 1% constant. De hiermede corresponderende waarde van λ/T , namelijk L/ρ , is in fig. 11 aangegevend door onderbroken lijnen; de gemeten warmtegeleiding is bij lagere temperaturen in alle preparaten groter dan L/ρ , bv. voor Zn4 ongeveer 15% bij 5 °K. De meetnauwkeurigheid is zodanig, dat deze percentages geen grotere absolute meetnauwkeurigheid hebben dan ongeveer 2%. De afname van λ/T bij hogere temperatuur wordt kennelijk veroorzaakt door de roostertrillingen.

Teneinde deze invloed duidelijker te doen uitkomen, hebben we dezelfde gegevens verwerkt in grafieken, waarin WT – het omgekeerde van λ/T – is uitgezet tegen T^3 . Deze grafieken zouden volgens de theorie (V, 4) de vorm van rechte lijnen moeten hebben, namelijk $WT = \beta + \alpha T^3$. Zie fig. 12. (Vergelijk begin § 2 en fig. 1 voor Al).

Tabel 6

	Materiaal	Oriëntatie*	getemperd	ρ bij 0 °K ** Ωcm	pot. draad
Zn1	J. M. ?	5°	niet getemperd	1,03 10^{-7}	Pb
Zn2	idem	30°	1 uur bij 350 °C	1,07	Nb
Zn3	idem	30°	niet getemperd	1,28	Pb
Zn4	J. M. 9588	polikr., 3 mm	in vac. gesmolten	2,05	Nb
Zn5	Cu toegevoegd	10°	niet getemperd	2,91	Nb

* de hoeken tussen hexagonale as en staaf-as zijn niet nauwkeuriger dan 10°

** deze zijn gebaseerd op vormfactoren verkregen door elektrische weerstandsmeting bij kamertemperatuur en $\rho = 6,13 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ bij 20 °C en $d\rho/\rho dT = 3,9 \times 10^{-3}$ graad⁻¹.

Metingen van Rosenberg¹²⁴ aan een zeer zuiver éénkristal, orientatie 15°, zijn eveneens in fig. 12 weergegeven. De getrokken lijnen zijn gebaseerd op de vermelde theoretische formule: β is berekend uit de restweerstand met de W.F.L.-relatie en α is gelijkgesteld aan de waarde bij hogere T . Zowel uit het feit, dat alle preparaten dezelfde helling hebben als uit de overeenstemming met de metingen van Rosenberg blijkt, dat dit een zinvolle weergave is van de theoretisch te verwachten * temperatuurafhankelijkheid van WT . De hiervoor bij fig. 11 reeds gesignaleerde afwijkingen van het verwachte gedrag springen opnieuw, en in sommige opzichten, zelfs duidelijker in het oog. De extra geleiding in Zn 5 bedraagt bij 10 °K volgens fig. 12 ongeveer 10%, maar is in fig. 11 nauwelijks aanwijsbaar.

* De T -afhankelijkheid van Θ_D is hier buiten beschouwing gelaten. De anisotropie is voor Zn kennelijk gering; evenals voor Cd¹²⁴.

Met het oog op de interpretatie van de thermokrachtmetingen is het uitermate belangrijk (IV, 4) dat de oorzaak van de kleine anomalieën in fig. 11 en in fig. 12 kan worden aangegeven. We zullen daarom verschillende mogelijkheden nagaan.

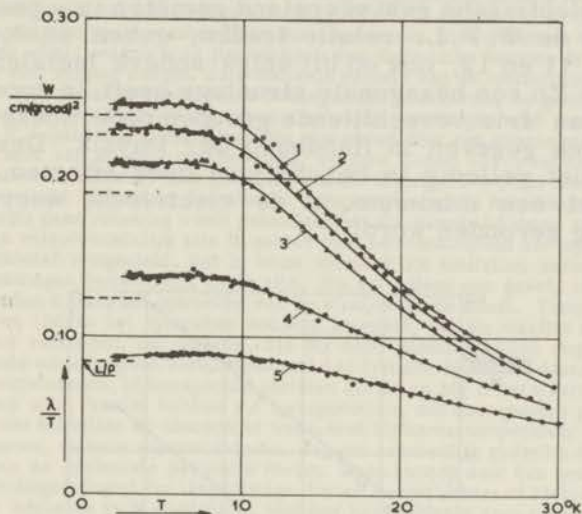


Fig. 11. λ/T versus T voor de Zn preparaten.

Met behulp van de uit grafiek 12 bepaalde waarde voor de coëfficiënt α namelijk $38 \times 10^{-5} \text{ W}^{-1} \text{ graad}^{-1} \text{ cm}$ kunnen we een theoretische schatting maken van de maximale, d. w. z. uitsluitend door verstrooiing van fononen door electronen beperkte roostergeleiding. Volgens formule 5, 46 en $\Theta_D = 200 \text{ }^\circ\text{K}$ bij $18 \text{ }^\circ\text{K}$, $N_a = 1$ en $D_5 = 1$ berekenen we $\lambda_g = 5 \times 10^{-4} T^2 \text{ W graad}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Dit is ongeveer 10 maal te klein om de extra geleiding in Zn1, 3 en 4 bij $3 \text{ }^\circ\text{K}$ en ongeveer 3 maal te klein om die van Zn5 bij $8 \text{ }^\circ\text{K}$ aan roostergeleiding toe te kunnen schrijven. Het behoeft geen betoog, dat men in het geval van Zn, met zijn onregelmatige bandstructuur, kan twifelen aan de juistheid van bovenstaande schatting. De gemeten waarde van α heeft een grootte, die in goede overeenstemming is met de empirische regel $4 < D_3 < 8$. ($D_3 = 4,1$ in form. 5, 39), zodat er geen aanleiding is om Zn, t. a. v. de wisselwerking tussen electronen en fononen, als een exceptioneel metaal te bezien. Ook voor Cd en Mg geeft genoemde regel waarden voor $D_3 \approx 4$ (theoretische waarde van $D_3 = 1$).

Uit extrapolatie van de warmtegeleiding naar oneindig grote magneetvelden, waar men verwacht, dat de geleiding door electronen verdwijnt, vindt Alers¹²⁵ bij $3 \text{ }^\circ\text{K}$ in een Zn kristal een resterende (rooster?) geleiding van $0,4 \text{ W graad}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; in een ander kristal vindt hij hiervoor echter negatieve waarden, zodat het alleen reeds hierom niet verantwoord is, om de — inderdaad grote — resterende geleiding met roostergeleiding te identificeren.

Gelijksoortige metingen van Mendelssohn¹²⁶ wijzen er op, dat in Cd de roostergeleiding kleiner is dan 10^{-4} van de waarde van de electronengeleiding bij 4 °K.

De hier gesignaleerde anomalie in Zn staat niet alleen. Minima in de experimentele WT tegen T krommen of – in gevallen waar tevens de elektrische restweerstand gemeten is – positieve afwijkingen van de W.F.L.-relatie treden, geheel analoog aan die in de figuren 11 en 12, ook op bij enige andere metalen. Voor Mg, dat evenals Zn een hexagonale structuur heeft, is door Klemens¹²⁷ uit werk van drie verschillende groepen onderzoekers een overzichtsgrafiek gegeven in Handbuch der Physik. Deze anomalieën zijn o. i. niet volledig te beschrijven door effecten, die samenhangen met een minimum in de elektrische weerstand, zoals soms in Mg gevonden wordt¹²⁸.

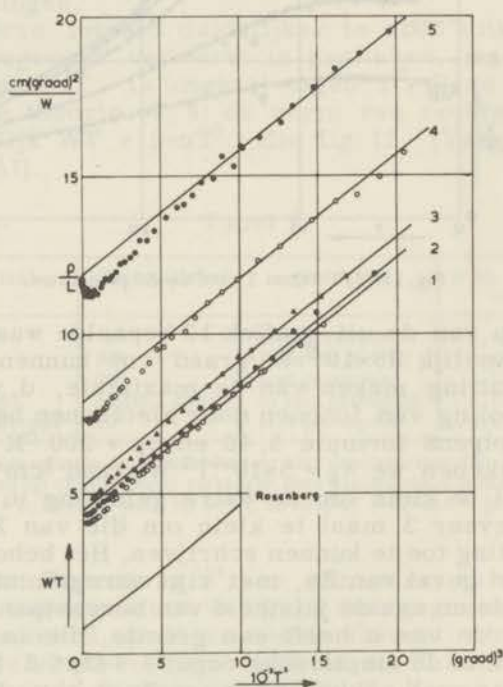


Fig. 12. WT ($= T/\lambda$) voor de Zn preparaten, van fig. 11.

Rosenberg¹⁰¹ vindt anomalieën met hetzelfde karakter als die in onze Zn-preparaten in de hexagonale metalen Zr en Ti. Omdat WT daar echter ongeveer $200 \text{ W}^{-1} \text{ cm graad}^2$ bedraagt, is roostergeleiding beslist niet uit te sluiten; bovendien zijn die anomalieën niet door Kemp en medewerkers¹²⁹ bevestigd. Tenslotte noemen we als voorbeelden van gevallen waar het moeilijk is extra geleiding boven die, welke uit de W.F.L.-relatie berekend is, toe te schrijven is aan roostergeleiding: Al legeringen (§ 2, fig. 3 en 4,

$WT=20 W^{-1}\text{graad}^2\text{cm}$); W_0 (de Nobel ¹³⁰, $WT=0,5 W^{-1}\text{graad}^2\text{cm}$). De anomalieën zijn hier echter minder duidelijk dat in de genoemde hexagonale kristallen.

Het criterium $\hbar/\tau = kT$ (IV, 4) geeft als temperatuur T' waar beneden de resultaten van de gebruikelijke boltzmann-vergelijking onzeker worden $T' \approx 5 \times WT \approx 2 \times 10^8 \rho$. Gezien de onzekerheid in de betekenis van de grootheden n en m in de gebruikte formule $\rho = WTL = m/(e^2 n \tau)$ is het dus niet onmogelijk, dat de botsingsverbreding inderdaad de anomalieën in WT bij Zn, Mg en sommige van de overige genoemde metalen veroorzaakt. Het criterium $\hbar/\tau = kT$ kan ook geschreven worden $\omega\tau=1$, waarin ω de frequentie is van thermische fononen bij de temperatuur T . Men zou zich voor kunnen stellen, dat, zodra de periode van de roostertrillingen vergelijkbaar wordt met de tijd tussen opeenvolgende botsingen der electronen, de gebruikelijke theoretische behandeling van de wisselwerking tussen electronen gewijzigd moet worden. We hebben op het einde van V, 1 laten zien, dat alleen die electronen door een roostergolf verstrooid worden, die in een buik van de golf meebewegen. Volgens Ziman ¹³¹ is het daarom niet waarschijnlijk, dat relaxatie effecten een grote rol spelen. Overigens twijfelt men dikwijls aan de waarde van theoretische uitspraken betreffende transporteffecten in metalen bij lage temperaturen, indien daarbij geen rekening wordt gehouden met die wisselwerkingen tussen electronen en fononen, welke verantwoordelijk zijn te achten voor het verschijnsel der supergeleiding.

We hebben achteraf vastgesteld, dat in onze voorraad Zn kristallen sommige exemplaren hard, andere daarentegen betrekkelijk zacht zijn. Dit kan alleen een gevolg zijn van verschillende omstandigheden tijdens het optrekken van de staafjes uit de smelt. Temperatuur en trek-snelheid hebben we tijdens het optrekken zodanig geregeld, dat de staafjes een constante en geschikte diameter verkregen. De variatie, die bij deze bereidingswijze nog mogelijk is, is kennelijk voldoende om een grote verscheidenheid aan fysische fouten en daarmee verschillende hardheden te introduceren. In hexagonale metalen als Zn en Mg is het waarschijnlijk, dat dit laagvormige fouten zijn. Verder hebben we waargenomen, dat door geringe plastische deformatie - buigen - der kristallen de elektrische weerstand bij kamertemperatuur gemakkelijk 5% tot 10% kan toenemen, waaruit we concluderen, dat een aanzienlijk gedeelte der restweerstand veroorzaakt is door de genoemde fysische fouten. Deze kunnen door hun geordende structuur of, omdat de onderlinge afstand der laagvormige fouten vergelijkbaar of kleiner is dan de door chemische fouten bepaalde vrije weglengte, opnieuw het probleem doen rijzen of de gebruikelijke theorie, die tot de W. F. L. -relatie leidt, bij dergelijke fouten nog wel toepasselijk is.

Tenslotte willen we er op wijzen, dat de invloed van meesleep-effecten op de warmtegeleiding door electronen volgens onze berekening van V, 8 waarschijnlijk geen rol speelt (5, 77).

De metingen van de thermokracht zijn weergegeven in fig. 13 in de vorm van grafieken S/T tegen T . Hieraan ligt de theoretische verwachting ten grondslag (IV, 1), dat in het gebied van de restweerstand de gewone electronen-bijdrage tot S een constante S/T oplevert, zodat het van T afhankelijke gedeelte van S/T over-een zou moeten komen met meesleepeffecten.

De T afhankelijkheid van S in fig. 13 kan in overeenstemming met de theorie gebracht worden. De afwijking van een constante S/T is positief en is lineair in T voor niet te hoge temperaturen. Een positieve bijdrage tot S_g kan optreden als electronen geleiding door gaten alleen of naast die door electronen plaatsvindt (V, 7 blz. 79). De gevonden T afhankelijkheid van S_g - volgens fig. 13 is S_g evenredig met T^2 tussen 2 en 7 °K - treedt op, als in dit temperatuurgebied verstrooiing van fononen door onzuiverheden belangrijker is dan die door electronen, dus $\tau_{pp} \ll \tau_{pe}$, en bovendien de onzuiverheden zodanige aard hebben, dat $\tau_{pp} \sim \omega^{-2}$ (stapel-fouten, secundaire kristalgrenzen).

Verschillen zowel in de normale S (S/T constant) als in de bijdrage van S_g kunnen bij Zn wellicht geïnterpreteerd worden door verschillen in de verdeling van de stroom over twee banden t.g.v. variaties in het type van de verontreiniging (V, 7, blz. 79). Op

zich achten we deze factor voldoende belangrijk om de onderlinge verschillen in fig. 13 te kunnen veroorzaken.

