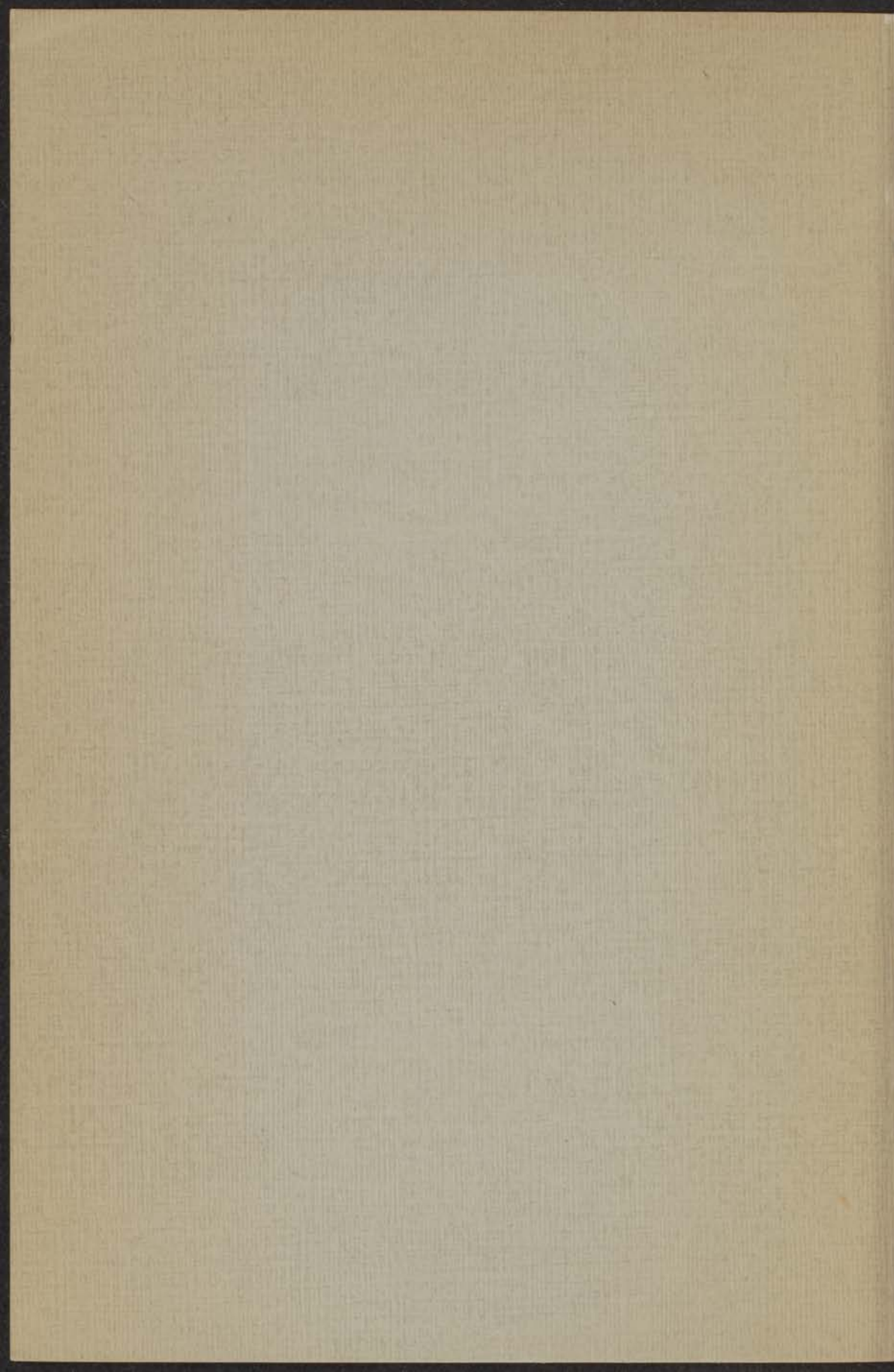
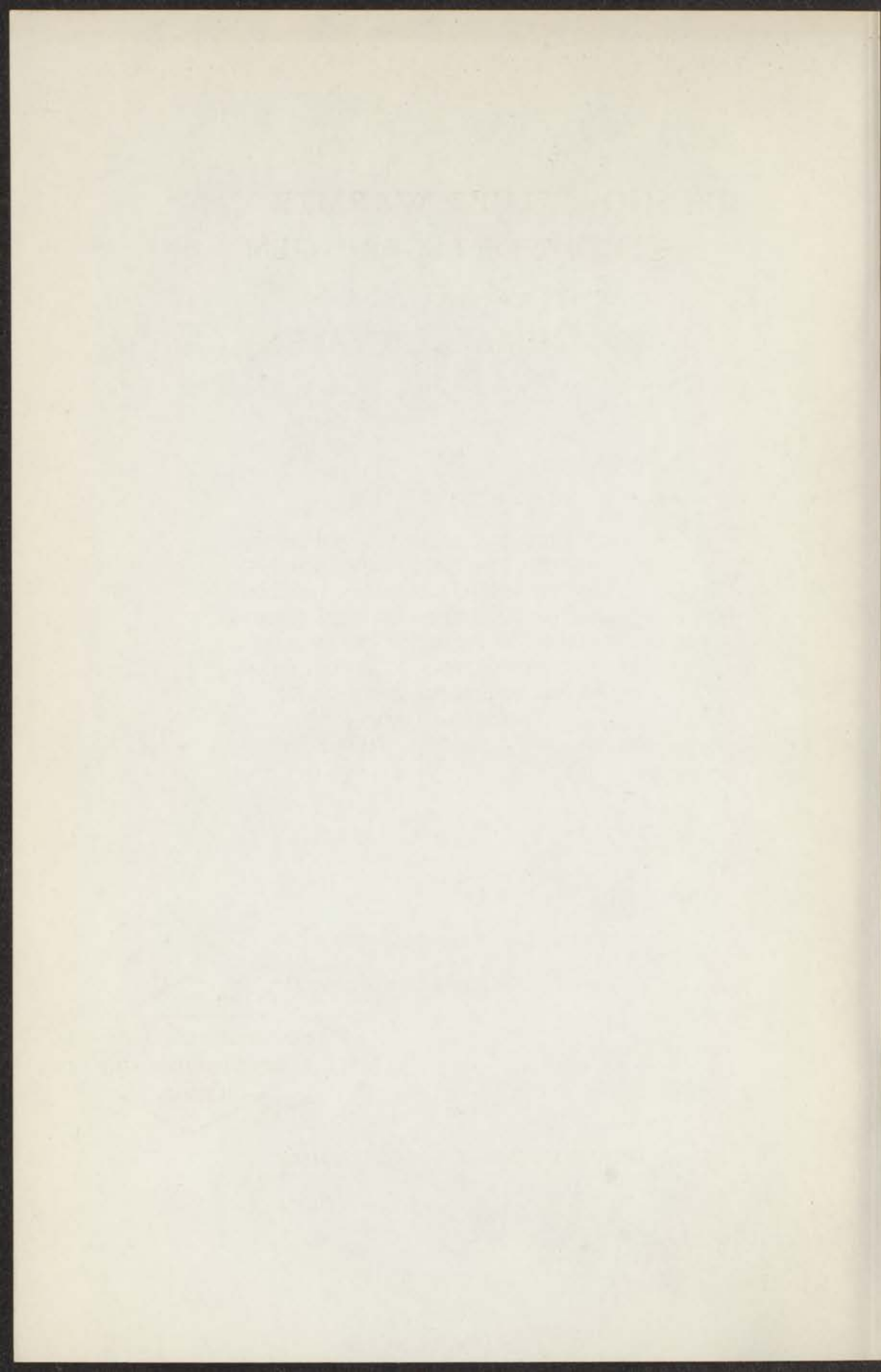


DE SOORTELIJKE WARMTE VAN
VERDUNDE LEGERINGEN
VAN OVERGANGS-
IN NORMALE METALEN

F.J. DU CHATENIER





DE SOORTELIJKE WARMTE VAN
VERDUNDE LEGERINGEN
VAN OVERGANGS-
IN NORMALE METALEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR
IN DE WISKUNDE EN NATUURWETENSCHAPPEN
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG
VAN DE RECTOR MAGNIFICUS DR D. J. KUENEN,
HOGLERAAR IN DE FACULTEIT DER WISKUNDE
EN NATUURWETENSCHAPPEN, TEN OVERSTAAN
VAN EEN COMMISSIE UIT DE SENAAT TE
VERDEDIGEN OP
WOENSDAG 16 SEPTEMBER 1964 TE 15 UUR

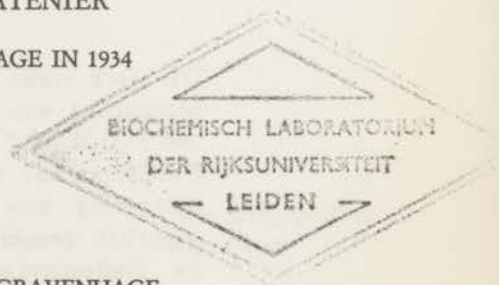
DOOR

FRANZ JOZEF DU CHATENIER

GEBOREN TE 'S-GRAVENHAGE IN 1934

1964

DRUKKERIJ PASMANS — 'S-GRAVENHAGE



DE SOORTLIJKE WAAKTE VAN
VERDUNDE LEGERINGEN
VAN OVERGANGS-
IN NORMALE METALLEN

Promotor: Prof. dr. C.J. Gorter

Dit proefschrift is bewerkt onder toezicht van dr. J. de Nobel

Dit werk vormt een deel van het onderzoek-programma van de Werkgemeenschap "Metalen F.O.M. - T.N.O." van de Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie. De uitvoering van dit programma wordt mede mogelijk gemaakt door geldelijke steun van de Nederlandse Organisatie voor Zuiver Wetenschappelijk Onderzoek.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

1910

1911

1912

1913

1914

1915

1916

1917

1918

1919

1920

1921

1922

1923

1924

1925

1926

1927

1928

1929

1930

1931

1932

1933

1934

1935

1936

1937

1938

1939

1940

1941

1942

1943

1944

1945

1946

1947

1948

1949

1950

1951

1952

1953

1954

1955

1956

1957

1958

1959

1960

1961

1962

1963

1964

1965

1966

1967

1968

1969

1970

1971

1972

1973

1974

1975

1976

1977

1978

1979

1980

1981

1982

1983

1984

1985

1986

1987

1988

1989

1990

1991

1992

1993

1994

1995

1996

1997

1998

1999

2000

2001

2002

2003

2004

2005

2006

2007

2008

2009

2010

2011

2012

2013

2014

2015

2016

2017

2018

2019

2020

2021

2022

2023

2024

2025

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

1910

1911

1912

1913

1914

1915

1916

1917

1918

1919

1920

1921

1922

1923

1924

1925

1926

1927

1928

1929

1930

1931

1932

1933

1934

1935

1936

1937

1938

1939

1940

1941

1942

1943

1944

1945

1946

1947

1948

1949

1950

1951

1952

1953

1954

1955

1956

1957

1958

1959

1960

1961

1962

1963

1964

1965

1966

1967

1968

1969

1970

1971

1972

1973

1974

1975

1976

1977

1978

1979

1980

1981

1982

1983

1984

1985

1986

1987

1988

1989

1990

1991

1992

1993

1994

1995

1996

1997

1998

1999

2000

2001

2002

2003

2004

2005

2006

2007

2008

2009

2010

2011

2012

2013

2014

2015

2016

2017

2018

2019

2020

2021

2022

2023

2024

2025

Inhoud

Hoofdstuk I	Experimentele methoden	7
	Inleiding	7
	I - 1 Meetprincipe in het temperatuurgebied van 1,4 tot 30 °K	7
	I - 2 De calorimeter	8
	I - 3 Thermometrie	12
	I - 4 Meetbrug	15
	I - 5 De energiebepaling	17
	I - 6 Het warmtelek	18
	I - 7 Meetmethoden beneden 1 °K	21
Hoofdstuk II	Theoretische beschouwingen	26
	II - 1 Theoretische opvattingen over de soortelijke warmte van de zuivere metalen	26
	II-1.1 De bijdrage van het rooster tot de soortelijke warmte	26
	II-1.2 De elektronenterm in de soortelijke warmte	28
	II - 2 Theoretische suggesties voor de anomale eigenschappen van de verdunde legeringen	29
	II-2.1 Koringa en Gerritsen	30
	II-2.2 Schmitt en Jacobs	31
	II-2.3 Yosida	32
	II-2.4 Brailsford en Overhauser	34
	II-2.5 Friedel en Blandin	36
	II-2.6 Diverse beschouwingen en samenvatting	39
Hoofdstuk III	Soortelijke warmte van de zuivere metalen Au, Ag en Cu	42
	III - 1 Inleiding	42
	III - 2 Meting aan zuiver goud	43
	III - 3 Meting aan zuiver zilver	47
	III - 4 Meting aan zuiver koper	52
	III - 5 Discussie	56

Hoofdstuk IV Legeringen van Au, Ag, Cu, Zn, Mg en Al met overgangsmetalen uit de eerste periode	59
IV - 1 Inleiding	59
IV - 2 Au-legeringen	59
IV - 3 Ag-legeringen	63
IV - 4 Cu-legeringen	66
IV - 5 Zn-, Mg- en Al-legeringen	69
IV - 6 Niet-magnetische invloeden op de soortelijke warmte	71
IV - 7 Het schema van Friedel	73
IV - 8 Valentie en spin van de overgangsmetalen in de verdunde legeringen	76
IV - 9 Moleculair veldmodel	32
IV - 10 Interactie via de geleidingselektronen	85
IV - 11 Statistische methoden; metingen beneden 1°K	86
IV - 12 Ferro- of antiferromagnetisme?	96
IV - 13 Hyperfijnstructuurterm in de soortelijke warmte van verdunde legeringen	97
Hoofdstuk V Slotbeschouwingen	102
Summary	107
Literatuur	109

Hoofdstuk I

Experimentele methoden

Inleiding.

Sedert 1934 worden in Leiden talrijke onderzoeken gedaan naar aanleiding van het anomale gedrag van de elektrische weerstand van legeringen van de edele metalen met overgangsmetalen.

Teneinde zoveel mogelijk experimentele informatie te verzamelen over de oorzaak van de optredende anomalieën, werd in 1956 begonnen met metingen van de soortelijke warmte van deze legeringen bij lage temperatuur. De resultaten van de metingen aan Au, Ag, Cu, Zn, Mg en Al gelegeerd met de overgangsmetalen V, Cr, Mn, Fe, Co en Ni, tussen 1,4 en 30 °K, worden in dit proefschrift behandeld. Tevens worden de resultaten gegeven van metingen, verricht aan de zuivere metalen Au, Ag en Cu.

Daar de tussen 1,4 en 30 °K gevonden resultaten onvoldoende inzicht gaven over het verloop van de soortelijke warmte beneden 1,4 °K, werd in samenwerking met de Leidse demagnetisatiegroep een aantal legeringen gemeten in het gebied tussen 0,03 en 1,4 °K. De resultaten van deze metingen vormen een zeer belangrijke schakel in de reeks van experimenten, die met bovengenoemde legeringen zijn verricht.

I-1. Meetprincipe in het temperatuurgebied van 1,4 tot 30 °K.

Het principe van de bepaling van de soortelijke warmte volgt rechtstreeks uit de thermodynamische definitie van deze grootte. Bij constant volume wordt de soortelijke warmte gegeven door $Q = (\partial U / \partial T)_V dT = C_V dT$. In de praktijk meet men gewoonlijk de soortelijke warmte van vaste stoffen bij constante druk, C_P . Het verschil tussen C_P en C_V wordt gegeven door de relatie $C_P - C_V = \alpha^2 TV / K$, waarin $\alpha^2 = (1/V)(\partial V / \partial T)_P$, de uitzettingscoëfficiënt is en K de compressibiliteit $K = -(1/V)(\partial V / \partial p)_T$. Daar $\alpha^2 TV / K \rightarrow 0$, voor $T \rightarrow 0$, zijn C_P en C_V binnen de meetnauwkeurigheid aan elkaar gelijk in het temperatuurgebied van de metingen, die in dit proefschrift zijn beschreven. Zo is bijvoorbeeld $(C_P - C_V) / C_V$ bij 30 °K kleiner dan 0,1% voor de metalen Au, Ag en Cu.

De meetmethode berust op de bepaling van de temperatuurstijging ΔT van een geïsoleerd preparaat, nadat een bekende hoeveelheid

warmte ΔQ is toegevoerd. De warmtecapaciteit van het preparaat wordt dan gegeven door de uitdrukking $C_p = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$. De temperatuurstijging ΔT dient vooral in die gebieden waar de soortelijke warmte snel verandert, voldoende klein te zijn. Dit is nodig, opdat dan kan worden gesteld, dat de gemiddelde temperatuur tijdens de opwarmingsperiode gelijk is aan de temperatuur waarbij de soortelijke warmte is gemeten. Verder dient in het temperatuurinterval ΔT , de temperatuurcoëfficiënt $(1/R)(dR/dT)$ van de weerstandsthermometer als constant te mogen worden beschouwd. De gebruikelijke ΔT in het temperatuurgebied van de anomalieën in de soortelijke warmte, was meestal enkele honderdste graden. In het ongunstigste geval veranderde de soortelijke warmte ongeveer 2% in het meetpunt. Daar de temperatuurverschillen tussen de meetpunten zeer klein werden gehouden (tijdens het experiment was de eindtemperatuur van een meetpunt tevens begintemperatuur van het volgende meetpunt), kon de vorm van de eventueel optredende anomalie goed worden bepaald.

De grootheden, die een rol spelen bij de bepaling van ΔQ en ΔT zijn: q de warmtetoevoer per seconde; t de tijd gedurende welke de warmte wordt toegevoerd; dR/dT de helling van de calibratiekromme van de gebruikte weerstandsthermometer; dU/dR de gevoeligheid van de meetbrug waarmee de weerstandsmetingen werden gemeten; ΔU de uitslag in schaaldelen op een recorder, corresponderend met de weerstandsverandering van de thermometer tijdens een meetpunt.

De soortelijke warmte wordt dan gegeven door de uitdrukking $C_p = \Delta Q/\Delta T = \{qt(dU/dR)(dR/dT)\}/\Delta U$. In de volgende paragrafen zullen de in deze uitdrukking voorkomende factoren worden besproken. Tevens zal de montage van de preparaten worden behandeld.

De experimentele opstelling en procedure voor de metingen beneden 1,4 °K zullen worden beschreven in I-7.

I-2. De calorimeter.

Een van de belangrijkste punten bij de constructie van een calorimeter is de warmte-isolatie ten opzichte van de omgeving. Deze isolatie wordt, als gebruikelijk bij calorimetrie, verkregen door het preparaat te monteren in een hoogvacuümbus.

Aan het preparaat is een thermometer bevestigd, die bij elke meting opnieuw moet worden gecalibreerd tegen de temperatuur van het vloeibare helium of waterstof buiten de hoogvacuümbus. Er dient dus een middel te worden gevonden om tijdens de calibratie een goed

warmtecontact tussen preparaat en omgeving te verkrijgen. De gebruikte methode is de zogenaamde contactgasmethode. Hierbij bevindt zich tijdens de calibratie een kleine hoeveelheid heliumgas in de hoogvacuümbus ter verkrijging van een goed warmtecontact.

Tegen deze methode zijn tal van bezwaren aan te voeren. Het voornaamste bezwaar is, dat na het in werking stellen van de vacuümpomp altijd enig gas geadsorbeerd blijft aan het preparaat. Het geadsorbeerde helium zal een extra bijdrage leveren tot de warmtecapaciteit van het preparaat. Vaak worden dan ook uiteenlopende resultaten van verschillende onderzoekers ten dele toegeschreven aan dit effect.

Een nauwkeurig onderzoek van de meetpunten van Au, Ag en Cu in de omgeving van het λ -punt van helium, wijst echter uit, dat binnen de meetnauwkeurigheid geen invloed van geadsorbeerd helium was te zien. Bij het λ -punt zou men in dat geval een piekje in de soortelijke warmte moeten zien, corresponderend met de anomalie in de soortelijke warmte van helium (zie ook III-3). De aanwezigheid van geadsorbeerd helium speelde wel een rol bij de eerste punten van een meetserie. Bij deze meetpunten bleek, dat na toevoeren van de stookenergie een sneller teruglopen naar de begintemperatuur plaats vond dan alleen uit het groter geworden temperatuurverschil met het bad was te verklaren. Dit was te wijten aan het vrijkomen van gas. In dat geval werd, voor de eigenlijke meting begon, het geadsorbeerde gas zoveel mogelijk door continu stoken verwijderd. Vooral bij de metingen aan Zn en Al bleek dit noodzakelijk te zijn.

Een tweede bezwaar dat wordt aangevoerd door tegenstanders van de contactgasmethode, is, dat de thermometer tijdens de meting in andere omstandigheden verkeert dan tijdens de calibratie. Er zou gedurende de calibratie in de thermometer helium kunnen worden geadsorbeerd, waardoor de weerstand kan veranderen. Een onderzoek hiernaar werd ingesteld. Uit de vorm van de calibratiekromme bleek bij het hier gebruikte type thermometer geen merkbare invloed van het contactgas aanwezig te zijn. Een ander effect samenhangend met de warmtedissipatie in de thermometer, zal elders worden besproken (I-3).

De bezwaren van geadsorbeerd helium zijn te ondervangen door constructies, die gebruik maken van warmtekranen. Het preparaat wordt dan verbonden met de vacuümmantel door middel van een supergeleidende draad. Door de supergeleiding te verstoren kan men warmtecontact maken met de omgeving. Deze techniek wordt veel toegepast, doch heeft als ernstig bezwaar, dat de insteltijden zeer groot zijn, zodat de beschikbare hoeveelheden vloeibaar helium ontoereikend zijn. Een nadeel is verder dat, ook indien de warmtekraan

dicht is, er altijd een warmtelek blijft bestaan via de supergeleidende draad, hetgeen vooral moeilijkheden oplevert bij het meten van de zeer kleine soortelijke warmten van de zuivere metalen. Tevens vervalt de mogelijkheid om met één apparaat het gehele temperatuurtraject van 1,4 tot 30 °K te overbruggen.

Een andere mogelijkheid om contactgas te vermijden, is het maken van een mechanisch contact met behulp van klemmen. Voordat de meting van de soortelijke warmte begint, wordt het klemcontact verbroken, waardoor warmte-isolatie wordt verkregen. Een toepassing van deze mogelijkheid is op bruikbaarheid beproefd. Het mechanisch contact werd tot stand gebracht door het preparaat aan de onderzijde uiterst vlak te polijsten, zodat bij persen tegen de bodem van de vacuümbuis een aanrakingsoppervlak van enkele cm^2 ontstond. Het persen tegen de bodem gebeurde door middel van een buis, die in de hoogvacuümpompbuis op en neer kon worden geschoven en die buiten de cryostaat met een metalen balg aan deze pompbuis was bevestigd. De insteltijd voor het verkrijgen van thermisch evenwicht bleek echter te groot, zodat deze wijze van contact maken niet werd toegepast.

Indien gebruik wordt gemaakt van de contactgasmethode is de montage van de preparaten vrij eenvoudig uit te voeren. Bij metingen aan metalen behoeft in principe geen calorimeter te worden gebruikt, doch kan het preparaat direct in de vacuümbuis gemonteerd worden.

De opstelling (zie fig. 1,1) bestaat dan uit een vacuümbuis (A), die met woodsmetaal aan een deksel (B) wordt gesoldeerd. Deze deksel is bevestigd aan een hoogvacuümpompleiding (C).

Aan de deksel zijn aan de binnenzijde drie bevestigingspunten (D) aangebracht, waaraan met behulp van zijden draden (E) het preparaat (F) wordt opgehangen. Bij de verrichte metingen werd geen gebruik gemaakt van extra-hulpmiddelen om het preparaat te fixeren. Bij het verwisselen van de preparaten behoeft slechts de vacuümbuis te worden losgemaakt. Het monteren van de thermometer (G) aan het preparaat kan op verschillende manieren worden uitgevoerd, afhankelijk van het materiaal, waaruit het preparaat bestaat. Bij het meten van de Cu- en Ag- legeringen werd de thermometer met zuiver tin aan het preparaat gesoldeerd. Uiteraard kan deze methode alleen bij die metalen worden toegepast, waarin de diffusie van tin relatief klein is. Bij de metingen aan zuiver Cu, Ag en Au werd evenals bij de Au-legeringen de thermometer bevestigd aan een zuiver-koperen boutje (H), voorzien van schroefdraad. Het boutje, dat in het daarvoor getapte gat in het preparaat werd geschroefd, werd tegelijk gebruikt als bevestigingspunt van de ophangdraden. Een voordeel van deze methode is, dat het thermometer ensemble meermalen gebruikt kan worden en dat de correctie op de warmtecapaciteit dezelfde is. De

toevoerdraden van de thermometer werden samen met die van de om het preparaat gewikkelde stookdraad (J) via een platina-glas-doorvoer (K) buiten de vacuümruimte gebracht.

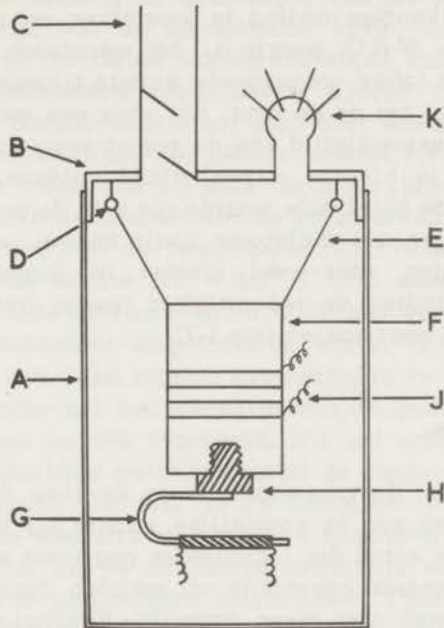


fig. 1,1 Calorimeter.

Gestreefd werd naar een zo klein mogelijke warmtecapaciteit van de aanhangselen, zoals thermometer, soldeertin, koperen boutje en stookdraad. Speciaal bij het meten van metalen met hoge waarden van de Debije-temperatuur (zoals bijv. Cu) zal de bijdrage van gebruikte soldeermiddelen of vernissoorten aanzienlijk kunnen zijn. Deze laatste hebben immers een lage Debije-temperatuur zodat de soortelijke warmte ervan bij hogere temperaturen dus zeer snel in waarde toeneemt. Als soldeermiddel werd steeds zuiver tin gebruikt, waarvan de soortelijke warmte nauwkeurig bekend is. Door weging werd de hoeveelheid gebruikt tin bepaald. Bij de verrichte metingen was de totale correctie op de warmtecapaciteit in de orde van 3 tot 5% van de totaal gemeten waarde.

Een grootheid die eveneens een rol speelt, is de zogenaamde thermische relaxatietijd. Deze grootheid beschrijft de tijd waarin een preparaat homogeen van temperatuur wordt, nadat plaatselijk warmte is toegevoerd. Deze thermische relaxatietijd kan voor een homo-

gene staaf van constante dikte en lengte L indien de warmte aan één zijde van de staaf wordt toegevoerd, worden geschreven als: $\tau \approx C/kL$, waarin C de warmtecapaciteit van het preparaat is en k de warmtegeleidingscoëfficiënt. Het is van belang τ zo klein mogelijk te houden om een nauwkeurige meting te verrichten en wel zo klein, dat voldaan is aan $\tau q_L \ll \Delta Q$, waarin q_L het warmtelek per seconde naar buiten is en ΔQ de totaal toegevoerde warmte tijdens de stookperiode. In de praktijk komt het er op neer, dat voor een meting τ niet groter mag zijn dan de responsietijd van de registreerapparatuur. Bij metingen aan metalen is hieraan vrijwel altijd voldaan. Voor de meting aan zuiver Cu is de berekende waarde van τ in de orde van 10^{-4} sec bij $1,5^\circ\text{K}$. Bij metingen aan isolatoren zoals zouten, waarvan het warmtegeleidingsvermogen zeer veel kleiner is, kunnen moeilijkheden ontstaan, vooral indien de relaxatietijd tussen het spinsysteem en het rooster een rol gaat spelen (zie I-7).

I-3. Thermometrie.

Van de soorten thermometers die in de loop der jaren gebruikt zijn bij het bepalen van de soortelijke warmte bij lage temperaturen, zijn bij de huidige stand der techniek er nog maar weinig in gebruik. Weerstandsthermometers bestaande uit metalen draden worden in het heliumgebied vrijwel niet meer gebruikt. Fosfor-brons-thermometers zijn weliswaar gevoelig genoeg in het heliumgebied, maar zij kunnen boven ongeveer 7°K niet worden gebruikt.

Voor de metingen, die in dit proefschrift worden beschreven, werd gebruik gemaakt van koolthermometers. Zij behoren tot het type dat De Vroomen [1958,1959] heeft ontwikkeld voor zijn warmtegeleidingsmetingen. Dit type thermometer voldoet aan de verschillende eisen, die gesteld worden bij het meten van soortelijke warmten. De constructie van de thermometer is zeer eenvoudig, indien men beschikt over het juiste mengsel waaruit de koollaag is samengesteld. Hiervoor werd gebruikt alcoholag, vermengd met povinlak en colloïdaal zilver. De thermometer zelf bestaat uit een met povinisolatie voorziene koperdraad van ca 2 à 3 cm lengte en 0,1 cm dikte, waarop tussen twee toevoerdraden de koollaag is aangebracht. Het elektrisch contact tussen koollaag en toevoerdraden wordt verkregen door een laagje zilververf. De lak wordt gepolymeriseerd door het geheel te verwarmen tot ca 170°C ; bij dit proces neemt de oorspronkelijk hoge weerstand af tot enkele kilo-ohms.

De eenvoudige constructie leidt tot enkele belangrijke voordelen. De warmtecapaciteit van de thermometer is zeer klein, zodat slechts

een kleine correctie op de gemeten waarde noodzakelijk is. Daar het lichaam van de thermometer een koperdraad is, kan de thermometer eenvoudig gesoldeerd worden aan de metaalpreparaten. Hoewel de koollaag door een laklaag is geïsoleerd van de koperdraad, is de thermische insteltijd van de thermometer klein, dankzij de geringe warmtecapaciteit en de kleine warmteweerstand van de laklaag. Aan de eis dat de thermometer reproduceert tijdens een meting, wordt voldaan, mits het temperatuurtraject zich niet uitstrekt boven 30 °K. Omdat tussen twee metingen het gehele toestel tot kamertemperatuur opwarmt, dient de calibratie bij elke meting opnieuw te worden uitgevoerd. De Vroomen onderzocht de invloed van de gedissipeerde warmte op het gedrag van de thermometer. Zijn onderzoekingen leverden als resultaat de relatie $\Delta T = 10^4 T^{-1,8} Q$ waarin ΔT de opwarming van de thermometer voorstelt en Q de per seconde ontwikkelde warmte in de thermometer uitgedrukt in watts. Bij de keus van de meetstroom dient met deze eigenschap rekening te worden gehouden. Tijdens de calibratie zal een gedeelte van de gedissipeerde warmte door het contactgas worden afgevoerd. Dit zal echter niet het geval zijn tijdens de eigenlijke meting, waarbij de thermometer zich in een vacuümruimte bevindt. De fout in de absolute temperatuur zal bij juiste keuze van de meetstroom binnen de meetnauwkeurigheid liggen. De mogelijkheid dat bij de calibratie heliumgas wordt geadsorbeerd in de koollaag, kan niet worden uitgesloten. Toch is dit, op grond van het feit, dat de kool ligt ingebed in een laklaag, vrij onwaarschijnlijk.

De hoge weerstand van dit type thermometer maakt het mogelijk te meten met een Wheatstone-brug. De thermometers behoeven daarom slechts van twee toevoerdraden voorzien te zijn. Tevens kan gebruik worden gemaakt van gelijkspanningsversterkers met hoge inwendige weerstand in plaats van galvanometers, zonder dat aan de meetnauwkeurigheid afbreuk wordt gedaan.

De temperatuurafhankelijkheid van de weerstand van de koolthermometer draagt het karakter van die van een halfgeleider. Echter neemt bij lage temperatuur door het toevoegen van het colloïdale zilver de weerstandswaarde minder snel toe. Om een goede calibratiekromme te krijgen dient een aanzienlijk aantal calibratiepunten genomen te worden. Voor het construeren van de log R tegen T-grafiek werd elke 0,2 °K een calibratiepunt genomen. In I-1 werd reeds aangegeven, dat bij het bepalen van de soortelijke warmte de afgeleide van de weerstand naar de temperatuur dR/dT een rol speelt. Het bepalen van dR/dT voor elk meetpunt met een nauwkeurigheid beter dan 1% is zeer tijdrovend, zelfs indien men grafische interpolatiemethoden toepast. Het temperatuurgebied tussen 4,2 °K en 14 °K,

waar geen calibratiemogelijkheid bestaat, is met deze methode niet te bestrijken.

De tijdrovende calibratie kan aanzienlijk worden vereenvoudigd, indien men de formule kent, die het verband tussen weerstand en temperatuur weergeeft; het aantal calibratiepunten kan dan worden verminderd. Clement [1955] gaf als formule voor het type Allen en Bradley koolthermometer, een formule met twee constanten van de vorm $\{(\log R)/T\}^{1/2} = a + b \log R$. Deze formule is niet in staat het gehele temperatuurgebied te beschrijven en men pleegt daarom uit een grafiek van $\{(\log R)/T\}^{1/2}$ tegen $\log R$ de beste waarde van b te bepalen en daarna a als functie van de temperatuur te berekenen. Het werken met dit soort formules levert de mogelijkheid tot redelijke interpolatie tussen de calibratiepunten. Een nadeel is echter, dat ook met deze methode het gebied tussen 4,2 en 14 °K niet kan worden overbrugd.

Teneinde het gebied tussen vloeibaar waterstof en vloeibaar helium te bestrijken werd overgegaan tot het gebruik van een methode die De Vroomen heeft ontwikkeld. De methode berust op de ervaring dat, voor thermometers gemaakt uit hetzelfde koolmengsel, de temperatuurcoëfficiënt $R/(dR/dT)$ vrijwel dezelfde functie van de temperatuur is en dat de calibratiekrommen ($\log R$ tegen T) vrijwel evenwijdig aan elkaar verschoven liggen. Anders dan bij de bovengenoemde, op formules berustende methoden, waarbij de opgedane ervaring met een thermometertype slechts tot uitdrukking kwam in de soort formule die wordt toegepast, gebruikt De Vroomen een standaardcalibratie. Hij vergelijkt verschillende metingen met deze standaard door middel van gereduceerde grafieken.

De standaardcalibratie werd door hem tussen 1,3 en 30 °K uitgevoerd met behulp van de dampspanningsrelaties in het vloeibaar-helium- en waterstofgebied samen met gasthermometermetingen. Van deze standaardcalibratie werd op grote schaal een grafiek gemaakt van $\log R$ tegen T te zamen met een grafiek van $\log R$ tegen γ , waarin $\gamma = R/(dR/dT)$.

In de praktijk wordt een gereduceerde calibratiegrafiek gemaakt, waarin $\log (R_0/R)$ tegen $\log R$ wordt uitgezet. R_0 is de weerstand van de standaardthermometer bij dezelfde temperatuur, waarbij de weerstand van de eigen thermometer gemeten is. De helling van deze gereduceerde grafiek, $s = d\log(R_0/R)/d\log R$, bepaalt het verband tussen de temperatuurcoëfficiënt van de gebruikte thermometer (γ) en die van de standaard (γ_0). De relatie tussen deze twee grootheden is: $\gamma = \gamma_0 (1 + s)$. De waarden van s voor deze thermometers variëren onderling slechts zeer weinig. De waarden, die voor de helling s worden gevonden, zijn meestal niet groter dan 0,05. Het voordeel

van deze kleine helling is dat s slechts met een nauwkeurigheid van ca 10% bepaald hoeft te worden om γ beter dan 0,5% te kennen.

De experimentele procedure bestaat uit het maken van een gereduceerde calibratiegrafiek met behulp van de calibratiegegevens uit het vloeibaar-waterstof- en heliumgebied. Uit een tijdens de meting bepaalde waarde van R en ΔR kunnen T en ΔT worden berekend. Men leest daartoe in de calibratiegrafiek de waarde $\log(R_0/R)$ af bij een bepaalde waarde van $\log R$ en vindt door optellen van abcis en ordinaat $\log R_0$. Terugzoeken in de standaardgrafiek geeft de temperatuur, die bij R hoort en tevens de waarde van γ_0 . Men vindt ΔT uit de relatie $\Delta T = \Delta R \cdot \gamma_0 (1 + s)/R$.

Daar de helling van de calibratiegrafiek klein is, kan met deze methode het gebied tussen 4,2 en 14 °K overbrugd worden zonder dat grote fouten worden gemaakt. Temperatuurverschillen die met behulp van de γ -waarden worden berekend, zijn in dit gebied binnen 1% nauwkeurig. De nauwkeurigheid van de bepaling van de absolute temperatuur kan op ongeveer 0,2% worden geschat. De methode heeft verder als voordeel, dat minder calibratiepunten nodig zijn om de vereiste nauwkeurigheid te bereiken. Bij de verrichte soortelijke-warmtemetingen werden 4 à 5 calibratiepunten in het vloeibaar-waterstofgebied en ongeveer 8 punten in het vloeibaar-heliumgebied genomen. Voor de temperatuurbevestigingen in het vloeibaar-waterstofgebied werd gebruik gemaakt van een dampspanningstabel, gemaakt door F.J. Varekamp, die is gebaseerd op resultaten van Hoge en Arnold [1951].

Steeds werd rekening gehouden met hydrostatische drukverschillen. Het temperatuurevenwicht in de vloeistof, dat noodzakelijk is om voor deze drukverschillen te kunnen corrigeren, werd bewerkstelligd door continu in de vloeistof te stoken. Met behulp van een oliedifferentiaalmanometer en een fototransistorschakeling werd het vloeistofbad op constante temperatuur gehouden door de in de vloeistof ontwikkelde stookenergie te variëren.

I-4. Meetbrug.

Zoals in de vorige paragraaf (I-3) werd opgemerkt, zijn de weerstanden van de koolthermometer groot genoeg om deze in een Wheatstone-brug te gebruiken. Als nulinstrument werd aanvankelijk, voor de Ag-Mn-legeringen, gebruik gemaakt van een K_C -galvanometer. Voor dit type galvanometer verkrijgt men 1 mm uitslag op een schaalverdeling op 1 m afstand door een aangebrachte spanning van $0,2 - 2 \cdot 10^{-6}$ V in de kritisch gedempte toestand, indien de uitwendige

weerstand tussen 700Ω en $100\text{ k}\Omega$ ligt. De uitvoering van deze brug staat bij de laagste temperatuur de meting van een temperatuurverandering van ca $0,05\text{ }^\circ\text{K}$ toe met een nauwkeurigheid van ongeveer 1%. Met deze meetopstelling varieerden de temperatuurverschillen per meetpunt van $0,05$ tot $0,1\text{ }^\circ\text{K}$ in het heliumgebied. Met de brug in balans werd de thermometer geijkt tegen de temperatuur van het omringend vloeistofbad. Tijdens de eigenlijke meting werd de brug in ongecompenseerde toestand gebruikt. De verandering in weerstand van de thermometer wordt dan bepaald door de uitslag van de kritisch gedempte galvanometer als functie van de tijd waar te nemen. Indien deze uitslag niet te groot is en de begin- en de einduitslag nagenoeg symmetrisch om de nulstand van de galvanometer zijn gelegen, kan de gevoeligheid in schaaldelen per ohm weerstandsverandering als constant worden beschouwd. De weerstandsafhankelijkheid van de gevoeligheid van de brug werd tijdens de meting bepaald.

Indien als nulinstrument een gelijkspanningsversterker wordt genomen in combinatie met een recorder, kan het verloop van de weerstand van de thermometer direct worden geregistreerd. Als gelijkspanningsversterker werd een Leeds-Northrup-versterker gebruikt (No. 9835-B) met een Philips-recorder (PR 2210 A/21). De gevoeligheid van de versterker is beter dan 10^{-7} V , met een insteltijd van 2 sec. voor 2000Ω en van 3 sec. voor $10\text{ k}\Omega$ uitwendige weerstand. Voor de recorder bedraagt de maximale gevoeligheid van het Servosysteem $2,5\text{ }\mu\text{V}$ en de insteltijd voor de gehele schaallengte ca 1 sec. De gevoeligheid van de recorder in schaaldelen per ohm werd voor en na elk meetpunt bepaald.

De spanning over de brug wordt zodanig ingesteld, dat voldaan is aan de eis, dat de warmte-ontwikkeling in de thermometer geen merkbare invloed mag hebben. De spanning over de thermometer bedroeg tijdens de meting ca 10 mV , hetgeen bij $1,5\text{ }^\circ\text{K}$ ongeveer overeenkomt met een ΔT van $10^{-5}\text{ }^\circ\text{K}$.

Een extra voordeel bij het gebruik van versterkers boven galvanometers biedt het verschil in insteltijd. De slingertijd van een ongedempte K_c -galvanometer is ongeveer 7 sec. Deze tijd is ongeveer gelijk aan de insteltijd in geval van kritische demping. De insteltijd van de versterker bedraagt slechts 2 à 3 seconden, zodat in dit geval minder onzekerheden zijn verbonden aan extrapolatie van de stookkrommen. Bij de in het experiment te volgen procedure hangt deze onzekerheid echter ook af van de stooktijd. De exacte vorm van de ideale stookkromme is te bepalen uit de bewegingsvergelijking van een galvanometer in het kritische geval: $\ddot{a} + 2\omega\dot{a} + \omega^2 a = \omega^2 S(t)$, waarin ω de cirkelfrequentie in het ongedempte geval voorstelt en $S(t)$ een van de tijd afhankelijk signaal is, dat van buiten is aan-

gebracht op de galvanometer. Voor het meten van de soortelijke warmte geldt in het ideale geval waarbij geen warmtelekken optreden: $S(t) = 0$ voor $t < 0$, $S(t) = \lambda qt$ voor $0 \leq t \leq t_s$ en $S(t) = 0$ voor $t > t_s$. $S(t)$ is hierbij een grootte evenredig met de toegevoerde warmte qt , λ is te beschouwen als een ijkingsparameter, die het verband geeft tussen warmtetoevoer en de uitslag van de galvanometer. Deze uitslag wordt veroorzaakt door de weerstandsverandering van de thermometer. De oplossing van de differentiaalvergelijking met de randvoorwaarden $\alpha(t) = 0$ en $\dot{\alpha}(t) = 0$ voor $t < 0$, is voor $0 \leq t \leq t_s$: $\alpha = \lambda q(t - 2/\omega) + (2q\lambda/\omega + q\lambda t)\exp(-\omega t)$. Voor $t = t_s$ is, aannemend dat de exponentiële termen verwaarloosbaar zijn ten opzichte van de eerste term, $\alpha \approx \lambda q(t_s - 2/\omega)$. De relatieve fout bij $t = t_s$ in de temperatuurverhoging is dus afhankelijk van t_s en ω en wordt gegeven door $2/\omega t_s$. Deze afwijking neemt in eerste benadering in de naperiode af met $\exp\{-\omega(t - t_s)\}$ en is kleiner dan 1% als $(t - t_s) > 4,6/\omega$. Voor een K_c -galvanometer is dit dus pas na ca 4 seconden bereikt, terwijl voor een versterker deze tijd ligt tussen 1,5 en 2 seconden.

I-5. De energiebepaling.

De energiebepaling valt uiteen in twee onderdelen, namelijk de bepaling van de per seconde toegevoerde warmte en de tijdsduur. De warmte wordt ontwikkeld in een om het preparaat gewikkelde constantaandraad van ongeveer 300 Ω . Door middel van stroom- en spanningsmeting wordt de warmtetoevoer gemeten. Dit gebeurde aanvankelijk met conventionele mA- en mV-meters met een nauwkeurigheid van 0,2% over de volle schaal. De nadelen van deze meters zijn de beperkte nauwkeurigheid indien niet spanningen en stromen gemeten worden over de volle schaal en verder de vrij grote insteltijden van de meters. De insteltijden van de gebruikte mA- en mV-meter bedragen respectievelijk 5 en 7 seconden. Daar de gebruikelijke stooktijden van dezelfde orde van grootte zijn, leverde de energiebepaling soms grote onnauwkeurigheden op. Het in gebruik nemen van een digitale voltmeter (merk Solartron, type LM 902,2) loste deze moeilijkheden op. De nauwkeurigheid van dit instrument bedraagt 0,1% over de volle schaal (4 digits) en de insteltijd is 0,3 seconde onafhankelijk van de belasting. De aanwezigheid van een „geheugen“ vereenvoudigt de meetprocedure aanzienlijk. Door een snelle insteltijd is het mogelijk tijdens een stookperiode de spanning te meten, zowel over de stookdraad als over een met deze stookdraad in serie staande normaalweerstand. Uit deze laatste bepaling is de stroomsterkte te berekenen. Een in de voltmeter ingebouwde Weston-cel biedt de gelegenheid het instrument te corrigeren.

Ook de methode van tijdsduurbepaling werd tijdens de duur van het onderzoek gewijzigd. Voor de metingen aan Ag-Mn-legeringen werd gebruik gemaakt van een stookschakeling als beschreven in het proefschrift van P.H. Keesom [1948]. De methode berust op een relaisschakeling, die wordt bediend door stroompulsen, opgewekt via het sluiten van een circuit door de slinger van een klok. Met behulp van deze schakeling was het mogelijk het stroomcircuit gedurende veelvoud van 10 seconden te sluiten. De absolute fout geïntroduceerd door het gebruik van deze relaisschakeling is gemiddeld ongeveer 0,15 seconde, zodat stooktijden van 20 seconden noodzakelijk waren om een nauwkeurigheid in de tijdsduurbepaling van beter dan 1% te halen. Het gebonden zijn aan veelvoud van 10 seconden leverde bij de metingen praktische moeilijkheden op, zodat werd overgegaan op een andere methode. Als tijdsduurmeter werd een elektronische tijdschakelaar in gebruik gesteld (Philips, type PW 4062). Het tijdbepalend element van dit apparaat bestaat uit een kristaloscillator van 10 kHz gevolgd door 8 decimale deeltrappen (telbuizen). Van deze telbuizen zijn er 7 zichtbaar en men kan daar tijden op aflezen tussen 0,001 seconde en 10000 seconden. Het apparaat heeft aansluitbussen, waaraan positieve of negatieve start- of stoppulsen kunnen worden toegevoerd. De start- en stoppuls wordt geleverd door een Schmitt-triggerschakeling. Deze wordt tegelijk met het aanzetten van de stookstroom in werking gesteld door middel van een dubbelschakelaar. Aan deze dubbelschakelaar was als eis gesteld, dat beide circuits gesloten moesten zijn over een tijdsduur, die onderling minder dan 0,001 seconde verschilde. Controles met behulp van een hoogfrequent-oscillator en puls-tellers in beide circuits toonde aan, dat aan deze eis was voldaan. De nauwkeurigheid waarmee de tijd kan worden bepaald, is $1 \text{ ms} \pm 0,01\%$ van de afgelezen tijd.

I-6. Het warmtelek.

Het verkrijgen van een voldoende klein warmtelek vormt de grootste moeilijkheid bij het meten van soortelijke warmten. Zoals in I-2 werd uiteengezet, hangt de aard van dit lek af van de wijze, waarop de calorimeter is ingericht. Bij het gebruik van de contactgasmethode zal het warmtelek hoofdzakelijk afkomstig zijn van het warmtetransport door gasresten in de vacuümbus. De druk die in de vacuümbus wordt bereikt wordt geschat op ongeveer 10^{-7} mm Hg. Een ruwe berekening van de warmtegeleiding door verdunde gassen levert dan een lek van 20 erg/sec per graad temperatuurverschil bij 2 °K. De

bij deze temperatuur gebruikte stookenergie voor de metingen aan zuivere metalen bedraagt gemiddeld 10^3 erg. Aan de voorwaarde $\tau q_L \ll \Delta Q$ (zie I-2) wordt bij een responsietijd van de apparatuur van 2 seconden wel voldaan.

Het warmtelek veroorzaakt door de stroom- en potentiaaldraden van constantaan alsmede door de toevoerdraden van de thermometer, is in dit temperatuurgebied verwaarloosbaar ten opzichte van het lek veroorzaakt door de gasresten.

Behalve door een warmtelek zoals tot nu toe is beschreven, kunnen nog drie oorzaken temperatuurverandering van het preparaat doen ontstaan. Hiervan is de warmteontwikkeling in de thermometer reeds besproken. De energietoevoer door trillingen van het preparaat door uitwendige oorzaken kan de meting verstoren. De laatste mogelijkheid, straling van buitenaf, zal door aanbrengen van stralingschermen en door hoogglanzend polijsten van de vacuümbuis beperkt kunnen worden.

Om in staat te zijn correcties aan te brengen voor het warmtelek, werd op de gebruikelijke wijze bij elk meetpunt tijdens de voorperiode, de stookperiode en de naperiode het verloop van de temperatuur als functie van de tijd gevolgd. Om uit het gevonden temperatuurverloop de ware stijging in temperatuur te bepalen, zijn verschillende methoden in gebruik. Al deze methoden berusten in hun grondslagen op de analytische uitdrukkingen voor het temperatuurverloop, die zijn af te leiden na het maken van enkele veronderstellingen. De bekendste methode is wel die beschreven in het proefschrift van Kok [1935] (zie ook Keesom [1932]). Indien a) de soortelijke warmte gedurende het meetpunt constant is te veronderstellen, b) er een homogene temperatuurverdeling in het preparaat heerst, c) er een constante warmteontwikkeling q in de stookperiode is, d) het warmtetransport evenredig met het temperatuurverschil tussen preparaat en omgeving is, e) de badtemperatuur niet plotseling verandert tijdens een meetpunt geldt:

$$T_S - T_V = (q/k) \{1 - \exp(-kt/c)\} \text{ voor } 0 \leq t \leq t_s \text{ en}$$

$$T_N - T_V = (q/k) \{1 - \exp(-kt_s/c)\} \exp\{-k(t - t_s)/c\} \text{ voor } t \geq t_s$$

waarin T_S , T_V en T_N respectievelijk de temperatuur tijdens stook-, voor- en naperiode is, k een warmtegeleidingscoëfficiënt, c de warmtecapaciteit en t_s het eindtijdstip van de stookperiode voorstelt. Met behulp van deze relaties is af te leiden, dat voor stookkrommen als in figuur I,2 het temperatuurverschil DE de opwarming zou zijn indien er geen warmtelek was.

Hierbij is $BD = opp(ABC)/BC$ en CE de raaklijn in punt C aan de kromme voor de naperiode. Voor een niet al te groot warmtelek kan men volstaan met D als midden van de stookperiode te kiezen. In deze beschouwing zijn de invloeden van de traagheid van de registreerapparatuur en het feit, dat de warmtegeleiding in het preparaat een beperkte waarde heeft, niet ter sprake gekomen. Indien men bovenstaande uitdrukkingen voor het temperatuurverloop combineert met de relaties gevonden in I-4, dan kan men in principe het theoretisch verloop van de stookkrommen afleiden.

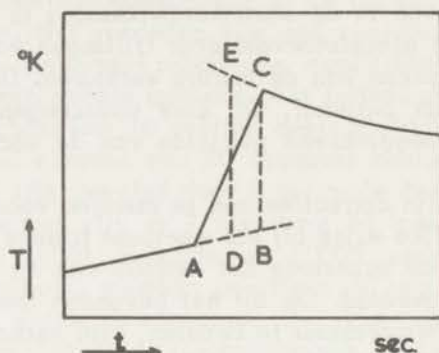


fig. 1,2 Stookkromme.

De invloed van traagheid tijdens de meting door de beperkte waarde van de warmtegeleiding in het preparaat werd reeds eerder onderzocht door Vasileff [1952] en Kouvel [1956]. De resultaten van de analyses wezen uit, dat speciaal bij $t = t_s$ de vorm van de stookkromme zeer gevoelig is voor traagheden veroorzaakt door warmtegeleiding of door de registreerapparatuur. De methode van Kok geeft dan moeilijkheden vooral wat betreft het trekken van de raaklijn in punt C .

Van Dijk (ongepubliceerde berekeningen) en Kouvel bepaalden de soortelijke warmte uit de naperiode. Zij vermeden daarbij de moeilijkheden, die zich voordoen bij het trekken van de raaklijn CE . De methoden zijn echter omslachtig en vereisen een verantwoord extrapoleren van de voorperiode over lange tijdsduur.

De grote warmtegeleiding in de metaalpreparaten levert het voordeel, dat in het algemeen hierdoor slechts zeer geringe traagheids-effecten zullen optreden. De meetmethode, die voor de te behandelen metingen is gevolgd, berust daarom geheel op die welke is aangegeven

door Kok. De onzekerheid die wordt geïntroduceerd door het trekken van de raaklijn CE, wordt beperkt door het kiezen van korte stooktijden. Een verder voordeel is, dat nu kan worden aangenomen dat $AD = BD$, zonder grote fouten te maken. Een vereiste is echter, dat het warmtelek klein is. Om dit te bereiken werd vaak de temperatuur van het bad ongeveer gelijk genomen aan die van het preparaat.

De onzekerheden in het beoordelen van de stookkrommen bepalen volledig de nauwkeurigheid van de metingen. Een goed beeld van de meetnauwkeurigheid werd in ons geval verkregen bij de meting van de zuivere metalen (zie Hoofdstuk III). De strooiing in de meetpunten om de gemiddelde waarde bedraagt voor deze metingen maximaal ca 1,5%, waarbij er rekening mee gehouden dient te worden, dat de warmtecapaciteiten slechts enkele $\text{mJ}/^\circ\text{K}$ bedragen in het heliumgebied. Eventuele fouten in de gevolgde meetmethoden, bijvoorbeeld bij het interpreteren van de stookkrommen, zouden tot uiting komen bij het meten onder verschillende meetcondities. Veranderingen van badtemperatuur of stookenergie gaven wel verschil in de vorm van de stookkrommen, doch bleken geen invloed te hebben op de resultaten en op de strooiing van de meetpunten.

I-7. Meetmethoden beneden 1°K .

A. De methode, waarmee de soortelijke warmte aanvankelijk beneden 1°K is gemeten, werd reeds beschreven in een publicatie van Haseda en Miedema [1961]. In dit proefschrift kan dan ook volstaan worden met het aangeven van de voornaamste punten.

a. Gebruik werd gemaakt van de methode van continue koeling van het preparaat, via een messingstrip met een bekende warmtegeleiding naar een koudereservoir, dat bestaat uit gedemagnetiseerd CrK-aluin. Het warmtetransport per seconde q door deze strip zal beneden 1°K vrijwel geheel door elektronengeleiding plaatsvinden, zodat geschreven kan worden: $q = \alpha(T_w^2 - T_k^2)$, waarin T_w de temperatuur van het preparaat en T_k de temperatuur aan de koude kant van de messingstrip voorstelt. De constante α wordt bepaald uit de elektrische restweerstand met behulp van de wet van Wiedemann-Franz-Lorenz. Daar tevens geldt $q = -CdT_w/dt$, volgt dat $C = -\alpha(T_w^2 - T_k^2)/(dT_w/dt) = \alpha\{(T_w^2 - T_k^2)/T_w^2\}/d(1/T_w)/dt$. De meetmethode berust erop, dat de temperatuurverandering als functie van de tijd wordt gevolgd door het meten van de susceptibiliteit van een aan het preparaat bevestigd kristal van CeMg-nitrat. Als thermometer aan de koude kant van de strip wordt gebruikt een $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -éénkristal, waarin enig radioactief Mn is opgenomen. Uit de intensiteit van de γ -stralen in de

richting van de c-as van het kristal kan men de temperatuur van het kristal bepalen.

b. De calibratie van de CeMg-nitraat thermometer geeft de evenredigheidsconstante, die het lineaire verloop van de susceptibiliteit met $1/T$ bepaalt. Deze evenredigheid dient gecorrigeerd te worden voor de bijdrage van het lege apparaat. De gecorrigeerde calibratie levert de mogelijkheid om temperatuurverschillen met het CeMg-nitraat beneden 1°K te bepalen met een nauwkeurigheid beter dan 2%.

c. Het metaalpreparaat bevindt zich in een magnetisch veld, dat ongeveer 90% van het demagnetisatieveld is. Bij demagnetisatie zullen inductiespanningen ontstaan, die evenredig zijn met de verandering van het magneetveld per seconde, zodat een warmteontwikkeling Q ontstaat $Q \propto (1/\rho)(dH/dt)^2\tau$, waarin ρ de specifieke elektrische weerstand van het preparaat voorstelt en τ de demagnetisatietijd. Indien het veld lineair met de tijd afneemt en het veld van waaruit wordt gedemagnetiseerd H_0 is, wordt de warmteontwikkeling beschreven door $Q \propto (1/\rho) H_0^2 / \tau$.

d. Niet alleen van het CrK-aluin zal een koelende werking uitgaan maar ook van het CeMg-nitraat. De soortelijke warmte van het CeMg-nitraat is groot bij hoge temperaturen zolang het zich in een magneetveld bevindt. Door de tijd τ zo lang te kiezen, dat temperatuurevenwicht blijft bestaan tussen thermometer en preparaat, bleek de temperatuur direct na de demagnetisatie van de orde van $0,2^\circ\text{K}$ te zijn.

e. Uit c. en d. blijkt, dat het wenselijk is langzaam te demagnetiseren, indien men zeer lage temperaturen wil bereiken ($T \approx 0,05^\circ\text{K}$). Er bestaat echter een bovengrens voor de tijd τ doordat tijdens de demagnetisatie door mechanische trillingen warmte wordt ontwikkeld. De tijd τ is daarom beslissend voor de temperatuur die na demagnetisatie wordt bereikt.

f. De keuze van het soort zout dat als thermometer moet dienen, hangt af van verschillende factoren:

- i). De wet van Curie moet worden gevolgd in het hele meetgebied.
- ii) Hoewel de meetnauwkeurigheid zou toenemen door een zout te kiezen met een groot magnetisch moment (dus een grote Curie-constante) beperkt de eerste voorwaarde de keuze tot stoffen met een effectieve spin $S_e = \frac{1}{2}$. Voor stoffen met $S_e > \frac{1}{2}$ zou splitsing van de energieniveaus optreden onder invloed van het elektrisch kristalveld.
- iii) De warmtecapaciteit van de thermometer moet klein zijn ten opzichte van die van het preparaat. Dit wordt eveneens bereikt door een magnetisch ion te nemen met een kleine effectieve spin.

iii) Tevens is het wenselijk dat hyperfijnstructuur wordt vermeden, zodat de kernspin nul moet zijn, en dat de roosterafstand groot is ($\approx 10\text{\AA}$). Ce voldoet aan deze eisen, daar hiervoor $S = \frac{1}{2}$ en $I = 0$.

g. De warmtegeleidingscoëfficiënt van de messingstrip wordt bepaald uit de wet van Wiedemann - Franz - Lorenz. Hiertoe werd de elektrische weerstand gemeten in het heliumgebied; de specifieke elektrische restweerstand bedroeg $4,3 \mu\Omega \text{ cm}$. Toepassing van de wet van W-F-L geeft alleen de bijdrage tot de warmtegeleiding van de elektronen en levert dus alleen een juiste waarde indien de roostergeleiding verwaarloosbaar klein is. Uit een systematisch onderzoek van Kemp e.a. [1957] blijkt, dat voor een stripje koper 31,8% zink, met vrijwel dezelfde restweerstand als het stripje dat bij de in dit proefschrift beschreven metingen werd gebruikt, de roosterbijdrage tot de warmtegeleiding bij 1°K ca 1 - 5% kan bedragen, afhankelijk van de bewerking van het materiaal. Bij $0,5^\circ\text{K}$ is deze bijdrage minder dan 1%. Toepassing van de wet van W-F-L geeft dus waarden voor de soortelijke warmte, die in het hoge temperatuurgebied enkele procenten te laag kunnen zijn.

h. Een systematische fout in de orde van 2% kan ontstaan door de eindige lengte van de messingstrip ten opzichte van de lengte van het metaalpreparaat.

i. De warmtecapaciteit van het lege apparaat valt in twee hoofdbestanddelen uiteen. In het gebied beneden $0,1^\circ\text{K}$ overheerst de bijdrage van het CeMg-nitrat. Voor de meting van Au-Mn 0,08% was deze bijdrage bij $0,05^\circ\text{K}$ ongeveer 10%. Voor de metingen aan legeringen zonder hyperfijnstructuur, zoals de Cu-Cr-legeringen is de bijdrage bij $0,1^\circ\text{K}$ al ongeveer 50%.

De tweede bijdrage is afkomstig van de messingstrip en is alleen van belang in het hoge temperatuurgebied. Deze bijdrage was voor de Au-Mn-legering bij 1°K ongeveer 3%. Voor beide bijdragen is een correctie aangebracht die berust op de meting van de warmtecapaciteit van het lege apparaat. Deze meting is echter niet nauwkeurig uit te voeren in de buurt van $0,05^\circ\text{K}$ daar dan effecten als warmtegeleiding en spinrooster relaxatie-effecten in het CeMg-nitrat een rol gaan spelen.

j. Door de beperkte warmtegeleiding en relaxatie-effecten (zie k) in het CeMg-nitrat zal de gemiddelde temperatuur die de thermometer aangeeft hoger kunnen liggen dan de temperatuur van het preparaat. Het verschil in temperatuur hangt ook af van de verhouding in de warmtecapaciteiten van het preparaat en de thermometer. Met de gegevens over de warmtegeleiding in CeMg-nitrat zijn berekeningen uitgevoerd, waaruit blijkt, dat het temperatuurverschil ontstaan door

de beperkte warmtegeleiding in de thermometer en door de contactweerstand tussen metaalstrip en thermometer, verwaarloosbaar klein zijn.

k. Een effect dat blijkbaar wel aanleiding kan geven tot fouten in de temperatuurbepaling, is gevonden door Lubbers. Het blijkt dat de spinrooster-relaxatietijd in CeMg-nitraat een rol gaat spelen. Uit de metingen van Lubbers is te berekenen, dat er een mogelijk verschil kan bestaan tussen de temperatuur van het spinsysteem (de experimenteel gemeten temperatuur dus) en de roostertemperatuur. Dit verschil zou bij $0,05^{\circ}\text{K}$ voor het Au-Mn 0,08% preparaat $0,003^{\circ}\text{K}$ kunnen bedragen. Het is duidelijk dat hierdoor een grens wordt gesteld aan het temperatuurgebied waarin met behulp van deze niet-stationaire meetmethode soortelijke warmten zijn te bepalen. De berekende afwijking van 6% in de temperatuur is waarschijnlijk een factor 2 te hoog, daar deze afwijking het maximale temperatuurverschil is tussen het fononensysteem en het spinsysteem. De susceptibiliteitsmeting geeft een gemiddelde waarde van de temperatuur in het CeMg-nitraat.

l. Behalve voor de tot nu toe genoemde effecten, zal tevens gecorrigeerd moeten worden voor de optredende warmtelekken. Deze lekken kunnen beschouwd worden als een extra bijdrage tot T_k in de relatie $q = a(T_w^2 - T_k^2)$. Het warmtelek bestaat gedeeltelijk uit de door de meetstroom opgewekte inductiestromen. Bij de metingen is tevens het temperatuurverschil tussen het preparaat en het koelzout in de evenwichtstoestand als functie van de meetstroom bepaald. Hieruit kan het warmtelek worden berekend en is het mogelijk een scheiding te maken tussen het van de stroom afhankelijke en onafhankelijke deel.

Vooraf bij hoge temperatuur ($T > 0,5^{\circ}\text{K}$) kunnen warmtelekken ontstaan door de stukjes fotografische film, waarmee het preparaat werd gefixeerd in de omhullende glasmantel.

m. In verband met de genoemde foutenbronnen wordt de meetnauwkeurigheid geschat in de orde van 5% te zijn.

B. Met de methode van continue koeling was het niet mogelijk lager dan $0,05^{\circ}\text{K}$ te komen. Bovendien wordt bij het meten van de zeer kleine warmtecapaciteiten van de legeringen zonder hyperfijnstructuur de invloed van de thermische relaxatie in de thermometer te groot. Daarom werd bij de metingen aan Cu-Cr en Au-Fe, de messingstrip vervangen door een supergeleidende warmteschakelaar van tin. De soortelijke warmte kan nu worden gemeten met dezelfde methode als die, beschreven in I-6. De stookenergie werd toegevoerd door inductiestromen op te wekken in daarvoor aangebrachte koperen ringen. Door het stookstelsel te ijken met resultaten van een meting aan een

preparaat met een bekende warmtecapaciteit, kon de ontwikkelde warmte worden bepaald. Uit het temperatuurverloop in de voor- en de naperiode was het mogelijk te corrigeren voor de optredende relaxaties in de thermometer.

Hoofdstuk II

Theoretische beschouwingen

De soortelijke warmte van metalen en legeringen is samengesteld uit verschillende bijdragen. Van belang voor dit proefschrift zijn de bijdragen van de roostertrillingen, van de geleidingselektronen en van het spinsysteem van de in de legeringen voorkomende atomen van de overgangsmetalen.

De theoretische suggesties over deze bijdragen zullen in dit hoofdstuk worden behandeld. Allereerst worden de opvattingen over de bijdragen tot de soortelijke warmte van de zuivere metalen gegeven. Daar deze opvattingen uitvoerig worden behandeld in de meeste handboeken, zal de behandeling hiervan zeer beknopt zijn. Daarna wordt een overzicht gegeven van de voornaamste suggesties die zijn gedaan ter verklaring van de anomalieën in een aantal eigenschappen van de legeringen van overgangsmetalen met normale metalen.

II-1. Theoretische opvattingen over de soortelijke warmte van de zuivere metalen.

II-1.1. De bijdrage van het rooster tot de soortelijke warmte.

Voor de bepaling van deze bijdrage wordt het metaalrooster voorgesteld door een systeem van $3N$ harmonische oscillatoren. De toepassing van de verdelingsfunctie van Bose-Einstein leidt dan tot de uitdrukking voor de soortelijke warmte:

$$C = Nk \sum_p \int_0^{\infty} (h\nu/kT)^2 \exp(h\nu/kT) \{ \exp(h\nu/kT) - 1 \}^{-2} g_p(\nu) d\nu$$

Hierin is $g_p(\nu)$ de fractie van het aantal roostergolven in de p^e -frequentietak tussen ν en $\nu + d\nu$, $g_p(\nu)$ wordt het frequentiespectrum of de frequentieverdeling genoemd. De index p dient ter onderscheiding van de polarisatierichtingen van de roostergolven en biedt de mogelijkheid om rekening te houden met het eventueel optreden van „optische“ roostergolven naast „acoustische“.