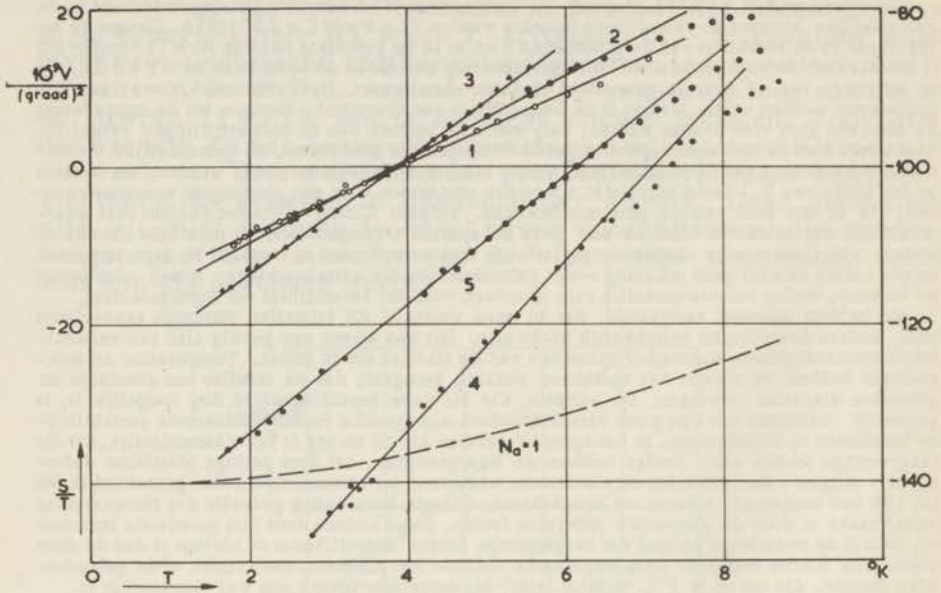


Fig. 13. De thermokracht van de Zn preparaten, in de vorm S/T versus T . De rechter schaal behoort bij Zn_4 . De streeplijn is de berekende bijdrage t.g.v. meesleepeffecten volgens formule 5,62 met $N_0=1$.

Nemen we daarentegen in Zn een enkele band aan en veronderstellen we dat de oriëntatie der kristallen en de botsingsverbreding geen grote rol spelen, dan kunnen de verschillen in de helling, dus in S_g , alleen worden toegeschreven aan verstrooiing van fononen aan onzuiverheden en krijgt het zin S_g te vergelijken met de roostergeleiding in de veronderstelling, dat de „anomaliën” in de warmtegeleidingsmetingen inderdaad door roostergeleiding kunnen worden verklaard:

a) de T afhankelijkheid van S_g ($\sim T^2$) is in overeenstemming met de T afhankelijkheid van λ_g ($\sim T$).

b) de preparaten met de grootste S_g , d.w.z. met de grootste helling in fig. 13, hebben in doorsnee ook de grootste „roostergeleiding” in fig. 11 en 12.

c) zowel S_g als λ_g zijn een factor 5 à 10 groter dan volgens de eenvoudige electronen- en fononen-bandstructuur berekend wordt. Voor λ_g hebben we dit reeds besproken in het begin van deze §. In fig. 13 hebben we met een streeplijn aangegeven hoe groot de maximale S_g is, die volgens de eenvoudige theorie (V, 7 form. 5,62) verwacht kan worden. Evenals we bij λ_g gedaan hebben, moeten we er bij S_g rekening mee houden, dat $S_g \sim T^3$ als $T \rightarrow 0$ en dat de gemeten S_g - door fononenverstrooiing tegen onzuiver-

heden - kleiner is dan de maximaal mogelijke. Als we in formule 5,62 voor S_g en in de formule 5,46 voor λ_g , die we bij de schatting van de theoretische waarden hebben gebruikt, voor N_a de waarde 0,1 i. p. v. 1 nemen, zijn de experimenten ook quantitatief in overeenstemming met de theorie. Omdat het in een metaal met een gecompliceerde bandstructuur niet duidelijk is wat onder N_a moet worden verstaan, zelfs niet of aan N_a zoals die in beide formules voorkomen, dezelfde betekenis moet worden gegeven, moet de betekenis van de gevonden overeenstemming met $N_a=0,1$ niet worden overschat. De berekening van λ_g met formule 5,46 en $N_a=1$ leidt in Cu, Ag, Au, Sn, Pb en In tot waarden van λ_g , die van het experiment niet meer dan een factor 2 afwijken. In Al hebben we overeenstemming gevonden betreffende S_g door $N_a=1$ te nemen.

We achten het aantal onbekende factoren in onze Zn preparaten te groot en de karakteristieke kenmerken van de fononen bijdrage tot de thermokracht niet geprononceerd genoeg door de experimenten weergegeven om te kunnen concluderen, dat meesleep-effecten inderdaad de afwijkingen van een constanté waarde van S/T bepalen. Slechts voortgezet onderzoek kan beslissen of een waarde $N_a=0,1$ geaccepteerd mag worden of dat de gebruikelijke theoretische behandeling van electronentransport een fundamentele tekortkoming heeft.



[The following text is extremely faint and largely illegible due to low contrast and bleed-through from the reverse side of the page. It appears to be a continuation of the scientific discussion.]

§ 5. *Onderzoek van enkele tinkristallen en tinlegeringen*

De onderzochte preparaten zijn volgens de zuiverheid, dus volgens de restweerstand te verdelen in twee groepen. Bij de weergave van de experimentele resultaten zullen we deze groepeerings aanhouden. Door eerst de warmtegeleiding te bespreken krijgen we gelegenheid kennis te nemen van enkele bijzonderheden en moeilijkheden, die zich bij Sn voordoen. De uit de warmtegeleiding verkregen, oriënterende, gegevens vormen een goede achtergrond om de meting van de thermokracht – het eigenlijke doel van het onderzoek – te kunnen analyseren. Thermokrachtmetingen zijn niet uitgevoerd beneden het normale sprongpunt van tin ($3,72 \text{ }^{\circ}\text{K}$), omdat de daartoe vereiste magneetvelden – door geringe mechanische trillingen van het thermokoppel of fluctuaties in de magneetstroom – de spanningsmeting volkomen onmogelijk maken. Enkele gegevens betreffende de onderzochte preparaten kan men vinden in tabel 7.

Tabel 7

	Samenstelling *	Behandeling	Oriëntatie **	$\text{Cos}^2\varphi$	ρ bij 0°K Ωcm	Potentiaaldraden
Sn0	J. M. 11154	1 uur 180°C	90°	0,0	$0,75 \times 10^{-9}$	Nb
Sn1	zuiver	---	80°	0,0 ³	3,32	Pb
Sn2	idem	---	82°	0,0 ²	8,31	Pb
Sn3	idem	---	58°	0,2 ⁷	9,14	Pb
Sn4	idem	---	35°	0,6 ⁷	14,2	Pb
Sn5	0,3 ⁵ at% Bi	---	--	--	381	Pb
Sn6	0,6 ⁵ "	30 uur 185°C	--	--	523	Pb
Sn6a	prep. Sn6	10 maal gebogen	--	--	552	Pb
Sn7	2,7 at% Bi	60 uur 190°C	--	--	2200	Nb
Sn8	3,9 "	---	--	--	3180	Nb
Sn8a	prep. Sn8	45° getord.	--	--	2680	Nb

* Bi gehalte uit: $\rho/c = 0,69 \times 10^{-6} \Omega\text{cm/at}\%$ bij 0°K volgens Love 132.

** Oriëntaties zijn bepaald met $\rho = (9,9 + 4,4 \cos^2\varphi) \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ bij 20°C , volgens 133.

Warmteweerstand van de zuivere preparaten

Deze hebben we op de gebruikelijke wijze (vergelijk fig. 1 en begin § 2 voor Al) voor het gebied tot ongeveer 7°K weergegeven in fig. 14 als grafieken WT tegen T^3 . Hierbij vallen drie dingen op:

a) De grafieken zijn geen rechte lijnen; dit wordt veroorzaakt door het fononenspectrum van Sn, dat niet beschreven kan worden met een geluidssnelheid, die in een bepaalde richting constant is. Deze dispersie bij hogere frequenties leidt tot een anomale T -afhankelijkheid van W_{id} .

b) Er zijn betrekkelijk grote afwijkingen van de W, F, L -relatie bij $T=0$; hoogstwaarschijnlijk vinden deze hun oorsprong in de contactplaatsen van de potentiaaldraden die van lood zijn, welk metaal beneden 7°K supergeleidend wordt en waarvan tijdens het insmelten iets naar de omgeving van de contacten kan zijn gedif-

fundeerd. Bij Sn0, waar we de thermometers en potentiaaldraden via op de staaf gepuntlaste brugjes van Sn hebben bevestigd, is bij $T=0$ aan de W. F. L.-relatie binnen 1% voldaan.

c) De beginhelling, dus de ideale warmteweerstand W_{id} neemt aanzienlijk toe met de naar $T=0$ geëxtrapoleerde waarde van WT, dus met de restweerstand. Deze afwijking van de regel van Matthiessen van de warmteweerstand is een belangrijke complicatie, die bij alle metingen die we nog zullen bespreken een rol kan spelen en waaraan we enkele korte beschouwingen zullen wijden.

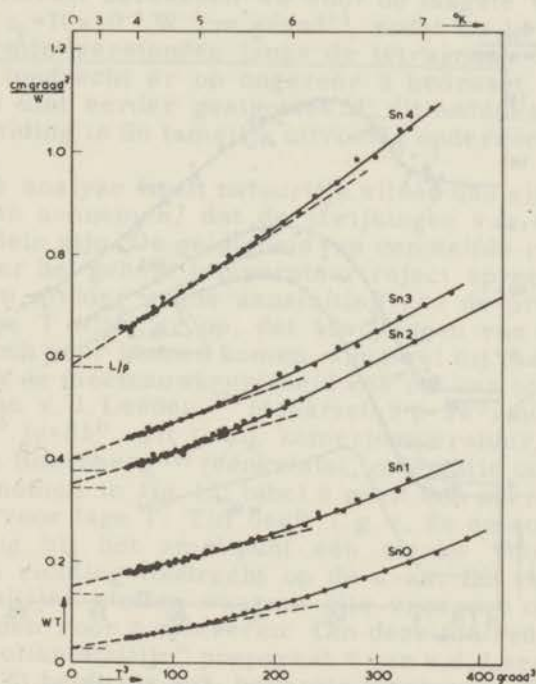


Fig. 14. De warmteweerstand van de zuivere Sn preparaten in de vorm WT versus T^{-3} .

De genoemde afwijkingen van de regel van Matthiessen zijn niet mogelijk – althans niet in zulke mate – als we veronderstellen, dat de electronengeleiding plaatsvindt in een enkele band met een min of meer normaal fermi-oppervlak. In een tweebandenmodel hangt weliswaar de afwijking van WT van de waarde bij $T=0$ gecompliceerd samen met de beide verstrooiingsmechanismen in de twee banden en ligt dus de ideale warmteweerstand, die optreedt bij verwaarloosbare restweerstand, niet éénduidig vast, maar geen twee-banden model kan verduidelijken waarom de (schijnbare) ideale weerstand systematisch met de restweerstand

zou toenemen. Slechts als we zouden veronderstellen — een veronderstelling, die overigens elke grond mist — dat de hogere restweerstand in de preparaten t. o. v. Sn0 telkens veroorzaakt worden door extra verontreinigingen, die telkens de geleiding in één band bij voorkeur beperken, ontstaat een systematische toename van de „effectieve“ ideale weerstand met de restweerstand (vgl. fig. IV, 2). Het optreden van dit laatste zullen we daarom als toevallig beschouwen en de optredende variaties in W_{id} in hoofdzaak toeschrijven aan anisotropie.

We hebben voor de zuivere preparaten de ideale warmteweerstand berekend en deze door $\alpha = W_{id}/T^2$ weergegeven in fig. 15.

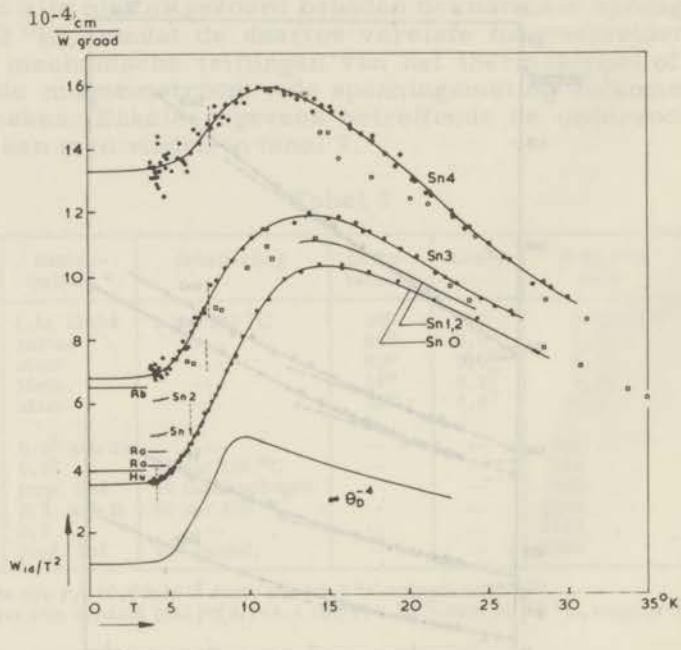


Fig. 15. De ideale warmteweerstand, als $\alpha = W_{id}/T^2$, van de zuivere Sn-preparaten van fig. 14. Tevens zijn aangegeven metingen door Rademakers (Ra), Hulm (Hu), Rosenberg (Rb, □) en v. d. Leeden (o). De kromme θ_D^{-4} geeft een aanwijzing van het temperatuurverloop van α (volgens de formule van de standaardtheorie: $W_{id} \sim \theta_D^{-4}$).

Als T voldoende laag is, is α constant; dit komt overeen met de rechte lijnen in fig. 14 en is wat men theoretisch verwacht (5, 37). We zien nu, dat de ongelijkheid in α voor verschillende preparaten bij lage T ook optreedt bij hogere T . Omdat in het hogere temperatuurgebied $(WT)_{T=0}$ of ρ/L t. o. v. $W_{id}T$ zeker te verwaarlozen is (de temperatuur, waarbij $W_{id}T = \rho/L$ is aangegeven in fig. 15 door de verticale lijntjes) kunnen zich hier zeker geen afwijkingen van de regel van Matthiessen voordoen en kan alleen een verschil in oriëntatie de verschillende waarden van α veroorzaken.

Onder deze omstandigheden is de zg. \cos^2 -wet van Voigt³⁸, die hier geschreven kan worden als

$$\alpha_{\varphi}(T) = \alpha_{\parallel}(T) \cos^2 \varphi + \alpha_{\perp}(T) \sin^2 \varphi$$

voor de ideale weerstand W_{id} in de vorm $\alpha = W_{id}/T^2$ exact geldig. Hieruit volgt, dat de α 's voor drie willekeurig georiënteerde kristallen lineair afhankelijk zijn. Voor de preparaten Sn0, Sn3 en Sn4 – zie fig. 15 – blijkt de verhouding $(\alpha_4 - \alpha_3)/(\alpha_3 - \alpha_0)$ inderdaad en zeer nauwkeurig onafhankelijk van de temperatuur te zijn. De waarde van dit quotient – 2,0 – stemt overeen met de opgegeven oriëntaties (vgl. fig. 22 en tabel 8), welke echter niet zeer goed bekend zijn. Hieruit berekenen we voor de laagste temperaturen $\alpha_{\perp} = 3^5 \times 10^{-4}$ en $\alpha_{\parallel} = 18 \times 10^{-4} \text{ W}^{-1} \text{ cm graad}^{-1}$, zodat de verhouding van de ideale warmteweerstanden langs de tetragonale as, tot die in een richting loodrecht er op ongeveer 5 bedraagt. Deze grote anisotropie is niet eerder gesignaleerd; dit ondanks het feit, dat de warmtegeleiding in Sn tamelijk uitvoerig onderzocht is bij lage temperaturen.