De keuze van het frequentiespectrum vormt het onderscheid tussen de verschillende theoretische uitwerkingen van de bovenstaande uitdrukking.

Het model van Debije [1912] is erop gebaseerd, dat het rooster zich gedraagt als een elastisch medium, waarbij de frequentie een maximale waarde ν_m niet kan overschrijden. Het frequentiespectrum van een elastisch medium wordt gegeven door $g(\nu) = a\nu^2$, waarin de constante a een functie is van de voortplantingssnelheid van de roostergolven en het atomair volume. De maximale waarde ν_m wordt bepaald door het aantal trillingsmogelijkheden gelijk te kiezen aan het aantal vrijheidsgraden.

De uitdrukking voor de soortelijke warmte wordt zeer eenvoudig indien enkele benaderingen worden toegepast. Indien men aanneemt, dat de stof isotroop is en dat alle roostergolven dezelfde maximale frequentie hebben, wordt de soortelijke warmte gegeven door:

$$C = 9Nk (T/\theta_D)^3 \int_0^{\theta_D/kT} x^4 e^x \{ \exp(x) - 1 \}^{-2} dx = 3 Nk F_D(\theta_D/T).$$

Hierin is $x = h\nu/kT$ en $\theta_D = h\nu_m/k$. F_D is alleen een functie van (θ_D/T) . Voor temperaturen $T < \theta_D/12$ gaat bovenstaande uitdrukking over in $C = (12 \pi^4 Nk/5)(T/\theta_D)^3 = 234 Nk(T/\theta_D)^3$.

Hoewel voor de afleiding van de bovenstaande formule van Debije enkele geenszins vanzelfsprekende veronderstellingen gedaan moesten worden, blijkt de overeenstemming met de experimenteel gevonden waarden vrij goed te zijn. Het begrip Debije-temperatuur (θ_D) wordt dan ook veelvuldig gebruikt om de soortelijke warmte te beschrijven. De afwijkingen van bovenstaande uitdrukking worden dan soms beschreven door te stellen dat θ_D een functie van de temperatuur is. Bij voldoende lage temperaturen $T \ll \theta_D$ zullen voornamelijk de roostergolven met lange golflengte bijdragen tot de soortelijke warmte. Deze golven „zien“ de vaste stof als een continu medium, zodat men mag verwachten dat de uitdrukking van Debije bij deze temperaturen goed overeenstemt met de experimentele resultaten.

Zeer talrijk zijn de berekeningen van $g(\nu)$. Born en Von Kármán [1912] gebruikten hiervoor het model van een lineaire keten, bestaande uit identieke deeltjes, die aan elkaar gekoppeld zijn door krachtwerkingen tussen naaste burens. Deze berekeningen werden later door Blackman [1941] uitgebreid tot twee dimensies en krachtwerking tussen eerste en tweede burens. Eveneens gebruik makend van centraal gerichte krachten tussen eerste en tweede burens berekende o.a. Leighton [1948] de oppervlakken van constante frequentie in de reciproke ruimte en bepaalde daaruit het frequentiespectrum. De Launay [1954 en 1956] leidde op semi-analytische wijze een uitdrukking af voor de Debije-temperatuur waarbij hij rekening hield met de anisotropie van het kristal en de afwijkingen in

de elastische constanten van de Cauchy-relaties. Deze afwijkingen zijn volgens hem afkomstig van de aan de elektronen toe te kennen compressibiliteit. De Launay berekende eveneens de temperatuurafhankelijkheid van θ_D bij lage temperaturen. Gedetailleerde berekeningen zijn verder gegeven door Montroll [1947] en Van Hove [1953], waarbij speciaal de kritische punten in de frequentiespectra tot uiting kwamen.

Voor uitvoerige overzichtsartikelen kan worden verwezen naar De Launay [1956] en Maradudin [1963].

II-1.2. De elektronenterm in de soortelijke warmte.

Gebruik makend van de verdelingsfunctie van Fermi-Dirac leidde Sommerfeld [1928] een uitdrukking af voor de bijdrage (van de elektronen) tot de soortelijke warmte van een „gas“ van vrije elektronen. Deze bijdrage kan voor lage temperaturen geschreven worden als: $C = \gamma T = (2/3)\pi^2 k^2 N(E_F) T$.

Hierin stelt $N(E_F)$ het aantal energietoestanden bij de Fermi-energie voor per eenheid van energie. Voor een gas van vrije elektronen wordt $N(E_F)$ bepaald door het aantal vrije elektronen n per cm^3 , het molair volume V en de massa m van een elektron: $N(E_F) = (2\pi m V/h^2) (3n/\pi)^{1/3}$.

In werkelijkheid zijn de geleidingselektronen in een metaal niet als vrij te beschouwen. Zij voelen de periodieke potentiaal van het rooster van positieve ionen. Indien rekening wordt gehouden met deze potentiaal, vindt men dat de energieniveaus van de vrije atomen verbreed worden tot energiebanden. Voor metalen ligt de Fermi-energie binnen een energieband. Bij niet al te hoge temperaturen is ook in het bandenmodel de bijdrage van de geleidingselektronen tot de soortelijke warmte evenredig met de temperatuur. Veelal handhaaft men dan de uitdrukking voor $N(E_F)$, daarin m door een zogenaamde effectieve massa m^* vervangend. Deze effectieve massa is omgekeerd evenredig met de tweede afgeleide van de energie naar het golfgetal k ter plaatse van de Fermi-energie.

In H III wordt de waarde van m^*/m voor de metalen Au, Ag en Cu afgeleid uit de verhouding van de gemeten waarde van de elektronenterm in de soortelijke warmte en de waarde die wordt berekend uit het model van de vrije elektronen.

II-2. Theoretische suggesties voor de anomale eigenschappen van de verdunde legeringen.¹⁾

De hoeveelheid experimentele gegevens op het gebied van de verdunde legeringen is zeer aanzienlijk toegenomen sinds voor het eerst een anomalie in de elektrische weerstand werd gevonden. Een fundamentele theorie voor deze legeringen zal een verklaring moeten geven voor het optreden van anomalieën in tal van fysische eigenschappen. Behalve het afwijkend gedrag in de elektrische weerstand R , waar soms alleen een minimum en soms een minimum en een maximum wordt gevonden in de R tegen T kromme, moeten o.a. de volgende eigenschappen verklaard kunnen worden: 1) de negatieve weerstandsverandering van de elektrische weerstand in een magnetisch veld, 2) de anomaal grote thermokracht bij lage temperaturen, 3) het gedrag van de magnetische susceptibiliteit χ , waar een positieve Weiss-constante wijst op een wisselwerking met positief (ferromagnetisch?) teken, terwijl bij lage temperatuur een zwak maximum in de χ tegen T kromme wordt gevonden, hetgeen duidt op een overgang naar antiferromagnetisme, 4) een verbreding van de lijnen der magnetische kernresonantie zonder verandering van de „Knight-shift“, 5) een anomale verandering van de Hall-coëfficiënt en 6) een belangrijke extra-bijdrage tot de soortelijke warmte bij lage temperaturen.

De metingen van de weerstand verricht door Knook [1962a en b] geven een duidelijke aanwijzing, dat de anomalieën in de elektrische weerstand veroorzaakt worden door het magnetisch moment van ionen van de overgangsmetalen. De ontwikkelde theorieën blijken elk voor zich slechts een gedeelte van de genoemde anomale eigenschappen te kunnen verklaren. De modellen waarop deze theorieën berusten zijn ruwweg te onderscheiden in drie groepen: 1) de modellen gebaseerd op een moleculair veld, al of niet in grootte oscillerend in de ruimte (hiertoe behoren de modellen van Schmitt, Yosida en De Vroomen), 2) de parenmodellen waarin voornamelijk de wisselwerking tussen de magnetische ionen op de naaste-burenafstand wordt beschouwd (Brailsford en Dekker), 3) de resonantiemodellen waarbij extra-energieniveaus nabij de Fermi-energie aangenomen worden (Korringa en Friedel). Van deze modellen zal hieronder een beknopt overzicht worden gegeven, waarbij gelet zal worden op de consequenties voor de soortelijke warmte. Een vergelijking van deze modellen met het experiment wordt gegeven in H IV.

1) Onder een verdunde legering wordt verstaan een legering van een basis-materiaal en een kleine hoeveelheid (minder dan 1 at %) van een ander metaal.

II-2.1. Korringa en Gerritsen.

Het model van Korringa [1953] werd ontwikkeld om de anomalieën in de elektrische weerstand te verklaren. Dikwijls wordt de elektrische weerstand beschreven door een van de energie ϵ afhankelijke botsingstijd $\tau(\epsilon)$ der elektronen. Korringa verdeelde de verdunde legeringen in drie klassen: 1) legeringen met een normaal gedrag van de weerstand, dus met een constante restweerstand bij lage temperatuur en een positieve weerstandsverandering $\Delta \rho_H$ in een magnetisch veld, waarvoor $\tau(\epsilon)$ constant zou zijn; 2) legeringen met alleen een weerstandsminimum en een normale $\Delta \rho_H$, waarvoor $\tau(\epsilon) = 0$ voor elektronen met energieën $-\Delta < \epsilon < +\Delta$ en $\tau(\epsilon) = t(0)$ daarbuiten ($\epsilon = 0$ stelt de Fermi-energie voor); 3) legeringen met een maximum en een minimum in de weerstand en een negatieve $\Delta \rho_H$, waarvoor $\tau(\epsilon) = 0$ voor energie-intervallen Δ om $\epsilon = \pm \epsilon_1$ en $\tau(\epsilon) = \tau(0)$ daarbuiten.

Door geschikte keuze van de parameters ϵ_1 en Δ kan de experimenteel gevonden vorm van de weerstandskromme beschreven worden.

Als basis van hun fenomenologisch model namen Korringa en Gerritsen aan, dat de geleidingselektronen niet langer als onafhankelijk beschouwd mogen worden. Zij stelden daarbij de volgende hypothesen op: 1) naast een „volumecondensatie“ van energietoestanden in de Fermi-zee, treedt er, in de evenwichtstoestand bij $T = 0$, een condensatie van toestanden op bij het oppervlak van de geleidingsband. Dit houdt in, dat toestanden uit een klein energie-interval bij $\epsilon = 0$ een niet verwaarloosbare bijdrage tot de lading per vreemd ion leveren. De volumecondensatie is afkomstig van de gelocaliseerde extra toestanden die het verschil in ladingsdichtheid tussen de ionen van het oplosmiddel en de verontreiniging compenseren. 2) Bij aanwezigheid van één enkel vreemd atoom in een macroscopisch volume van het metaal, is de ladingsdichtheid van de „oppervlaktelading“ niet ruimtelijk beperkt tot de nabijheid van het vreemde ion, maar is verspreid over het hele macroscopische volume van het metaal.

Dit coöperatieve elektronenmodel kan vertaald worden in een één-elektronmodel. Het kan dan beschreven worden door aan te nemen, dat de ladingsdichtheid zich gedraagt alsof er extra één-elektrontoestanden waren met een scherp gedefinieerde energie $\epsilon = 0$, waaraan elk vreemd ion een fractie van zijn lading bijdraagt. Het restant van de lading zal zorgen voor de volumecondensatie indien niet één enkel vreemd ion aanwezig is maar meer ionen in het rooster zijn opgelost. Dit model leidt voor niet-magnetische verontreinigingen tot een minimum in de weerstand. Ook roosterfouten kunnen volgens Kor-

ringa leiden tot een minimum in de weerstand (klasse 2 van de legeringen).

In het geval van magnetische verontreinigingen moet de interactie tussen de spins in rekening gebracht worden. Door deze interactie zal de degeneratie van de gelokaliseerde extra toestanden worden opgeheven. Deze toestanden zullen dan ten opzichte van $\epsilon = 0$ worden gesplitst in twee toestanden met tegengestelde spinrichtingen en energieën $\pm \epsilon_1$. Er kan resonantie optreden indien een geleidingselektron verstrooid wordt door een verontreiniging waarvan de lokale extra toestanden dezelfde energie hebben als het elektron. Uit het feit dat bij lage temperaturen zowel de geleidingselektronen als de lokale toestanden energieën hebben die dicht bij $\epsilon = 0$ zijn gelegen, kan men de gevonden anomalie in de elektrische weerstand verklaren. Ook kan de negatieve weerstandsverandering in een magnetisch veld voor legeringen uit klasse 3 worden verklaard. Ziman [1960] wees erop, dat het voorgestelde model tevens moet leiden tot een anomale thermokracht.

Wat betreft de soortelijke warmte moet volgens Korringa in eerste benadering geen effect gevonden worden voor de legeringen uit klasse 2. Voor de legeringen uit klasse 3 zal de koppeling tussen de ionen en de lokale elektronen de soortelijke warmte kunnen beïnvloeden.

II-2.2. Schmitt en Jacobs.

Schmitt [1956] trachtte de anomale weerstandsverandering een theoretische achtergrond te geven door een coöperatieve interactie aan te nemen tussen de magnetische ionen. Dit in tegenstelling tot Korringa en Gerritsen, die een coöperatief gedrag van de elektronen gebruikten als grondslag voor hun model.

Schmitt nam aan, dat het splitsen van de grondtoestand van het magnetische ion verantwoordelijk was voor het optreden van anomalieën in de elektrische weerstand. Beneden de Curie-temperatuur T_C zal de spinontaarding worden opgeheven door een moleculair veld, dat wordt veroorzaakt door de wisselwerking met de geleidingselektronen.

De verstrooiing van de elektronen door de verontreinigingsionen zal bestaan uit een elastische en een inelastische bijdrage. Beide bijdragen zijn temperatuurafhankelijk, omdat de bezettingsgraad van de gesplitste niveaus afhankelijk is van de temperatuur. Inelastische botsingen zullen optreden als een consequentie van de overgangen tussen de niveaus. Schmitt's model leidt tot een maximum in de

elektrische weerstand, tot een negatieve weerstandsverandering ($\Delta \rho_H$) in een magnetisch veld en tot een lineaire concentratie-afhankelijkheid van T_{\max} in de weerstand, maar niet tot het verdwijnen van het maximum in de weerstandskrommen voor hogere concentraties. Ook het optreden van een overgang naar antiferromagnetisme in de susceptibiliteit, in plaats van het door Schmitt onderstelde ferromagnetisch gedrag, is niet in overeenstemming met het gebruikte model.

In een uitwerking van dit model gaven Schmitt en Jacobs [1957] aan, dat de inelastische botsingen verantwoordelijk zijn voor het maximum in de weerstand, daar deze alleen tussen 0° K en T_c effectief zijn. Bij $T = 0$ kunnen inelastische botsingen niet plaats vinden omdat alle laaggelegen toestanden volledig bezet zijn. De spinafhankelijke elastische botsingen zouden verantwoordelijk zijn voor de negatieve $\Delta \rho_H$. Om tot de kwadratische afhankelijkheid van de weerstand met de magnetisatie te komen moet dan echter verondersteld worden, dat het teken van de magnetisatie moet variëren in afstanden die kleiner zijn dan de vrije weglengte van de elektronen. Het model bestaat dan uit een structuur van ferromagnetische domeinen, die antiferromagnetisch met elkaar gekoppeld zijn. Deze magnetische ordening op korte afstand zou verklaard kunnen worden met de Yosida-interactie (II-2.3). Het model van Schmitt en Jacobs leidt echter niet tot een minimum in de weerstand. De consequenties voor de thermokracht zijn niet onderzocht.

Voor de soortelijke warmte moet het model van Schmitt leiden tot een soort Schottky-kromme. De partitiefunctie voor het systeem van magnetische ionen is: $Z = \sum_i g_i \exp(-\epsilon_i/kT)$, waarin wordt gesommeerd over het aantal gesplitste niveaus ϵ_i . Indien de degeneratie van deze niveaus totaal is opgeheven is $g_i = 1$. Uit de uitdrukking voor de vrije energie $F = -RT \ln Z$ kunnen de thermodynamische grootheden worden berekend. Voor de soortelijke warmte van het stelsel magnetische ionen in een homogeen moleculair veld leiden de equidistante energieniveaus tot een maximum in de soortelijke warmte bij een temperatuur, die alleen afhangt van de grootte van het moleculaire veld.

II-2.3. Yosida.

De door Yosida [1957a] gegeven analyse van de magnetische eigenschappen van Cu-Mn-legeringen is gebaseerd op het mechanisme van Zener [1951]. Volgens dit mechanisme worden de geleidings-elektronen gepolariseerd door de exchange-interactie met de magnetische ionen. Deze polarisatie volgt uit de eerste orde benadering

voor de energie. Yosida berekende uit de Hamiltoniaan, die de s-d-interactie beschrijft, de eerste orde verstoring van de golf functies van de geleidingselektronen. De daaruit volgende dichtheid van elektronen met spins die parallel of antiparallel staan met die van een Mn-ion is volgens hem:

$$\rho_{\pm}(\mathbf{r}) = n/V \mp (4/V) \{ (3n)^2 / E_F \} J(0) N^{-1} \sum_n 2k_m |\vec{r} - \vec{R}_n| F(2k_m |\vec{r} - \vec{R}_n|) S_n^z$$

met $F(x) = (x \cos x - \sin x) / x^4$.

Hierin is $2n = n_+ + n_-$ het aantal geleidingselektronen per atoom, V het atomair volume, E_F de Fermi-energie, \vec{r} en \vec{R} de plaatsvectoren van de elektronen en de ionen en S de spin van het ion.

Volgens bovenstaande uitdrukking neemt de oscillerende spin-dichtheid $\rho_{\pm} - n/V$ snel af als $(r - R_n)^{-\infty}$. Daarom is de polarisatie van de elektronen voornamelijk geconcentreerd in de nabijheid van de magnetische verontreiniging. Het resultaat van de berekening van Yosida is, dat Zener's uniforme polarisatie wordt vervangen door een oscillerende. Met deze oscillerende polarisatie kan Yosida verklaren, dat de Knight-shift van koper in Cu-Mn niet meetbaar beïnvloed wordt door de magnetische verontreinigingen.

De in de energie voorkomende termen van de tweede orde bieden de mogelijkheid om de koppeling tussen de Mn-atomen te berekenen. Zoals in IV-10 wordt aangegeven, blijkt de sterkte van deze koppeling van dezelfde orde van grootte te zijn als die welke wordt afgeleid uit de gemeten soortelijke warmte. Yosida geeft in zijn publicatie aan, dat de moeilijkheid bij het verklaren van de eigenschappen van Cu-Mn is gelegen in het statistische probleem betreffende de verdeling van de Mn-ionen over het rooster.

De elektrische weerstand werd door Yosida [1957 b] berekend, uitgaand van een storingspotential, die uit een spinafhankelijk en een spinonafhankelijk deel bestaat. De spinonafhankelijke interactie tussen de 4s-geleidingselektronen en de gelokaliseerde 3d-elektronen wordt veroorzaakt door de Coulomb-afschermingspotential rond de Mn^{++} -ionen. Doordat de effectieve potential een verschillend teken heeft voor de elektronen met spins die parallel of antiparallel met die van een mangaan ion staan zal er ook een verschil in verstrooiingswaarschijnlijkheid bestaan. De elektrische weerstand wordt dan gegeven door $R \propto \{ W_0/2 - (w^2/2W_0)M^2 \}$, waarin W_0 de totale overgangswaarschijnlijkheid is, wM de overgangswaarschijnlijkheid afkomstig van de kruisterm tussen de elastische en de inelastische botsingen en M de magnetisatie. De laatste term is verantwoordelijk voor het gedrag in een uitwendig veld en geeft de experimenteel gevonden afhankelijkheid met de magnetisatie. Voor antiferromagnetisme in

afwezigheid van een uitwendig veld verdwijnt deze term ($M = 0$). De eerste term geeft bij stijgende temperatuur een monotone toename van de elektrische weerstand ten gevolge van de exchange-interactie. De theorie van Yosida verklaart dus niet het bestaan van een maximum en een minimum. De consequenties voor de thermokracht heeft Yosida niet nagegaan.

Voor de soortelijke warmte is vooral de berekening van spinpolarisatie van de geleidingselektronen van belang. De koppeling tussen de magnetische ionen via de geleidingselektronen kan de experimenteel gevonden grote waarden voor de inwendige velden verklaren. Door rekening te houden met de statistische verdeling van de ionen kan tevens een bijdrage tot de soortelijke warmte voorspeld worden, die lineair is in de temperatuur (IV-11).

II-2.4. Brailsford en Overhauser.

Om een verklaring te geven van het gedrag van de elektrische weerstand, beschouwden Brailsford en Overhauser [1959, 1960 en 1961] paren van magnetische nabuurionen. Tussen deze naaste burenen zou een wisselwerking bestaan, die door hen niet nader wordt omschreven en die zowel door directe koppeling als door indirecte koppeling via de geleidingselektronen kan worden veroorzaakt. De Hamiltoniaan, die de s-d-verstrooiing van de geleidingselektronen beschrijft, is:

$$H = -W \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + V(\vec{r}) + V(\vec{r}-\vec{R}) - 2J(\vec{r}) \vec{s} \cdot \vec{S} - 2J(\vec{r}-\vec{R}) \vec{s} \cdot \vec{S} .$$

Hierin zijn \vec{S}_1 en \vec{S}_2 de spin-operatoren van de magnetische ionen, is \vec{s} de spin-operator van een geleidingselektron en \vec{R} de naaste burenafstand, zijn $V(\vec{r})$ en $J(\vec{r})$ de spinonafhankelijke en spinafhankelijke coëfficiënten van de interactie tussen de geleidingselektronen en de ionen. De eigenwaarden van $H_0 = -W \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ worden gegeven door: $E_1 = -(W/2)\{I(I+1) - 2S(S+1)\}$ waarbij elk niveau $(2I + 1)$ -voudig ont aard is. I is de totale spin van het ionenpaar en heeft waarden tussen 0 en $2S$. De gemiddelde elastische botsingsdoorsnede is voor elk van de toestanden E_1 evenredig met $I(I + 1)$. Voor het geval van positief gekoppelde ionen ($W > 0$) hebben de laaggelegen niveaus een grote elastische verstrooiing, zodat de bijdrage van de weerstandsterm, die afkomstig is van H_0 , toeneemt met dalende temperatuur. De inelastische botsingen „vriezen uit“ bij lage temperatuur.

Indien ook de resterende termen van de Hamiltoniaan in de berekening worden opgenomen, blijkt er een mogelijkheid te bestaan

om een zwak maximum in de elektrische weerstand te vinden. Verwacht moet worden, dat ook geïsoleerd gelegen ionen zullen bijdragen tot de elektrische weerstand. Volgens B. en O. neemt deze bijdrage echter af met dalende temperatuur, waarbij echter deze afname de toename in de weerstand, veroorzaakt door de paren, niet zal compenseren.

De consequentie van het parenmodel voor de soortelijke warmte is, dat in dit model alle ionen het zelfde magnetische veld voelen. Uit het energieschema van de eigenwaarden van H_0 volgt een kromme voor de soortelijke warmte, die in het ferromagnetische geval slechts weinig afwijkt van een Schottky-kromme.

De thermodynamische en magnetische eigenschappen van verdunde legeringen bij lage temperaturen werden voor het eerst verklaard door Overhauser [1960]. Het effectieve veld, dat de magnetische ionen voelen, vindt volgens hem zijn oorsprong in de wisselwerking tussen de geleidingselektronen en de ionen. Deze wisselwerking wordt beschreven door de Hamiltoniaan:

$$H = -(G/N) \sum_{i < j} \vec{s}_i \cdot \vec{S}_j \delta(\vec{r}_i - \vec{R}_j)$$

waarin i betrekking heeft op de spin en de plaats van de elektronen en j op die van de ionen, G de s-d-wisselwerkingsenergie is en N het aantal atomen per volume-eenheid. De antiferromagnetische orde over lange afstand wordt veroorzaakt door een statische spindichtheids golf in het elektronengas. Deze spingolf wordt gegeven door $\vec{s}(\mathbf{R}) = bN \vec{\epsilon} \cos(\vec{q} \cdot \vec{R})$. Hierin is b een dimensieloze amplitude, waarvan de waarde wordt berekend door de vrije energie te minimaliseren, $\vec{\epsilon}$ is een eenheidsvector, die de polarisatierichting van de elektronen voorstelt en \vec{q} is de golfvector van de spingolf. Het effectieve veld dat een ionenspin S_j voelt, is dan: $\vec{H}_j = Gb \vec{\epsilon} \cos(\vec{q} \cdot \vec{R})$.

Omdat de amplitude b nul is voor temperaturen boven een kritische temperatuur T_c , is het mogelijk dat voor $T > T_c$ een positieve Weiss-constante wordt gevonden (corresponderend met positieve koppeling op korte afstand), terwijl voor $T < T_c$ een overgang naar antiferromagnetisme optreedt.

Daar de golfvector \vec{q} niet een veelvoud is van de reciproke roostervector, zullen niet alle ionenspins eenzelfde H_{eff} voelen. Er ontstaat een continu spectrum van magnetische velden met waarden tussen 0 en Gb gegeven door een verdelingsfunctie $p(H) = (2/\pi)(G^2 b^2 - H^2)^{-1/2}$, waarin $p(H)dH$ het aantal atomen is, dat een veld tussen H en $H + dH$ voelt. De soortelijke warmte, die wordt berekend uit de partitiefunctie, is lineair in de temperatuur. Dit komt, doordat bij elke stijging van de temperatuur een nieuwe groep spins de temperatuur bereikt waarbij zij gedesoriënteerd worden. De bijdrage van

deze spins tot de totale soortelijke warmte is evenredig met hun kritische temperatuur. De uitdrukking, die Overhauser voor de soortelijke warmte geeft, is onafhankelijk van de concentratie (zie IV-11).

Voor de kritische temperatuur T_c vindt Overhauser een lineaire afhankelijkheid van de concentratie en waarden die overeenstemmen met het experiment.

II-2.5. Friedel en Blandin.

Friedel [1956,1962] en Blandin [1959,1961] pasten de idee van de virtueel gebonden toestanden toe bij de bestudering van het gedrag van overgangsmetalen die zijn opgelost in normale metalen. Deze virtuele toestanden zijn het gevolg van het bij elkaar brengen van twee systemen met dicht bij elkaar gelegen eigenwaarden voor de energie. Bij de opgeloste overgangsmetalen gaat het om hun d-toestanden en de s-toestanden van de geleidingselektronen van het rooster, waarin zij zijn opgenomen. Indien de opgeloste magnetische ionen een magnetisch moment hebben (hetgeen wijst op een gedeel-

telijk gevulde d-schil), zijn er d- en s-toestanden met ongeveer gelijke energie. Door resonantie van de d-toestand met de andere nabijgelegen s-(of p-) toestanden ontstaat een gebied in de ruimte en in de energie, waar de door de resonantie ontstane toestanden een grotere amplitude hebben nabij de verontreinigingsatomen dan bij de andere roosterplaatsen. Door al de ontstane extra ladingen te sommeren krijgt men een lokaal overschot aan lading, dat gelijk is aan dat van de gebonden toestand waarmee men was begonnen. Dit betekent, dat er indien de aantrekkingspotentiaal van het magnetische ion net niet groot genoeg is om een gebonden toestand, te krijgen, een virtueel gebonden toestand ontstaat met een gemiddelde energie E_0 , die in het continuüm van de toestanden van de geleidingsband valt. Deze virtuele toestand heeft voor s- en p-elektronen een breedte W , die zo groot is vergeleken met de breedte van de geleidingsband, dat zij haar betekenis verliest. De grootte W is voor d-toestanden kleiner en haar waarde kan voor legeringen van overgangsmetalen in normale metalen worden benaderd door $W \approx (E_0 - E_c)/3$, waarin E_c de bodem van de geleidingsband is. De extra toestandsdichtheid $\delta n(E)$, veroorzaakt door de virtuele toestand, wordt voorgesteld door: $\delta n(E) \approx (cq/v\pi)W/\{W^2 + (E - E_0)^2\}$ waarin c het atomair percentage is, v het atomair volume en q de multipliciteit van de d-toestand. Het begrip virtuele toestand werd reeds met succes toegepast om het maximum

in de atomaire verhoging van de elektrische weerstand te verklaren van legeringen van Al met overgangsmetalen.

Friedel beschouwde de diverse mechanismen, waarmee een splitsing van de virtuele toestand in andere toestanden met verschillende energieën kon worden verklaard. De splitsing ten gevolge van het kristalveld van het rooster schatte hij op ten hoogste 1 eV, hetgeen kleiner is dan de breedte W . De d-d-Coulomb-interactie zou de toestand eveneens kunnen splitsen, doch dit effect is klein ten opzichte van W . De d-d-exchange-interactie blijkt echter wel in staat om de virtuele toestand te splitsen. De virtuele toestand met gemiddelde energie E_0 splitst zich nu in twee virtueel gebonden toestanden met gemiddelde energie E_0^+ en E_0^- . Het verschil in bezetting van deze toestanden geeft een magnetisch moment aan het opgeloste atoom. Indien p het aantal ongepaarde elektronen is, dan is de verandering in energie door de spin-ontkoppeling $\Delta E_w = -p^2 \Delta E / 2$. Hierin is ΔE het gemiddeld verschil in energie tussen twee d-elektronen met parallelle en anti-parallelle spins. Deze toename in energie wordt tegengegaan door het verlies in de individuele energie ΔE_i van de elektronen. Indien men de virtueel gebonden toestanden voorstelt door een energieband met toestandsdichtheid dZ/dE , dan is ΔE_i eenvoudig te berekenen: $\Delta E_i = (p^2/4)(dZ/dE)^{-1}$. De conditie $\Delta E_w + \Delta E_i < 0$, voor ont koppelen van de spinrichtingen in de virtuele toestand, leidt dan tot de voorwaarde $2\Delta E \{dZ(E_F)/dE\} > 1$. Deze relatie is, indien voor $dZ(E_F)/dE$ de waarde $\delta n(E)$ voor de extra toestandsdichtheid wordt gesubstitueerd, min of meer gelijk aan de conditie $p \Delta E > W$ (Friedel [1956]).

Blandin nam een parabolische vorm aan voor de toestandsdichtheid van de virtuele toestand met breedte W en berekende met dit model de meest stabiele ont koppeling van de spins. Zijn resultaten zijn in fig. II,1 weergegeven, waar het aantal ongepaarde elektronen is uitgezet als functie van $W/\Delta E$. In deze figuur zijn drie gebieden te onderscheiden: in A is de ont koppeling van de spins totaal, in B gedeeltelijk en in C is er geen ont koppeling. De stippellijnen stellen het verloop voor van de waarde van p als functie van $W/\Delta E$, indien de ont koppeling niet totaal is.

Het blijkt, dat de regel van Hund voor het magnetisch moment van ionen dikwijls niet toepasselijk is op overgangsmetalen, die opgelost zijn in normale metalen. Er is slechts ont koppeling van de twee spinrichtingen indien de waarde van W klein is en indien het aantal ongepaarde elektronen in het vrije atoom voldoende groot is. Met behulp van de voorwaarde voor ont koppeling is het mogelijk een tabel te maken, waarin is aangegeven welke legeringen een magnetisch gedrag zullen vertonen. Deze tabel zal in H IV worden gegeven. Te-

vans zal daar naar aanleiding van de resultaten van de metingen van de soortelijke warmte aangegeven worden of een magnetisch effect is gevonden.

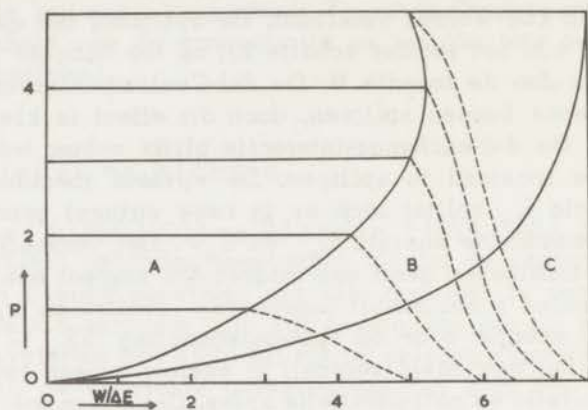


fig. II,1 De verandering van het aantal ongepaarde d-elektronen (p) van de ionen van de overgangsmetalen, indien deze ionen zijn opgenomen in een metallisch rooster, als functie van $W/\Delta E$.