Voorgaande analyse heeft natuurlijk alleen dan zin, als we inderdaad mogen aannemen, dat de afwijkingen van de regel van Matthiessen klein zijn. De geldigheid van een zelfde relatie tussen de drie α 's over het gehele temperatuurtraject spreekt hiervoor, de daarentegen minder goede aansluiting van de preparaten Sn1 en Sn2 bij lage T wijst er op, dat afwijkingen van de regel van Matthiessen toch voor kunnen komen, alhoewel bij laatstgenoemde preparaten ook de meetnauwkeurigheid een rol kan spelen.

Metingen van v. d. Leeden¹³⁴ (éénkristal $\varphi = 38^\circ$; boven 14° K); Rademakers¹³⁵ ($\varphi = 85^\circ$, uit ρ bij kamertemperatuur); Hulm¹¹ (polikristal) en Rosenberg¹⁰¹ (éénkristal, oriëntatie onbekend) zijn eveneens opgenomen in fig. 15; tabel 9 geeft een overzicht van de waarden van α voor lage T. Tin heeft t. g. v. de anisotropie in de warmtegeleiding bij het smeltpunt een sterke voorkeur voor groeien in een richting loodrecht op de c-as. Dit verklaart ook voor polikristallijne stoffen waarom alle vroegere onderzoeken lage waarden voor α opleverden. Om dezelfde reden heeft het feit, dat een „polikristallijn” preparaat * van v. d. Leeden¹³⁴ boven 14° K zelfde $\alpha(T)$ heeft als Sn3, beperkte betekenis. (Bij chaotische verdeling van de tetragonale as over de korrels is de effectieve waarde van $\cos^2 \varphi$ ongeveer 0,33 zoals voor Sn3).

Tabel 9

	Sn0	Sn1	Sn2	Sn3	Sn4	Rademakers	Hulm	Rosenberg ^b		
$\alpha = W_{id}/T^2$	3,5	5	6	6,8	13,5	4,1	4,5	3,9	6,6	$10^{-4} \text{ W}^{-1} \text{ cm graad}^{-1}$
φ	90°	80°	82°	58°	35°	85°	85°	polik.	éenk.	
$z = \cos^2 \varphi$	0,0	0,03	0,02	0,27	0,67	0,01	0,01	--	--	$10^{-9} \Omega \text{ cm}$
ρ bij 0° K	0,75	3,3	8,3	9,1	14,2	0,8	0,6	1,2	2,9	

De temperatuurafhankelijkheid van α wordt veroorzaakt door

* Dit preparaat is niet in fig. 15 weergegeven; wel een éénkristal van v. d. Leeden met $\varphi = 32^\circ$ (door ons berekend met ρ bij kamertemperatuur; vgl. opmerking van Rademakers¹³⁵).

afwijkingen van het debije-model. We hebben Θ_D^{-4} , met Θ_D ontleend aan metingen¹³⁶ van de soortelijke warmte van het rooster, eveneens in fig. 15 uitgezet en het is duidelijk, dat de T afhankelijk is van α – volgens de standaardtheorie is α evenredig met Θ_D^{-4} (zie V, 4 p. 65) – in hoofdzaak veroorzaakt wordt door de dispersie van de roostergolven.

Warmtegeleiding in de onzuivere preparaten

Door toevoeging van Bi is in deze preparaten de verstrooiing van electronen door chemische onzuiverheden zo sterk toegenomen, dat, enerzijds de warmtebeweging van het rooster bij lage temperatuur – wat de warmtegeleiding door electronen betreft – een zeer kleine of verwaarloosbare rol speelt, anderzijds de warmtegeleiding door roostergolven op de voorgrond komt. Evenals bij AgPd in fig. 6 krijgen we het beste overzicht over de betreffende metingen, als we λ/T uitzetten tegen T . In fig. 16 is dit voor de onzuiverste preparaten Sn7, 8, 8' en 8a uitgevoerd. (Sn 8' is identiek aan Sn8a; slechts is het preparaat intussen opnieuw gemonteerd). Volgens de theorie verwachten we voor de totale geleiding

$$\lambda/T = \lambda_e/T + \lambda_g/T \quad \text{met} \quad \lambda_e/T = L/\rho \quad \text{en} \quad \lambda_g \sim T^2$$

en dus voor de grafieken λ/T versus T rechte lijnen. Hieraan is in fig. 16 binnen enkele procenten in λ voldaan. De rechte lijnen in fig. 16 hebben we eenvoudigheidshalve onderling evenwijdig en door het, uit de elektrische weerstand berekende, punt op de ordinaat-as getrokken.

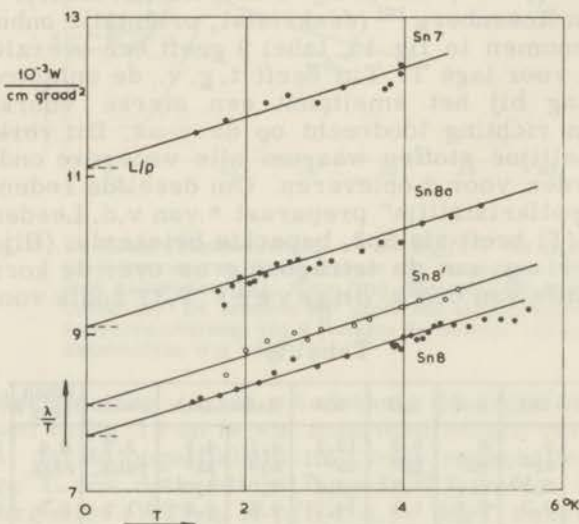


Fig. 16. Warmtegeleiding van de Sn legeringen (λ/T versus T); bepaling roostergeleiding.

De roostergeleidingen van de preparaten verschillen onderling practisch niet. We kunnen hieruit de conclusie trekken, dat dislocaties en andere uitgebreide roosterfouten hoogstwaarschijnlijk de warmtegeleiding in het rooster niet beïnvloeden en dat de laatste hoofdzakelijk beperkt wordt door de wisselwerking met de electronen.

Deze conclusie kan met meer overtuiging getrokken worden uit de meting van de warmtegeleiding van de onzuiverste preparaten in de supergeleidende toestand. Zie fig. 17. Zowel de geleiding door electronen λ_e als door fononen λ_g verandert aanzienlijk als een metaal supergeleitend wordt. In navolging van Hulm¹¹ schrijven we

$$h = \lambda_{es} / \lambda_{en} \quad \text{en} \quad g = \lambda_{gs} / \lambda_{gn}; \quad g = h = 1 \quad \text{als} \quad T = T_c.$$

De beide indices n en s slaan op normale-, respectievelijk supergeleidende toestand. Men heeft experimenteel vastgesteld⁷³, dat h vanaf het sprongpunt T_c monotoom afneemt bij dalende temperatuur. In niet-kubische kristallen zal h afhankelijk zijn van de oriëntatie. In eerste benadering is nu gebleken⁷³, dat h onafhankelijk is van de hoeveelheid en aard van de chemische verontreiniging; althans voor preparaten waar de verstrooiing van electronen door fononen in de normale toestand te verwaarlozen is. Heisenberg¹³⁷ heeft een theoretische berekening gegeven van de reductiefactoren h , die – hoewel men de basis van de theorie van Heisenberg tegenwoordig verwerpt – de reductiefactor h in zoverre kan beschrijven, dat niet zeer grote en zowel positieve als negatieve afwijkingen experimenteel blijken op te treden. De factor g , die betrekking heeft op de roostergeleiding, blijkt experimenteel aanzienlijk te kunnen toenemen, als de temperatuur beneden het sprongpunt daalt. De roostergeleiding kan uiteraard niet groter worden dan de aanwezige roosterfouten toelaten; slechts de verstrooiing van fononen door electronen blijkt in de supergeleidende toestand continu af te nemen bij dalende temperatuur. Dit geeft ons een middel in de hand om roosteronzuiverheden te bestuderen.

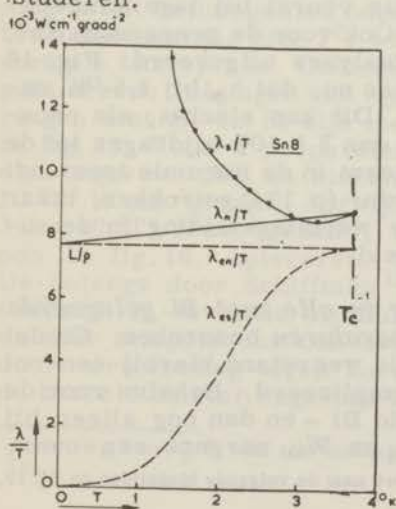


Fig. 17.

Analyse gericht op de bepaling van de roostergeleiding in supergeleidende toestand, λ_{gs} ; uitgevoerd voor Sn 8. Men lette op de roostergeleiding in de supergeleidende toestand, $\lambda_{gs} = \lambda_s - \lambda_{es}$ (meetpunten; λ_{es} uit $\lambda_{en} = LT/\rho$ en de formule van Heisenberg) ten opzichte van die in de normale toestand, $\lambda_{gn} = \lambda_n \mp \lambda_{en}$ (uit fig. 16).

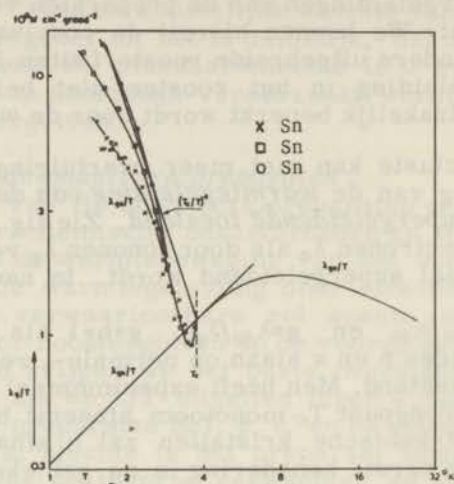


Fig. 18. De roostergeleiding λ_g van de onzuivere Sn preparaten in de normale en supergeleidende toestand. λ_{gn}/T uit fig. 16 ($T < 6^\circ\text{K}$) en fig. 19 ($T > 6^\circ\text{K}$); λ_{gs} uit analyses als in fig. 17.

Nadat we de totale warmtegeleiding in de normale toestand hebben kunnen splitsen (fig. 16) in een gedeelte door electronen en een gedeelte door fononen, kunnen we, met behulp van de reductiefactor h volgens Heisenberg, uit de meting van de geleiding in de supergeleidende toestand een bovengrens vaststellen voor het gedeelte van de roostergeleiding, dat beperkt wordt door roosterfouten. In fig. 17 waar we de analyse voor Sn8 grafisch hebben voorgesteld is de curve gemerkt met λ_{es}/T berekend uit $\lambda_e/T=L/\rho$ en h volgens Heisenberg. De totale gemeten geleiding in de supergeleidende toestand – aangegeven door punten – verminderd met de berekende λ_{es} geeft λ_{gs} , die dus vooral bij lage temperaturen aanzienlijk groter is dan λ_{gn} . Ook voor de preparaten Sn7, Sn8 en Sn8' hebben we dergelijke analyses uitgevoerd. Fig. 18 geeft de resultaten hiervan*. We zien nu, dat λ_{gs} bij 1,5 °K ongeveer 10 à 30 maal groter is dan λ_{gn} . Dit kan slechts, als roosterfouten bij die temperatuur minder dan 3 à 10% bijdragen tot de warmte weerstand van het roostersysteem in de normale toestand. Deze conclusie hebben we reeds eerder (p. 114) getrokken, maar is door bovenstaande analyse van de warmtegeleiding in de supergeleidende toestand scherper gesteld.

We zullen nu de *warmtegeleiding in alle met Bi gelegeerde preparaten* en ook *voor hogere temperaturen* bespreken. Omdat zowel de roostergeleiding als de ideale weerstand hierbij een rol spelen, is de situatie een weinig gecompliceerd. Behalve voor de preparaten met de kleinste hoeveelheid Bi – en dan nog alleen bij de hoogste temperaturen – spelen λ_g en W_{id} nergens een over-

* Voor de bepaling van λ_{gn} voor $T > 6^\circ\text{K}$ verwijzen we naar de volgende bladzijden en fig. 19.

heersende rol, zodat de geleiding in eerste benadering bepaald wordt door de door onzuiverheden beperkte electronengeleiding, die gelijk moet zijn aan de uit de elektrische weerstand – met behulp van de W.F.L. -relatie – berekende waarde. Teneinde tot een zo overzichtelijk mogelijke weergave van de experimentele resultaten te komen hebben we de volgende procedure gevolgd:

We hebben aangenomen, dat W_{id} in alle onzuivere preparaten gelijk is aan die van het zuivere Sn4. Vervolgens hebben we met behulp hiervan de roostergeleiding berekend van het onzuiverste preparaat Sn8 – waar W_{id} relatief het minst belangrijk is – en daarbij aangenomen, dat het door onzuiverheden beperkte gedeelte van de electronen geleiding voor alle temperaturen voldoet aan de W.F.L. -relatie (voor $T=0$ waar zowel W_{id} als λ_g te verwaarlozen zijn volgt dit uit fig. 16). Deze aangenomen waarden van λ_g/T , die weergegeven zijn in fig. 19a, hebben we nu gebruikt om van de overige onzuivere preparaten de grootheid

$$F = [(\frac{\lambda}{T} - \frac{\lambda_g}{T})^{-1} - W_{id}T]^{-1}$$

te berekenen; hiervan is de verwachte waarde $* L/\rho$. In fig. 19 zijn de berekende waarden van F en, ter vergelijking, de totale warmtegeleiding (onderbroken lijnen) in de vorm van λ/T , uitgezet tegen T . Over het geheel is er een behoorlijke overeenstemming van de berekende waarde van F met de verwachte, van T onafhankelijke, waarde L/ρ . De wel wat grote afwijking van Sn5 wijst er op, dat hier een kleinere W_{id} optreedt. Het is waarschijnlijk, dat de gemiddelde kristaloriëntatie hier afwijkt, maar een meetonnauwkeurigheid is niet uit te sluiten (vormfactor). De overigens duidelijke overeenstemming tussen F en L/ρ rechtvaardigt onze procedure.

Vergelijking van de metingen aan Sn-legeringen met die door anderen uitgevoerd zijn. De door Hulm¹¹ gevonden roostergeleiding in het heliumgebied neemt bij stijgende temperaturen sneller toe dan evenredig met T^2 ; wellicht is er bij Hulm van een experimentele fout sprake. Onlangs door Garfinkel en Lindenfeld¹³⁸ gepubliceerde metingen van λ_{gn} tussen 2 en 4,2 °K in enkele Sn legeringen met Bi en Sb zijn in overeenstemming met onze metingen in fig. 16. Voor 4 preparaten vinden zij geen grotere spreiding dan ongeveer 10% en kiezen als representatieve waarde $\lambda_g = 3,5 \times 10^{-4} T^2 \text{ W cm}^{-1} \text{ graad}^{-1}$, terwijl onze metingen de waarde $3,1 \times 10^{-4} T^2 \text{ W cm}^{-1} \text{ graad}^{-1}$, overeenkomstig de helling van de lijnen in fig. 16, opleveren. De overeenstemming is dus goed. De onlangs door Schiffman¹³⁹ gepubliceerde metingen geven beneden 6 °K – evenals bij Hulm – voor λ_g een snellere daling bij dalende temperatuur dan overeenkomt met $\lambda_g \sim T^2$; dit kan niet door verstrooiing tegen korrelgrenzen verklaard worden, omdat de korreldiameter ongeveer 2 mm bedraagt.