De magnetische ionen zullen de geleidingselektronen van beide spinrichtingen in verschillende mate verstrooien. De corresponderende verstoringen van de elektronendichtheid zijn dan verschillend voor de twee spinrichtingen. Er ontstaat een spinpolarisatie $\vec{s}(\vec{r})$ over lange afstand. De koppeling tussen twee magnetische ionen zal evenredig zijn met deze spinpolarisatie, zodat deze koppeling geschreven kan worden als:

$$-2J(0)\vec{s}(\vec{R}_i - \vec{R}_j) \cdot \vec{S}_j = -\{aJ(0)/(4\pi^2S)\}\{\cos(2k_m r_{ij} + \phi)\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j / r_{ij}^3\}.$$

Hierin is $J(0)$ de s-d-wisselwerking, zijn \vec{R}_i en \vec{R}_j de plaatsvectoren van de twee op een onderlinge afstand r_{ij} gelegen magnetische ionen met spin S en is a een constante. Deze koppeling heeft dezelfde vorm als die van Yosida; de coëfficiënt voor de oscillerende term is echter ongeveer een factor tien groter. Het oscillerend karakter van de koppeling heeft tot gevolg dat het effectieve veld, dat een magnetisch ion voelt, sterk afhankelijk is van de afstand tot zijn burens. De verdelingsfunctie $p(H)$ voor de inwendige velden is daarom een quasi continue kromme, die symmetrisch is ten opzichte van $H = 0$, zolang geen uitwendig veld een bepaalde richting stabiliseert. Volgens Blandin kan deze verdelingsfunctie geschreven worden als

$p(H) = (\Delta/\pi)(\Delta^2 + H^2)^{-1}$, waarin Δ evenredig is met de concentratie c . Met deze verdelingsfunctie kan de soortelijke warmte van het spinsysteem bij lage temperatuur berekend worden. De energie van het systeem is:

$$E = (Nc/2) \int_{-\infty}^{+\infty} p(H) g\mu_B SHL(g\mu_B SH/kT) dH.$$
 Hierin is $L(x)$ de Langevin-functie. De soortelijke warmte is dan

$$C = (Nc/2) \int_{-\infty}^{+\infty} p(H) (g^2 \mu_B^2 S^2 H^2 / kT^2) \operatorname{sech}^2(g\mu_B SH/kT) dH =$$

$$(Nck^2 T / 2g\mu_B S) \int_{-\infty}^{+\infty} p(H) x^2 \operatorname{sech}^2 x dx$$

waarin $x = g\mu_B SH/kT$.

De soortelijke warmte blijkt dus lineair met de temperatuur te verlopen indien $p(H)$ onafhankelijk is van de temperatuur en het veld H . Bij zeer lage temperatuur ($T < 1$ °K) zal dit het geval zijn, daar hier slechts die magnetische ionen tot de soortelijke warmte bijdragen, die zich bevinden in het magnetisch veld van de reeds stabiel gerichte andere magnetische ionen. De voornaamste voorwaarde voor het optreden van een lineaire term, die onafhankelijk is van de concentratie, is de evenredigheid van $p(0) = (\Delta/\pi)^{-1}$ met c^{-1} .

II-2.6. Diverse beschouwingen en samenvattingen.

Behalve de boven besproken suggesties zijn nog diverse andere pogingen gedaan om de eigenschappen van de verdunde legeringen te verklaren.

Marshall [1960] gebruikte de spin-spin-koppeling van Yosida om de anomalie in de soortelijke warmte te verklaren. De door hem gegeven uitdrukking voor de soortelijke warmte heeft dezelfde vorm als die van Blandin. Voor de afleiding daarvan gebruikt Marshall de Ising-benadering en een verdelingsfunctie $p(H)$, die bestaat uit twee symmetrisch ten opzichte van $H = 0$ gelegen Lorentz-krommen. Bij $H = 0$ heeft $p(H)$ een minimum dat niet nul is.

Dekker [1958] toonde aan, dat met een model van ionenparen en geïsoleerde atomen met een negatieve koppeling tussen de naaste burenpaaren en een positieve koppeling tussen ionenparen op grotere afstand, de magnetische susceptibiliteit kwalitatief goed kan worden beschreven. Met hetzelfde model waarbij echter de wisselwerking tussen naaste burens zowel positief als negatief van teken kan zijn,

is Dekker [1959] in staat het optreden van minima en maxima in de elektrische weerstand aannemelijk te maken. Hierbij neemt hij de interferentie van de, door de afzonderlijke atomen van een paar, verstrooide elektronengolven in de berekening op.

Het model, dat De Vroomen [1961] gebruikt om de anomale thermokracht te verklaren, is als een uitbreiding van dat van Yosida te beschouwen. De Vroomen neemt echter twee groepen geleidingselektronen (met plus- en met min-spin) waarvan de relaxatietijden voor elastische botsingen van elkaar verschillen en energieafhankelijk zijn. Met dit model komt De Vroomen tot hetzelfde resultaat als Yosida wat betreft de elektrische weerstand; deze neemt monotoon toe vanaf $T = 0$, zowel in het geval van een koppeling met een positief- als een negatief teken. De anomale thermokracht wordt echter goed beschreven.

Van alle overige theoretische suggesties (waarvan door Van den Berg [1960], [1962] een tamelijk volledig overzicht is gegeven) komt alleen het model van Sato [1959] in dit proefschrift ter sprake (IV-9). Dit model behandelt de invloeden van de ruimtelijke verdeling van de magnetische ionen in het rooster op de susceptibiliteit.

Hoewel tegen het model van Korringa is aan te voeren, dat ook niet-magnetische verontreinigingen of roosterfouten een minimum in de elektrische weerstand kunnen geven, biedt dit model de mogelijkheid een maximum en een minimum in de weerstand te verklaren. Aan de in dit model ingevoerde hypothesen over de aanwezigheid van extra energieniveaus aan het Fermi-oppervlak, is door Friedel de nodige theoretische achtergrond gegeven. Ziman wijst er op, dat met dit model ook de anomale thermokracht verklaard moet kunnen worden.

De koppeling tussen de magnetische ionen via de geleidings-elektronen volgens het model van Yosida of Friedel blijkt algemeen geaccepteerd te zijn. Behalve de metingen van de kernresonantie bevestigen ook die van de soortelijke warmte het bestaan van dit mechanisme.

Er bestaat op dit ogenblik de situatie, dat de parenmodellen (Brailsford-Overhauser en Dekker) in staat zijn de anomalieën in de weerstand te verklaren, maar niet de anomale thermokracht, terwijl het tegengestelde waar is voor het model van De Vroomen. De gevonden experimentele resultaten voor de soortelijke warmte zijn, althans kwalitatief, te verklaren met de ontwikkelde theorieën. Uit de in H IV beschreven metingen blijkt, dat de statistische verdeling van de magnetische verontreinigingen een rol speelt. De beschouwingen van Blandin, van Marshall en van Sato e.a. zijn hier

van toepassing. Het voorkomen van een verdelingsfunctie voor de inwendige velden wijst erop, dat de parenmodellen van Dekker en Brailsford uitgebreid dienen te worden met paren of meervoudige groepen van magnetische ionen, waarvan de onderlinge afstanden niet beperkt zijn tot de naaste burenafstand.

Er is echter nog geen gedetailleerde statistische theorie ontwikkeld voor een verdund systeem van magnetische momenten, die volgens de wetten van het toeval over een rooster zijn verdeeld en waartussen een wisselwerking bestaat, die een met de afstand oscillerend karakter heeft. Het is daarom duidelijk, dat het vergelijken van metingen en theorie van de verdunde legeringen nauwelijks het kwalitatieve stadium heeft verlaten.

Hoofdstuk III

Soortelijke warmte van de zuivere metalen Au, Ag en Cu.

III-1. Inleiding.

De soortelijke warmten van de zuivere edelmetalen Au, Ag en Cu werd reeds door verscheidene onderzoekers gemeten. De resultaten van deze metingen vertonen echter onderling vaak grote verschillen. Het is daarom aan te bevelen, dat bij een onderzoek naar effecten door legeren, allereerst de soortelijke warmte van het basismateriaal wordt bepaald. Uit de gegevens van het basismateriaal kan men ook eventuele systematische fouten in de gebruikte meetmethode ontdekken door de uitkomsten te vergelijken met reeds eerder gepubliceerde metingen, die verondersteld mogen worden betrouwbaar te zijn.

Soortelijke warmten van Au, Ag en Cu worden in het heliumgebied meestal vergeleken met de resultaten van Corak e.a. [1955], die zodoende welhaast als standaardwaarden worden beschouwd.

De in hoofdstuk IV beschreven metingen aan legeringen werden verricht over een temperatuurgebied van 1,4 tot 30 °K. Bij het zoeken naar gegevens over de basismaterialen bleek, dat de gegevens voor $T > 4,2$ °K zelden van recente datum waren. Voor Au bleken tussen 4,2 en 12 °K in het geheel geen gegevens aanwezig te zijn, terwijl van Ag in dit temperatuurgebied alleen de metingen van Keesom e.a. [1934] bestaan. De metingen van Corak hebben zich beperkt tot het gebied tussen 1,4 en 4,2 °K.

Een moeilijkheid bij het vergelijken van soortelijke warmten is het verschil in temperatuurschaal. Corrigeren voor de verschillen in de gebruikte schalen is meestal onmogelijk, omdat de basisgegevens van de metingen ontbreken. De gegevens van Corak e.a. zijn gebaseerd op de door hem zelf gecorrigeerde 1948-temperatuurschaal en de oorspronkelijke 1948-schaal.

Verder dient men rekening te houden met de zuiverheid van de basismaterialen. Kleine hoeveelheden verontreinigingen, zoals overgangsmetalen, kunnen de soortelijke warmte in het heliumgebied belangrijk beïnvloeden (zie H IV). Voor de in dit hoofdstuk beschreven metingen is dezelfde methode gebruikt als voor de metingen aan de legeringen. De gevonden resultaten lenen zich daarom goed om door vergelijking de invloed van kleine hoeveelheden verontreinigingen van overgangsmetalen te bepalen.

III-2. Meting aan zuiver goud.

Voor de meting aan zuiver goud werd een polykristallijn preparaat van 198,20 gram in de voor de montage geschikte vorm verkregen van Johnson, Matthey en Co. Ltd. (lab. nr. J.M. 17927). Het bestond uit een cylinder van 3 cm diameter. Door de as van het preparaat werd een gat geboord van 1,0 mm, waardoor een koperen boutje werd gestoken, waarop aan beide zijden schroefdraad was gesneden. Over de ene zijde van het boutje werd een vlak gepolijst koperen schijfje geschoven op de rand waarvan een stookdraad van constantaan met een weerstand van ongeveer 300Ω was gewikkeld. Met het preparaat ontstond een aanrakingsoppervlak van ongeveer 1 cm^2 . Aan de andere zijde werd de thermometer, gesoldeerd aan een moertje, aangebracht. Een dun laagje siliconen-diffusiepompolie (DC 703) werd aangebracht tussen het boutje, het schijfje en het preparaat om een goed warmtecontact te krijgen.

Op deze wijze werd getracht te voorkomen, dat eventuele verontreinigingen met het goud in aanraking kwamen. De warmtecapaciteit van de koperen aanhangsels werd bepaald door alle bestanddelen te wegen en gebruik te maken van de bekende soortelijke warmten van de gebruikte materialen. De correcties, die aangebracht moesten worden voor de aanhangsels, bedroegen in het gehele temperatuurgebied ca 2% van de totaal gemeten warmtecapaciteit.

De zuiverheid van het preparaat werd door Johnson-Matthey opgegeven naar aanleiding van een spectrografische analyse. Gevonden werden 2 ppm Na en minder dan 1 ppm Ag en Cu. Andere elementen, waaronder Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir en Pt waren niet aanwezig of niet te detecteren.

Het resultaat van drie onafhankelijke meetseries wordt gegeven in figuur III,1. Tussen deze meetseries is het preparaat op kamertemperatuur geweest, waardoor de koolthermometer opnieuw gecalibreerd moest worden. In deze grafiek is C/T tegen T^2 uitgezet in het temperatuurgebied van 1 tot 5 °K. Het blijkt duidelijk, dat in dit gebied de soortelijke warmte gedeeld door de temperatuur voorgesteld kan worden door de relatie $C/T = \gamma + \beta T^2$. Het lineair verloop strekt zich bij goud uit tot ongeveer 13 °K. Vereffende waarden van de soortelijke warmte worden gegeven in tabel III-1.

Uit de helling van de rechte lijn, getrokken door de meetpunten in figuur III,1, kan men β bepalen. Extrapolatie van de rechte naar $T = 0$ °K geeft de waarde van γ . Met de relatie $\beta = 1944/\theta_D(0)^3$ kan men de Debije-temperatuur berekenen. In tabel III-2 worden de gevonden γ en $\theta_D(0)$ gegeven, samen met waarden uit de literatuur afkomstig.

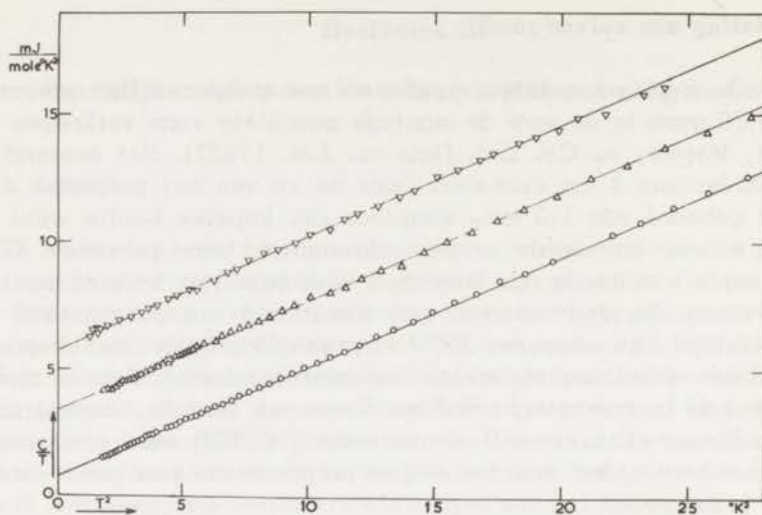


fig. III,1 Soortelijke warmte gedeeld door de temperatuur als functie van T^2 van zuiver Au voor drie verschillende meetseries. De meetpunten Δ en ∇ zijn respectievelijk 2,5 en 5,0 mJ $grat^{-1} \text{ } ^{\circ}K^{-2}$ verschoven ten opzichte van de punten O .

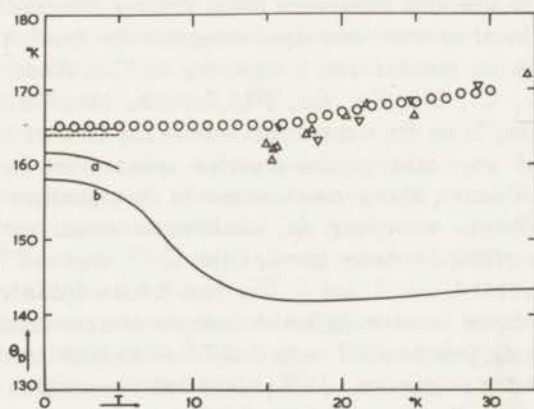


fig. III,2 De Debije-temperatuur θ_D van Au als functie van de temperatuur. O berekend uit de gegevens van tabel III-1, Δ berekend uit meetpunten van Clusius e.a., ∇ berekend uit meetpunten van Geballe e.a., --- $\theta_D(0)$ van Zimmerman e.a.; - - $\theta_D(0)$ van Corak e.a.; a en b stellen θ_D -waarden voor berekend volgens de methoden van De Launay en Leighton.

Tabel III-1

Vereffende waarden van de soortelijke warmte van zuiver goud in mJ/grat/ $^{\circ}\text{K}$.							
$T_{^{\circ}\text{K}}$	C	$T_{^{\circ}\text{K}}$	C	$T_{^{\circ}\text{K}}$	10^{-3}C	$T_{^{\circ}\text{K}}$	10^{-3}C
1,0	1,17	6	97,5	15	1,44 ⁸	24	4,77
1,5	2,56	7	153,0	16	1,73 ³	25	5,21
2,0	4,92	8	226, ⁵	17	2,04 ²	26	5,66
2,5	8,58	9	320, ⁷	18	2,37 ⁴	27	6,11
3,0	13,8 ⁶	10	438	19	2,72 ⁶	28	6,56
3,5	21,0 ⁷	11	582	20	3,10 ⁰	29	7,00
4,0	30,5	12	753	21	3,49 ²	30	7,43
4,5	42,5 ⁷	13	955	22	3,90 ³		
5,0	57,5 ⁵	14	118 ⁷	23	4,32 ⁹		

Tabel III-2

Waarden van γ en $\theta_D(0)$ van zuiver goud, γ in $\mu\text{J/grat}/^{\circ}\text{K}^2$ en $\theta_D(0)$ in $^{\circ}\text{K}$.						
	zuiver- heid%	kristal	temp. gebied $^{\circ}\text{K}$	γ	$\theta_D(0)$	contact- methode
dit proefschrift Corak [1955]	99,999+	polykr.	1,4 - 30	$740 \pm 0,3$	$165,2 \pm 0,3$	gas mech. gas
	99,99+	polykr.	1,2 - 5,4	740 ± 14	$164,6 \pm 0,1$	
Zimmerman [1962]	99,999+	polykr.	1,5 - 4,2	740 ± 10	$164,0 \pm 0,3$	gas
	99,99+	éénkr.	1,5 - 4,2	767 ± 13	$164,2 \pm 0,3$	mech.
Ramanathan [1959]	99,97		1,3 - 4,2	764 ± 29	$164,2 \pm 0,5$	
Geballe [1952]	99,99		> 15			
Clusius [1928]			> 15			
De Launay: berekend met elektronencorrectie					161,6	
De Launay: berekend zonder elektronencorrectie					158,0	
Leighton [1948]					158,0	
Neighbours [1958]					162,2	

Uit deze tabel blijkt, dat de in het heliumgebied gevonden waarden slechts weinig uiteenlopen. Voor de γ -waarden wijken alleen die van Zimmerman e.a. [1962], gemeten aan een éénkristal en de resultaten van Ramanathan e.a. [1959] af. Het verschil in de soortelijke warmte bij 1,5 °K bedraagt toch slechts 1%. De auteurs geven geen reden op voor deze afwijking. Een mogelijkheid zou kunnen zijn, dat verontreinigingen in het Au aanwezig waren, daar de zuiverheid van het éénkristal van Zimmerman e.a. wordt opgegeven als 99,99⁺, terwijl het door Ramanathan e.a. gebruikte goud nog minder zuiver is. De aanwezigheid van 0,01 at% Mn zou het gevonden verschil bij 1,5 °K reeds kunnen verklaren, gezien de resultaten van de metingen aan Au-Mn (zie H IV).

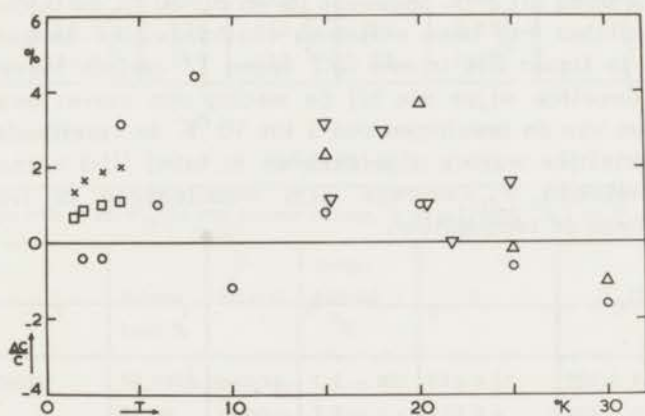
In tabel III-2 zijn tevens resultaten opgenomen van berekeningen van θ_D uit de elasticiteitsconstanten. Het is opvallend, dat berekende θ_D -waarden aanzienlijk afwijken van de θ_D -waarden, die uit calorische gegevens verkregen zijn. De discrepantie tussen θ_D -waarden is niet te verklaren uit de experimentele nauwkeurigheid. Ook een eventueel verschil in de zuiverheid kan de afwijking niet verklaren, daar bijvoorbeeld de elasticiteitsmetingen van Neighbours e.a. [1958] aan hetzelfde goud preparaat zijn verricht als de meting der soortelijke warmte van Zimmerman e.a. De anisotropiefactor $s = (C_{11} - C_{12})/2C_{44}$, waarin C_{11} de elastische stijfheidsconstanten zijn, blijkt niet van beslissende aard te zijn. Deze factor verschilt weinig voor goud, zilver en koper, de waarden zijn respectievelijk: 0,352, 0,335 en 0,315, terwijl de berekende θ_D -waarden voor Ag en Cu goed overeenstemmen met de op calorimetrische wijze bepaalde θ_D -waarden. Wel wijkt $C_{12} - C_{44}$ sterk af van de theoretisch te verwachten waarde van deze grootte. De waarde van $C_{12} - C_{44}$ wordt volgens De Launay bepaald door de reciproke compressibiliteit van de elektronenwolk.

Leighton's [1948] model ter berekening van θ_D biedt de mogelijkheid om de temperatuurafhankelijkheid te bepalen. Gebruik makend van de elasticiteitsconstanten van Neighbours en Alers werd voor het temperatuurgebied van 0 tot 30 °K de θ_D -waarden berekend. De temperatuurafhankelijkheid stemt niet overeen met de resultaten, die langs experimentele weg zijn gevonden (figuur III,2). In deze figuur zijn tevens de resultaten opgenomen van de berekeningen volgens de methode van De Launay voor de gevallen, dat de elektronenbijdrage wel of niet in rekening gebracht wordt. Deze methode is alleen geldig in het allerlaagste temperatuurgebied waar volstaan kan worden met de benadering $g(\nu) = a\nu^2 + b\nu^4$ voor het frequentiespectrum. De resultaten volgens de methode van De Lau-

nay zonder elektronencorrectie, vallen samen met die volgens Leighton's methode.

Voor de hoge temperaturen, $T > 15$ °K, zijn in de θ_D tegen T grafiek tevens de θ_D -waarden opgenomen, die berekend zijn uit de meetpunten van Clusius e.a. [1928] en Geballe e.a. [1952]. De afwijking van deze θ_D -waarden ten opzichte van die berekend uit de vereffende waarden van de soortelijke warmte uit tabel III-I, is ongeveer 3%.

Om een beeld te krijgen van de afwijkingen in de resultaten van deze metingen en andere onderzoeken, zijn in figuur III,3 de verschillen in procenten uitgezet tegen de temperatuur.



Smelting Company of Canada Ltd". Als zuiverheid werd opgegeven 99,9999% waarbij als enige verontreinigingen gevonden waren: Cu 0,1 à 0,2 ppm; Pb 0,1 à 0,2 ppm; Bi 0,1 à 0,2 ppm, terwijl spectrografisch geen andere elementen gedetecteerd konden worden. Het in cilindrische vorm gesmolten preparaat had een gewicht van 182,52 gram. De constantaan-stookdraad van 300 ohm, werd direct om het preparaat gewikkeld en bedekt met een reepje Al-folie. Voor de montage van de thermometer werd in het preparaat een gat geboord en daarin schroefdraad getapt. Een zuiver koperen boutje, waaraan de thermometer was gesoldeerd, kon zodoende in de zilverbuis worden geschroefd, zonder aan het preparaat te solderen. De totale correctie op de warmtecapaciteit, die voor de aanhangsels moest worden aangebracht, bedroeg bij 2 °K ongeveer 1% en bij 20 °K ca 0,5%.

De resultaten van twee volkomen onafhankelijke meetseries zijn opgenomen in figuur III,4 in een C/T tegen T^2 grafiek tussen 1,5 en 5 °K. Op dezelfde wijze als bij de meting aan zuiver goud werden uit grafieken van de resultaten van 1 tot 30 °K de vereffende waarden van de soortelijke warmte afgelezen en in tabel III-3 verzameld. De hieruit berekende θ_D -waarden zijn weergegeven in figuur III,5 als functie van de temperatuur.

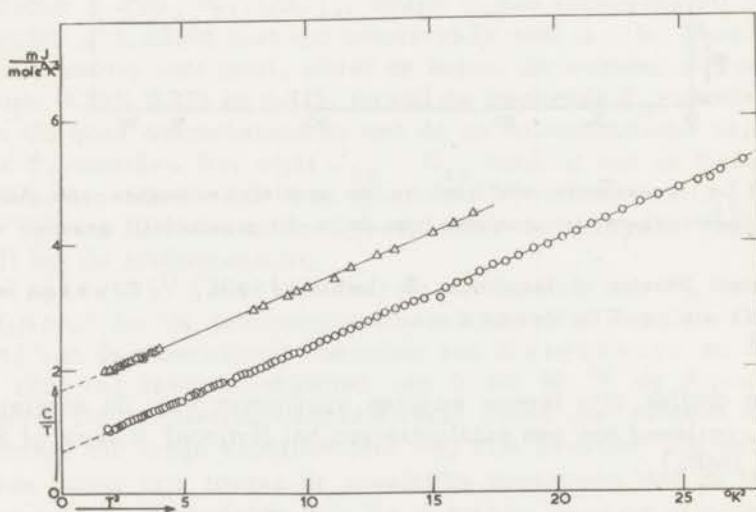


fig. III,4 Soortelijke warmte gedeeld door de temperatuur als functie van T^2 van zuiver Ag voor twee verschillende meetseries.

De meetpunten Δ zijn $1,0 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-2}$ verschoven ten opzichte van de punten O.

Tabel III-3

Vereffende waarden van de soortelijke warmte van zuiver zilver in mJ/grat/ $^{\circ}$ K.							
$T_{^{\circ}$ K}	C	$T_{^{\circ}$ K}	C	$T_{^{\circ}$ K}	10^{-3} C	$T_{^{\circ}$ K}	10^{-3} C
1,0	0,850	6	41,0	15	0,664	24	2,69 ⁹
1,5	1,590	7	63,9	16	0,815	25	3,00 ²
2,0	2,70 ⁸	8	94,8	17	0,988	26	3,31 ⁵
2,5	4,33	9	135, ¹	18	1,18 ¹	27	3,63 ⁹
3,0	6,58	10	186, ³	19	1,39 ³	28	3,97 ⁶
3,5	9,59	11	250, ⁰	20	1,62 ²	29	4,32 ⁶
4,0	13,4 ⁸	12	327, ⁸	21	1,86 ⁶	30	4,68 ⁹
4,5	18,3 ⁸	13	421, ⁶	22	2,13 ²		
5,0	24,4 ⁵	14	533	23	2,40 ⁹		

Tabel III-4

Waarden van γ en $\theta_D(0)$ van zuiver zilver, γ in μ J/grat/ $^{\circ}$ K ² en $\theta_D(0)$ in $^{\circ}$ K.						
	zuiver- heid %	kristal	temp. gebied $^{\circ}$ K	γ	$\theta_D(0)$	contact- methode
dit proefschrift	99,9999	polykr.	1,4 - 30	675 \pm 10	226,2 \pm 0,4	gas
Corak	99,98	polykr.	1,2 - 5,4	610 \pm 5	225 \pm 0,2	{ mech. gas
Ramanathan [1957]	99,70	polykr.	1,3 - 4,2	616	219,4	mech.
Rayne [1954]			< 1	670		mech.
Rayne [1956a]	99,99		1,6 - 4,2	613 \pm 5	226,2 \pm 0,3	mech.
Filby [1962]	99,9999	polykr.	0,4 - 1,5	646,3 \pm 4,2	226,2 \pm 2,0	mech.
Keesom [1955]	99,999			660	225	
Hoare [1957]	99,99		2,0 - 4,2	690	231 \pm 1	mech.
Keesom [1934]	99,95	polykr.	1,4 - 20	670	230	gas
Mendelssohn [1932]			5 - 11		210	
Meads [1941]	99,99	éénkr.	> 15			
Eucken [1931]			> 11			
De Launay: berekend met elektronencorrectie					227,4	
De Launay: berekend zonder elektronencorrectie					223	
Leighton:					226	
Bhatia [1955]					225	
Betts [1956]					227,1	

In tabel III-4 worden de door ons gevonden γ en $\theta_D(0)$ gegeven samen met de resultaten van andere onderzoekers. De in deze tabel voorkomende $\theta_D(0)$ -waarden stemmen onderling vrij goed overeen. De overeenkomst tussen de γ -waarden is minder goed, een direct aanwijsbare oorzaak voor deze discrepantie is niet aan te geven. Dat de waarde van γ voor de metingen die verricht zijn vóór het verschijnen van de T_{58} helium-temperatuurschaal lager liggen dan de waarden, die gevonden worden met gebruikmaking van de „58-schaal“, is wel te verklaren. Deze verschillen zijn echter niet in staat de afwijkingen in de γ -waarden volledig te dekken. De vrij recente metingen van Filby e.a. [1962] (uitgevoerd o.a. naar aanleiding van de door ons gegeven waarde, die groter is dan die van Corak) gaven in het ^3He -gebied ook een resultaat, dat groter is dan de algemeen als juist aanvaarde γ -waarde van Corak. De verschillen in γ -waarde kunnen niet worden verklaard door onzuiverheidseffecten.

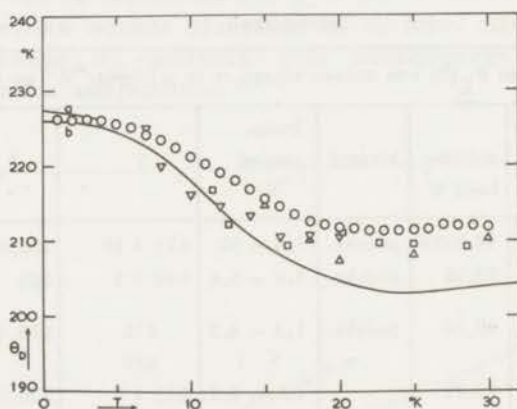


fig. III,5 De Debije-temperatuur θ_D van Ag als functie van de temperatuur. O berekend uit de gegevens van tabel III-3, Δ berekend uit de meetpunten van Meads e.a., ∇ berekend uit de meetpunten van Keesom e.a., \square berekend uit de meetpunten van Eucken e.a.; a en b stellen θ_D -waarden voor berekend volgens de methoden van De Launay en Leighton.

Een te grote waarde voor de soortelijke warmte kan veroorzaakt worden door het gebruik van He-contactgas. Dit zou kunnen leiden tot te grote waarden voor γ en $\theta_D(0)$ afhankelijk van het temperatuur-gebied waarin is gemeten. Indien men het verschil in γ -waarde interpreteert als uitsluitend afkomstig van een vloeibaar-heliumfilm en

dit verschil bij 4 °K aanpast met behulp van de soortelijke warmte van vloeibaar helium, dan moet men bij het λ -punt afwijkingen verwachten van ongeveer 15% van het berekende lineaire verloop van C/T tegen T^2 . Ook kunnen afwijkingen ontstaan door desorptie van het heliumgas. Te verwachten is, dat dit effect de grootste invloed heeft in het gebied van vloeibaar helium.

Uit de huidige experimenten blijkt, dat er geen anomalieën te zien zijn in het gebied bij het λ -punt, noch bij de zilver-, noch bij de koper- en de goud-metingen. Het feit, dat de verschillende meetseries, die aan deze preparaten zijn verricht, binnen de meetnauwkeurigheid overeenstemmen, wijst er op, dat de discrepanties in de γ -waarden niet uitsluitend te wijten zullen zijn aan de contactgas-methode.

In de tabellen III-2, III-4 en III-6 is, indien bekend, aangegeven of door de onderzoekers gebruik is gemaakt van helium als contactgas of van een mechanisch contact. Enkele onderzoekers hebben de eventuele invloed onderzocht van contactgas bij het meten van soortelijke warmten. Corak e.a. vinden geen verschil in de uitkomsten voor de verschillende meetmethoden. Hoare e.a. maken gebruik van een methode met een mechanisch contact en vinden een grote waarde van γ . Het blijkt ook daarom, dat het gebruik van de contactgas methode op zich zelf niet de verschillen in de γ -waarden kan verklaren.

Ook het tweede bezwaar tegen de contactgasmethode (namelijk het feit, dat de thermometer gecalibreerd is in een omgeving met heliumgas, terwijl tijdens de meting in vacuüm wordt gemeten) blijkt niet van doorslaggevende aard. Door de geringe warmteafvoer naar buiten zou de thermometer iets kunnen opwarmen, zodat een te hoge temperatuur wordt gemeten. De gevonden kromme voor de soortelijke warmte zou in dat geval naar hoger temperatuur worden verschoven, hetgeen resulteert in het vinden van een te lage γ -waarde.

De gegevens van de soortelijke warmte van zilver zijn in het gehele temperatuurgebied vergeleken met die van andere onderzoekers, zoals bij goud is gebeurd. De relatieve afwijking in procenten is in figuur III,6 in beeld gebracht. De verschillen bedragen in het vloeibaar waterstofgebied 3 tot 10%.

In tabel III-4 zijn enkele uitkomsten gegeven van θ_D -berekeningen uit elasticiteitsconstanten. De uitkomsten stemmen overeen met de experimenteel gevonden waarden. Het „central-force“-model van Leighton geeft, met gebruikmaking van elasticiteitsconstanten van Neighbours e.a. en zonder rekening te houden met de bijdrage van de vrije elektronen, een zeer goede uitkomst. De temperatuurafhankelijkheid van θ_D blijkt bij hoge temperatuur kwalitatief wel

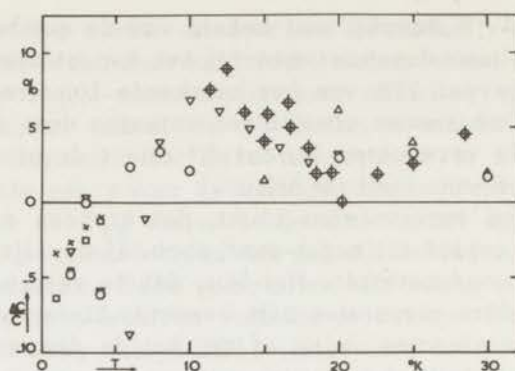


fig. III,6 De procentuele afwijking in de soortelijke warmte van Ag van andere onderzoekers ten opzichte van de in dit proefschrift gegeven waarden. O National Bureau of Standards, Δ Meads e.a., ∇ Keesom e.a., \square Corak e.a., x Martin, \diamond Fücken e.a.

overeen te komen met het experiment, doch quantitatief vrij veel af te wijken. De methoden van Bhatia e.a. [1955], die drie krachtsconstanten gebruikten en de methode van Betts e.a. [1945], die berust op de middeling van voortplantingssnelheden in het kristal, geven evenals die van De Launay goede waarden voor de Debye-temperatuur.

III-4. Meting aan zuiver koper.

Van de edele metalen Au, Ag en Cu zijn aan het laatstgenoemde element de meeste metingen verricht. Een beperkt aantal referenties is opgenomen in tabel III-6. Veelal zijn de metingen, waarnaar wordt verwezen, verricht ter controle van de betrouwbaarheid van een meetmethode.

Het preparaat, waaraan het onderzoek is verricht, bestond uit een cylinder van 210,54 gram koper-Asarco. Volgens het „Research Department of the American Smelting and Refining Company” konden in dit preparaat geen verontreinigingen waargenomen worden met de standaard-spectrografische methoden.

De wijze van monteren van het preparaat, dat door Asarco in de voor het experiment benodigde vorm werd geleverd, was dezelfde als dat van het zilverpreparaat.

Drie onafhankelijke meetseries werden verricht tussen 1,4 en

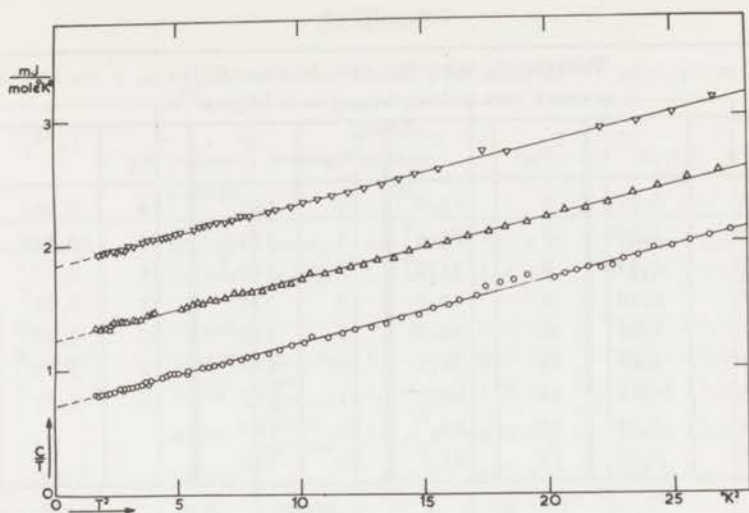


fig. III,7 Soortelijke warmte gedeeld door de temperatuur als functie van T^2 van zuiver Cu voor drie verschillende meetseries. De meetpunten Δ en ∇ zijn respectievelijk 0,5 en 1,1 mJ $grat^{-1} \text{ } ^\circ K^{-2}$ verschoven ten opzichte van de punten \circ .

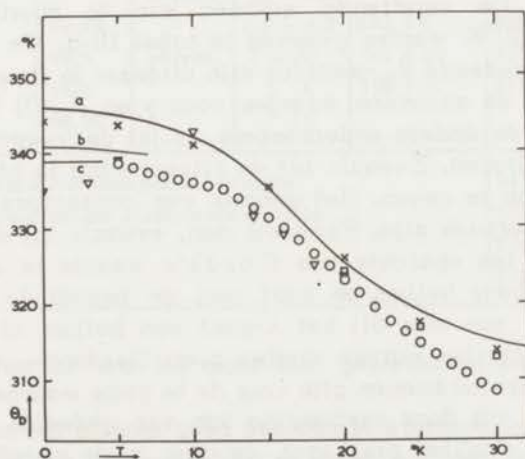


fig. III,8 De Debije-temperatuur θ_D van Cu als functie van de temperatuur. \circ en ∇ berekend uit de gegevens van tabel III-5, ∇ berekend uit gegevens van Kok e.a.; x berekend uit gegevens van Franck e.a., \square berekend uit gegevens van Martin; a en b stellen θ_D -waarden voor berekend volgens de methoden van Leighton en De Launay.

Tabel III-5

Vereffende waarden van de soortelijke warmte van zuiver koper in mJ/grat/ $^{\circ}$ K							
$T_{^{\circ}$ K}	C	$T_{^{\circ}$ K}	C	$T_{^{\circ}$ K}	C	$T_{^{\circ}$ K}	10^{-3} C
1,0	0,771	6	15,2 ⁰	15	191, ³	24	0,865
1,5	1,250	7	22,4 ³	16	233, ³	25	0,988
2,0	1,840	8	31,8 ⁰	17	282, ⁰	26	1,12 ²
2,5	2,58 ¹	9	43,7	18	338	27	1,26 ⁷
3,0	3,50 ⁸	10	58,3	19	402	28	1,42 ⁴
3,5	4,66	11	76,2	20	475	29	1,59 ²
4,0	6,07	12	98,0	21	557	30	1,77 ⁰
4,5	7,78	13	124, ⁰	22	650		
5,0	9,86	14	155, ⁰	23	752		

30 $^{\circ}$ K. Tussen de meetseries werd het preparaat op kamertemperatuur gebracht en werd eenmaal de montage gewijzigd.

De resultaten van deze meetseries zijn tussen 1,4 en 5 $^{\circ}$ K weergegeven in figuur III,7. Uit deze figuur, waarin slechts een gedeelte van de meetpunten is opgenomen, blijkt dat de meetseries zeer goed overeenkomen. De vereffende waarden van de soortelijke warmte tussen 1,4 en 30 $^{\circ}$ K worden gegeven in tabel III-5. De uit de soortelijke warmte berekende θ_D -waarden zijn uitgezet in figuur III,8.

Indien men de gevonden waarden voor γ en $\theta_D(0)$ vergelijkt met de resultaten van andere onderzoekers, blijkt de γ -waarde boven het gemiddelde te liggen. Evenals bij de zilvermeting is hier geen directe reden voor op te geven. Het gebruik van contactgas kan ook hier niet de enige oorzaak zijn. Probeert men, evenals bij de zilvermeting de verschillen ten opzichte van Corak's waarde te verklaren door een film vloeibaar helium en past men de benodigde correctie bij 4 $^{\circ}$ K aan, dan zou men bij het λ -punt van helium afwijkingen van 20% in de soortelijke warmte moeten zien. Desorptie van helium zou eveneens een oorzaak kunnen zijn voor de te grote waarde van γ . Indien men aanneemt, dat door verdamping van een gedeelte van de vloeibaar-heliumfilm van het preparaat, de druk in de vacuumbus zou oplopen tot 10^{-5} mm Hg en men berekent de daartoe benodigde hoeveelheid heliumgas, dan kan men met behulp van de verdampingswarmte van helium een schatting maken van de invloed op de soortelijke warmte. Dit effect blijkt bij ongeveer 2 $^{\circ}$ K kleiner te zijn dan 0,05%. Hoewel een eventuele drukverandering in de vacuumbus niet gecontroleerd kan worden, blijkt uit de vorm van de stookkrommen, dat de

Tabel III-6

Waarden van γ en $\theta_D(0)$ van zuiver koper, γ in $\mu\text{J}/\text{grat}/^\circ\text{K}^2$ en $\theta_D(0)$ in $^\circ\text{K}$.						
	zuiverheid %	kristal	temp. gebied $^\circ\text{K}$	γ	$\theta_D(0)$	contact-methode
dit proefschrift	99,999+	polykr.	1,4 - 30	721 \pm 10	338,9 \pm 0,8	gas
Corak	99,999+	polykr.	1,2 - 5,4	668 \pm 2	343,8 \pm 0,5	{ gas mech.
Veal [1962]	99,999 \pm		< 4,2	692 \pm 9	342,7 \pm 0,3	mech.
Rayne [1956b]	99,999	polykr.	1,5 - 4,2	686 \pm 5	345,1 \pm 0,9	mech.
	99,99	{ge- gloeid	1,5 - 4,2	670 \pm 5	338,9 \pm 0,9	mech.
	99,99	{onge- gloeid	1,5 - 4,2	670 \pm 5	338,9 \pm 0,9	mech.
Rayne [1957]	99,99		< 4,2	687 \pm 12	344,5 \pm 3	mech.
Rayne [1954]	99,9	polykr.	< 1	724 \pm 33		
Zimmerman [1960]			1,3 - 15	690	344	
Ramanathan	99,95	polykr.	1,3 - 4,2	723	334	mech.
Franck [1961]	99,999		0,4 - 1,5	682	327 \pm 22	mech.
	99,999		1,5 - 30	697	344 \pm 2	mech.
Martin [1960a, 1960b]	99,999	{ge- gloeid bewerkt	0,4 - 1,5 20 - 300			
Griffel [1957]	99,99		1,8 - 4,2	691 \pm 6	347 \pm 2	gas
Kok [1936]	99,9	polykr.	1 - 20	745 \pm 20	335 \pm 2	gas
Estermann [1952]	99,6		< 4	753 \pm 10	315 \pm 2	gas
Glaucque [1941]	99,96		> 15			
De Launay: berekend met elektronencorrectie					345,3	
De Launay: berekend zonder elektronencorrectie					340,8	
Leighton:					344	
Betts:					345	

druk minder dan 10^{-6} mm Hg moet zijn geweest tijdens en direct na een meetpunt.

De θ_D -waarden blijken goed overeen te stemmen voor de verschillende onderzoekers. De spreiding in deze waarden is te wijten aan de grens van de meetnauwkeurigheid, hetgeen bijvoorbeeld duidelijk blijkt uit de metingen van Rayne [1954, 1956b, 1957]. In figuur III,9 zijn behalve de uit het experiment gevonden θ_D -waarden tevens de waarden, berekend volgens Leighton's methode, in een grafiek gebracht als functie van de temperatuur. Voor deze berekening is

gebruik gemaakt van de elasticiteitsconstanten van Overton e.a. [1955].

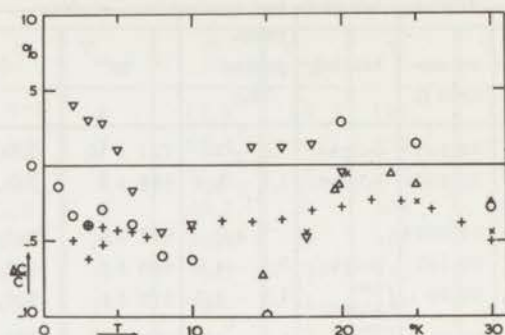


fig. III,9 De procentuele afwijking in de soortelijke warmte van Cu van andere onderzoekers ten opzichte van de in dit proefschrift gegeven waarden. O National Bureau of Standards, Δ Meads e.a., ∇ Kok e.a., + Franck e.a., x Martin.

Boven 4 °K zijn alleen metingen bekend van Martin [1960 a en b], Franck e.a. [1961] en Kok e.a. [1936]. Uit figuur III,9 blijken de resultaten van Martin en Franck e.a. over het gehele temperatuurgebied enige procenten lager te liggen dan de in dit proefschrift gegeven waarden en die van Kok.

III-5. Discussie.

Als oorzaak van de verschillen in γ - en θ_D -waarden werd reeds uitvoerig de invloed van contactgas behandeld. De invloed van de temperatuurschaal kan in het algemeen niet worden nagegaan, daar hiervoor de basisgegevens van de metingen ontbreken. De factor, die hier een beslissende rol speelt, is dT^*/dT , waarin T^* de temperatuur voorstelt gebaseerd op de gebruikte temperatuurschaal. Uit gegevens ontleend aan de „1958-helium-temperatuurschaal“ (National Bureau of Standards [1960a]) blijkt, dat deze factor voor de 1948- en de 1937-schaal bij 2 °K groter dan één is bij 4 °K kleiner dan één. Gegevens over de soortelijke warmte uitgedrukt in deze schalen zullen daarom, indien zij gecorrigeerd worden, een hogere γ en θ_D opleveren. De verschillen in de experimenteel gevonden γ - en θ_D -waarden zijn echter niet te verklaren met het effect van de temperatuurschaal alleen.

Behalve deze factoren speelt ook de zuiverheid van het preparaat een grote rol. De aanwezigheid van chemische verontreinigingen kan zeer grote invloed hebben op de soortelijke warmte. Uit het feit, dat de aanwezigheid van 0,1% Mn de soortelijke warmte bij 1,5 °K ongeveer met een factor 5 doet toenemen, volgt, dat men zeer grote eisen moet stellen aan de preparaten, vooral wat betreft de aanwezigheid van overgangsmetalen. De invloed van niet-overgangsmetalen is over het algemeen zeer gering. Deze verontreinigingen hebben in eerste benadering alleen invloed op γ indien de waardigheid verschilt met die van het basismateriaal. Dit verschil in waardigheid resulteert dan in een verandering van het aantal elektronen per atoom. Indien de toestandsdichtheid van het basismateriaal bij het Fermi-oppervlak sterk afhankelijk is van de energie, hetgeen het geval is als het Fermi-oppervlak raakt aan de Brillouin-zone, zal een variatie in de elektronendichtheid een verandering van de elektronenbijdrage tot de soortelijke warmte veroorzaken. Ook zal de roosterbijdrage tot de soortelijke warmte enigszins veranderen door de aanwezigheid van verontreinigingen.

Rayne [1957] en Veal e.a. [1962] onderzochten deze effecten in de α -phase van Cu-Zn en vonden voor een stijgend Zn-percentage tot ongeveer 10% een toename van γ van 10%. De Debye-temperatuur bleek af te nemen bij toenemend Zn-gehalte.

Fysische verontreinigingen (roosterdefecten) blijken weinig invloed op de soortelijke warmte te hebben. Martin vond, dat in het temperatuurgebied van 20 tot 300 °K de soortelijke warmte van koud bewerkt zuiver koper gemiddeld 0,15% hoger was dan voor een gegloeid preparaat. Rayne vond geen effect van gloeien op de resultaten van zijn metingen.

Granato [1958] geeft aan, gebruik makend van een model waarbij een dislocatielijn vastgepind tussen twee puntfouten in zijn geheel kan „vibreren“, dat deze mobiele dislocaties een bijdrage tot de soortelijke warmte leveren, die evenredig met de temperatuur is. Met een dislocatiedichtheid van 10^{10} tot 10^{11} dislocaties per cm^2 bedraagt deze bijdrage echter minder dan 0,1% van de elektronenterm in de soortelijke warmte van Cu. Martin en Rayne vonden beneden 1 °K, waar praktisch alleen de elektronenterm in de soortelijke warmte een rol speelt, geen merkbare invloed van gloeien of koud bewerken.

Een vergelijking van de experimentele resultaten met de theorie werd reeds gemaakt voor de roosterbijdrage. Hierbij bleek, dat de theoretisch berekende θ_D -waarden en hun afhankelijkheid van de temperatuur voor zilver en koper redelijk goed overeenstemmen met

het experiment. Uit de vorm van de θ_D tegen T krommen kan in principe het verloop van de frequentiespectra worden bepaald. De oorzaak van de verandering van θ_D met de temperatuur is gelegen in het feit, dat het spectrum niet langer voorgesteld kan worden door dat van een continu medium. Een afname van θ_D correspondeert met het stijgen van het frequentiespectrum boven dat van Debye.

Indien men de gevonden waarden voor de elektronenbijdrage tot de soortelijke warmte van goud, zilver en koper vergelijkt met de waarden, die uit het vrije-elektronenmodel worden gevonden, dan ziet men, dat alleen koper aanzienlijk afwijkt. De verhoudingscijfers van de effectieve massa en de vrije elektronenmassa, die werden gevonden uit de gemeten γ -waarden, zijn respectievelijk 1,16, 1,05 en 1,44 voor goud, zilver en koper. De grote afwijking van het vrije-elektronenmodel voor koper kan verklaard worden uit het feit, dat het Fermi-oppervlak juist raakt aan de Brillouin-zone. De toestandsdichtheid heeft in dat geval een waarde, die groter is dan die het vrije-elektronenmodel geeft. Pippard [1957] kwam reeds eerder tot deze conclusie door metingen van het anomale skin-effect. Shoenberg [1959] vond met het De Haas - Van Alphen effect $m^*/m = 1,3$ voor koper. Jones [1937] berekende de vorm van de energieband voor koper. Uit de door hem gevonden elektronendichtheid bij de Fermi-energie volgt $\gamma = 0,725 \text{ mJ/grat}^\circ\text{K}^2$, hetgeen in goede overeenstemming is met het experiment.

Hoofdstuk IV

Legeringen van Au, Ag, Cu, Zn, Mg en Al met overgangsmetalen uit de eerste periode.

IV - 1. Inleiding

De aanleiding tot de metingen van de soortelijke warmte van verdunde legeringen vormden de resultaten van de weerstandsmetingen van Gerritsen en Linde [1951]. Deze resultaten gaven een anomaal gedrag te zien van de soortelijke weerstand als functie van de temperatuur. Een verklaring voor dit gedrag, gegeven door Gerritsen e.a. [1951] en Korringa e.a. [1953], berust op de hypothese, dat extra energieniveaus aan het Fermi-oppervlak aanwezig zijn (zie II-2.1). Indien deze hypothese juist is, moet eveneens een effect in de elektronenterm van de soortelijke warmte gevonden worden, daar deze elektronenterm evenredig is met de toestandsdichtheid aan het Fermi-oppervlak. De mogelijkheid van een coöperatief gedrag van het magnetische spinsysteem werd niet geheel uitgesloten. Het laatst genoemde effect bleek dominerend te zijn bij het onderzoek van de soortelijke warmte.

De opvattingen van Friedel [1956 en 1962] over coöperatieve processen (zie II-2,5) in verdunde legeringen bleken, althans kwalitatief, goed in overeenstemming te zijn met het experiment. De door hem gegeven voorwaarde voor het optreden van deze processen, werd gebruikt voor de keuze van de legeringen, waarvan de soortelijke warmte is gemeten.

Voorlopige resultaten van deze metingen werden reeds eerder gepubliceerd (Du Chatenier e.a. [1962] en De Nobel e.a. [1956, 1958, 1959 en 1962]).

IV - 2. Au-legeringen.

Uitgaande van een viertal preparaten van zuiver goud werd een serie legeringen gemaakt met vanadium, chroom, mangaan en ijzer. De bereidingswijze van de preparaten was afhankelijk van de oplosbaarheid van de overgangsmetalen in Au. De legeringen met goed-oplosbare elementen werden gesmolten in een vacuümoven, die beschreven is in het proefschrift van Knook [1962]. Voor de legeringen met slecht-oplosbare elementen werd een vacuümoven gebruikt, waarbij de smelt kon worden uitgestort in een kroes, zodat de mogelijkheid

van afschrikken van het materiaal aanwezig was. Tevens kon in dit type oven geroerd worden in de smelt.

Met vanadium is een continue serie oplossingen mogelijk met concentraties tot 10%. De legeringen werden gemaakt in kwartskroezen, waarbij het vanadium in het gesmolten goud gestort werd. Tijdens de bereiding werd een vacuüm van 10^{-5} tot 10^{-6} mm kwik gehandhaafd. Nadat de legeringen ca 2 uur vloeibaar geweest waren, werden ze afgeschrikt door koud argongas toe te laten. Een viertal Au-V-legeringen werd gemaakt met nominale concentraties van 0,1, 0,2, 0,7 en 1,4%*. Aan de 0,1 en 0,2% legeringen werd in het laboratorium van de N.V. Philips Gloeilampenfabrieken te Eindhoven een spectrochemische analyse uitgevoerd onder leiding van dr. N. W. H. Addink. De gevonden concentraties (0,08 en 0,15%) weken slechts weinig af van de nominale waarden.

Chroom lost tot 20% goed op in goud. De preparaten werden bereid op gelijke wijze als de vanadiumlegeringen; er werd echter niet afgeschrikt. Twee legeringen werden gemaakt met een nominaal percentage van 0,1 en 0,2. Eveneens werden twee Au-Mn-legeringen met nominaal 0,08 en 0,15% gemaakt; deze legeringen werden met argongas afgeschrikt. Met Mn kan een serie oplossingen met concentraties tot 30% gemaakt worden. Met Fe, dat eveneens goed in Au oplost, werd een legering met een nominaal percentage van 0,09 gemaakt.

De concentratiebepalingen van Cr, Mn en Fe zijn uitgevoerd volgens een methode van Gerritsen e.a. [1957]. Deze methode berust op de bepaling van de temperatuurcoëfficiënt van de elektrische weerstand. Voor legeringen met een geringe oplosbaarheid van het overgangsmetaal zal deze methode een lagere waarde geven voor de concentraties dan methoden, die berusten op spectrografische analyse. De oorzaak hiervan is, dat de weerstandsmethode slechts de concentratie geeft van de werkelijk in vaste oplossing zijnde atomen en niet van de aan de korrelgrenzen uitgescheiden atomen. Van de Mn-, Cr- en Fe-legeringen werden van twee plaatsen stukjes genomen, die, na tot strips te zijn gewalst, dienden voor de weerstandsbeplating. Door stukjes van twee plaatsen te nemen, was tevens een controle mogelijk op de homogeniteit van het preparaat. De gemeten concentraties bleken te zijn: 0,083 en 0,16% Mn; 0,11 en 0,18% Cr en 0,092% Fe.

De voornaamste verontreinigingen in de gebruikte metalen zijn volgens de spectrografische analyse van de leverancier:

Au - Johnson, Matthey & Co. Lab. nr. 26579: Mg en Cu < 1 ppm, Ag 1 ppm.
Cr - JM lab. nr. 4898: sporen Mn, Mg, Cu, Si en Ca.

* Voortdurend wordt onder % verstaan het atomair percentage.

Mn - JM lab. nr. 4135: sporen Mg en Ca.

Fe - JM lab. nr. 6217: Mn 1, Ni 5, Si 5, Ag 1, Mg < 1 ppm, sporen Na.

V - Light & Co. 2N8: Mo 400; Fe 500; Ti 200; Cr 150; Ca 100; Al < 100;
Cu, Ni en Sn < 50 ppm.

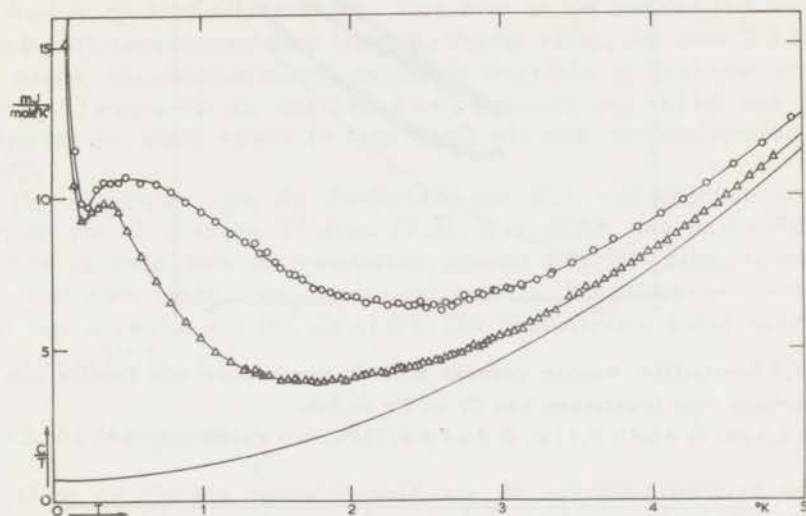


fig. IV,1 Soortelijke warmte gedeeld door de temperatuur als functie van de temperatuur voor twee legeringen van Mn in Au.

○ Au-Mn 0,16 %, △ Au-Mn 0,083 %, — zuiver Au.

De preparaten varieerden in gewicht van 120 tot 200 gram. De thermometer werd aan het preparaat geschroefd met een koperen boutje. Van alle preparaten werd de soortelijke warmte gemeten tussen 1,3 en 30°K, terwijl de legeringen Au-Mn 0,083 en 0,16% en Au-Fe 0,092% tevens onder 1 °K onderzocht werden. De resultaten van de metingen zijn weergegeven in de figuren IV,1 t/m IV,3. In deze figuren is steeds C/T uitgezet als functie van de temperatuur. Dit biedt de mogelijkheid om uit een grafiek van C/T tegen T de entropie te berekenen en in een grafiek van C/T tegen T^2 het verloop te vergelijken met dat, wat men vindt voor een zuiver metaal.

De Au-Mn-legeringen (fig. IV,1) vertonen een aanzienlijke toename van de soortelijke warmte C , in het temperatuurgebied onder 5°K. In het maximum van de C/T tegen T -kromme is de verhouding der soortelijke warmte van de legering en van zuiver Au ongeveer tien. Beneden 0,2 °K vertoont de soortelijke warmte een sterke stij-

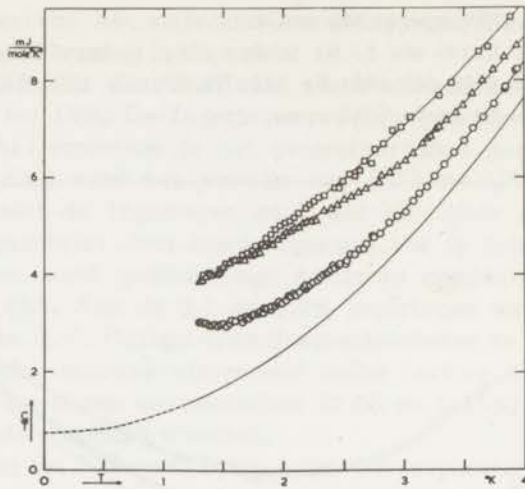


fig. IV,2 Soortelijke warmte gedeeld door de temperatuur als functie van de temperatuur voor legeringen van Cr en Fe in Au.

Au-Cr 0,18%, Δ Au-Cr 0,11%, \circ Au-Fe 0,029%, — zuiver Au.

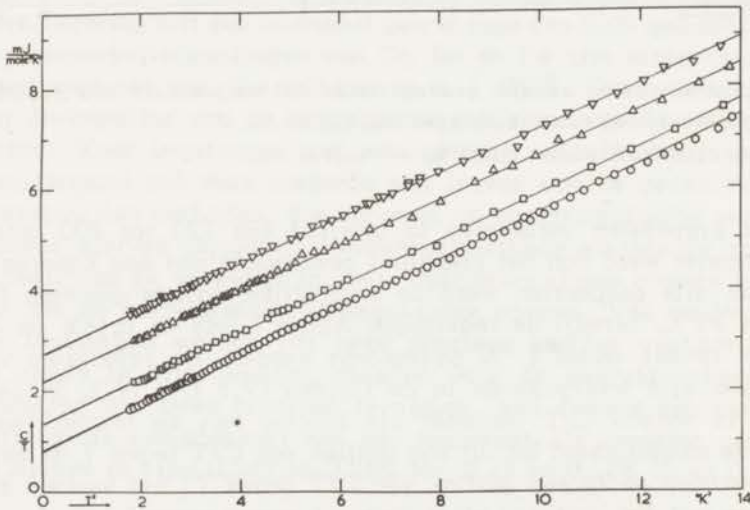


fig. IV,3 Soortelijke warmte gedeeld door de temperatuur als functie van T^2 voor vier legeringen van V in Au.

\circ Au-V 0,1%, \square Au-V 0,2%, Δ Au-V 0,7%, ∇ Au-V 1,4%.

De punten \square , Δ en ∇ zijn respectievelijk over 0,5, 1,0 en 1,5 $\text{mJ grad}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-2}$ ten opzichte van de punten \circ verschoven.

ging, die is te wijten aan de hyperfijnstructuur van het mangaan (zie IV-13). Het anomale gedrag boven $0,2^{\circ}\text{K}$ wordt toegeschreven aan de wisselwerking tussen de Mn-ionen en hangt samen met het optreden van anomalieën in de elektrische weerstand.

In figuur IV,2 zijn opgenomen de resultaten tussen 1 en 4°K van de Au-Cr- en Au-Fe-legeringen. Ook hier is de soortelijke warmte aanzienlijk toegenomen door legeren. Verder blijkt, dat voor $T < 1,7^{\circ}\text{K}$ de beide chroomlegeringen praktisch dezelfde soortelijke warmte hebben. Tevens blijkt, dat een Au-Cr-legering van 0,11% een bijna tweemaal zo groot effect te zien geeft als een Au-Fe-legering van 0,09%.

De resultaten van de Au-V-metingen zijn weergegeven in een grafiek van C/T tegen T^2 (fig. IV,3). Het blijkt, dat de soortelijke warmte gedeeld door de temperatuur lineair met T^2 verloopt, analoog aan wat men vindt voor een zuiver metaal. Vanadium vertoont dus niet een anomalie als Mn, Cr of Fe. Dit verschijnsel wordt nader besproken in IV,7.

IV-3. Ag-legeringen.

Door de slechte oplosbaarheid van de overgangsmetalen van de eerste periode in zilver, is de keus van de legeringen beperkt tot mangaan en chroom. Van deze metalen is mangaan zeer goed oplosbaar in Ag; een continue serie oplossingen tot 47% Mn is mogelijk. De preparaten zijn vervaardigd in kwartskroezen. Tijdens de smeltperiode werd een vacuüm van 10^{-6} mm Hg gehandhaafd. Na langzaam afkoelen van de smelt bleken de preparaten uit enkele grote stukken éénkristal te bestaan. Het gewicht van de preparaten varieerde van 200 tot ruim 450 gram. Een viertal mangaanlegeringen werd gemaakt. De concentraties werden met behulp van weerstandsmetingen vastgesteld op 0,093, 0,285, 0,41 en 1,01%.

Chroom lost zeer slecht op in zilver; in de vloeibare fase is menging tot 15% Cr mogelijk. Om toch enig Cr in oplossing te krijgen moet de smelt afgeschrikt worden. Het Cr werd in het vloeibare Ag gestort. Gedurende enige uren bleef de smelt vloeibaar en werd met een kwartsstaaf geroerd. Het afschrikken van de preparaten gebeurde met koud argongas. De preparaten wogen elk ca 150 gram. De nominale concentraties op grond van het bijgevoegde Cr waren 0,1 en 0,3%. Concentratiebepaling door middel van weerstandsmeting was niet mogelijk, daar hiervoor geen gegevens aanwezig waren. Dr. Addink van de N.V. Philips Gloeilampenfabrieken bepaalde de concentraties. Het bleek, dat het chroom goed was opgelost en redelijk homogeen was verdeeld; de gemeten concentraties waren 0,099 en 0,28%.

De voornaamste verontreinigingen in de gebruikte metalen waren:
 Ag - JM lab. nr. 8439 voor de Ag-Mn-legeringen: Fe 10; Mn 1; Mg, Cu en
 Ca < 1 ppm.
 Ag - Tadanac High Purity: 0,1 - 0,2 ppm Pb, Cu en Bi.
 Mn - JM lab. nr. 4135: sporen Mg en Ca.
 Cr - JM lab. nr. 2945: Fe 20; Cu 5 ppm, sporen Pb.

Bij de Mn-legeringen werd de thermometer aan het preparaat gesoldeerd. De warmtecapaciteit van het gebruikte zuivere tin werd in rekening gebracht. Bevestiging van de thermometer met een boutje werd toegepast bij de Cr-legeringen. Alle preparaten werden onderzocht tussen 1,3 en 30 °K, terwijl de metingen aan de legeringen Ag-Mn 0,09% en Ag-Mn 1,01% tevens tussen 0,03 en 0,5 °K werden verricht.

De resultaten van de Ag-Mn-legeringen zijn weergegeven in figuur IV,4. Het blijkt, dat het maximum in C/T naar hogere tempera-

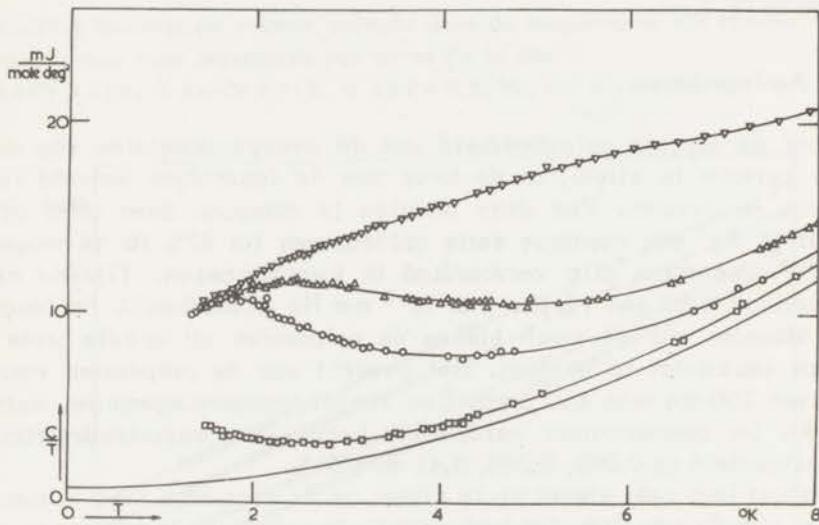


fig. IV,4 Soortelijke warmte gedeeld door de temperatuur als functie van de temperatuur voor vier legeringen van Mn in Ag.
 ▽ Ag-Mn 1,01%, △ Ag-Mn 0,41%, ○ Ag-Mn 0,285%, □ Ag-Mn 0,093%, — zuiver Ag.

tuur verschuift, indien het Mn-gehalte toeneemt. De anomalie in de soortelijke warmte bij Ag-Mn 1,01% blijkt zich uit te strekken over een zeer groot temperatuurtraject. Bij 20 °K bedraagt het verschil met zuiver zilver nog 3%. Net als bij de Au-Cr-legeringen blijken

hier de 0,285, de 0,41 en de 1,01% legeringen samen te komen bij temperaturen beneden $1,8^{\circ}\text{K}$. De Ag-Mn-legeringen werden eveneens in een magneetveld gemeten; de resultaten van deze metingen worden besproken in IV-9.