* Als nl. $W_{id}T$ en λ_g/T voor alle onzuivere preparaten inderdaad de waarden hebben van fig. 19a.

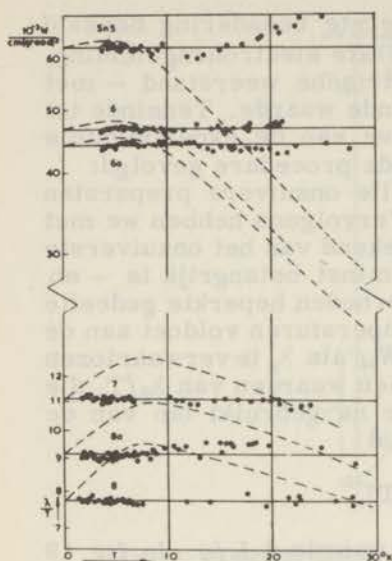


Fig. 19. Analyse van de warmtegeleiding der Sn legeringen; ook voor hogere temperaturen.

- gemeten totale λ/T .
- uit metingen van λ/T met fig. 19a berekende F.
- verwachte waarde, L/ρ , van F.

Schiffman berekent de roostergeleiding voor hogere temperaturen door te corrigeren voor de ideale warmte weerstand. Hij neemt hiervoor in het gehele temperatuurgebied de waarde zoals door Rosenberg opgegeven nl. $\bar{W}_{id} = 6 \times 10^{-4} T^2 \text{ W}^{-1} \text{ cm graad}^*$. Omdat deze waarde kleiner is dan door ons is genomen (\bar{W}_{id} behorende bij Sn4) valt de door Schiffman berekende roostergeleiding ongeveer 50% beneden onze waarden in fig. 19a. Overigens zijn de metingen van Schiffman boven 10°K in overeenstemming met de onze; dit kunnen we bv. daaraan zien, dat de temperaturen, waarbij de extra geleiding van het rooster „gecompenseerd” wordt door de ideale electronen weerstand – waarbij dus λ/T opnieuw gelijk is aan de waarde L/ρ bij $T=0$ – in overeenstemming zijn met de onze (bv. berekend met behulp van de gegevens in fig. 19a).

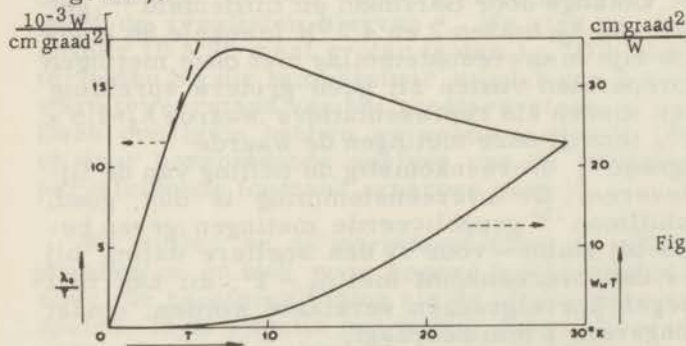


Fig. 19a. Voor de herleiding van de metingen van λ/T naar F gebruikte \bar{W}_{id} en λ_g .

* De in fig. 15 gegeven waarde van α hebben we uit Rosenberg's ons vriendelijk ter beschikking gestelde WT-waarden opnieuw berekend.

Omdat onze metingen beneden 4 °K goed aansluiten bij die van Garfinkel en Lindenfeld en boven 10 °K bij die van Schiffman en omdat we tevens een meer acceptabele waarde voor W_{id} hebben gebruikt dan Schiffman, achten we de in fig. 19a gegeven waarden van de roostergeleiding representatief voor polikristallijne Sn legeringen met een nauwkeurigheid van ongeveer 25% boven 6 °K en 10% beneden 4 °K.

Vergelijking van ideale weerstand en roostergeleiding met de theorie.

Het is nog niet mogelijk voor een anisotroop materiaal de hoofdwwaarden van W_{id} en λ_g theoretisch te berekenen. We zullen daarom deze anisotropie „eliminieren" door voor de genoemde grootheden waarden te kiezen, die behoren bij een gemiddelde oriëntatie of bij een polikristal ($\cos^2\varphi$ ongeveer 0,33). Deze ideale warmteweerstand van de electronen W_{id} blijkt ongeveer een factor $D_3=5,2$ groter te zijn dan volgens de standaardtheorie verwacht wordt (5,39). W_{id} sluit zich dus ook weer aan bij de merkwaardige, voor een groot aantal metalen geldende, regel dat D_3 tussen 4 en 8 ligt.

De, slechts door electronen beperkte, roostergeleiding λ_g is in zeer goede overeenstemming met formule (5,46) van de standaardtheorie volgens het schema van Makinson. De deviatiefactor D_5 bedraagt nl. 0,9. De vergelijking is gemaakt voor de laagste temperaturen en met $\Theta_D = 185$ °K en $N_a = 1$.

Tabel 10

	experiment	afwijkingsfactor van standaard-theorie*
roostergeleiding λ_g	$3,1 \times 10^{-4} T^2 W \text{ cm}^{-1} \text{ graad}^{-1}$	$D_6 = 0,9$
ideale warmteweerstand W_{id} voor $\cos^2\varphi=0,33$	$5,8 \times 10^{-4} T^2 W^{-1} \text{ cm graad}$	$D_3 = 5,2$

* aangenomen waarden: $N_a=1$; $\Theta_D=185$ °K en ρ bij 273 °K is $11,3 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$

We hebben reeds opgemerkt, dat de temperatuurafhankelijkheid van W_{id}/T^2 veroorzaakt wordt door de dispersie van de roostergolven, zoals deze ook blijkt uit de soortelijke warmte van het rooster (fig. 15). De invloed van dit effect op de roostergeleiding λ_g , zal, zolang deze uitsluitend beperkt wordt door wisselwerking met de electronen, gering zijn - volgens de formule van de standaardtheorie is λ_g onafhankelijk van Θ - en de daling vanaf ongeveer 12 °K in de λ_g/T tegen T kromme in fig. 18 heeft dus waarschijnlijk niet te maken met de temperatuurafhankelijkheid van Θ . Verder is gebleken, dat λ_g boven ongeveer 12 °K weinig en niet systematisch verandert met de hoeveelheid chemische verontreiniging; zowel onze metingen als die van Schiffman ver-tonen in dit temperatuurgebied geen grotere variatie dan ongeveer 30% in λ_g/T . Dit suggereert, dat andere dan chemische fouten in het rooster de roostergeleiding in dit gebied beperken.

Omdat λ_g/T bijna onafhankelijk is van T boven 12°K – het vlakke maximum kan een secundair gevolg zijn van de temperatuurafhankelijkheid van θ –, kunnen we hier, evenals bij de Cu legeringen, denken aan laagvormige fouten in het rooster. Hiervan kan het spanningsveld voor niet te grote golflengten volgens Klemens (5, 49) aanleiding geven tot een van T onafhankelijke waarde van λ_g/T . Echter: uit de meting van de warmtegeleiding van de preparaten Sn7, Sn8, Sn8' en Sn8a in de supergeleidende toestand kunnen we de niet mis te verstane conclusie trekken, dat, als bepaalde roosterfouten aanleiding geven tot een relaxatietijd voor fononen die omgekeerd evenredig is met het kwadraat van de frequentie (en dus tot een roostergeleiding λ_g evenredig met T), de bijbehorende waarde van λ_g/T kleiner moet zijn dan $10^{-2} \text{ W cm}^{-1}\text{graad}^{-2}$. Omdat λ_g/T boven 12°K ongeveer $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ W cm}^{-1}\text{graad}^{-1}$ bedraagt, is het dus onwaarschijnlijk, dat laagvormige fouten, die een karakteristieke relaxatietijd voor fononen evenredig met ω^2 veroorzaken, op zullen treden. Daarbij komt, dat het moeilijk te aanvaarden is, dat zowel onze als Schiffman's preparaten, met een tamelijk grote variatie van de concentratie en aard van de chemische verontreinigingen, een zelfde hoeveelheid laagvormige fouten zouden bezitten. We zijn daarom geneigd aan te nemen, dat de langzame toename van de roostergeleiding bij hogere temperaturen een intrinsiek effect van een zuiver metaal is. Dit zal bv. samen kunnen hangen met 3-fonon N-processen ongeveer op een wijze zoals beschreven is in V, 5. Een dergelijk mechanisme geeft ook voor de verklaring van de afname van λ_g/T bij hogere temperaturen in CuNi en AgPd (§ 3) een alternatieve mogelijkheid.

De thermokrachten

Deze zijn oorspronkelijk, met de preparaten Sn2 en Sn1, opgezet met het doel om het door Casimir en Rademakers³ waargenomen abnormale thermoëlectrische gedrag van Sn boven het supergeleidende sprongpunt aan een nader onderzoek te onderwerpen. Het genoemde onderzoek leek er nl. op te wijzen, dat de thermokracht enkele tienden van een graad boven het sprongpunt abrupt het verloop met de temperatuur wijzigde om bij het sprongpunt continu de waarde nul of een zeer kleine waarde te krijgen. (Bij temperaturen beneden het sprongpunt is de thermokracht onmeetbaar klein). Dit zou dus betekenen, dat „thermo-electric power foreshadows the onset of superconductivity”. Intussen is door Pullan¹⁴⁰ gevonden, dat de thermokracht in het temperatuurinterval 4,3 tot $3,7^\circ\text{K}$ nauwelijks als functie van de temperatuur verandert om bij het sprongpunt in een interval van enkele malen 10^{-3} graad of minder – dus praktisch discontinu – de waarde nul, karakteristiek voor de supergeleidende toestand, te bereiken. Desniettemin leverden onze eerste metingen aan Sn1, Sn2, Sn3 en Sn4 het resultaat, dat de absolute waarde van de thermokracht van alle vier genoemde preparaten vanaf een zeer kleine waarde bij het sprongpunt zeer snel met de temperatuur toenam.

Intussen was door Klemens⁶³ en door MacDonald⁶⁴ een berekening gegeven van de bijdrage tot de thermokracht t.g.v. „phonon-drag”, die door onze metingen * bevestigd leek te worden. De variatie in de grootte van de bijdrage van meesleep-effecten tot de thermokracht van verschillende preparaten werd aanvankelijk toegeschreven aan dislocaties¹⁴¹.

We hebben daarom vervolgens gepoogd zoveel chemische verontreinigingen te introduceren, dat de roostergeleiding van Sn te bepalen zou zijn; tevens door de preparaten plastisch te deformeren dislocaties in te voeren – deze beïnvloeden de roostergeleiding en de meesleepbijdrage tot de thermokracht theoretisch op een nauw gecorreleerde wijze ** (5, 73a en 5, 76) – om langs deze weg de theorie indirect te kunnen verifiëren. Hier zat tevens de idee voor dat, door op veranderingen van de thermokracht t.g.v. roosterfouten te gaan letten, de invloed van de anisotropie op de transporteffecten, die we op het spoor waren gekomen, een theoretische interpretatie minder zou storen. Nadat ons gebleken was, dat de roostergeleiding in Sn betrekkelijk klein is en de grote hoeveelheden aan chemische verontreinigingen, die we daarom toevoegen moesten, de preparaten bros en hard maakten en daardoor moeilijk plastisch te deformeren, hebben we getracht de voor de interpretatie van de meesleepeffecten zo belangrijke gegevens betreffende roosterprocessen te verkrijgen uit meting van de warmtegeleiding in de supergeleidende toestand.

De resultaten van de thermokrachtmetingen hebben we weergegeven in de vorm van grafieken $-S/T$ tegen T^2 , in fig. 20 voor de zuivere preparaten en in fig. 21 voor de legeringen (zie ook fig. 5 voor Al). In het gebied van de restweerstand verwacht men (IV, 3), dat de normale bijdrage tot de thermokracht evenredig is met T en met een grootte, die slechts afhangt van het type van de verontreiniging en een bijdrage S_g t.g.v. meesleeping evenredig met T^3 . Dus:

$$S = S_e + S_g = aT + bT^3.$$

waaruit volgt, dat men de grafieken in de vorm van rechte lijnen mag verwachten. We zien in fig. 20 dat de zeer snelle toename van S met de temperatuur door de splitsing volgens bovenstaande formule in twee termen heel natuurlijk wordt. Hoewel tamelijk grote variaties voorkomen in de coëfficiënten a en b zien we ook dat een weergave van de experimentele resultaten door bovenstaande formule – ook voor de onzuivere preparaten in fig. 21 – zinvol is. De resultaten van Pullan zijn verwerkt in fig. 20. Tabel 8 geeft voor de verschillende preparaten de waarden van b , zoals we die uit de grafieken bepaald hebben. Tevens zijn andere grootheden, die bij de theoretische interpretatie een rol kunnen spelen, in deze tabel opgenomen.

* omdat we een zetfout in de formule van Klemens aanvankelijk niet opmerkten, leek er ook een quantitative overeenstemming te bestaan.

** zie ook CuNi en AgPd VI, 3 p. 96.

We zullen nu de *resultaten voor de verschillende preparaten* afzonderlijk *bespreken*. Hoewel sommige factoren slechts bij een enkel preparaat sterk op de voorgrond komen, moeten we op hun mogelijke rol bij de overige preparaten wel bedacht zijn, ook al is dit niet telkens afzonderlijk vermeld.

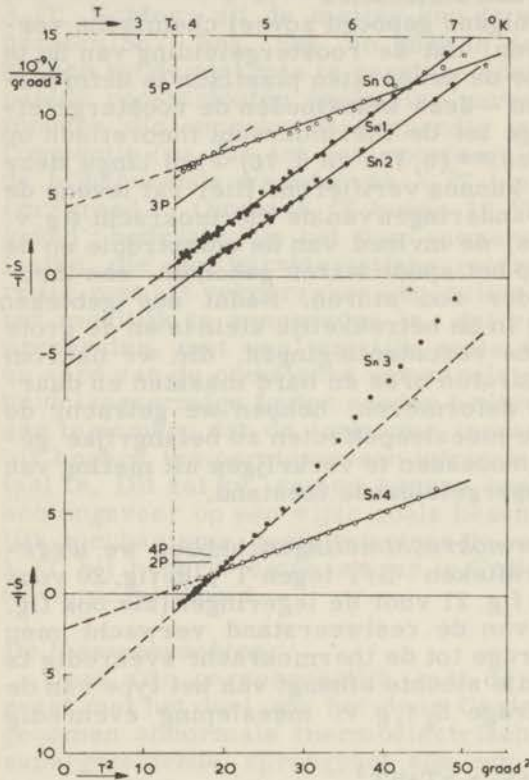


Fig. 20. Thermokracht van de zuivere Sn preparaten in de vorm $-S/T$ versus T^2 . Metingen met P gemerkt zijn volgens Pullan. Men lette op de gelijke hellingen van de preparaten met bijna \perp orientatie (bovenste grafiek).

Sn0. Dit is het laatst onderzochte preparaat. Hoewel een éénduidige waarde voor de constante b gemakkelijk lijkt vast te stellen, wijken de meetpunten beneden $4,3$ $^{\circ}\text{K}$ systematisch af en lijken deze met een grotere waarde van $|b|$ te corresponderen (deze is in de tabel met ? aangegeven). We zijn er niet zeker van of dit toegeschreven moet worden aan een of andere onnauwkeurigheid dan wel veroorzaakt wordt door het feit, dat in dit zeer zuivere preparaat $W_{id}T$ bij de hogere temperaturen zeer groot wordt t. o. v. ρ/L . Als de electronengeleiding in aanzienlijke mate beïnvloed wordt door W_{id} , moeten we verwachten, dat S_e/T in het algemeen een andere temperatuurafhankelijke waarde zal krijgen. Dit beïnvloedt de S/T tegen T^2 grafieken in de helling en dus schijnbaar in de meesleepbijdrage tot S d.w.z. in b. Deze omstandigheden geven een zeer grote onzekerheid in de bepaling van de bijdrage van S_g tot de thermokracht, ook in de overige zuivere preparaten

en in die van Pullan. Het is niet wel mogelijk om te voorspellen in welke richting b beïnvloed wordt; dit zal bij gegeven oriëntatie en $W_{id}LT/\rho$ afhangen van de waarde van S_e/T bij zeer lage temperaturen, dus (IV, 3) van het type verontreiniging, dat in de preparaten aanwezig is. Boven 7°K neemt de helling weer toe.

Sn1 en Sn2. Deze preparaten zijn het eerst onderzocht; ze hebben ongeveer eenzelfde oriëntatie, maar verschillen een factor 2 in de restweerstand. De meetnauwkeurigheid laat niet toe, dat we tot een afwijkende helling beneden ongeveer 4°K , zoals deze bij Sn0 lijkt voor te komen, besluiten kunnen.

Sn3. De kromming in de grafiek heeft hoogstwaarschijnlijk dezelfde oorzaak als de temperatuurafhankelijkheid van $\Theta_D(S_g \sim \Theta^{-3})$, zoals we dit ook bij de bespreking van de warmteweerstand in relatie tot de soortelijke warmte van het rooster zijn tegengekomen. Eigenlijk moeten we dit bij alle preparaten verwachten; het is ook mogelijk, dat dit niet altijd een kromming in de grafieken ontwikkelt, bv. door gedeeltelijke compensatie door andere factoren. Als we de meetpunten bij de allerlaagste temperaturen meer gewicht geven, wordt de helling van de grafiek, dus lbt , kleiner. De grote kromming van Sn3 t.o.v. Sn0, Sn1 en Sn2 hangt misschien ook samen met de afwijkende oriëntatie; echter:

Sn4, dat ook een afwijkende oriëntatie heeft, blijkt met een zeer grote nauwkeurigheid een rechte lijn te geven. We willen hier opmerken, dat ook $\alpha = W_{id}/T^2$ van dit preparaat relatief weinig verandert met de temperatuur; fig. 15.

2P, 3P, 4P en 5P. Deze metingen van Pullan zijn belangrijk voor de discussie omdat ze o. a. betrekking hebben op preparaten met een bijna evenwijdige oriëntatie van c -as en de cylinder-as van het preparaat. De restweerstand in Pullan's preparaten is $3,5 \cdot 10^{-9} \Omega\text{cm}$, alleen 3P heeft een drie maal grotere restweerstand. Vanwege de grote lineaire term, dus grote a , voor S van 3P, kan een kleine relatieve fout in S de waarde van b aanzienlijk beïnvloeden. Men kan ook denken aan een niet-homogene verdeling van de onzuiverheden in het preparaat. Jammer genoeg heeft Pullan niet de warmteweerstand van zijn preparaten opgegeven. Bij 2P en 4P zal $W_{id}T$, ten gevolge van de grote waarde van W_{id} voor evenwijdige oriëntatie (p.113), betrekkelijk groot zijn t. o. v. ρ/L .

Sn5 en Sn6. Deze en de volgende preparaten kenmerken zich door toevoeging van Bi. Evenals bij Sn4 zijn hier de S/T tegen T^2 grafieken tamelijk recht en de hellingen ongeveer gelijk aan die van Sn4. De specifieke elektrische weerstand bij kamertemperatuur van deze preparaten wijst op een polikristallijn materiaal met gemiddelde oriëntatie. De ideale warmteweerstand W_{id} van Sn5 en Sn6 kon echter boven 12°K goed beschreven worden (fig. 19) met de W_{id} van Sn4, die een andere oriëntatie heeft ($\cos^2\varphi \approx 0,67$). Beide vergelijkingen kunnen echter mank gaan aan afwijkingen van de regels van Matthiessen.

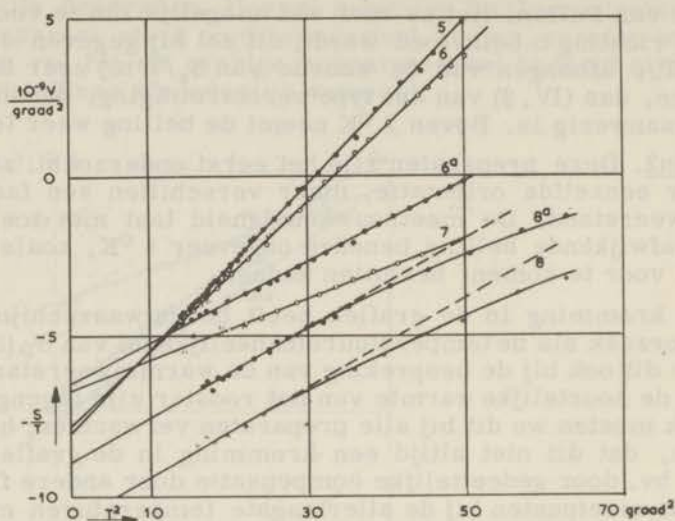


Fig. 21. $-S/T$ versus T^2 voor de onzuivere Sn preparaten.

Sn6a. Dit is het plastisch gedeformeerde preparaat Sn6. Zowel de absolute waarde van de roosterterm S_g (helling) als die van de electronenterm S_e (afgesneden stuk op S/T as) zijn, vergeleken met Sn6, aanzienlijk kleiner geworden. De plastische deformatie bestond uit 10 maal heen en terug buigen over een rond oppervlak met een kromtestraal van ongeveer 10 cm, waarbij het materiaal hevig „kraakte“. Als men zich voorstelt, dat hierbij dislocaties zijn ingevoerd, zou het op zich *wel* te begrijpen zijn, dat de helling van de grafiek, dus de roosterterm, kleiner geworden is maar *niet*, dat de lineaire electronenterm eveneens is veranderd (IV, 3). Jammer genoeg is van de preparaten Sn6 en Sn6a de roostergeleiding in de supergeleidende toestand niet gemeten. We stelden dit uit tot de preparaten met nog grotere verontreiniging, dus nog grotere restweerstand, om tevens de verandering van de roostergeleiding in de normale toestand te kunnen bepalen; dit was bij de preparaten Sn5, Sn6a en Sn6 nog niet goed mogelijk. Echter bleken de preparaten Sn7 en Sn8 te hard en te bros te zijn om plastisch gedeformeerd te kunnen worden (preparaat Sn7 is daarbij bv. gebroken).

Sn7, Sn8 en Sn8a. De kleinere helling b in deze preparaten kan niet een gevolg zijn van dislocaties en dergelijke fouten, die het roosterevenwicht kunnen beïnvloeden. Dit concludeerden we uit de meting van de roostergeleiding in de supergeleidende toestand van deze preparaten. De toename van de absolute waarde van de lineaire term bij Sn8a t.o.v. die van Sn8 hangt wellicht samen met de uitscheiding van Bi uit de homogene oplossing; dit laatste kan ook een kleinere waarde van de restweerstand in Sn8a t.o.v. Sn8 veroorzaakt hebben. We hebben niet de indruk, dat de ver-

andering van de lineaire term S_e in Sn8 veroorzaakt is door de zeer geringe plastische deformatie (tordering over ongeveer 45° en terug) ofschoon de overeenkomst met preparaat Sn6, dat na plastische deformatie eveneens een kleinere absolute waarde van S_e heeft (Sn6a) frappant is. Van de preparaten Sn6 t/m Sn8a zijn geen elektrische weerstandmetingen bij kamertemperatuur uitgevoerd.

Tabel 8

	$z = \cos^2 \varphi$	$(\rho/L)_{T=0}$ W-1graad ² cm	T waar widT= ρ/L °K	$-\frac{dS}{dT^2} = -b$ bij 4 °K 10 ⁻¹⁰ v graad ⁻⁴	Na uit b en 5,62 el. per at.
Sn0	0,0 ⁰	0,031	4,4	1,8 (3 ⁵ ?)	6,4 (3 ³ ?)
Sn1	0,03	0,149	6,4	3,8	3,0
Sn2	0,02	0,35	7,5	3,5	3,3
Sn3	0,2 ¹	0,40	7,6	4,5	2,6
Sn4	0,6 ⁷	0,58	7,7	1,8	6,4
2p*	0,85	0,13	--?	0	∞
4p*	0,99	0,14	--?	-12	-10
3p*	0,00	0,14	--?	3 ⁵	3,3
5p*	0,02	0,42	--?	2,4	4,8
Sn5	--	--	--	2,6	4,5
Sn6	--	--	--	2,4	4,8
Sn6a	--	--	--	1,3	8,9
Sn7	--	--	--	0,9 ⁵	12
Sn8	--	--	--	1,4	8,3
Sn8a	--	--	--	1,4	8,3

* Metingen van Pullan

Met opzet hebben we in het voorgaande vermeden al te definitieve conclusies te trekken. Wel hebben we zoveel mogelijk de factoren aangegeven, die de thermokracht beïnvloeden; in het bijzonder zulke, welke een temperatuurafhankelijkheid van S_e/T tot gevolg kunnen hebben. Als we toch de helling van de krommen $-S/T$ tegen T^2 - in de mening daarmee de bijdrage van „phonon-drag“ tot de thermokracht te hebben bepaald - in fig. 22 uitzetten tegen de oriëntatie parameter $\cos^2 \varphi$, doen we dit, omdat de metingen - vooral die van Pullan - er op wijzen, dat de oriëntatie een belangrijke factor is en tevens omdat de theorie, indien de juiste omstandigheden zijn gerealiseerd, op symmetriegronden een zeer eenvoudige vorm aan de grafiek geeft, waardoor we enig houvast krijgen om de discussie, en het experimentele onderzoek, te kunnen voortzetten.

De onderbroken kromme in fig. 22 lijkt een redelijke weergave van de hoekafhankelijkheid van S_g van onze zuivere preparaten en die van Pullan. De verandering van de waarden van b t. g. v. buigen van de preparaten kan, als men de genoemde kromme accepteert, een gevolg zijn van een verandering van de gemiddelde oriëntatie der korrels van 38° naar 32° , te meer, omdat de warmtegeleidingsmetingen in Sn6 een indicatie geven van een effectieve oriëntatie met $\cos^2 \varphi = 0,67$. Als we ook voor de electronenterm in

de thermokracht een grote anisotropie aannemen, kan de verandering van a bij de preparaten Sn6 en Sn8 door een dergelijk effect misschien worden verklaard.

De vorm van de onderbroken kromme – vooral uit uitgesproken maximum daarin – wordt vooral bepaald door de grote en overigens slecht gedefinieerde helling van Sn3 in fig. 20. Veronachtzamen we Sn3 of denken we aan een te grote waarde van de helling b , zoals de meetpunten beneden $T^2=20$ suggereren, dan lijkt de streep-stip kromme eveneens de $\cos^2\varphi$ -afhankelijkheid van S_z te kunnen weergeven. De ligging van de punten „0” en „5P” t. o. v. deze kromme behoeft ons – volgens de gegeven bespreking van deze preparaten – niet al te zeer te verontrusten.

Echter: beide krommen zijn theoretisch niet te aanvaarden. Stellen we ons de thermokracht voor van een aantal preparaten, gezaagd uit één blok tin, waarin de onzuiverheden zodanig zijn, dat de tetragonale symmetrie niet verloren is gegaan. Het thermoelectrische gedrag van ieder-preparaat is dan bepaald door de warmteweerstand langs de tetragonale as en in een richting hier loodrecht op, W_{\parallel} en W_{\perp} , en door de thermokracht in dezelfde richtingen, S_{\parallel} en S_{\perp} . Voeren we anisotropiefactoren in met $\omega = (W_{\parallel} - W_{\perp})/W_{\perp}$ en $\sigma = (S_{\parallel} - S_{\perp})/S_{\perp}$, dan geldt¹⁴² voor de warmteweerstand W_z en de adiabatische thermokracht S_z van een preparaat met willekeurige oriëntatie ($z = \cos^2\varphi$):

$$W_z/W_{\perp} = 1 + \omega z \quad \text{en} \quad S_z/S_{\perp} = 1 + \sigma z(1 + \omega)/(1 + \omega z)$$

Terwijl dus W_z een lineaire functie is van z (\cos^2 -wet van Voigt) zullen voor S_z afwijkingen van de rechte lijn $S_z/S_{\perp} = 1 + \sigma z$ optreden voor waarden van z tussen 0 en 1. S_z heeft in dit gebied van z geen extreme waarde en het teken van de genoemde afwijking is gelijk aan dat van het product der anisotropie-coëfficiënten $\omega\sigma$.

In Sn is ω , als de warmtebeweging van het rooster, dus W_{id} , overheerst, zoals we op blz. gezien hebben, zeer groot en ongeveer 5. Voor de warmteweerstand, overeenkomende met onzuiverheden, zijn geen gegevens bekend, maar, omdat bij kamertemperatuur $\omega=0,4$ en evenals bij onzuiverheden de electronenverstrooiing onder grote hoeken plaats vindt, verwachten wij bij lage temperaturen voor de restweerstand geen grotere anisotropie dan ongeveer $\omega=1$. Uit een en ander volgt, dat de beide gesuggereerde krommen niet representatief geacht kunnen worden voor de hoekafhankelijkheid van de bijdrage van meesleeffecten tot de thermokracht in het gebied van de restweerstand.