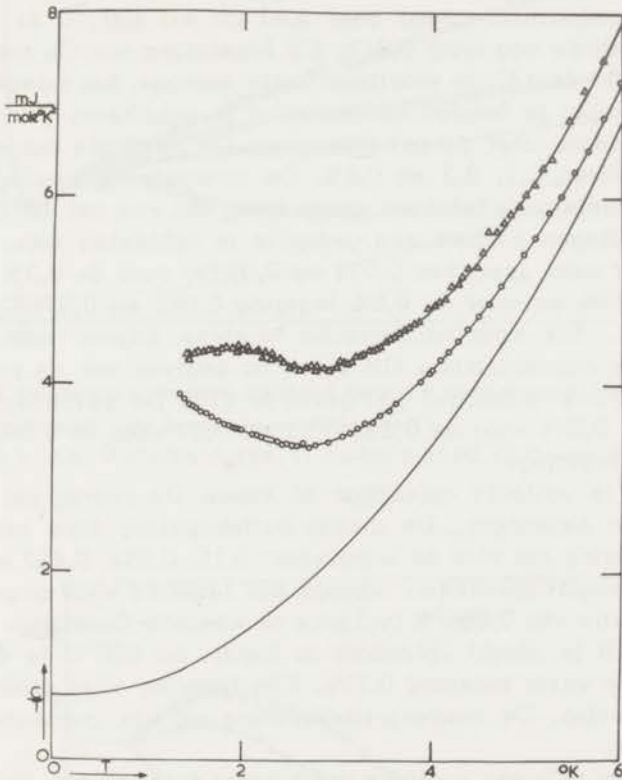


fig. IV,5 Soortelijke warmte gedeeld door de temperatuur als functie van de temperatuur voor twee legeringen van Cr in Ag.

Δ Ag-Cr 0,28%, \circ Ag-Cr 0,099%, — zuiver Ag.

Figuur IV,5 geeft de resultaten van de metingen aan de Ag-Cr-legeringen. In het gebied boven $1,3^{\circ}\text{K}$ blijken de krommen voor de twee legeringen nog niet samen te komen op de wijze, die voor de Au-Cr-legeringen werd gevonden.

IV-4. Cu-legeringen.

Aan verdunde legeringen van Cu met overgangsmetalen zijn wellicht de meeste onderzoeken gedaan op het gebied van de elektrische weerstand en de soortelijke warmte.

Legeringen met chroom zijn moeilijk te maken. Volgens Hansen [1958] is bij 1075 °C in vaste toestand slechts 0,8% Cr oplosbaar. De oplosbaarheid neemt zeer snel af: bij 400 °C is de evenwichtsconcentratie nog maar 0,04%. De legeringen van Cu met Cr zijn daarom gemaakt door Cr in vloeibaar Cu te brengen, het mengsel enkele uren gesmolten te houden en daarna af te schrikken. Vermoedelijk zijn de legeringen niet geheel homogeen. De nominale concentraties van het Cr waren 0,1, 0,3 en 0,6%. De concentratiebepalingen door middel van weerstandsmetingen gaven aan, dat van het Cr in de 0,3 en 0,6% legeringen slechts een gedeelte in oplossing was. Voor de 0,1% legering werd gevonden 0,074 en 0,093%; voor de 0,3% legering 0,057 en 0,059% en voor de 0,6% legering 0,082 en 0,076%. Te verwachten was, dat spectrochemische analyse hogere waarden zou geven voor de concentraties. Dit bleek na analyse van de preparaten door dr. Addink inderdaad het geval te zijn. De gevonden concentraties waren 0,073 voor de 0,1%; 0,33 en 0,27 voor de 0,3% en 0,56 voor de 0,6% legering.

Mangaan is volledig oplosbaar in koper. De legeringen zijn afgeschrikt met heliumgas. De concentratiebepaling door middel van weerstandsmeting gaf voor de legeringen: 0,15, 0,354, 0,452 en 1,15%.

IJzer is slecht oplosbaar. Slechts één legering werd gemaakt met een concentratie van 0,086⁵% (volgens de weerstandsmeting).

Ook kobalt is slecht oplosbaar in koper: bij 500°C is de oplosbaarheid in de vaste toestand 0,13%. Eén legering werd gemaakt door snel af te koelen. De concentratiebepaling gaf als concentratie aan kobalt 0,091%.

Met Ni vormt Cu een continue serie vaste oplossingen. De legeringen werden afgeschrikt in water. Twee legeringen werden gemaakt met concentraties van 0,100 en 0,530%.

De voornaamste verontreinigingen van de uitgangsmaterialen zijn:

Cu - JM lab. nr. 4774 voor de Cu-Mn- en Cu-Fe-legeringen: Ni < 3; Pb < 4
en Ag < 2 ppm.

Cu - Asarco: Se en S < 1 ppm.

Cr - JM lab. nr. 2944: sporen Mg, Ca en Na.

Mn - JM lab. nr. 4135: sporen Mg en Ca.

Fe - JM lab. nr. 2262: Ni < 76; Mn 5; Al 1; Si en Ag 5; Ca 5-10 ppm.

Co - JM lab. nr. 5458: Fe < 100; Mn 1; Mg 2; Al 5; Si 30; Cu 1 ppm.

Ni - JM lab. nr. 2614: Fe 8; Mn 1; Ca 3; Na 1; Si 6; Cu 1; Ag < 1 ppm.

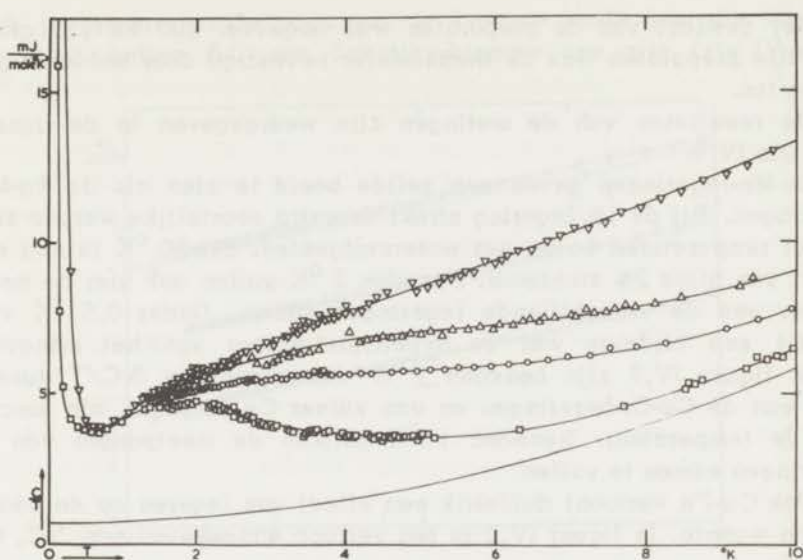


fig. IV,6 Soortelijke warmte gedeeld door de temperatuur als functie van de temperatuur voor vier legeringen van Mn in Cu.

∇ Cu-Mn 1,15%, Δ Cu-Mn 0,45%, \circ Cu-Mn 0,354%, \square Cu-Mn 0,15%, — zuiver Cu.

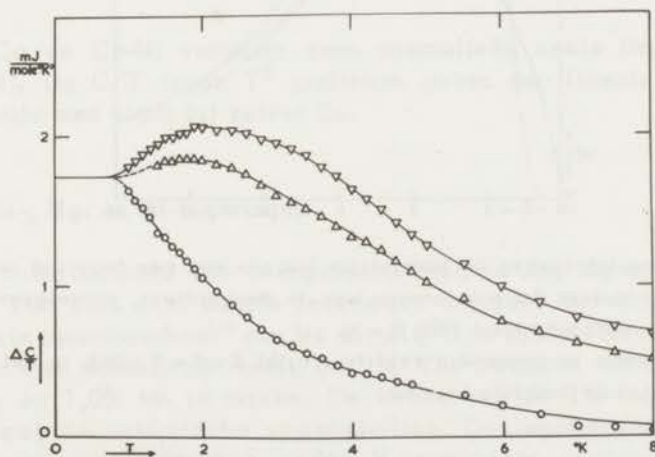


fig. IV,7 Verschil tussen de soortelijke warmte gedeeld door de temperatuur van drie Cu-Cr-legeringen en zuiver Cu als functie van de temperatuur.

∇ Cu-Cr 0,56%, Δ Cu-Cr 0,30%, \circ Cu-Cr 0,073%.

Het gewicht van de preparaten was ongeveer 200 tot 250 gram. Aan alle preparaten was de thermometer bevestigd door solderen met zuiver tin.

De resultaten van de metingen zijn weergegeven in de figuren IV,6 t/m IV,9.

De Cu-Mn-legeringen geven een zelfde beeld te zien als de Ag-Mn-legeringen. Bij de 1% legering strekt de extra soortelijke warmte zich uit tot temperaturen boven het waterstofgebied. Bij 30 °K is nog een effect van bijna 2% zichtbaar. Beneden 2 °K vallen ook hier de meetpunten van de verschillende legeringen samen. Onder 0,5 °K verschijnt een bijdrage van de hyperfijnstructuur van het mangaan.

In figuur IV,7 zijn beneden 8 °K de verschillen $\Delta C/T$, tussen C/T van de Cu-Cr-legeringen en van zuiver Cu uitgezet, als functie van de temperatuur. Beneden 1 °K blijken de meetpunten van de legeringen samen te vallen.

Ook Cu-Fe vertoont duidelijk een effect van legeren op de soortelijke warmte. In figuur IV,8 is het verloop aangegeven van ΔC , het

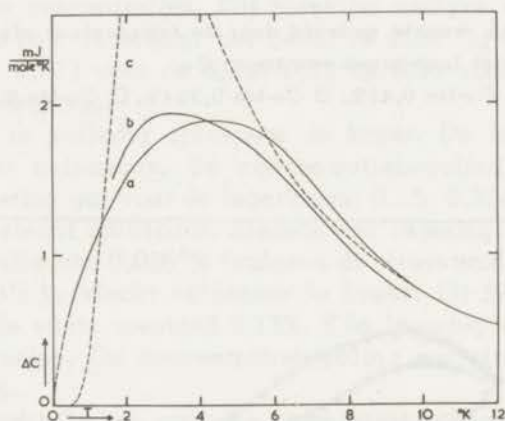


fig. IV,8 Verschil tussen de soortelijke warmte van een legering van 0,086% Fe in Cu en zuiver Cu als functie van de temperatuur, vergeleken met een berekende Schottky-kromme voor $S = \frac{1}{2}$.

a) Cu-Fe 0,086% in uitwendig veld $H = 0$, b) Cu-Fe 0,086% in veld $H = 8,1$ kOe, c) berekende Schottky-kromme.

verschil tussen de soortelijke warmte van de legering en van zuiver Cu, als functie van de temperatuur. Het blijkt, dat ΔC een breed maximum heeft bij ongeveer 5 °K. In de figuur zijn tevens de resultaten van een meting in een magnetisch veld van 8,1 kOe weergegeven.

Ook is opgenomen de vorm van de kromme zoals men die zou verwachten, indien ΔC een Schottky-kromme zou zijn (zie IV-9).

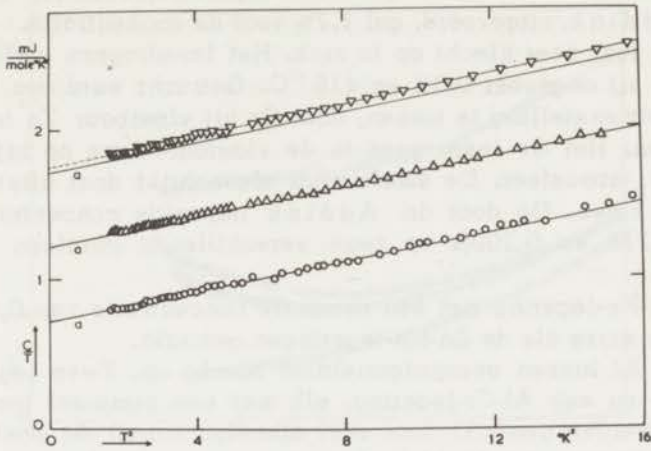


fig. IV,9 Soortelijke warmte gedeeld door de temperatuur als functie van T^2 voor legeringen van Ni en Co in Cu.

O Cu-Ni 0,100%, Δ Cu-Ni 0,530%, ∇ Cu-Co 0,091%

De resultaten voor Cu-Ni 0,530% en Cu-Co 0,091% zijn respectievelijk over 0,5 en 1,0 mJ $\text{grat}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-2}$ verschoven ten opzichte van Cu-Ni 0,100%. De getrokken lijnen a stellen de resultaten van zuiver Cu voor.

Cu-Co en Cu-Ni vertonen geen anomalieën zoals Mn, Cr of Fe (fig. IV,9). De C/T tegen T^2 grafieken geven een lineair verband te zien, zoals men vindt bij zuiver Cu.

IV-5. Zn-, Mg- en Al-legeringen.

De oplosbaarheid van overgangsmetalen in Zn, Mg en Al is zeer gering. Van zink zijn enkele legeringen gemaakt met Mn, Cr en Fe. De „vaste oplosbaarheid“ van Mn bij 416°C is 0,58%, terwijl het fase-diagram een eutecticum heeft bij 1% Mn. Getracht werd legeringen met 0,1 en 1,0% Mn te maken. De keuze van de 1% legering hangt samen met de eutectische samenstelling. De legeringen werden gesmolten in kwartskroezen onder H_2 -atmosfeer, gedurende enkele uren vloeibaar gehouden en daarna snel afgekoeld met H_2 -gas. De concentraties werden bepaald door dr. Addink en bedroegen 0,071% op twee plaatsen van de 0,1% legering en 1,55% op twee plaatsen van

de 1,0% legering. De preparaten bleken dus homogeen te zijn. De grote afwijking in het Mn-percentages van de 1% legering is niet verklaarbaar. Een controlemeting met röntgenfluorescentie, eveneens door dr. Addink uitgevoerd, gaf 1,2% voor de concentratie.

Chroom lost zeer slecht op in zink. Het fasediagram vertoont een eutecticum bij ongeveer 0,3% en 418 °C. Getracht werd een legering met deze samenstelling te maken, door Cr bij vloeibaar Zn te voegen en te roeren. Het Cr loste goed in de vloeibare fase op bij 800 °C en onder H₂-atmosfeer. De smelt werd afgeschrikt door uitstorten in een koude kroes. De door dr. Addink bepaalde concentraties bedroegen 0,215 en 0,200% op twee verschillende plaatsen van het preparaat.

Een Zn-Fe-legering met een nominale concentratie van 0,1% werd op dezelfde wijze als de Zn-Mn-legeringen gemaakt.

Ook in Al lossen overgangsmetalen slecht op. Twee legeringen, een Al-Fe- en een Al-Cr-legering, elk met een nominaal percentage van 0,1%, werden gemaakt door snel afkoelen vanuit de smelt. Fluorescentiemetingen aan de Al-Fe-legering wezen uit, dat aanzienlijke homogeniteitsvariaties in het preparaat bestonden.

Van de oplosbaarheid van Cr in Mg is weinig bekend. Enige pogingen om een homogene legering te maken, hadden geen goed resultaat. Tenslotte werd een 0,1% preparaat verkregen van Metals Research Ltd in Cambridge. Hoewel het preparaat volgens de door deze firma verrichte micro-hardheidsproeven redelijk homogeen scheen te zijn, bleek achteraf uit spectrografische analyse de Cr-concentratie aan de bovenkant van het preparaat 0,02% en aan de onderkant 3,3% te zijn. Dit wijst er op, dat slechts een zeer klein gedeelte van het Cr opgelost was en dat er niet-opgelost Cr of Cr-rijke gebieden in het preparaat kunnen bestaan.

De voornaamste verontreinigingen van de uitgangsmaterialen zijn:

Zn - JM lab. nr. 11529 voor de Zn-Mn- en Zn-Fe-legeringen; zuiverheid 99,999%.

Zn - Light & Co. voor Zn-Cr: Cu, Cd en Pb 1; Fe 5 ppm.

Al - JM lab. nr. 21098; geen gegevens aanwezig.

Cr - JM lab. nr. 2945: Fe 20; Cu 5 ppm, sporen Pb.

Mn - JM lab. nr. 4135: sporen Mg en Ca.

Fe - JM lab. nr. 6217: Ni 5; Mn 1; Si 5; Ag 1; Mg < 1 ppm; sporen Na.

De thermometer werd bij de Zn-legeringen aan het preparaat gesoldeerd. Bij de Al-legeringen werd gebruik gemaakt van een koperen boutje waaraan de thermometer was bevestigd.

De resultaten van de Zn-legeringen zijn in fig. IV,10 weergegeven. Het blijkt, dat Zn-Mn en Zn-Cr een anomaal gedrag vertonen,

terwijl de kromme van Zn-Fe binnen de meetnauwkeurigheid samenvalt met die van zuiver Zn (zie IV-7).

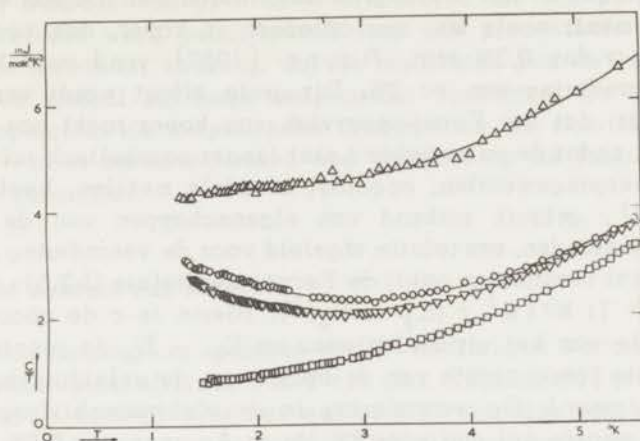


fig. IV,10 Soortelijke warmte gedeeld door de temperatuur als functie van de temperatuur voor legeringen van Mn, Cr en Fe in Zn.

□ Zn-Fe 0,1%, ▽ Zn-Cr 0,21%, ○ Zn-Mn 0,071%, △ Zn-Mn 1,5%.

De Al-legeringen vertonen geen anomalie zoals gevonden is bij bijvoorbeeld Cu-Fe of Cu-Cr. Wel werd als neveneffect een verhoging van het sprongpunt van de supergeleiding gevonden in Al-Fe.

IV-6. Niet magnetische invloeden op de soortelijke warmte.

Zoals reeds in hoofdstuk II werd aangegeven, moet als oorzaak van de anomalie in de soortelijke warmte beschouwd worden, de opheffing van de ontardingsgraad van het grondniveau van de magnetische ionen. Onder niet-magnetische invloeden op de soortelijke warmte moeten worden verstaan, effecten, die niet gekoppeld zijn aan het feit, dat de verontreinigingen een magnetisch moment hebben. Onderscheid moet gemaakt worden tussen invloeden op de elektronbijdrage en op de roostergolfbijdrage tot de soortelijke warmte.

Uitgaande van het model van Thomas-Fermi berekende Friedel [1954] de verandering van de toestandsdichtheid bij de Fermi-energie, door toevoegen van een verontreiniging in een concentratie c . Voor het geval, dat het oplosmiddel een parabolische valentieband heeft met p elektronen per atoom, geldt de relatie $\Delta \gamma / \gamma = cZ/3p$,

waarin $\Delta\gamma/\gamma$ de relatieve verandering van de elektronenbijdrage tot de soortelijke warmte is en Z het valentieverschil tussen het verontreinigings- en het uitgangsmetaal. Indien men 1% van een tweewaardig element, zoals Mn, zou oplossen in koper, dan zou de verandering in γ dus 0,3% zijn. Rayne [1957] vond voor 1% Zn in Cu een verandering van ca 2%. Dit grote effect wordt veroorzaakt door het feit, dat het Fermi-oppervlak van koper raakt aan de Brillouin-zone, zodat de valentieband niet langer parabolisch is.

Voor overgangsmetalen, opgelost in edele metalen, heeft Friedel [1962], gebruik makend van eigenschappen van de virtueel gebonden toestanden, een relatie afgeleid voor de verandering $\Delta N(E_F)$ van het aantal toestanden nabij de Fermi-energie (zie II-2.5): $\Delta N(E_F) = (2c/\pi) (2l + 1) W / \{W^2 + (E_F - E_0)^2\}$. Hierin is c de concentratie, W de breedte van het virtueel niveau en $E_F - E_0$ de plaats van de Fermi-energie ten opzichte van de bodem van de geleidingsband ($l = 2$ voor d-elektronen). De verandering in de elektronenbijdrage tot de soortelijke warmte zal dan voor 1% Mn in Au ongeveer 0,8% zijn. Op grond van deze theoretische beschouwingen kan worden verondersteld, dat voor de verdunde legeringen met concentraties kleiner dan 1%, geen meetbaar effect in de elektronenbijdrage tot de soortelijke warmte gevonden moet worden.

De invloed van legeren op de Debije-temperatuur θ_D , is zeer complex. De uitdrukking voor θ_D , gegeven door De Launay [1956], biedt de mogelijkheid de invloed van legeren na te gaan, indien gegevens over elasticiteitsconstanten C_{44} van de legeringen aanwezig zijn. Uit de relatie blijkt eveneens de invloed van de roosterafstand a :

$$\theta_D^3 = \text{const.} (C_{44}/\rho)^{3/2} f(s,t)/V = \text{const.} (C_{44}a/M)^{3/2} f(s,t).$$

Hierin is M het moleculair gewicht, $f(s,t)$ een factor die afhankelijk is van de anisotropie van het materiaal. De verandering van de roosterafstand is afhankelijk van het valentieverschil en van het verschil in atomair volume V van het oplosmiddel en de verontreiniging. De elasticiteitsconstante is ook afhankelijk van de roosterafstand. Metingen van roosterafstanden in Cu-Mn, Au-Mn en Ag-Mn van Calvert e.a. [1962] geven als resultaat, dat $\Delta a/a$ voor Cu-Mn positief is en voor Ag-Mn en Au-Mn negatief.

Gegevens over elasticiteitsconstanten van legeringen van edele metalen met overgangsmetalen zijn alleen bekend van het systeem Cu-Mn (Waldorf [1960]). Uit deze gegevens blijkt, dat de verandering in θ_D lineair is in de concentratie van Mn: $\Delta\theta_D = -0,6^\circ\text{K}/\%\text{Mn}$. Dit is in overeenstemming met de resultaten van metingen der soortelijke warmte aan Cu-Mn-legeringen bij hoge temperaturen. Wel

blijkt een merkbaar effect in θ_D op te treden bij de Au-, Ag- en Zn-legeringen. Voor temperaturen boven 10 °K blijken de experimenteel gevonden waarden van C/T af te wijken van die van de zuivere metalen. Hiervoor werd gecorrigeerd door een procentuele verandering in θ_D toe te staan, zodanig, dat de resultaten van de legeringen en het zuiver metaal bij hoge temperatuur aansloten. De eis, dat bij hoge temperatuur de magnetische bijdrage aan de soortelijke warmte met $1/T^2$ moet afnemen, vormt een controle op de juiste uitvoering van deze correctie.

IV-7. Het schema van Friedel.

Gebruik makend van metingen van de soortelijke warmte kan men de theoretische voorspellingen van Friedel [1958,1962] en Blandin [1959,1961] toetsen over het wel of niet optreden van coöperatieve processen. Daartoe zijn in tabel IV-1 alle metingen van de soortelijke warmte aan legeringen van overgangsmetalen in de metalen Au, Ag, Cu, Zn, Mg en Al opgenomen, aangevuld met resultaten van andere auteurs. Eveneens is in deze tabel aangegeven of een effect in de elektrische weerstand is gevonden. Voor uitvoerige literatuurverwijzingen hierover wordt verwezen naar overzichtsartikelen van Van den Berg [1960,1962]. In de tabel is bij de overgangsmetalen het aantal ongepaarde elektronen (p) opgegeven, die zij zouden hebben, indien één elektron zou worden afgestaan aan de geleidingsband. Bij de niet-magnetische metalen is de Fermi-energie, E_F , berekend uit het vrije elektronenmodel aangegeven. Met behulp van de „vuistregel“ van Friedel (zie II-2.5) $p\Delta E > W$, is in de tabel aangegeven welke legeringen een magnetisch effect zouden moeten vertonen. De relatie $p\Delta E > W$ is de voorwaarde, waaraan moet zijn voldaan, indien de spinrichtingen ontkoppeld zijn. Hierin is ΔE de spin-spin-wisselwerkingsenergie in het vrije atoom en W de breedte van de virtueel gebonden toestand. De wisselwerkingsenergie ΔE is het gemiddelde energieverschil tussen een paar d-elektronen met spins parallel en antiparallel. De waarde van ΔE wordt op grond van spectroscopische gegevens van het vrije atoom geschat op 0,8 eV. W is volgens Friedel in eerste benadering gelijk aan $E_F/3$. In de tabel moeten de legeringen boven de dikke lijn een coöperatief effect vertonen.

De overeenstemming met de uitkomsten van de metingen van de soortelijke warmte blijkt zeer goed te zijn. Slechts voor enkele legeringen is geen overeenstemming gevonden. Dit is voor de legeringen in de tabel alleen het geval voor Mg-Cr. Voor deze legering werd

Tabel IV - 1

Optreden van anomalieën in de soortelijke warmte en de elektrische weerstand.							
	E_F (eV)	5,5	5,5	7,0	7,5	9,5	13,0
p		Au	Ag	Cu	Mg	Zn	Al
5	Cr	+ ●	+ ●	+ ●	▲?	+ ●	- ▲
4	Mn	+ ●	+ ●	+ 0 ²⁾ ●	+ Δ ⁶⁾ 0 ⁷⁾	+ ●	- Δ ⁸⁾
3	Fe	+ ●		+ 0 ³⁾ ●	+ — Δ ⁶⁾	▲	- ▲
2	Co	? ¹⁾ 0		? ⁴⁾ ▲			-
1	Ni	-		Δ ⁵⁾ ▲			-

+ weerstand vertoont een anomalie
 - weerstand vertoont geen anomalie
 ● soortelijke warmte vertoont een anomalie
 ▲ soortelijke warmte vertoont geen anomalie
 0 anomalie in de soortelijke warmte gevonden door anderen
 Δ geen anomalie in de soortelijke warmte gevonden door anderen.
 ? dubieuze anomalie

1) Crane [1962] 3) Franck [1961] 5) Guthrie [1958] 7) Martin [1961a]
 2) Zimmerman [1960] 4) Crane [1961a] 6) Logan [1957] 8) Martin [1961b]

met behulp van een grafiek van C/T tegen T^2 tussen 1 en 5 °K de waarde van γ en θ_D berekend. Het bleek dat $\gamma = 1,24$ mJ/grat °K² en $\theta_D = 363$ °K. Indien deze waarden worden vergeleken met die voor zuiver Mg, blijkt dat het legeren geen invloed heeft gehad op deze constanten. Martin [1961c] geeft $\gamma = 1,23$ mJ/grat °K² en $\theta_D = 440 \pm 83$ °K en Smith [1955] geeft $\gamma = 1,23$ mJ/grat °K² en $\theta_D = 406$ °K. Het niet vinden van een anomalie boven 1,3 °K betekent echter niet, dat er geen effect aanwezig kan zijn. Logan e.a. [1957] vonden voor Mg-Mn 0,043% boven 3 °K geen effect. Martin toonde echter aan, dat in Mg-Mn wel degelijk een effect bestaat, dat in verband met de lage concentratie Mn pas meetbaar is beneden ca 2 °K. Het feit, dat Logan voor Mg-Fe boven 3 °K geen anomalie vond, sluit dus ook het bestaan van een effect voor deze legering niet uit.

Daar de concentratie van het Cr in het Mg waarschijnlijk zeer gering is (zie IV-5) kan niet met zekerheid vastgesteld worden dat Mg-Cr niet voldoet aan het schema van Friedel.

Ook de legeringen Cu-Ni, Cu-Co, Zn-Fe, Al-Fe en Al-Cr bieden de mogelijkheid om de waarden van γ en θ_D te vergelijken met de zuivere metalen. Cu-Ni 0,1% geeft dezelfde waarden als zuiver Cu, terwijl Cu-Ni 0,6% een waarde geeft, die ongeveer 1% hoger is dan die van zuiver Cu, hetgeen te verklaren is met het bandenmodel (IV,6). Zn-Fe 0,1% geeft $\gamma = 0,65$ mJ/grat $^{\circ}\text{K}^2$ en $\theta_D = 299$ $^{\circ}\text{K}$, hetgeen goed overeenkomt met de waarden van Zimmerman e.a. [1962], Seidel e.a. [1958] en Silvidi e.a. [1950]. Ook de γ - en θ_D -waarden voor Al-Fe en Al-Cr komen goed overeen met die van het zuivere materiaal. Gevonden werd hier $\gamma = 1,39$ mJ/grat $^{\circ}\text{K}^2$ en $\theta_D = 420$ $^{\circ}\text{K}$.

De waarde van $\gamma = 0,75$ mJ/grat $^{\circ}\text{K}^2$ voor Cu-Co 0,09% wijkt echter duidelijk af van die van zuiver Cu ($\gamma = 0,72$ mJ/grat $^{\circ}\text{K}^2$). Metingen van de soortelijke warmte van Crane e.a. [1961a] aan Cu-Co-preparaten met hogere concentraties Co, geven anomalieën te zien, die corresponderen met een bijdrage in de soortelijke warmte, die onafhankelijk is van de temperatuur. Dergelijke anomalieën zijn eveneens gevonden in Au-Co door Crane [1962], in Cu-Co door Tournier e.a. [1962] en in nikkelrijke Cu-Ni-legeringen door Keesom e.a. [1940] en Guthrie e.a. [1958]. Deze effecten blijken afkomstig te zijn van precipitaties van Co of Ni. De clusters van Co of Ni geven dan aanleiding tot een soort superparamagnetisme, dat volgens Schröder [1961] een constante bijdrage tot de soortelijke warmte geeft in het beschouwde temperatuurgebied. Het bestaan van kobaltrijke clusters in Cu-Co en Au-Co is aangetoond door microscopisch onderzoek, terwijl voor het geval van Au-Co en Cu-Ni het gedrag van de susceptibiliteit in overeenstemming is met het model van clusters (voor Cu-Ni zie Van Elst e.a. [1962]).

Het was wenselijk ook legeringen te onderzoeken met V, Ti of Sc, die ook een aantal ongepaarde elektronen hebben. Daartoe werd een aantal metingen aan Au-V verricht. De resultaten geven wat de soortelijke warmte betreft, geen anomalie als bij Au-Mn te zien. Dit is niet in overeenstemming met de verwachtingen gebaseerd op het schema van Friedel. Weerstandsmetingen van Linde [1958] aan Au-V geven een vreemd beeld te zien met een minimum in de weerstand bij kamertemperatuur voor concentraties Vanadium groter dan 1,6%. Vogt e.a. [1959] vinden voor Au-Ti-legeringen alleen een temperatuurafhankelijk paramagnetisme en tevens dat voor Au-V-legeringen het van de temperatuur afhankelijke deel van χ afneemt met toenemend V-gehalte. Als verklaring geven zij aan, dat voor hoge

concentraties V, eventueel gesplitste halfbanden $3d\uparrow$ en $3d\downarrow$ zo verbreed zijn, dat zij geen invloed meer hebben op de magnetische eigenschappen van deze legeringen. Het van de temperatuur onafhankelijke deel van χ voor de Au-V-legeringen neemt in waarde snel toe met de concentratie. Indien men aanneemt, dat het oplossen van V slechts resulteert in een stijging van $N(E_F)$, de toestandsdichtheid aan het Fermi-oppervlak, dan kunnen de χ -metingen vergeleken worden met de waarde van de elektronenterm van de soortelijke warmte. Voor de 0,1, 0,2, 0,7 en de 1,4% legeringen werd respectievelijk voor γ gevonden: 0,80, 0,84, 1,17 en 1,23 mJ/grat $^{\circ}\text{K}^2$, terwijl voor zuiver goud $\gamma = 0,74$ mJ/grat $^{\circ}\text{K}^2$. Het blijkt, dat de berekende stijging in $N(E_F)$ uit de χ -metingen ongeveer een factor vier groter is dan die uit de soortelijke warmte. Dit effect is hetzelfde als werd gevonden voor Cu-Ni-legeringen. Het kan ten dele worden verklaard, indien bij het bandenmodel rekening wordt gehouden met exchange-effecten. De grootte van de uit de soortelijke warmte afgeleide verandering van $N(E_F)$ is echter niet te verklaren met het bandenmodel, ook al neemt men aan, dat alle elektronen buiten de „gasschil“ $3s^2 3p^6$ van het vanadium aan de geleidingsband worden afgestaan.

Uit het feit, dat de voorspellingen van Friedel zeer goed in overeenstemming zijn met de resultaten van de soortelijke warmte en de elektrische weerstand, mag worden geconcludeerd, dat het beeld van de virtueel gebonden toestand voor de verdunde legeringen goed voldoet. Quantitatieve vergelijking met het experiment is echter niet goed mogelijk; daarvoor is de theorie nog niet voldoende uitgewerkt. De konsekwenties van de theorie, wat betreft het magnetisch moment van de overgangsmetalen en het gedrag van de soortelijke warmte bij zeer lage temperaturen, zullen in de komende paragrafen behandeld worden.