Dit behoeft ons intussen niet te verwonderen; bij de afleiding van de theoretische oriëntatieafhankelijkheid is verondersteld, dat de preparaten uit hetzelfde blok afkomstig zijn en het is evident dat onze preparaten dit niet zijn. Het is echter niet noodzakelijk om de preparaten met verschillende oriëntaties uit hetzelfde blok te kiezen. Als we ons beperken tot:

- a) zulke hoge temperaturen of tot zulke hoge zuiverheden, dat de ideale weerstand overheerst of tot
- b) zulke lage temperaturen en tot zulke hoge chemische veront-

reinigingen van dezelfde soort, dat de thermische verstrooiing geen rol speelt voor de weerstand, is een controle van bovenstaande \cos^2 -wetten goed mogelijk. Bij

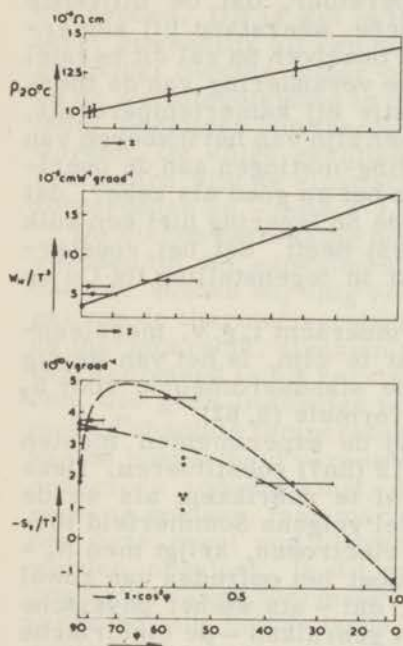


Fig. 22. Oriëntatieafhankelijkheid van de "geschatte" waarde van (hellingen in fig. 20 en 21) voor de bijdrage tot de thermokracht t.g.v. "phonon-drag", S_g in de vorm $-S_g/T^3$. De gesuggereerde krommen zijn theoretisch niet aanvaardbaar, boven: bepaling oriëntatieparameter z uit ρ bij kamertemperatuur
midden: oriëntatie afhankelijkheid van de ideale warmte weerstand in de vorm Wid/T^2 .

de keuze van de preparaten volgens a hebben we echter geen mogelijkheid om S_e en S_g onderling te scheiden*. Kiezen we echter onze preparaten volgens b, dan mogen we zeer algemeen aannemen, dat S_e , S_g en ω onafhankelijk zijn van de concentratie van een bepaalde chemische verontreiniging en is, als we er tevens gebruik van maken dat S_e/T volgens de theorie onafhankelijk van de temperatuur is (IV, 3), zowel voor S_e als S_g een anisotropie-relatie als boven geldig. Hiermee is tevens aangegeven langs welke weg voortgezet onderzoek zich o. i. heeft te bewegen.

Omdat onze preparaten zeker niet tot groep a hebben behoord, en omdat ze wat hoeveelheid onzuiverheid betreft wel tot groep b naderen bij lage temperaturen maar nooit definitief daartoe behoren en tevens omdat het type van de verontreiniging wellicht gevarieerd heeft, zijn de resultaten als functie van z tamelijk onregelmatig. Hierbij komt, dat de temperatuurafhankelijkheid van θ een analyse bemoeilijkt, die essentieel gebaseerd is op een verschillende T afhankelijkheid van de beide bijdragen tot S . De omstandigheid, dat dislocaties e.d. roosterfouten niet in zulke mate in Sn voorkomen, dat het roosterevenwicht er mede door wordt bepaald, maakt de situatie wel eenvoudiger.

* Om een dergelijke scheiding mogelijk te maken moeten we nl. veronderstellen dat $S_e \sim T$, en dit is slechts zo in het gebied van de restweerstand.

In verband met dit laatste is het van belang hier op te merken, dat de specifieke restweerstand van het zeer zuivere preparaat Sn0 minder dan 3% veranderde na een rek van 5% bij kamertemperatuur. Dit wil zeggen, dat zuiver Sn zich zo goed herstelt van plastische deformatie bij kamertemperatuur, dat de blijvende relatieve verandering van de elektrische weerstand bij kamertemperatuur kleiner is dan 2×10^{-6} . In onzuiver Sn zal dit herstel echter veel moeilijker plaats vinden; de verandering van de thermokracht S_g , t. g. v. plastische deformatie bij kamertemperatuur, zou dus toch een secundair gevolg kunnen zijn van het invoeren van roosterfouten. Echter de warmtegeleiding-metingen aan de overige onzuivere preparaten (p. 115) maken het zo goed als zeker, dat een langs een gewone weg vervaardigde Sn legering niet een zulk groot aantal roosterfouten (dislocaties) heeft, dat het rooster-evenwicht erdoor beïnvloed wordt. Dit in tegenstelling tot Cu en Ag legeringen (zie bv. fig. 10).

Nu de situatie betreffende de thermokracht t. g. v. meesleep-effecten in Sn zo gecompliceerd blijkt te zijn, is het van weinig belang hoe groot de waarde is, die de standaardtheorie voor S_g geeft. Om de eenvoudige theoretische formule (5, 62) $S_g = -78(k/e)(T/\theta)^3 N_a^{-1}$ aan te sluiten bij de experimenten moeten we voor N_a waarden van 2,6 (Sn3) tot 12 (Sn7) substitueren. Deze hoge waarden behoeven op zich niet af te schrikken: als we de formule van het vrije electronen model volgens Sommerfeld toepassen op de soortelijke warmte der electronen, krijgt men $N_a = 4 \text{ à } 8$ electronen per atoom. Verder doet het optreden van zowel positieve als negatieve S_g vermoeden, dat — als we het fysische beeld behorende bij het peltier-effect gebruiken — de elektrische stroom verdeeld is over twee banden, die ieder een fononenstroom veroorzaken maar verschillend teken hebben en elkaar dus kunnen compenseren. De grote waarden voor N_a kunnen ook in dit licht worden gezien.

§ 6. Slotbeschouwing

Thermoelectriciteit wordt wel eens beschouwd als een eigenschap van metalen, waarop theoretische berekeningen nauwelijks vat hebben. Dit is wel in te zien; immers de thermokracht resulteert gewoonlijk uit een hogere benadering van de boltzmann-vergelijking: Slechts onder omstandigheden waar wij de elektrische en de warmtegeleiding in kwalitatief opzicht, maar overigens volledig, begrijpen kan theoretisch iets over de thermokracht gezegd worden. De enige gevallen waarbij deze omstandigheden zijn gerealiseerd zijn de elastische verstrooiing van electronen aan onzuiverheden en – mits $T > \Theta$ – aan roostergolven.

De hierop betrekking hebbende beschouwingen van hoofdstuk IV voerden tot de, experimenteel geverifieerde, W. F. L. -relatie en daarom kunnen wij enig vertrouwen hebben in wat we de grondregel van de thermoëlectrische effecten zouden willen noemen, nl.: de thermokracht, afgezien van „phonondrag“, in het gebied van de restweerstand is bij verstrooiing van electronen aan onzuiverheden, die geen inwendige vrijheidsgraden hebben, recht evenredig met de absolute temperatuur en afhankelijk van de aard, doch niet van de hoeveelheid verontreiniging. Slechts als men het gebied van onderzoek zodanig kiest, dat aan de veronderstellingen bij deze regel is voldaan, mag men vertrouwen, dat problemen die er binnen deze regel nog blijven, met enig uitzicht op succes kunnen worden opgelost. In dit proefschrift hebben wij nauwelijks een poging gewaagd thermokrachtmetingen van anderen tegen de achtergrond van theoretische beschouwingen te discussiëren: er is echter geen basis voor discussie, want de experimenten hebben steeds betrekking op gevallen waar de veronderstellingen bij bovenstaande regel niet opgaan.

De omstandigheden waaronder de normale bijdrage tot de thermokracht toegankelijk is voor een discussie lopen grotendeels parallel aan die waaronder we de bijdrage tot de thermokracht t. g. v. meesleepeffecten mogen hopen te kunnen analyseren. In V, 7 hebben wij nl. onderstreept, dat – wij denken hier in het beeld van het peltiereffect – de warmtestroom door fononen bij een gegeven elektrische stroom afhangt van de relatieve verdeling van de electronenstroom over de toestanden in de k -ruimte en in het gebied van de restweerstand is deze onafhankelijk van de, niet te grote, hoeveelheid verontreiniging.

De beperking tot niet te grote hoeveelheden evenals de gevoeligheid voor het type verontreiniging heeft in de regels voor de twee bijdragen tot de thermokracht wel een verschillende achtergrond.

Bij de gewone bijdrage zal de thermokracht gevoelig worden voor de hoeveelheid verontreiniging zodra de thermodynamische, elastische en dergelijke eigenschappen van het metaal aanzienlijk gaan veranderen; bij de bijdrage t. g. v. „phonon-drag“ treedt deze gevoeligheid eveneens op zodra roosterfouten de fononenstroom gaan beperken.

De gevoeligheid van het type verontreiniging bij de gewone bijdrage S_e tot S hangt af van p , in de uitdrukking voor de energie-

afhankelijkheid van de relaxatietijd $\tau(E) = \tau(\zeta)[1+p(E-\zeta)/\zeta]$, welke p – ook bij een enkele band \rightarrow zeer uiteenlopende waarden kan aannemen. De bijdrage tot S t.g.v. meesleepeffecten, S_g , is in eerste benadering onafhankelijk van p – de meesleepbijdrage tot het Peltiereffect is duidelijk een eerste-orde effect – en hangt dus slechts van het type verontreiniging af als de verhouding van de $\tau(\zeta)$ voor de twee banden gevoelig is voor het type verontreiniging, wat wellicht gewoonlijk het geval zal zijn.

Gaan we nu nogmaals de thermokrachtmetingen na, zoals deze in VI zijn beschreven.

Voor de metingen van Al (§ 2) is het volgende vastgesteld:

- a) In alle preparaten is een zelfde bijdrage t.g.v. meesleepeffecten S_g , in de totale thermokracht S aanwezig, met een grootte die goed overeenkomt met de theoretische verwachting.
- b) Hierbij kan worden uitgegaan van de theorie, dat de gewone bijdrage S_e tot de totale S evenredig is met T .
- c) De waarde van S_e/T is afhankelijk van het type verontreiniging, (waarover we in de zuivere preparaten geen gegevens hebben).
- d) Bij hogere temperaturen treden in de zuivere preparaten afwijkingen op van de geëxtrapoleerde $S_e + S_g$, die vermoedelijk veroorzaakt worden door de omstandigheid dat fononen de elektrische weerstand gaan beïnvloeden.
- e) S_e/T is verschillend voor twee preparaten met nagenoeg dezelfde hoge Mg-concentratie (0,8 en 1,2%). Dit wijst er op dat de partiële thermokracht van Mg in Al zeer klein is en de thermokracht dus beheerst wordt door andere verontreinigingen met een concentratie van de orde van 0,01%.
- f) Noch tweebandengeleiding, noch fononenverstrooiing aan onzuiverheden is tot uiting gekomen in verschillende bijdragen tot S_g in verschillende preparaten.

Wij zien dus, dat in Al een acceptabel beeld gevormd kan worden als wij ons baseren op de in de aanvang van deze gemenoteerde, maar tot dusver niet geverifieerde, theoretische resultaten en mits wij daarbij alle mogelijkheden binnen het kader van deze theorie toelaten.

Het is echter gewenst, dat deze basis, voor een aantal metalen experimenteel wordt geverifieerd; dit kan het beste gebeuren door controle van de additieregels voor S (4,47). Indien bij meerwaardige metalen deze regel niet opgaat, moet als oorzaak gedacht worden aan geleiding door twee banden en in overweging worden genomen metingen uit te voeren van het Hall-effect, dat zeer gevoelig is voor de verdeling van de stroom over twee banden. Dit is ook van belang voor S_g , die ook afhangt van de verdeling van de stroom over twee banden.

Bij de CuNi en AgPd legeringen menen we op het verschijnsel te zijn gestrand, dat sporen Fe de gewone bijdrage tot de thermokracht S overheersen; dit is de enige mogelijkheid die rekening houdt met de volgende experimentele feiten: (fig. 6 t/m 9)

- a) Er is geen correlatie met de warmtegeleiding in het rooster.

- b) Er is geen correlatie met de concentratie Ni
- c) Bij hogere T nadert S/T tot waarden die bepaald zijn uit metingen van S bij hoge temperatuur door toepassing van de additie-regel voor S.
- d) Hoe meer zorg er besteed wordt aan de keuze van het materiaal en de behandeling ervan, des te kleiner is de anomalie.

Dat verontreinigingen als Fe of Mn in de edele metalen tot een anomale, d. w. z. van T afhankende, S/T aanleiding geven bij lage temperaturen is wel te begrijpen: de verstrooiing van de electronen is niet-elastisch. Waarom deze niet-elastische verstrooiing thermokrachten tot gevolg heeft die enkele orden groter zijn dan in normale legeringen kan wellicht een stuk verder worden geïnterpreteerd als het model van Yosida¹⁴⁴ nader wordt uitgewerkt. Dit merkwaardige effect van overgangsmetalen in Cu, Ag en Au, dat op het ogenblik in het Kamerlingh Onnes Laboratorium wordt bestudeerd is een interessant onderwerp op zich zelf, maar voor het onderzoek van het algemene gedrag van transporteffecten in metalen een moeilijke nevenfactor. Het zou zeer de moeite lonen als er pogingen zouden worden gedaan Cu, Ag en Au te zuiveren van sporen Fe, Mn, enz. tot concentraties kleiner dan 10^{-4} of $10^{-5}\%$.

Het onderzoek van Zn heeft veeleer tot een formulering van problemen geleid dan dat die zijn opgelost. Verder onderzoek zal zoveel mogelijk gericht moeten zijn op de volgende vragen (§ 4).

- a) Treden er, zodat niet meer voldaan is aan $kT > \hbar/\tau$ (botsingsverbreding IV, 4) of $\hbar\omega > \hbar/\tau$, (adiabatische benadering), kleine afwijkingen in de W. F. L. -relatie en daarbij zeer grote afwijkingen van de temperatuurafhankelijkheid van S/T op?
- b) Is de bandenstructuur van de electronen en het fononenspectrum zodanig dat de roostergeleiding en de bijdrage tot S t. g. v. meesleepeffecten 10 maal groter zijn dan een modelberekening voor een éénwaardig metaal aangeeft?
- c) Leidt de omstandigheid dat als de vrije weglengte van de electronen t. g. v. chemische onzuiverheden vergelijkbaar wordt met de afstand tussen laagvormige fouten in het rooster, tot een abnormaal-gedrag van de thermokracht?
- d) Geven overgangsmetalen ook in Zn aanleiding tot een magnetische ordening en daarmee tot anomale transporteffecten?
- e) Is het geoorloofd de wisselwerking tussen electronen en fononen zodanig te benaderen, dat het verschijnsel der supergeleiding buiten het model valt?

De metingen betreffende Zn in dit proefschrift hebben geen duidelijke vingerwijzing geleverd waar de oorzaak van het gecompliceerde gedrag van Zn gezocht moet worden. Het lijkt ons daarom voorlopig niet opportuun zich te veel op dit probleem te concentreren.

In de Sn-preparaten is een scheiding van de thermokracht in een gewone bijdrage en in een t. g. v. meesleep-effecten niet op een éénduidige wijze uitgevoerd kunnen worden; dit wordt vooral veroorzaakt door:

- a) De ideale weerstand is niet steeds verwaarloosbaar geweest t. o. v. de restweerstand.
- b) Het fononen-spectrum demonstreert in de thermische eigenschappen van het rooster boven 4 °K een aanzienlijke dispersie (fig. 15).
- c) In de preparaten met toegevoegd Bi maakte de polikristallijne structuur het moeilijk om de verschillende waarden van S_g aan verschillende gemiddelde asrichtingen toe te schrijven.
- d) Het is niet duidelijk of meer-bandengeleiding in aanmerking moet worden genomen.

Het lijkt aantrekkelijk het onderzoek van Sn voort te zetten om de volgende redenen:

- a) Sn is een tamelijk intensief onderzocht materiaal, niet in het minst in verband met supergeleiding.
- b) Met het beschreven experimentele werk zijn voldoende gegevens verzameld om met betrekkelijk geringe inspanning met een beperkt aantal preparaten tot een duidelijker stelling name te komen t. o. v. de anisotropie van S_g (tekenverandering), verificatie van de afwijking van de \cos^2 -wet zowel van S_g als van S_e en het optreden van méér bandengeleiding.
- c) In Sn en Sn-legeringen behoeft men – in tegenstelling tot Cu, Ag en Au – geen rekening te houden met uitgebreide roosterfouten (dislocaties).
- d) Een eventuele verificatie van theoretische gedragsregels van de thermokracht in een gecompliceerd geval zal het vertrouwen in de gebruikelijke methoden bij de electronentheorie der metalen een krachtige steun geven.

Tenslotte zullen wij het onderzoek van het thermoelectrisch gedrag in iets ruimer verband nagaan. Men moet vooral niet uit de nadruk die we gelegd hebben op de van de temperatuur en van de concentratie onafhankelijke S/T waarden van een bepaalde verontreiniging in een metaal de conclusie trekken, dat deze getallen op zich van groot belang zouden zijn voor de theorie. De betekenis van de kennis van deze specifieke thermoelectrische constanten ligt er vooral in, dat we daarmee een ankerpunt hebben om mechanismen die een afwijking van deze specifieke getallen veroorzaken experimenteel kunnen bestuderen. Zulke mechanismen zijn de niet-elastische verstrooiing van electronen (b.v. door fononen of onzuiverheden met inwendige vrijheidsgraden) en, vooral, het meesleepeffect. De rol, die dit laatste effect kan spelen ligt op twee terreinen.

- a) Betere kennis van de wisselwerking tussen electronen en fononen onderling.
- b) Bestudering van kristalfouten in metalen door hun wisselwerking met fononen.

Wij hebben in V, 4 gezien, dat de electriche weerstand ρ_{id} en de warmteweerstand W_{id} t. g. v. wisselwerking van electronen met fononen moeilijk met elkaar in overeenstemming zijn te brengen. Het verzamelen van meer kennis op dit gebied wordt enerzijds beperkt, doordat bij de lage temperaturen de onzuiverheden de weerstand beheersen en anderzijds doordat bij hogere tempera-

tuur de U-processen, die voor niet te hoge T de ρ beheersen een veel geringere invloed hebben op W_{id} . De roostergeleiding λ_g is een derde grootheid die gevoelig is voor electron-fonon wisselwerking. De volledige benutting hiervan voor de uitbouw van het theoretisch inzicht van de electron-fonon wisselwerking wordt hier echter geremd door twee bijkomende factoren, nl. de invloed van 3 fonon-processen en door het feit, dat, onzuiverheden die toegevoegd moeten worden om λ_g meetbaar te maken, tevens λ_g beperken kunnen. Een vierde grootheid, de meesleepbijdrage S_g tot de thermokracht, biedt nu in principe de mogelijkheden om de gerezen problemen op te lossen. Wij hebben reeds enkele malen erop gewezen, dat gelijktijdige meting van S_g en λ_g de weerstand van roostergolven t. g. v. roosteronzuiverheden en t. g. v. electronen, dus τ_{pp} en τ_{pe} , kan splitsen.

Wij zien de verdere ontwikkeling nu als volgt:

- i) Scheiding van τ_{pp} en τ_{pe} door meting van λ_g en S_g aan sterk verontreinigde legeringen
- ii) Vergelijking van S_g in betrekkelijk zuivere metalen, (waar λ_g niet meer is te bepalen) met uit gegevens van i berekende waarden van S_g voor $\tau_{pp} = \infty$. Dit kan; om het concreet te zeggen, het probleem oplossen of en hoe de vertraagde toename van de roostergeleiding boven 10 °K in fig. 6, 7 en 8 veroorzaakt is door roosterfouten dan wel door 3-fonon-processen, dan wel door beide.
- iii) Als bepaaldelijk hierop volgende stap, de meting van S voor zeer zuivere metalen of hoge temperaturen. De kennis van S_g (uit metingen onder ii) kan nu gebruikt worden om de gewone bijdrage S_e uit S te isoleren.

Men mag verwachten, dat kennis van twee nieuw intrinsieke transportgrootheden van een metaal nl. $S_g(T)$ en $S_e(T)$ de beschrijving van de wisselwerking tussen electronen in een metaal aanzienlijk zal kunnen preciseren.

SUMMARY

This thesis deals with attempts which have been undertaken to elucidate the factors that govern thermoelectricity in metals at low temperatures. It may be divided into three parts. The first chapters are devoted to the experimental techniques. It was judged worth while to describe them in some detail since the usefulness of these techniques reaches further than the field of electricity. With the apparatus used it is possible to measure the electrical resistivity, heat resistivity and thermoelectric power simultaneously. The desirability of this simultaneous measurement is suggested by the theory and justifies itself by the discussion of the experimental results. The next two chapters deal with the theory of transport properties of metals at low temperatures. In chapter IV the predictions of the Sommerfeld theory in a metal have been analysed for the impurity scattering region without specification of the scattering potential, form of Fermi surface or anisotropy. Chapter V deals with the theory of the influence of the interaction between electrons and phonons on transport properties of metals; the emphasis is laid on a transparent treatment of the Boltzmann equation, especially in relation to the mutual drag of electrons and phonons. The experiments finally are described in chapter VI; the theory of chapter IV and V serves as a background for their discussion.

In Chapter I a superconducting breaker-amplifier for the detection of very small direct current voltages is described. Use has been made of the breaker action of a superconducting metal wire in an alternating magnetic field. A sensitivity better than 10^{-11} V in circuits with impedances less than $10^{-4} \Omega$ has been obtained. An inherent difficulty is caused by the magnetic induction of the alternating magnetic field in the measuring circuit; these induced voltages cannot be made smaller than 10^{-7} V in a reasonably way. A current generator for feeding the magnetic field coil has been developed which is potentially free of even harmonics. By combining this feature with frequency discrimination the induced signals were eliminated. Except for the less convenient superconducting galvanometers this device is the only known way of measuring thermoelectric voltages in common metals at temperatures of liquid helium.

In chapter II apparatus and measuring procedures for the accurate measurement of heat conductivities in solids are described. Some characteristic features are: 1. Carbon thermometry is used for the differential measurement of temperature differences in the region 1.5 to 30°K. 2. The temperature differences are expressed in terms of the calibration of one thermometer only.

3. With one temperature of the liquid helium bath, measurements can be done up to 30°K and possibly higher. 4. The simplicity of instrumentation enables one to cover this temperature range with roughly 100 measuring points in only a few hours. The merits of the techniques have been compared with those of White's differential gas thermometers. The disadvantages of carbonthermometry with respect to calibration and sensitivity of the thermometer for magnetic fields are definitely eliminated by the calibration procedure dealt with in chapter III.

In the first paragraph of chapter III an attempt is made to formulate the requirements of a thermometer for applied low temperature work, e.g. the measurements of specific heats, heat conductivities etc., and the difficulties met in practice. In III, 2 known interpolation thermometers are critically discussed. The conclusion is drawn that these thermometers do not meet the above requirements. In the following paragraphs the properties of a new film type carbon thermometers are described. In III, 4 an interpolation procedure for carbonthermometers is introduced which enables one to convert differences of resistance into differences of absolute temperatures in a very simple way with an accuracy of 0,5 or 1% for the entire temperature interval from 1,5 up to 30°K . This method is based on a reduction of the resistance value of a carbonthermometer by means of a function having on the average the correct temperature dependence. The construction of a table having this basic relationship is described in V, 5.

In chapter III the Sommerfeld theory for a metal in the impurity scattering regio is worked out. Elastic scattering and Fermi statistics lead to an electrical conductivity independent of temperature and to a heat conductivity proportional to temperature, both conductivities being related by the W. F. L. relation. For the isothermal as well as for the adiabatic thermoelectric power definite results can be obtained: both are proportional to the absolute temperature and insensitive to the amount of a certain type of impurity. However, since these results are an effect of second order in the solution of the Boltzmann equation one can only hope that they are correct for those cases where the first order effects, in casu the conductivities and the W. F. L. relation, obey the Sommerfeld theory with a relative accuracy of the order of T/T_0 where T_0 is the degeneracy temperature. In IV, 4 it is suggested that collision broadening of the electron levels may possible lead to anomalies in thermoelectric power if not in the conductivities or W. F. L. -relation. IV, 5 discusses addition rules for conduction and thermoelectric power for cases, in which two types of impurities are present simultaneously and for cases where two band conduction prevails.

Chapter V opens with a survey of the microscopic interactions between electrons and phonons. In V, 2 the Boltzmann equations for electrons and for phonons are derived according to the standard theory. In V, 3 the Boltzmann equation for electrons without drag effects is analysed. In V, 4 the experimental values of the ideal electrical and heat resistivity, due to electron scattering by pho-

nons are discussed and compared with relations obtained from theory. V, 5 deals with the limitation of heat conduction by lattice waves due to the interaction of these waves with electrons. The important role of 3-phonon N-processes for lattice conduction is discussed. In V, 6 a survey is given of phonon relaxation times for the interaction of lattice waves with structural impurities. In V, 7 a qualitative approach to the drag effects is given, based on the Peierls distributions (5,55 en 5,57). A qualitative description is given of the manner in which circumstances, not considered in the standard theory, might influence these distributions. In V, 8 the formulae for the influence of drag effects on the Peltier coefficient, thermoelectric power and ideal electrical resistivity are rederived. By paying attention to the symmetry of the various parts of the scattering integral and replacing the drag parts of the Boltzmann equation by effective gradients of temperature and of electrochemical potential a rather transparent picture of drag effects in terms of relaxation times of phonons (τ_{pe} and τ_{pp}) is obtained. An expression for the enhanced heat conduction of electrons by the phonon current has been derived which is some orders of magnitude higher than that of earlier calculations of this effect. The effect remains too small, however, to influence the heat conduction in any measurable way, although the W.F.L. law allows a very sensitive detection of such an effect.

Chapter IV contains, besides introduction and final considerations, four paragraphs dealing with the experimental results on the four groups of metals, which have been investigated.

IV, 2. Aluminum. In the six samples studies the same contribution to the thermoelectric power resulting from "phonon drag" has been isolated (fig. 5). Quantitatively the magnitude is in agreement with the formula 5,62 of the standard theory, the effective number of electrons per atom equalling 1. This is the first clear out proof for metals of the existence of the mechanism known as "phonon drag". In the pure samples the measuring points deviate at the higher temperatures from straight lines based on the formula $S/T = a + bT^2$. A change in the normal term "a" is to be expected when the nature of the scattering changes, as it does at higher temperatures, from impurity scattering to scattering by lattice vibrations. The difference in "a" for the two samples with Mg as impurity can only be explained if one assumes that the partial thermoelectric power of Mg in Al is much smaller than that of other impurities in Al. Some difficulty has been experienced in the explanation of the heat conduction in these samples (fig. 3 and 4). The ideal heat resistance W_{id} of Al has been studied up to 300K (fig. 1 and 2). The deviation of W_{id} from proportionality with T^2 can be explained by theory. The W.F.L. relation in the pure samples is exactly obeyed.

IV, 3. AgPd and CuNi alloys. The thermoelectric power in these alloys (fig. 8 and 9) is highly anomalous. The deviation of S/T from a T independent value shows no correlation whatsoever with the lattice conduction measurements in fig. 6 and 7 or with the concentration of Ni in Cu. The point of view that these anoma-

lies have been caused by traces of Fe, Mn or Cr - which, when present alone, are known to lead to enormous thermopowers - is consistent with our observations. It is suggested that all anomalies which have been reported in thermoelectric power of "pure" noble metals as well as of these metals diluted with non transition metals have been caused by traces of transition metals. The same applies for the minimum in the electrical resistivity at low temperatures. For the study of thermoelectric power at low temperatures in dilute noble metal alloys it seems therefore necessary to purify noble metals from transition metal impurities to at least 1 part in 10^4 . From the analysis of the lattice conduction it has been concluded that the scattering of phonons by Ni and Pd atoms and possibly by other substitutional atoms is much less than that by impurities in ionic crystals. The influence of impurities in limiting "phonon drag" is strongly overestimated in former calculations of drag effects. The lattice conductivities at the higher temperatures can be limited by stacking faults (not by sub-grain boundaries) when these occur more frequently than 1 in 10^4 planes. The lattice conduction in Sn suggests, however, that 3-phonon N-processes play an important part in the phonon equilibrium, so it seems necessary to take these also into account in other alloys. At present neither theory nor experiment are at such a stage that more definite conclusions can be reached. The behaviour of the thermal conduction below 10°K in the AgPd and CuNi alloys can be described along conventional lines. The electron part obeys the W.F.L. law and the lattice part is limited mainly by scattering of phonons by electrons and dislocations. However, in CuNi the grain boundaries contributed to the lattice resistance at low T.

IV, 4. Zinc. Fig. 11 and 12 display small anomalies in thermal conductivity. These resemble those found in Mg. The thermoelectric power measurements give a deviation from a constant S/T varying proportionally with T. (Fig. 13). This is formally in agreement with the assumption that the extra conduction above the W.F.L. -value is due to lattice conduction, varying as T instead of T^2 . Although these anomalous T dependences may be caused by plate-like structure defects, the values of both the lattice conduction and the phonon part of the thermopower are nearly a factor 10 higher than the simple theoretical expressions suggest. Alternative reasons for these anomalies have been listed.

VI, 5. Tin. The ideal heat resistivities show a considerable variation in the five pure samples studied (fig. 14 and 15). We conclude that W_{id} is highly anisotropic, although features inherent to more band conduction cannot be ruled out. The lattice conduction below 7°K varies in the impure Sn samples as T^2 (fig. 16 and 18) with a value in fortuitous agreement with the formula of the standard theory. Because the variation among the various specimen is small the conclusion can be drawn that dislocations play no role in the phonon equilibrium. This conclusion is strengthened by the fact that the lattice conduction is enhanced some 20 times in the superconducting state (fig. 17 and 18). When

we correct total conductivities in the alloys for the lattice conduction and for the scattering of electrons by phonons (with the adopted values in fig. 19a), the remaining electron heat conduction is in good agreement; with that calculated from the electrical resistivity and the W.F.L. relation (fig. 19). The data on thermopower, S , of individual samples can be represented fairly well by a formula of the type $S = S_e + S_g = aT + bT^3$ (fig. 20 and 21). The results for b show considerable scatter for the different specimen. The simple formula for S_g gives values which are nearly ten times higher than these which have been found experimentally (table 8). This indicates that two band conduction should be taken into account; the measurements of Pullan for nearly parallel oriented samples confirm this. For the orientation dependence of S_g Kohler's formula, page 126, replacing the ordinary \cos^2 laws should be valid. However, the deviation from the latter has the wrong sign (fig. 22). The factors other than orientation dependence which may influence the value of b have been discussed and suggestions have been made as to how a series of measurements could be set up in order to get conditions where it is legitimate to apply Kohler's formula for both S_e and S_g .