IV-8. Valentie en spin van overgangsmetalen in de verdunde legeringen.

Het aantal ongepaarde elektronen, dat in tabel IV-1 is opgegeven bij de overgangsmetalen, is erop gebaseerd, dat deze metalen één elektron afstaan aan de geleidingsband. Gegevens over de waardigheid van overgangsmetalen kunnen worden ontleend aan metingen van roosterafstanden, susceptibiliteit en soortelijke warmte.

Cockayne e.a. [1961] bepaalden de valentie van Mn, Fe, Co, en Ni in de hcp ζ -fase van Cu-Ge. Voor deze ζ -fase heeft men gevonden, dat de verhouding tussen de roosterafstanden langs de a- en c-as constant is voor een vast aantal valentie-elektronen per atoom.

Deze verhouding verandert niet, indien ternaire legeringen met deze fase gemaakt worden. Metingen van de roosterafstanden gaven voor Mn als valentie 1,6 tot 1,4, afhankelijk van de concentratie Mn. Voor Fe, Co en Ni werd een éénwaardige valentie gevonden. De gevonden waardigheid van de overgangsmetalen blijkt echter af te nemen met toenemende concentratie van het overgangsmetaal. Deze concentratie-afhankelijkheid kan wellicht worden verklaard door te bedenken, dat met stijgend aantal elektronen per atoom de Fermi-energie toeneemt. De virtuele toestand gelegen juist boven E_F zal dan langzamerhand worden opgevuld. Analoge experimenten van Henderson e.a. [1962] geven voor Mn in Au-Sn en Ag-Sn als valentie respectievelijk de waarden 2 en 1,8. Fe en Ni geven in beide systemen respectievelijk 1 en 0,8 als valentie. Ook hier is een afname van de waardigheid als functie van de concentratie van het overgangsmetaal gevonden.

Voor de systemen Cu-Zn en Cu-Al is de overgang van de α - naar de $(\alpha + \beta)$ -fase en van de $(\alpha + \beta)$ - naar de β -fase in eerste benadering alleen afhankelijk van de concentratie van de vrije elektronen. Deze fase-overgangen voor de ternaire legeringen met Mn, Fe, Co en Ni bieden eveneens de mogelijkheid valenties te meten. Hier wordt door Haworth e.a. [1952] voor Mn, Fe, Co en Ni respectievelijk gevonden: 1,8 tot 1,92, 1,0, 0,8 tot 0,9 en 0,6.

Deze metingen doen suggereren, dat het aantal ongepaarde elektronen p in Mn 5 is en dat de p -waarden in tabel IV-1 voor Fe, Co en Ni ten naaste bij juist zijn.

De bepaling van de waarde van p kan ook gebeuren uit metingen van de soortelijke warmte. Door middel van integratie van de magnetische bijdrage tot de soortelijke warmte gedeeld door de temperatuur, kan de entropieverandering bepaald worden, die plaats vindt bij de overgang van de ongeordende naar de geordende toestand. Indien het systeem bestaat uit N ionen, waarvan een concentratie c een draai-impuls J heeft, dan is deze entropieverandering $\Delta S = cNk \ln(2J+1)$. Voor ionen met een S -toestand als grondtoestand is J gelijk aan de spin S . Dit laatste geldt ook indien de baanmomenten van de overgangsmetalen zijn geblokkeerd. Hoewel niet voor alle legeringen een g -factor wordt gevonden, die gelijk is aan die van de vrije spin, zal toch in verband met de geringe afwijkingen van $g = 2,0$ aangenomen worden, dat J vervangen mag worden door de spin S .

De onzekerheid in de concentratie bepaalt hoofdzakelijk de nauwkeurigheid, waarmee de waarde van S gegeven kan worden. Voor de goed-oplosbare elementen is de concentratie te geven met een nauwkeurigheid van enkele procenten. Voor deze legeringen is S te bepalen met een onzekerheid van ongeveer 5%. Voor de slechter-oplosbare elementen, zoals Cr en Fe is de spinwaarde vrij klein. Een procentu-

ele afwijking van 10% in de concentratie komt neer op een ongeveer even grote afwijking in de waarde van S .

Voor de berekening van de entropie zijn de extrapolaties van C/T naar $T = 0$ en $T = \infty$ bepalend voor de nauwkeurigheid. In figuur IV,11 is voor Ag-Mn de entropie als functie van de temperatuur uitgezet. Het blijkt, dat voor de 0,09% Mn-legering ongeveer 40% van de entropieverandering onder 1°K ligt, terwijl voor de 1,0% Mn-legering 30% van de entropie boven 10°K is gelegen.

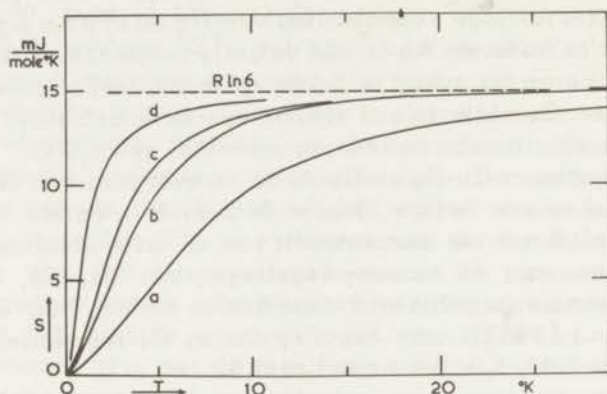


fig. IV,11 Magnetische bijdrage tot de entropie als functie van de temperatuur voor legeringen van Mn in Ag.

a) Ag-Mn 0,093%, b) Ag-Mn 0,285%, c) Ag-Mn 0,41%, d) Ag-Mn 1,01%.

Van enkele legeringen zijn geen gegevens beneden 1°K aanwezig. Voor de extrapolatie voor Cu-Fe is gebruik gemaakt van gegevens van Franck e.a. [1961]. Voor de andere legeringen is gebruik gemaakt van het feit, dat C/T constant en onafhankelijk van de concentratie moet worden voor $T \rightarrow 0^\circ\text{K}$.

In tabel IV-2 zijn de resultaten van de bepalingen van S opgegeven voor de gemeten legeringen. Deze waarden kunnen vergeleken worden met gegevens ontleend aan susceptibiliteitsmetingen. De grootte, die dan wordt gemeten is $p_{\text{eff}} = g[S(S+1)]^{1/2}$. De waarde van de spectroscopische splitsingsfactor voor Mn in Ag en Cu blijkt gelijk te zijn aan de g -waarde voor het geval, dat het baanmoment geblokkeerd is ($g = 2,0$). Dit werd met behulp van resonantie o.a. gevonden door Sugawara [1959], Owen e.a. [1956 en 1957] en Hedgcock e.a. [1961]. Het vinden van $g = 2,0$ wijst er op, dat het Mn-ion zich in een S -toestand bevindt. Indien het Mn-ion tweewaardig is, zal de grondtoestand $\bar{3}d^5$ corresponderen met ${}^6S_{5/2}$.

Tabel IV-2

Spinwaarden S van de overgangsmetalen Cr, Mn en Fe in Au, Ag, Cu en Zn						
	Mn-legeringen		Cr-legeringen		Fe-legeringen	
	% Mn	S	% Cr	S	% Fe	S
Au	0,083	2,5	0,11	1,2	0,092	0,65
	0,16	2,3	0,18	1,3		
Ag	0,093	2,4	0,099	1,4		
	0,285	2,5		0,7		
	0,41	2,5				
	1,01	2,4				
Cu	0,15	2,5	0,073	0,8	0,086	0,52
	0,354	2,4	0,30	0,3		
	0,452	2,4	0,56	0,2		
	1,15	2,5				
Zn	0,071	1,5	0,21	0,3		

Zowel de resultaten van de soortelijke warmte, als de valentiebepalingen en het feit dat $g = 2,0$, komen overeen met deze grondtoestand. Metingen van de susceptibiliteit aan Au-Mn-legeringen van Gian-soldati e.a. [1959] en Gustafsson [1936] geven respectievelijk 2,4 en 2,3 voor S. Voor Ag-Mn-legeringen vinden Van Itterbeek e.a. [1960] en Morris e.a. [1959] 2,45; Gustafsson [1936] en Owen e.a. [1957] 2,3 en Kronqvist e.a. [1954] 2,55. Néel [1932] en Scheil e.a. [1958a] vinden echter 2,0. De resultaten voor de Cu-Mn-legeringen geven in het algemeen lagere waarden voor S. Van Itterbeek e.a., Scheil e.a. [1957], Owen e.a. [1956] en Meyers [1956] geven $S \approx 2,0$. De resultaten van susceptibiliteitsmetingen zijn echter niet direct vergelijkbaar met die van metingen van de soortelijke warmte. Verschillende auteurs geven aan, dat de gevonden waarden voor p_{eff} afhankelijk zijn van de concentratie en van het temperatuurgebied waarin wordt gemeten. Alle χ -metingen zijn verricht boven ongeveer 200 °K. Met behulp van een eenvoudig bandenmodel, dat schematisch in fig IV,12a is weergegeven, kan worden begrepen, waarom magnetische metingen bij relatief hoge temperaturen een te kleine waarde van S kunnen geven. Volgens Friedel en volgens de metingen van de soortelijke

warmte is in Au-Mn, Ag-Mn en Cu-Mn de 3d-toestand van Mn gesplitst in twee halfbanden $3d^{\uparrow}$ en $3d^{\downarrow}$. Bij $T = 0$ zal de Fermi-energie tussen de twee halfbanden zijn gelegen. Neemt de temperatuur toe, dan ontstaan door thermische excitaties gaten in de $3d^{\downarrow}$ -band. Men meet in dat geval een netto aantal ongepaarde elektronen, dat kleiner is dan 5. Daar voor Cu de uit het vrije-elektronenmodel berekende Fermi-energie 7,0 eV is en voor Au en Ag 5,5 eV, zal de temperatuurinvloed bij de Cu-Mn-legeringen groter zijn dan bij de Au- en Ag-legeringen, hetgeen in overeenstemming is met het experiment. De waarde $S = 1,5$ voor Mn in Zn is althans kwalitatief verklaarbaar met de berekeningen van Blandin (zie II-2.5). Uit diens berekeningen blijkt, dat de spins in Zn niet totaal ontkoppeld worden, omdat de Fermi-energie van Zn te hoog is ($E_F = 9,5$ eV). Uit het door hem gebruikte model kan een daling van de spin tot $S = 0,5$ verklaard worden.

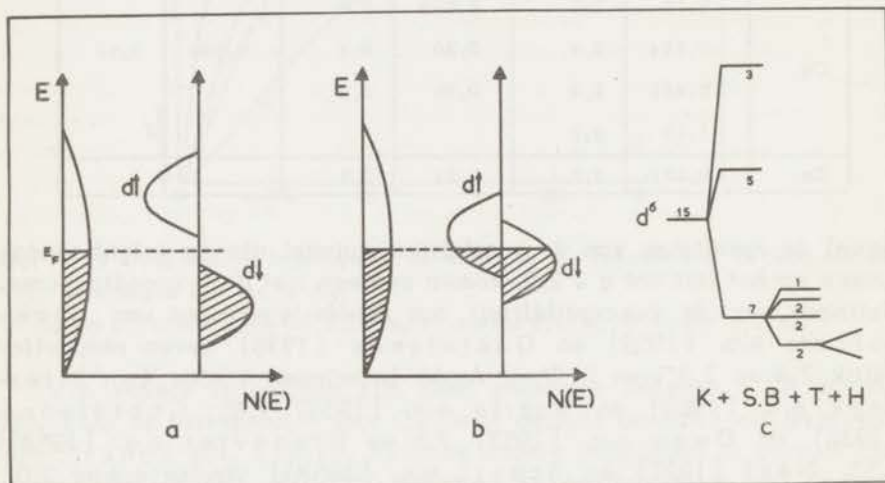


fig. IV,12 a en b: bandenmodellen voor de verdunde legeringen, c: splitsing van een d^6 -toestand onder invloed van een kubisch kristalveld (K), spin-baan koppeling (S.B.), tetragonale distorsie (T) van het kristalrooster en een magnetisch veld (H). De getallen geven de ontbindingen van de niveaus.

Ook voor Mn in Mg ($E_F = 7,5$ eV) worden met behulp van susceptibiliteitsmetingen lage waarden voor S gevonden. Owen e.a. [1957] geven $S = 1,3$ en Collings e.a. [1962] $S = 1,6$, hetgeen in overeenstemming is met de te verwachten daling van de spinwaarde.

Van de beschikbare gegevens over de soortelijke warmte voor Cr wijzen die van Au-Cr in de richting van een spin $3/2$. De resultaten

voor de spin van Cr in Cu zijn gezien de slechte oplosbaarheid van Cr minder betrouwbaar. De spinwaarde van Cu-Cr 0,073% is de meest waarschijnlijke, daar de concentratiebepalingen van deze legering volgens de weerstandsmethode en de spectrografische analyse goed overeenkomen. De Zn-Cr-legering vertoont eenzelfde beeld als de Zn-Mn-legering. Hoewel voor deze legering de nauwkeurigheid in de bepaling van S niet groot is, ten gevolge van de extrapolatie naar $T = 0$, mag geconcludeerd worden dat $S < 1$. De waarden, die worden gevonden uit susceptibiliteitsmetingen, komen gedeeltelijk overeen met de metingen van de soortelijke warmte. Wachtel e.a. [1961] geven $S = 1,6$ voor Au-Cr met concentraties kleiner dan 21,4%. Boven deze concentratie neemt S toe tot 1,9. Metingen van Néel stemmen hiermee overeen. Sugawara [1959] geeft waarden op voor de spin van Cr in Cu ten opzichte van Mn in Cu. Het blijkt uit zijn resonantiemetingen, dat bij hoge temperatuur de spin bijna gelijk is aan die van Mn. Bij temperaturen beneden 10°K volgt uit zijn analyse van de lijnbreedte, dat de waarde van de spin vrij snel daalt met afnemende temperatuur. Als g -waarde wordt door Sugawara de waarde 1,9 gegeven, hetgeen kleiner is dan de g -waarde van de vrije spin.

De Fe-legeringen vertonen hetzelfde beeld als de Cr-legeringen. De gevonden spinwaarden zijn veel kleiner dan die, welke werden bepaald uit susceptibiliteitsmetingen bij hoge temperatuur. De waarde $S = 0,5$ stemt overeen met de door Franck e.a. eveneens uit de soortelijke warmte afgeleide waarde. Voor Au-Fe geven Scheil e.a. [1958b] $S = 2$, Kronqvist [1952] en Kaufmann e.a. [1945] $S = 1,5$ voor lage concentraties Fe, Shih [1939] $S = 2,0$ bij hoge temperatuur en $S = 1,5$ voor temperaturen beneden 250°K . Als spinwaarde voor Fe in Cu geven Scheil e.a. [1959] de waarde $S = 2$, terwijl Bitter e.a. [1941] en Hedgcock [1956] $S = 0,5$ geven voor lage concentraties en $S = 2$ voor hoge concentraties Fe. Resonantie werd alleen in Cu-Fe waargenomen door Hedgcock en Sugawara. Zij geven voor g respectievelijk 2,16 tot 2,07 en 2,2. Sugawara vindt voor $T < 20^\circ\text{K}$ een vermindering van S met dalende temperatuur tot waarden, die overeen komen met $S \leq 1$.

Bij de interpretatie van de vertoonde effecten moet rekening worden gehouden met het feit, dat de grondtoestand van Cr en Fe geen S -toestand is. De gevonden waarden voor g bevestigen dit. Indien Fe als tweewaardig ion in het rooster zou worden opgenomen, is de grondtoestand 5D_4 . Deze toestand wordt onder invloed van een kubisch kristalveld zodanig gesplitst, dat een baantriplet het laagst ligt. Via de spin-baan-koppeling en de tetragonale distorsie van het kristalrooster ontstaat een laagste niveau met een tweevoudige ont-

aarding (zie figuur IV,12c). Dit doublet kan verantwoordelijk zijn voor de gevonden waarde $S = \frac{1}{2}$ voor de spin uit de soortelijke warmte. Indien men echter de breedte van het virtuele niveau volgens Friedel uitrekent voor de Cu-Fe-legering, vindt men $W = 2,3$ eV. De splitsing onder invloed van een kubisch kristalveld is voor overgangsmetalen in zouten echter slechts in de orde van 1 eV, terwijl de spinbaan-koppeling dan 0,01 - 0,1 eV is. Het bandenmodel zal dus in het geval van de Fe-legeringen de verklaring voor de effecten moeten geven. Dit bandenmodel kan voor Cu-Fe schematisch voorgesteld worden als in figuur IV,11b is aangegeven. Volgens Friedel e.a. [1961] zal, indien spin-baan-koppeling optreedt, de waarde van ΔE afnemen. Aan de voorwaarde voor totale ontkoppeling, $p \Delta E > W$, zal dan pas voldaan worden voor hogere waarden van p . De splitsing is hierdoor kleiner dan bij Cu-Mn, zodat de Fermi-energie de twee halfbanden kan snijden. Kakushadze [1961] berekent voor een dergelijk model met behulp van iso-energetische overgangen, dat het aantal niet-gepaarde spins toeneemt met de temperatuur.

De verschillen tussen de resultaten van magnetische metingen en die van de soortelijke warmte kunnen dus kwalitatief redelijk goed worden verklaard. Bij de magnetische metingen treden echter enkele verschijnselen op, die een goede interpretatie zeer moeilijk maken. In verband met de neiging tot een antiferromagnetisch gedrag van de susceptibiliteit, kan alleen bij relatief hoge temperaturen de lineariteit tussen $1/\chi$ en T worden gemeten. Bij deze hoge temperaturen kunnen echter veranderingen optreden in het kristalrooster (Giansoldati, Meyers). Tevens dient rekening te worden gehouden met het feit, dat interpreteren van χ -metingen met behulp van een moleculair veldmodel niet juist is. De invloed van de statistische verdeling van de magnetische ionen in het rooster en de geldigheid van de Curie-Weiss wet werd uitvoerig beschreven door Sato e.a. [1959]. Rekening houdend met de moeilijkheden, die verbonden zijn aan het interpreteren van susceptibiliteitsmetingen, kan men concluderen, dat voor het bepalen van het moment van hoeveelheid beweging S van een ion, metingen van de soortelijke warmte tenminste even geschikt zijn als χ -metingen.

IV-9. Moleculair-veldmodel.

Schmitt [1956] trachtte het optreden van het maximum in de weerstand te verklaren met een model, dat gebaseerd was op het opheffen van de spinontarding van de grondtoestand van de magnetische ionen door een inwendig veld H_1 . Een dergelijk model- waarbij wordt

aangenomen, dat een homogene veldverdeling aanwezig is in het preparaat - biedt de mogelijkheid de vorm van de soortelijke-warmtekrommen te berekenen (zie II-2.2). Voor Mn met $S = 5/2$ bestaat het model uit zes niveaus met onderlinge energieafstanden $g \mu_B H_i$. Een dergelijk systeem geeft voor de soortelijke warmte Schottky-krommen, waarbij de plaats van het maximum alleen afhangt van de waarde van het veld H_i . De belangrijkste eigenschappen van deze krommen zijn de $1/T^2$ -afhankelijkheid bij hoge temperatuur ($T \gg \mu H_i/k$) en het exponentieel afnemen bij lage temperatuur ($T \ll \mu H_i/k$). In figuur IV,13

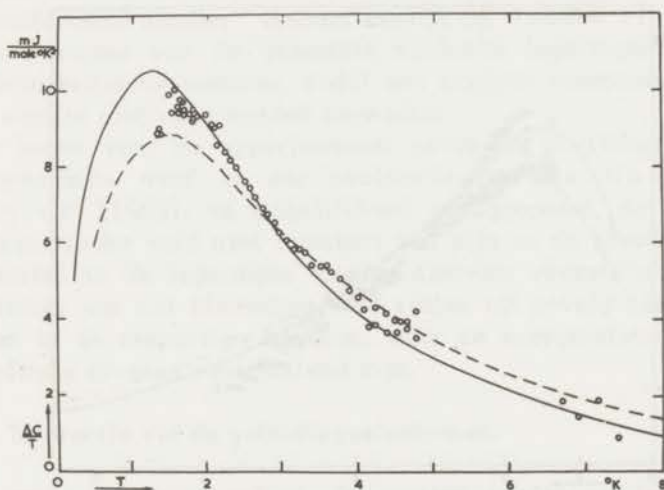


fig. IV,13 Verschil tussen de soortelijke warmte gedeeld door de temperatuur van een legering van 0,285% Mn in Ag en zuiver Ag als functie van de temperatuur, vergeleken met berekende Schottky-krommen.

○ meetpunten Ag-Mn 0,285%, — Schottky-kromme voor $H = 25$ kOe,
 --- Schottky-kromme voor $H = 30$ kOe.

worden de resultaten van de 0,28% Ag-Mn-legering vergeleken met Schottky-krommen. Het blijkt, dat redelijke overeenstemming wordt gevonden boven 2°K , indien een inwendig veld van ca 25 kOe wordt gebruikt. Voor dezelfde legering worden in figuur IV,14 de resultaten van metingen in uitwendige magneetvelden van 4,5 en 14 kOe vergeleken met Schottky-krommen. De berekende inwendige velden, die hier de beste overeenkomst geven, zijn respectievelijk 30 en 35 kOe.

De gevonden waarde van het aldus geschatte moleculaire veld is veel groter dan het lokale magnetische veld ter plaatse van de

ionen, indien alleen dipool-wisselwerking tussen de Mn-ionen in rekening wordt gebracht. Deze dipool-wisselwerking geeft slechts een bijdrage van 40 Oe, indien de Mn-ionen homogeen verdeeld zijn over het Ag-rooster. De oorzaak van de grootte van het inwendige veld en de afwijkingen beneden 2 °K zullen worden besproken in de volgende paragrafen (zie IV-10 en IV-11). Niet voor alle legeringen is er overeenkomst met een Schottky-kromme. Voor de Cu-Fe-legering in figuur IV,8 is de afwijking met de berekende kromme voor spin 1/2 zeer groot.

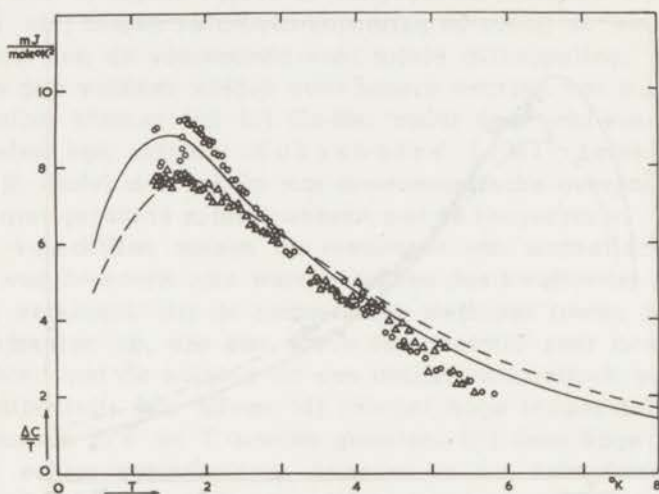


fig. IV,14 Verschil tussen de soortelijke warmte gedeeld door de temperatuur van de legering Ag-Mn 0,285% in magnetische velden en zuiver Ag als functie van de temperatuur, vergeleken met Schottky-krommen.

O meetpunten Ag-Mn 0,285% $H = 4,5 \text{ kOe}$, Δ meetpunten Ag-Mn 0,285% $H = 14 \text{ kOe}$, — Schottky-kromme $H = 30 \text{ kOe}$, --- Schottky-kromme $H = 35 \text{ kOe}$.

Indien men het model van negatief of positief gekoppelde paren gebruikt, dan vindt men met de Hamiltoniaan $H = -2J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ de eigenwaarden $E_I = -J [I(I + 1) - 2S(S + 1)]$ met $I = 0, \dots, 2S$ (zie II-2.4). De soortelijke warmte, die met dit energieschema kan worden berekend, wijkt alleen in de omgeving van het maximum af van een Schottky-kromme; de experimenteel waargenomen afwijkingen onder 2 °K kunnen echter niet worden verklaard. Dat in de soortelijke warmte geen scherpe overgang wordt gevonden, zoals meestal het geval is bij de overgang van paramagnetisme naar antiferromagnetisme of ferromag-

netisme, wijst erop, dat er geen orde is op zeer lange afstand. Deze veronderstelling is in overeenstemming met theoretische beschouwingen, die zijn gebaseerd op de ruimtelijke verdeling van de magnetische ionen. In legeringen met een concentratie aan overgangsmetaal die kleiner is dan een kritische waarde c_0 , kan op grond van deze beschouwingen, geen orde op lange afstand optreden. De kritische concentratie is voor fcc-roosters berekend door Coopersmith e.a. [1961], Blandin [1961] en Sato e.a. De eerstgenoemde auteurs geven respectievelijk de waarden 11% en 16,2%. Sato e.a. berekenen met de methode van de „cluster variation” en de „average coordination number” respectievelijk de waarden 11,1 en 16,6%. De concentraties van de gebruikte verdunde legeringen liggen ver onder deze kritische waarden, zodat een scherpe overgang in de soortelijke warmte niet moet worden verwacht.

Als reden voor de experimenteel gevonden afwijkingen van een Schottky-kromme werd, in een publikatie van De Nobel en Du Chatenier [1959], de mogelijkheid gesuggereerd, dat het inwendige magnetische veld niet constant zou zijn in de preparaten. Inhomogeniteiten in de legeringen zouden hiervoor verantwoordelijk zijn. De variaties van het inwendige veld zullen tot gevolg hebben, dat er gebieden in de preparaten bestaan, waar de energieafstanden tussen de gesplitste niveaus verschillend zijn.

IV-10. Interactie via de geleidingselektronen.

De grote inwendige velden, die moeten worden geïntroduceerd om de anomalieën in de soortelijke warmte te verklaren, kunnen alleen worden veroorzaakt door het mechanisme, dat Zener [1951] voorstelde. Hierbij zijn de spins van de s-elektronen sterk gekoppeld aan de spins van de incomplete d-schil van de ionen van de overgangsmetalen. Deze koppeling zou volgens Zener de neiging hebben om de spins van de d-schillen ferromagnetisch te richten. Dit model werd o.a. door Yosida nader uitgewerkt voor een systeem van geleidings-elektronen, kernspins en Mn^{++} -spins geplaatst in een uitwendig magnetisch veld H_0 (zie II-2.3). De termen in de energie, die van belang zijn voor de wisselwerking tussen de magnetische ionen, zijn:

$$E = -(3n/2E_F) \mu_B^2 H_0^2 - \{ g \mu_B H_0 + (3n/NE_F) J(0) \mu_B H_0 \} \sum_n S_n^z \\ + (3n/N)^2 2\pi E_F^{-1} J(0)^2 \sum_{n,m} F(2k_{\max} R_{nm}) \vec{S}_n \cdot \vec{S}_m$$

$$\text{waarbij } F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4} .$$

Hierin is k_{\max} het maximale golfgetal van de elektronen en R_{nm} de afstand tussen twee magnetische dipolen. De energie is opgebouwd uit drie bijdragen, de eerste term bevat de energie van de geleidings-elektronen in een uitwendig veld. De tweede term is de Zeeman-energie van de magnetische momenten van de onvolledige d-schil onder invloed van een uitwendige veld en de wisselwerking van de geleidings-elektronen. De derde term beschrijft de wisselwerking tussen de magnetische momenten via de geleidings-elektronen. Voor het extreme geval, dat alle Mn-ionen in paren aanwezig zijn op de naaste-burenafstand, werd het wisselwerkingsveld uitgerekend in Cu-Mn. Hierbij werd gebruik gemaakt van de door Van der Lugt [1959,1961] uit de breedte van de magnetische resonantielijnen van de Cu-kern afgeleide waarde voor $J(0) = 3,15 \times 10^{-13}$ erg en $2k_{\max} = 2,72 \times 10^8$ cm⁻¹. Hoewel dit extreme geval in een legering nooit verwezenlijkt wordt, is de berekening toch zinvol. Het blijkt, dat wanneer geen uitwendig veld aanwezig is, een wisselwerkingsveld wordt gevonden van de orde 3×10^4 Oe. De waarde van dit veld komt overeen met die, gevonden uit de soortelijke warmte. Met behulp van statistiek moet worden bepaald, welk percentage van de Mn-ionen een dergelijk wisselwerkingsveld voelt.

IV - 11. Statistische methoden; metingen beneden 1 °K.

Zimmerman en Hoare [1960] maten tussen 1,8 en 14 °K de soortelijke warmte van Cu-Mn-preparaten met concentraties van 0,5 - 10%. Hun resultaten voor de hoge concentraties Mn werden voor temperaturen tussen 1,8 en 4,5 °K uitgezet in een C/T tegen T²-grafiek. Er bleek geen systematische concentratie-afhankelijkheid in hun resultaten van de soortelijke warmte te bestaan. Omdat de anomalie in de soortelijke warmte over een groot temperatuurgebied was uitgesmeerd, kwamen Zimmerman e.a. er toe te concluderen, dat deze anomalie concentratie-onafhankelijk was en evenredig met de temperatuur verliep. Crane en Zimmerman [1961] herhaalden de metingen later met eenkristallen en vonden dezelfde eigenschappen. De onsystematische concentratie-afhankelijkheid, de afwijking in hun C/T tegen T²-krommen van een rechte lijn en het feit, dat de legeringen met lage concentraties Mn niet in het beeld pasten, waren niet in overeenstemming met hun conclusies. Extrapolatie van hun C/T tegen T²-krommen naar T = 0 geeft een waarde van $4,44 \pm 0,03$ mJ/grat°K². Hoe gewaagd deze extrapolatie wel is, zal volgen in IV-13 waar wordt aangetoond, dat er een bijdrage van de hyperfijnstructuur tot

de soortelijke warmte moet worden verwacht. Voor de legeringen met concentraties van 1 tot 10% Mn zal deze bijdrage bij 2,0 °K een paar procent zijn van de totale soortelijke warmte. Beneden 2 °K zal zij snel toenemen. Het is duidelijk, dat deze hyperfijnstructuur-bijdrage bij lage temperatuur het verloop van de magnetische term in de soortelijke warmte maskeert. Aan de conclusies van Zimmerman e.a. werd door Marshall [1960], Blandin [1961] en Overhauser [1960] een theoretische achtergrond gegeven (zie II-2). Eveneens gaven de metingen van Franck e.a. [1961] aan Cu-Fe-legeringen tussen 0,4 en 1,5 °K aanwijzingen, dat er een lineaire term in de soortelijke warmte bestaat.

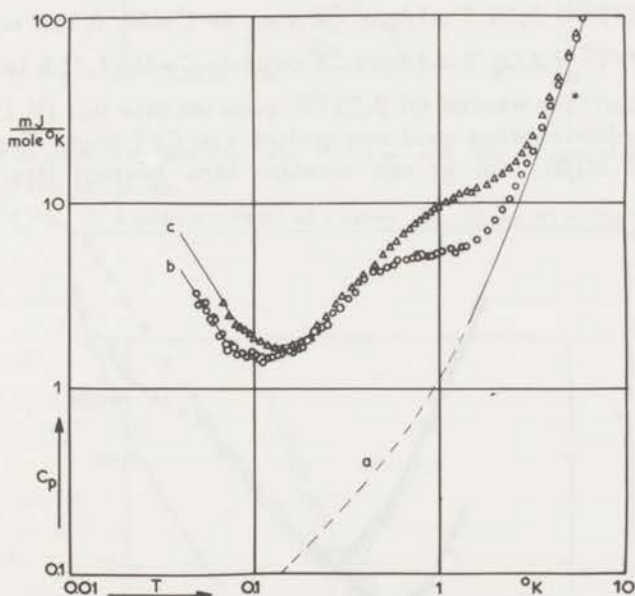


fig. IV,15 Soortelijke warmte als functie van de temperatuur voor twee legeringen van Mn in Au.

Δ Au-Mn 0,16%, \circ Au-Mn 0,083%; a) zuiver Au,

b) $C = 7,3 T + 6,6 \cdot 10^{-3}/T^2 \text{ mJ grad}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$

c) $C = 7,3 T + 10,6 \cdot 10^{-3}/T^2 \text{ mJ grad}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$.

Om langs experimentele weg de lineaire term te kunnen bevestigen, werd door ons een aantal legeringen gemeten in het temperatuurgebied tussen 0,03 en 1 °K. Het bleek, dat bij de legeringen van Mn in Au, Ag en Cu de bijdrage van de hyperfijnstructuur een nauwkeurige bepaling van de lineaire term belemmert. De resultaten van

de Au-Mn-legeringen (zie fig. IV,15) kunnen in het temperatuur-gebied tussen 0,06 en 0,4 °K beschreven worden met de relaties:

$$C = 6,6 \cdot 10^{-3}/T^2 + 7,8T + C_{Au} \text{ mJ/grat } ^\circ\text{K} \text{ voor de 0,083\% legering}$$

en

$$C = 10,6 \cdot 10^{-3}/T^2 + 7,8T + C_{Au} \text{ mJ/grat } ^\circ\text{K} \text{ voor de 0,16\% legering}$$

C_{Au} is de soortelijke warmte voor zuiver goud).