LITERATUURLIJST

1. G. Borelius, W. H. Keesom, Versl. Kon. Acad. Amsterdam 33 t/m 37 (1928-1932). Communica-tions Kamerling Onnes Lab., Leiden, 196a; 206 a, b; 217 c, d, e; Suppl. 70a.
2. W. H. Keesom en C. J. Matthys, *Physica* 5 (1938) 1, Commun. 250 d.
Physica 5 (1938) 437, Commun. 252 e.
3. H. B. G. Casimir en A. Rademakers, *Physica* 13 (1947) 33.
4. H. Grayson Smith c. s., *Trans. roy. Soc. Canada* 29 (1935) 23.
5. A. B. Pippard en G. T. Pullan, *Proc. Camb. phil. Soc.* 48 (1952) 188.
6. D. H. Howling, E. Mendoza en J. E. Zimmerman, *Proc. roy. Soc. A* 229 (1955) 86.
7. N. A. Schuster, *Rev. sci. Instrum.* 22 (1951) 254.
8. I. M. Templeton, *J. sci. Instrum.* 32 (1955) 314.
- 8a. D. K. C. MacDonald in *Handbuch der Physik* 14 (1956) 164.
9. F. Kohlrusch, *Z. Instrum. -kde* 18 (1898) 139.
10. P. v. d. Leeden, diss., Leiden 1940.
11. J. K. Hulm, *Proc. roy. Soc. A* 204 (1950) 98.
12. H. M. Rosenberg, *Phil. Trans. roy. Soc. A* 247 (1955) 441.
13. G. K. White, *Proc. phys. Soc. A* 66 (1953) 559.
14. D. K. C. MacDonald en G. K. White, *N. R. C.* 3416.
15. N. F. Allen en E. Mendoza, *Proc. Camb. phil. Soc.* 44 (1948) 280.
16. J. K. Logan, J. R. Clement en H. R. Jeffers, *Phys. Rev.* 105 (1957) 1435.
17. W. R. G. Kemp, P. G. Klement, A. K. Schriedhar, G. K. White, *Proc. roy. Soc. A* 233 (1956) 41.
18. H. v. Dijk, *Proces-Verbaux C. I. Pds et Mes.*, 23B (1952) Annexe T 4 T 48.
19. P. v. d. Leeden, diss., Leiden 1940.
20. H. v. Dijk, *Int. Conf. on low Temp.*, Oxford (1951) 49.
21. J. E. Kunzler, T. H. Geballe, G. W. Hull, *Rev. sci. Instrum.* 28 (1957) 96.
22. W. F. Vinen, *Proc. roy. Soc. A* 240 (1957) 114.
23. M. I. T. -Series, 17 (*Components Handbook*) 1949.
24. J. R. Clement en E. H. Quinzel, *Phys. Rev.* 92 (1953) 258.
25. R. Berman, *Rev. sci. Instr.* 25 (1954) 94.
28. H. v. Dijk, W. H. Keesom en J. P. Steller, *Physica* 5 (1938) 625.
- 29/ zie ref. 24.
30. J. R. Clement en E. H. Quinzel, *Rev. sci. Instr.* 23 (1952) 213.
31. W. F. Giauque c. s., *J. Am. chem. Soc.* 60 (1938) 1053.
32. I. Estermann, *Phys. Rev.* 78 (1950) 83; S. A. Friedberg, *Phys. Rev.* 82 (1951) 769.
33. J. de Nobel c. s., *Physica* 24 (1958) (*Int. Conf. low Temp. Phys. Leiden, 1958*).
34. D. K. C. MacDonald, *Handbuch der Physik* 24 (1956) 188; D. K. C. MacDonald en W. B. Pierson, *Phil. Mag.* 45 (1954) 491 etc.
35. J. Korringa en A. N. Gerritsen, *Physica* 19 (1953) 457. Commun. Suppl. 106.
36. H. B. Callen, *Phys. Rev.* 73 (1948) 1349.
37. M. Kohler, *Ann. Physik* 40 (1941) 196.
38. W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik* (1910).
39. H. W. Lewis, *Solid State Physics* 7 (1958) 353.
40. R. E. Peierls, *Helv. Phys. Acta, Suppl.* 2 24 (1934).
41. J. H. van Vleck, *Rev. Unic. nac Tucuman* A1 (1940) 81.
42. J. S. van Wieringen, *Proc. phys. Soc. A* 67 (1954) 206.
43. D. A. Greenwood, *Proc. phys. Soc. A* 71 (1958) 585.
44. M. Kohler, *Z. Phys.* 126 (1949) 481.
45. J. O. Linde, diss., Stockholm 1939.
46. J. Friedel, *Can. J. Phys.* 34 (1956) 1190.
47. C. A. Domenicali en F. A. Otter, *Phys. Rev.* 95 (1954) 1134; F. A. Otter, *J. appl. Physics* 27 (1956) 197.
48. S. C. Hunter en F. R. N. Nabarro, *Proc. roy. Soc. B* 220 (1954) 542.
49. F. Bloch, *Z. Physik* 59 (1930) 208.
50. A. Sommerfeld en H. Bethe, *Handbuch der Physik* 24 (2) (1933).
51. A. H. Wilson, *Theory of Metals* (1954).
52. H. Jones, *Proc. roy. Soc. A* 240 (1957) 321.
53. A. B. Pippard, *Phil. Trans. roy. Soc. A* 250 (1957) 325.
54. J. Bardeen, *Can. J. of Phys.* 34 (1956) 1171.
55. J. M. Ziman, *Proc. roy. Soc. A* 226 (1954) 436.
56. M. Baylain, *Phys. Rev.* 112 (1958) 1587.

57. A. B. Pippard, *Phil. Mag.* **46** (1955) 1104.
58. A. B. Pippard, *J. Phys. Chem. Sol.* **3** (1957) 175.
59. R. E. B. Makinson, *Proc. Camb. phil. Soc.* **34** (1938) 474.
60. M. Kohler, *Z. Physik* **124** (1948) 772; **125** (1949) 679.
61. R. E. Peierls, *Ann. Phys.* **4** (1930) 121; **5** (1930) 244; **12** (1932) 154.
62. H. P. R. Frederikse, *Phys. Rev.* **92** (1953) 248.
63. P. G. Klemens, *Austr. J. of Phys.* **7** (1954) 520.
64. D. K. C. MacDonald, *Physica* **20** (1954) 996.
65. L. Gurevich, *J. Phys. (Moskou)* **2** (1945) 477.
66. L. Gurevich, *idem* **10** (1946) 67.
67. E. H. Sondheimer, *Proc. roy. Soc. A* **234** (1956) 391.
68. H. Jones, *Proc. phys. Soc. A* **68** (1955) 91.
69. P. G. Klemens, *Proc. phys. Soc. A* **67** (1954) 194.
70. E. H. Sondheimer, *Proc. roy. Soc.* **203** (1950) 75.
71. H. Jones, *Handbuch der Physik* **19** (1956).
72. M. Blackman, *Proc. phys. Soc. A* **64** (1951) 681.
73. P. G. Klemens, *Handbuch der Physik* **14** (1956) 242.
74. P. G. Klemens, *Proc. phys. Soc. A* **67** (1954) 94; *Austr. J. Phys.* **7** (1954) 70.
75. S. B. Woods, *Can. J. Phys.* **34** (1956) 223.
76. C. Herring, *Phys. Rev.* **95** (1954) 954.
77. P. G. Klemens, *Proc. roy. Soc. A* **208** (1951) 108.
78. R. Berman c. s., *Proc. roy. Soc. A* **237** (1956) 344.
79. G. A. Slack, *Phys. Rev.* **165** (1957) 829.
80. W. R. G. Kemp, c. s., *Austr. J. Phys.* **10** (1957), 454.
81. P. G. Klemens, *Austr. J. Phys.* **7** (1954) 57.
82. R. E. Peierls, *Ann. Physik* **2** (1929) 1055.
83. W. G. de Haas en Th. Biermasz, *Physica* **5** (1935) 495; **5** (1938) 47: 320; 619.
84. H. B. G. Casimir, *Physica* **5** (1938) 495.
85. R. Berman, *Advances in Physics* **2** (1953) 103.
86. P. G. Klemens, *Proc. roy. Soc. A* **68** (1953) 1103.
87. A. Guinier, in: *Imperfections in nearly perfect Crystals* (1952) 402.
88. P. G. Klemens, *Can. J. Phys.* **34** (1957) 441.
89. C. Herring, *Phys. Rev.* **96** (1954) 1163.
90. R. Peierls, *Ann. Physik* **4** (1930) 121.
91. zie ref. 90.
92. P. G. Klemens, *Proc. phys. Soc. A* **64** (1951) 1030.
93. D. ter Haar en A. Neaves, *Proc. roy. Soc. A* **228** (1955) 568.
94. D. ter Haar en A. Neaves, *Phil. Mag. Suppl.* **5** (1956) 241.
95. F. J. Blatt, *Solid State Physics* **4** (1957) 360.
96. I. I. Hanna en E. H. Sondheimer, *Proc. roy. Soc. A* **239** (1957) 247.
97. M. Caron, *Comptes Rendues* **236** (1953) 1169; M. Caron c. s., *C. R.* **238**, (1954) 686.
98. N. E. Philips in *Low Temp. in Phys. and Chem.*; *Conf. Report Madison 1957*.
99. H. M. Rosenberg, *Phil. Trans. roy. Soc. A* **247** (1957) 441.
100. F. A. Andrews, R. T. Webber en D. A. Spohr, *Phys. Rev.* **84** (1951) 994.
101. J. Friedel, *Can. J. Phys.* **34** (1956) 1190.
102. C. Crussard, *Bristol Conf. London 1948*.
103. W. H. Keesom en B. Kurrelmeyer, *Physica* **7** (1940) 1003; *Commun.* 260 d.
104. Miss G. J. Los en A. N. Gerritsen, *Physica* **23** (1957) 633.
105. E. W. Pugh, c. s., *Phys. Rev.* **105** (1957) 814.
106. B. R. Coles, *Proc. phys. Soc. B* **65** (1952) 221.
107. B. Knook, *Int. Conf. low Temp. Phys. Leiden 1958*, publ. in voorber.
108. E. W. Pugh en F. M. Ryan, *Phys. Rev.* **111** (1958) 1038.
109. M. S. R. Chari en J. de Nobel, *Physica* **25** (1959) 84.
110. G. T. Pullan, *Proc. roy. Soc. A* **217** (1953) 280.
111. D. K. C. MacDonald en W. B. Pearson, *Proc. roy. Soc. A* **219** (1953) 373.
112. W. B. Pearson, *Phil. Mag.* **46** (1955) 911.
113. D. K. C. MacDonald, W. B. Pearson en I. M. Templeton, *Phil. Mag.* **30** (1958) 657.
114. G. Borelius c. s., *Commun.* 206 b.
115. zie 103.
116. G. A. Slack, *Phys. Rev.* **105** (1957) 832.
117. G. K. White en S. B. Woods, *Can. J. Phys.* **33** (1955) 58.
118. W. R. G. Kemp c. s., *Austr. J. Phys.* **10** (1957) 544.
119. R. E. Smallman en K. H. Westmacott, *Phil. Mag.* **2** (1957) 669.
120. H. M. Rosenberg, *Phil. Mag.* **48** (1957) 541.
121. P. B. Aiers, *Phys. Rev.* **101** (1956) 41.
122. H. M. Rosenberg c. s., *Proc. roy. Soc. A* **218** (1954) 190.
123. P. G. Klemens, *Handbuch der Physik* **24** (1956) 198 fig. 11.
124. K. Mendelssohn, *Les Electrons dans les Metaux, Rapports Congres Solvay 1954*.
125. W. R. G. Kemp c. s., *Austr. J. Phys.* **9** (1956) 180.

130. J. de Noél, diss. Leiden 1954.
131. J. H. Ziman, Nuovo Cimento, Suppl. 7 (1958) 353.
132. W. F. Love, Phys. Rev. 92 (1953) 238.
133. E. Schmid en W. Boas, Kristalplastizität 1935.
134. P. v. d. Leeden, diss. Leiden 1940.
135. A. Rademakers, diss. Leiden 1952.
136. P. H. Keesom en N. Pearlman, Handbuch der Physik 14 (1956).
137. W. Heisenberg, Z. Naturforsch. 3a (1948) 65.
138. M. Garfinkel en P. Lindenfeld, Phys. Rev. 110 (1958) 883.
139. C. A. Schiffman, Proc. phys. Soc. 71 (1958) 597.
140. G. T. Pullan, Proc. roy. Soc. A 217 (1953) 280.
141. Discussie bij: E. H. Sondheimer, Can. J. Phys. 35 (1957) 441.
142. M. Kohler, Ann. Physik 46 (1941) 196.
143. C. A. Domenicali, Phys. Rev. 112 (1958) 6.
144. K. Yosida, Phys. Rev. 107 (1957) 396.

Op verzoek van de Faculteit der Wis- en Natuurkunde volgen hier enkele gegevens betreffende mijn opleiding.

In 1944 legde ik het eindexamen af aan de R. K. H. B. S. te Leiden. Na aanvankelijk enkele maanden college gelopen te hebben aan de Technische Hogeschool te Delft, heb ik me in het voorjaar 1946 laten inschrijven aan de Universiteit te Leiden, waar ik in 1949 het candidaatsexamen in de wis- en natuurkunde (letter a) aflegde.

Mijn praktische opleiding genoot ik gedurende enkele jaren op de afdeling thermometrie van het Kamerlingh Onnes Laboratorium onder beheer van Dr. H. van Dijk. In 1953 legde ik het doctoraal-examen experimentele natuurkunde af. De tentamina voor theoretische natuurkunde en mechanica werden afgelegd bij Prof. Dr. H. A. Kramers en Dr. J. Korringa.

Intussen was mij door Prof. Gorter opgedragen het thermo-electrisch gedrag van supergeleiders boven het sprongpunt nader te onderzoeken, welke opdracht later werd uitgebreid. De hiertoe ontwikkelde apparatuur is beschreven in twee publikaties *. Bij de uitvoering van de metingen werd ik van 1955 tot 1958 bijgestaan door de heer C. van Baarle en sinds 1956 door de heer A. J. Cuele-naere.

Sinds 1958 ben ik in dienst van de Stichting F. O. M. en vindt het onderzoek plaats in het kader van de Werkgroep Metalen F. O. M. -T. N. O.

* A. R. de Vroomen en C. van Baarle, A sensitive superconducting "chopper-amplifier", *Physica* **23** (1957) 785.

A. R. de Vroomen, *Annexe au Bulletin de l'I.I.F.* 1958 p. 137.