Voor de Cu-Mn-legeringen (zie figuur IV,16) is de overeenstemming pas te vinden beneden 0,3 °K. De metingen kunnen dan beschreven worden tussen 0,06 en 0,3 °K met de relaties:

$$C = 0,018/T^2 + 3,06 T \text{ mJ/grat } ^\circ\text{K} \text{ voor de Cu-Mn 0,15\% en}$$

$$C = 0,137/T^2 + 3,06 T \text{ mJ/grat } ^\circ\text{K} \text{ voor de Cu-Mn 1,15\% legering.}$$

De Ag-Mn-legeringen werden tot 0,03 °K gemeten (zie fig. IV,17). Voor de 0,078% Ag-Mn-legering werd een grafiek van C/T tegen T gemaakt, waaruit goed blijkt, dat er een lineaire term bestaat (fig. IV,18).

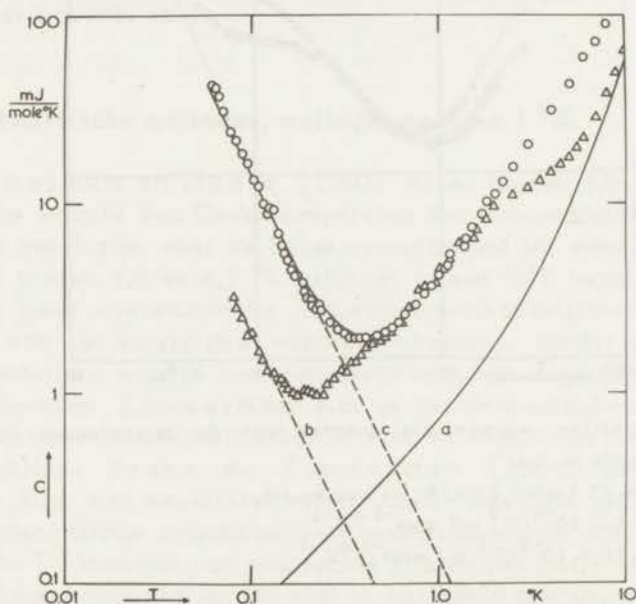


fig. IV,16 Soortelijke warmte als functie van de temperatuur voor twee legeringen van Mn in Cu.

○ Cu-Mn 1,15%, △ Cu-Mn 0,15%, a) zuiver Cu,

b) $C = 0,018/T^2 \text{ mJ grat}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$, c) $C = 0,137/T^2 \text{ mJ grat}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$.

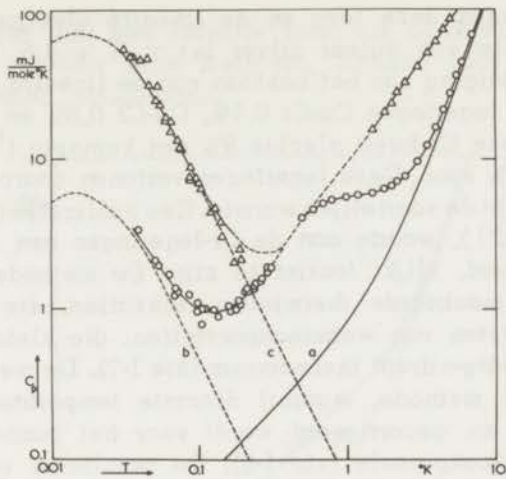


fig. IV,17 Soortelijke warmte als functie van de temperatuur voor twee legeringen van Mn in Ag.

Δ Ag-Mn 1,0%, \circ Ag-Mn 0,078%; a) zuiver Ag, b) en c) Schottky-krommen.

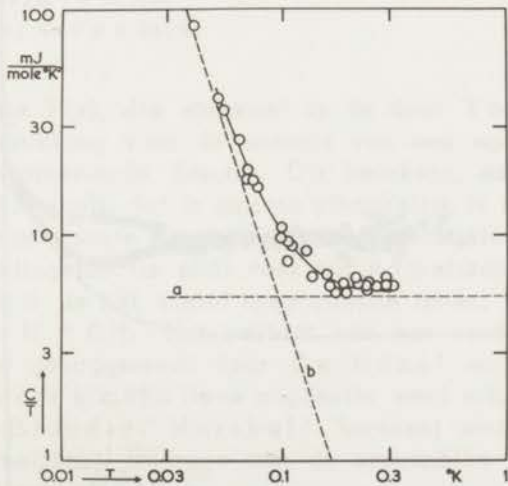


fig. IV,18 Soortelijke warmte gedeeld door de temperatuur als functie van de temperatuur voor een legering van 0,078% Mn in Ag.

a) $C/T = 5,3 \text{ mJ grad}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-2}$ b) $C/T = 4,6 \cdot 10^{-3}/T^3 \text{ mJ grad}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-2}$.

Het verschil tussen deze term en de lineaire elektronenterm in de soortelijke warmte van zuiver zilver is: $\gamma_m T = 4,6 T$ mJ/grat $^{\circ}\text{K}$. Een betere bevestiging van het bestaan van de lineaire term geven de metingen van de legeringen Cu-Cr 0,1%, Cu-Cr 0,6% en Au-Fe 0,09%. Van het natuurlijke Cr heeft slechts 9% een kernspin (^{53}Cr) en ^{57}Fe komt slechts 2,2% voor. Deze legeringen vertonen daarom geen hyperfijnstructuurterm in de soortelijke warmte. Een publicatie (zie Van den Berg e.a. [1962]), waarin aan de Cr-legeringen een $1/T^2$ -bijdrage toegeschreven werd, blijkt foutief te zijn. De methode van de continue afkoeling maskeerde thermische relaxaties, die pas een rol spelen bij het meten van warmtecapaciteiten, die klein zijn ten opzichte van de Ce-Mg-nitraat thermometer (zie I-7). De metingen werden herhaald met de methode, waarbij discrete temperatuurverhogingen worden gemeten en gecorrigeerd wordt voor het temperatuurverloop voor en na de stookperiode (zie I-6). De resultaten voor beide Cr-legeringen worden gegeven door $\gamma_m = 1,8$ mJ/grat $^{\circ}\text{K}^2$ tussen 0,04 en 1,0 $^{\circ}\text{K}$ en zijn in figuur IV,19 weergegeven in een grafiek van C/T tegen de temperatuur. De 0,092% Au-Fe-legering (fig. IV,20) geeft tussen 0,1 en 1 $^{\circ}\text{K}$ de waarde $\gamma_m = 2,2^6$ mJ/grat $^{\circ}\text{K}^2$.

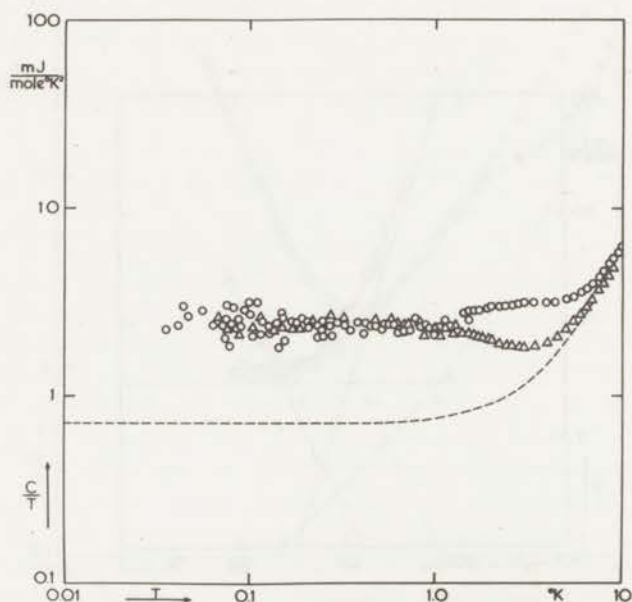


fig. IV,19 Soortelijke warmte gedeeld door de temperatuur als functie van de temperatuur voor twee Cu-Cr-legeringen.

O. Cu-Cr 0,56%, Δ Cu-Cr 0,073%, --- zuiver Cu.

Het bestaan van een lineaire term, die onafhankelijk is van de concentratie, is door deze metingen, althans voor het beschouwde temperatuurgebied, aangetoond.

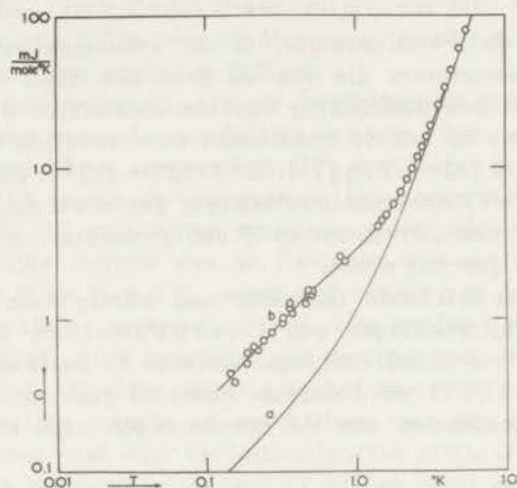


fig. IV,20 Soortelijke warmte als functie van de temperatuur voor een legering van 0,092% Fe in Au.

a) zuiver Au, b) Au-Fe 0,092%.

De functie $F(x)$, die voorkomt in de door Yosida (zie IV-10) gegeven uitdrukking voor de energie van een spinsysteem, is een alternerende afnemende functie. Dit betekent, dat een magnetisch ion een veld H voelt, dat in grootte afhankelijk is van de afstand van het ion tot zijn naaste magnetische burens. Statistisch bezien bestaat er een verdelingsfunctie $p(H)$ voor het magnetisch veld, dat een ion voelt. $p(H) \Delta H$ is het aantal magnetische ionen, dat een veld voelt tussen H en $H + \Delta H$. Het bestaan van een verdelingsfunctie werd reeds eerder gesuggereerd door De Nobel en Du Chatenier [1959] (zie ook blz.85). Deze suggestie werd uitgewerkt door Marshall en Blandin. Marshall berekent met een Ising-model, dat de magnetische bijdrage aan de soortelijke warmte voor $T \rightarrow 0$ geschreven kan worden als:

$$C_m = \gamma_m T = (k^2 T p(0) / 2\mu_B) \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \operatorname{sech}^2 x \, dx$$

waarin μ_B het Bohr-magneton voorstelt. Een soortgelijke uitdrukking wordt ook door Blandin gegeven voor spins $\neq \frac{1}{2}$ (zie II-2.5).

Met behulp van een eenvoudig model geeft Marshall een uitdrukking voor $p(0)$, zodat na substitutie:

$$C_m = (Nk^2 E_F T/G^2)(8\pi\sqrt{2/3\lambda\lambda'}) \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \operatorname{sech}^2 x \, dx.$$

Hierin is E_F de Fermi-energie, G de s-d-wisselwerkingsenergie; λ en λ' zijn parameters die van de orde één zijn. Overhauser (zie II-2.4) geeft een uitdrukking voor de soortelijke warmte bij lage temperatuur, die - op enkele constanten na - dezelfde is als die van Marshall: $C_m = (32\pi^2/27\eta\xi)\{Nck^2T/(2S+1)G^2\}$. Hierin is C (van de orde van 1 eV) de correlatie-energie per elektron, η het aantal geleidingselektronen per atoom en ξ een parameter, die door Overhauser op 4/9 geschat wordt.

Hoewel de ontwikkelde theorieën nog weinig exact zijn, is met behulp van de uitdrukkingen van Overhauser en Marshall de waarde van de s-d-wisselwerkingsconstante G berekend. Het Ising-model van Marshall werd daartoe geschikt gemaakt voor spinwaarden $\neq \frac{1}{2}$. De resultaten van de berekeningen zijn weergegeven in tabel IV-3.

Tabel IV - 3

4s - 3d wisselwerkings-interactie G berekend uit de soortelijke warmte term $\gamma_m T$			
	γ_m $\frac{\text{mJ}}{\text{grat } ^\circ\text{K}^2}$	G in eV Overhauser	G in eV Marshall
Au-Mn	7,8	0,6	0,4
Ag-Mn	4,6	0,9	0,7
Cu-Mn	2,3 ²	1,2	1,1
Cu-Cr	1,80	1,8	2,1
Au-Fe	2,26	2,1	4,9

Ter vergelijking kunnen de waarden dienen van Van der Lugt ($G = 0,2$ eV) en Chapman e.a. [1958] ($G = 2,6$ eV) voor Cu-Mn en van Zener [1951] voor Mn-metaal ($G = 0,9$ eV) en Cr-metaal ($G = 2,5$ eV). Overhauser gebruikt voor Mn in Cu 0,4 eV, gebaseerd op spectroscopische gegevens. De overeenkomst tussen de G -waarden uit de modellen van Overhauser en Marshall is redelijk goed,

doch geeft een aanwijzing, dat uit theoretisch standpunt gezien, de soortelijke warmte niet gevoelig is voor het gebruikte model. Met behulp van de uitdrukking van Marshall kan de waarde van $p(0)$ berekend worden ($p(0)dH$ is het aantal ionen dat een magnetisch veld voelt tussen 0 en dH). Voor Cu-Mn 0,15% blijkt, dat $p(0)$ per Oe ongeveer correspondeert met 0,01% van de Mn-ionen, terwijl voor Au-Fe 0,09% een waarde gevonden wordt van 0,002%.

Voor de Au-Fe-legering is de verdelingsfunctie $p(H)$ berekend uit de gegevens over de soortelijke warmte. Aangenomen werd, dat deze verdelingsfunctie „ingevroren is”, d.w.z. dat de verdelingsfunctie onafhankelijk is van de temperatuur. Uitgegaan werd van een functie waarin $p(0)$ als aanpasbare parameter werd gekozen. De bijdragen tot de soortelijke warmte van de Fe-ionen, die een magnetisch veld voelen tussen H en $H + \Delta H$, werd met behulp van Schottky-krommen berekend voor kleine intervallen ΔH . Het aantal Fe-ionen $p(H)\Delta H$, dat dan bijdraagt, werd berekend met een methode van successievelijke benadering. Op deze wijze was het mogelijk om tussen 0,1 en 2 °K de soortelijke warmte te beschrijven met een superpositie van Schottky-krommen met een verdelingsfunctie $p(H)$. Deze functie vertoont een brede klokvorm (zie figuur IV,21) en heeft een waarde $p(0) = 1,7 \times 10^{-4}$ atomen/°K = $1,1 \times 10^{-8}$ atomen/Oe. De waarde van $p(0)$

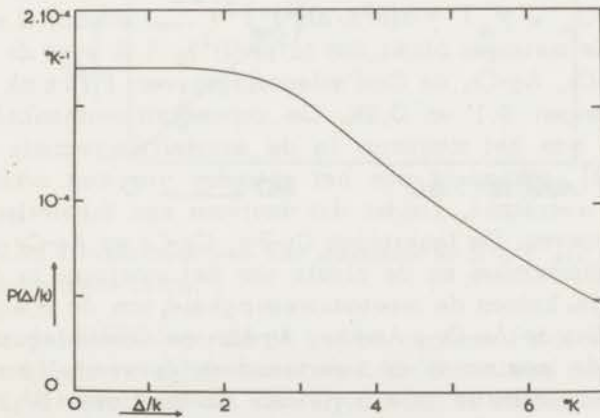


fig. IV,21 $p(\Delta/k)$ als functie van Δ/k .

per Oe correspondeert met 0,001% van het totaal aantal Fe-ionen hetgeen in overeenstemming is met de waarde, die uit de uitdrukking van Marshall werd berekend. De vorm van de $p(H)$ -kromme komt overeen

met de verwachtingen van Blandin. Marshall daarentegen beschouwt de $p(H)$ -kromme als de som van twee Lorentz-krommen en wel zodanig, dat $p(H)$ een minimum vertoont bij $H = 0$. In het geval van een minimum van $p(H)$ voor $H = 0$, moet een positieve T^3 -afwijking van de lineaire term in de soortelijke warmte worden verwacht. Een dergelijke afwijking bij hoge temperatuur werd gevonden voor de legeringen met grote concentraties overgangsmetaal. De waarde van $p(0)$ is in eerste benadering omgekeerd evenredig met de concentratie, zodat een daling van $p(0)$ bij stijgende concentratie moet worden verwacht. Tevens zal in dat geval toenemen, de kans om magnetische ionen als nabuur te vinden. Voor hoge concentraties zal het model van Marshall daarom van toepassing zijn. Uit metingen van het Mössbauer-effect in Cu-Fe-legeringen met 1,3% en 2,6% van Marshall e.a. [1963] blijkt, dat het model van twee Lorentz-krommen redelijk voldoet. Tevens blijkt echter, dat de verdelingsfunctie afhankelijk is van de temperatuur en dat de kans om grote velden te vinden, toeneemt met de temperatuur. Dit effect verklaart, waarom het boven 2°K niet mogelijk is de soortelijke warmte van Au-Fe met een „ingevroren“ $p(H)$ kromme te beschrijven.

De plaats van het maximum in de soortelijke warmte is sterk afhankelijk van de vorm van de distributiefunctie. Indien men $p(H)$ in een Taylor-reeks ontwikkelt, vindt men, daar $(dp/dH)_{H=0} = 0$, de uitdrukking $p(H) = p(0) + \frac{1}{2} H^2 (d^2p/dH^2)_{H=0} + \dots$. De soortelijke warmte is dan $C_m = \gamma_m T + \alpha (d^2p/dH^2)_0 T^3 + \dots$ waarin α een constante is. Uit de metingen blijkt, dat $(d^2p/dH^2)_0 < 0$ voor de legeringen Au-Fe, Au-Cr, Ag-Cr, de Cu-Fe-legeringen van Franck e.a. en de Cu-Cr-legeringen 0,1 en 0,3%. De concentratie-afhankelijkheid van de plaats van het maximum in de soortelijke warmte is door Martin [1962] gekoppeld aan het optreden van een maximum in de elektrische weerstand, zonder dat daarvoor een theoretische verklaring werd gegeven. De legeringen Cu-Fe, Cu-Cr en Ag-Cr vertonen geen weerstandsmaximum en de plaats van het maximum in de soortelijke warmte is, binnen de meetnauwkeurigheid, van de concentratie onafhankelijk. Bij de Au-Cr-, Au-Mn-, Ag-Mn- en Cu-Mn-legeringen is de plaats van de maxima in de weerstand en de soortelijke warmte lineair in de concentratie (zie b.v. voor Cu-Mn figuur IV,22). Een uitzondering op de regel van Martin vormen de Zn-Mn-legeringen, die wel een van de concentratie afhankelijke plaats van het maximum tonen, doch geen maximum in de elektrische weerstand. De motivering van Martin's suggesties moet worden gezocht in de vorm van de $p(H)$ -krommen. Hoewel het a priori niet is te berekenen, lijkt het aannemelijk, dat van de legeringen waarvoor $(d^2p/dH^2)_0 < 0$, de plaats van het maximum voornamelijk zal afhangen van de eerste termen van

de reeks-ontwikkelingen van $p(H)$, terwijl voor de Mn-legeringen de hogere termen van belang zijn. Deze hogere termen corresponderen met bijdragen tot het magnetisch veld van paren of meervoudige clusters overgangsmetalen. De concentratie-afhankelijkheid van de kans om dergelijke clusters te vinden, zal verschillen van de kans om geïsoleerde magnetische ionen te vinden. Zolang de theorie van de verdunde legeringen niet voldoende is ontwikkeld, zal het indelen van de legeringen in verschillende categorieën echter speculatief blijven.

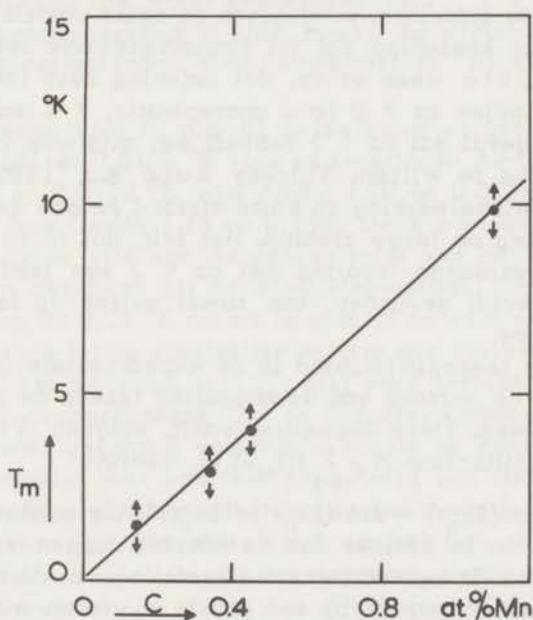


fig. IV,22 Temperatuur van het maximum in $\Delta C/T$ als functie van de Mn-concentratie in Cu.

Voor de Au-Fe-legering is het percentage Fe-ionen, dat een veld $H = 0$ voelt, te vergelijken met de kans om in een statistische verdeling van de ionen over het rooster, een ion te vinden, dat in zijn naaste roosterplaatsen geen ander Fe-ion heeft. Deze kans wordt gegeven door de uitdrukking $P_n = c(1-c)^n$. Hierin stelt n het aantal beschouwde omringende roosterplaatsen voor. Het voor de Au-Fe-legering gevonden resultaat, dat 0,001% van de Fe-ionen als geïsoleerd beschouwd moet worden, correspondeert met $n \approx 2000$. Dit betekent, dat slechts die Fe-ionen bijdragen tot de lineaire term in de soortelijke warmte, waarvoor onder de 2000 naaste burens één Fe-ion voorkomt.

IV-12. Ferro- of antiferromagnetisme?

Uit de susceptibiliteitsmetingen bij betrekkelijk hoge temperaturen ($T > 300^\circ\text{K}$) wordt voor de meeste legeringen een positieve Curie-constante gevonden. Dit zou kunnen wijzen op ferromagnetisme. Bij lage temperatuur wordt echter vaak een maximum in de susceptibiliteit gevonden, wat een overgang naar een antiferromagnetische instelling van de spins kan betekenen. Ter verklaring van dit verschijnsel wezen Gorter e.a. [1956] op de mogelijkheid van antiferromagnetisch gerangschikte domeinen, waarbinnen de spins positief gekoppeld zijn. De positieve koppeling zal tot ferromagnetisme leiden binnen deze domeinen. Sato wees er op, dat ordening over lange afstand alleen optreedt, indien $cz > 2$ (c = concentratie, z = aantal naaste burenen). Voor het geval dat $cz < 2$ behoeft een maximum in χ niet op antiferromagnetisme te wijzen. Volgens Sato e.a. [1959] bestaat er een positieve wisselwerking op korte afstand en een zwakke negatieve wisselwerking op lange afstand. Het feit, dat in de soortelijke warmte van een verdunde legering met $cz < 2$ een brede Schottky-achtige kromme wordt gevonden, kan zowel wijzen op ferro- als op antiferromagnetisme.

De schijnbare tegenstrijdigheid in de experimentele gegevens is te verklaren door de oorzaak van de koppeling tussen de magnetische ionen te beschouwen. Deze koppeling wordt, volgens Yosida, gegeven door de Hamiltoniaan $H = \sum_{i < j} f(r_{ij}) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$, waarin:

$f(r) = -a \{2k_0 r \cos(2k_0 r) - \sin(2k_0 r)\} / (2k_0 r)^4$. De golflengte van de oscillerende functie is kleiner dan de afstand tussen naaste burenen in de edele metalen. In een statistische verdeling van de magnetische ionen, zal de kans om een ion op een plaats te vinden waar $f(r) > 0$ even groot zijn als de kans op $f(r) < 0$. Er zullen dan evenveel ionen zijn, die positief gekoppeld zijn als negatief. De spins stellen zich zodanig in, dat de totale energie minimaal wordt. Er ontstaat dan een bij $T = 0$ stabiele verdeling van de spins. Daar de koppeling ongeveer evenredig is met $1/r^3$, zullen spins, die op korte afstand van elkaar zijn gelegen, sterk gekoppeld zijn. Deze koppeling tussen nabijgelegen spins heeft het karakter van de wisselwerking op korte afstand. De verder van elkaar verwijderde spins worden slechts gekoppeld door een zwakke wisselwerking over lange afstand.

Het model van Yosida is dus in staat de schijnbare tegenstrijdigheden in de experimentele gegevens kwalitatief te verklaren.

IV-13. Hyperfijnstructuurterm in de soortelijke warmte van verdunde legeringen.

De resultaten van de metingen aan Au-Mn, Ag-Mn en Cu-Mn vertonen beneden 1 °K een stijging van de soortelijke warmte. Deze stijging moet worden toegeschreven aan de hyperfijnstructuur (hfs) van het mangaan. ^{55}Mn heeft een kernspin $I = 5/2$ en een magnetisch moment van 3,46 kernmagnetonen. De hfs soortelijke warmte geeft voor temperaturen, die groot zijn ten opzichte van de splittings temperatuur θ , een bijdrage, die wordt geschreven als $C_{\text{hfs}} = cR(35/12)(\theta/T)^2$. De splittings temperatuur θ stelt hierbij de afstand tussen twee opeenvolgende energieniveaus voor (uitgedrukt in °K) en c is de concentratie.

De waarden voor θ , die uit de metingen volgen, zijn respectievelijk $\theta = 0,0181$ en $0,0166$ °K voor de legeringen Au-Mn 0,083 en 0,16%; $\theta = 0,0163$ en $0,0160$ °K voor Ag-Mn 1,02 en 0,078% en $\theta = 0,0221$ en $0,0223$ °K voor Cu-Mn 1,15 en 0,15%. Deze waarden blijken nagenoeg onafhankelijk te zijn van de concentratie van het mangaan; verschil werd alleen gevonden bij de Au-Mn-legeringen. De Ag-Mn-legeringen zijn gemeten tot $0,03$ °K om na te gaan of de vorm van de kromme voor de hfs bijdrage tot de soortelijke warmte een zuivere Schottky-kromme is. Hoewel het maximum in C_{hfs} niet werd bereikt, kan uit de metingen worden geconcludeerd, dat de Schottky-kromme niet is verbreed. Een eventueel gevonden verbreding zou er op kunnen wijzen, dat de Mn-kern gevoelig was voor het precederen van de spins van de Mn-ionen. Dat de elektronenspins in het beschouwde temperatuurgebied nog niet geheel gericht zijn, volgt uit het feit, dat een aanzienlijk deel van de entropie van dit spinsysteem, onder 1 °K ligt (IV-8).

Uit de waarden van θ kan het effectieve magnetische veld (H_{eff}) ter plaatse van de Mn-kernen worden berekend. Dit effectieve veld (ook hyperfijnveld genoemd) wordt gegeven door $H_{\text{eff}} = S A / (g_I \mu_N)$ dit is dan het veld dat de electronenspin S in zijn grondtoestand ($m_S = -S$) veroorzaakt ter plaatse van de kern. A is afkomstig uit de hyperfijnstructuurterm in de Hamiltoniaan $H = A \vec{S} \cdot \vec{I}$. Het verband tussen de grootheden θ en A wordt gegeven door de relatie $AS/k = \theta$. De effectieve velden voor de legeringen zijn in tabel IV-4 vermeld. Deze tabel bevat tevens effectieve velden voor Mn in verschillende andere stoffen. Deze gegevens zijn ontleend aan publicaties van Low [1960] en Van Wieringen [1955]. Uit de tabel blijkt duidelijk, dat H_{eff} voor Mn in de verschillende ionenroosters afneemt met toenemende covalente binding in de roosters. Dit feit werd door genoemde auteurs reeds opgemerkt. Het blijkt echter, dat ook voor

Mn in een metallisch rooster een aanzienlijk kleinere H_{eff} wordt gevonden dan in ionenkristallen zoals MnF_2 .

Tabel IV - 4

Hyperfijnvelden (in 10^4 Oe) voor Mangaan.		
	H_{eff}	referenties
CsCaF_3 : Mn	68	Van Wieringen [1955]
MnF_2	67	Tinkham [1956]
ZnF_2 : Mn	67	" "
CaF_2 : Mn	67	Low [1960]
MgO : Mn	58	" "
ZnSe : Mn	46	Van Wieringen
ZnS : Mn	44,5	Low
CdTe : Mn	42	Van Wieringen
Ge : Mn	31,8	Low
Cu-Mn	43	dit proefschrift
Au-Mn	34	" "
Ag-Mn	31	" "
Mn	9,0	Scurlock [1962]

De verklaring van Van Wieringen voor het effect, dat covalente binding de waarde van H_{eff} reduceert, is gebaseerd op een veronderstelling van Abragam [1950]. Deze nam aan, dat de hfs van Mn^{++} werd veroorzaakt door een bijmenging van de $3s3p^63d^54s$ - in de $3s^23p^63d^5$ -toestand. De ongepaarde $3s$ - en $4s$ -elektronen zorgen dan voor de interactie met de kernspin. Indien nu door de covalente binding een elektron in een $4s$ -toestand komt, kan de promotie van een $3s$ - naar een $4s$ -toestand worden bemoeilijkt. Deze redenering is ook van toepassing voor de legeringen, maar hier zijn nog andere effecten aanwezig die H_{eff} beïnvloeden. Het blijkt, dat de veronderstelling van Abragam betreffende de promotie van een $3s$ -elektron niet nodig is om de hfs van Mn te verklaren.

Hanna e.a. [1960] vonden voor Fe, met behulp van het Mössbauereffect, dat H_{eff} tegengesteld gericht is aan de magnetisatie van het Fe. Deze vondst is van belang voor het begrijpen van het effectieve veld in de legeringen. Volgens Marshall [1958] bestaat het

effectieve magnetische veld H_{eff} ter plaatse van een atoomkern uit de bijdragen $H_{\text{eff}} = H_1 + H_c + H_a$. Hierin is H_1 het lokale magnetische veld, H_c is het veld, dat wordt veroorzaakt door de Fermi-contactwisselwerking tussen de kernen de 4s-geleidingselektronen en H_a is het veld veroorzaakt door de elektronen van het atoom zelf. Het lokale veld is in deze beschouwing te verwaarlozen, daar geen uitwendig veld aanwezig is. H_c is afkomstig uit de interactie-energie, die wordt afgeleid uit de Hamiltoniaan, die Fermi opstelde voor de interactie tussen een puntvormige kern en een enkel s-elektron: $H_c = -(8\pi/3)\mu_B |\Psi(0)|^2 np$. Hierin is $|\Psi(0)|^2$ de dichtheid van de s-elektronen ter plaatse van de kern, n het aantal geleidingselektronen per atoom en p hun polarisatie. Volgens Marshall wordt een extra-bijdrage tot de polarisatie gegeven door een menging van de 4s-golffuncties met de 3d-golffuncties, zodanig, dat de effectieve polarisatie wordt gegeven door $p_{\text{eff}} = p + 2 Sa^2/n$, waarin a^2 het gemiddelde gedeelte 4s-golven is, dat gemengd is met 3d-golffuncties. Het veld H_c heeft dezelfde richting als de gepolariseerde s-elektronen. Daar uit atoomspectra bekend is, dat een 4s-elektron in de grondtoestand een spin heeft parallel aan de resulterende spin van de 3d-elektronen, zal H_c parallel gericht zijn aan de spin van de 3d-elektronen.

Het veld H_a , veroorzaakt door de elektronen van het ion zelf, is opgebouwd uit drie bijdragen. Hiervan is de bijdrage van de dipool-dipool-wisselwerking tussen de kern en de 3d-elektronen nul voor een kubische symmetrie, terwijl de bijdrage van de magnetische interactie tussen de kern en het baanmoment voor Mn verwaarloosbaar is. H_a wordt daarom voornamelijk bepaald door de contactwisselwerking van de s-elektronen met de kern. Watson e.a. [1961] toonden aan, dat de wisselwerking tussen de ongepaarde d-elektronen en de andere elektronen van het ion spinafhankelijk is. De radiale golffuncties van deze elektronen zullen dus voor de verschillende spinrichtingen anders zijn. De grootte $|\Psi(0)|^2$ zal nu voor s-elektronen anders zijn dan voor d-elektronen. Dit heeft tot gevolg, dat de bijdragen van de verschillende spinrichtingen van de 1s-, 2s- en 3s-elektronen tot het effectieve veld elkaar niet langer compenseren. Watson e.a. berekenden op deze manier, dat $H_a = -690$ kOe voor het Mn^{++} -ion, hetgeen in overeenstemming is met de gevonden waarden van H_a in zouten als MnF_2 en CaF_2 . Het negatieve teken duidt aan, dat de richting van dit veld tegengesteld is aan het magnetisch moment van de 3d-schil. Voor Mn^{++} in een metallisch rooster wordt verondersteld, dat dit veld slechts weinig verandert. Het effectieve veld in de legeringen wordt nu veroorzaakt door de negatieve bijdrage van H_a en de positieve bijdrage van H_c (zie ook H V).

De waarde van H_c werd door ons berekend volgens de methode, die Marshall toepaste voor Co. Voor $|\Psi(0)|^2$ werd de bekende waarde van Cu gebruikt. Met $n = 1$ en een vrij willekeurig gekozen bijmenging $a^2 = 5\%$ van 4s-golffuncties in de 3d-golffuncties, wordt een veld van $H_c \approx +20 \times 10^4 \text{Oe}$ gevonden voor de Cu-Mn-legeringen. Het resulterende effectieve veld is $H_{\text{eff}} \approx -49 \times 10^4 \text{Oe}$, hetgeen 10% hoger is dan de gevonden waarde. Voor Au en Ag is $|\Psi(0)|^2$ niet bekend. Verwacht moet worden, dat voor de 4s-elektronen in deze legeringen de polarisatie groter zal zijn, daar deze omgekeerd evenredig is met de Fermi-energie. De absolute waarde van H_{eff} zal dan, indien $|\Psi(0)|^2$ niet verandert, kleiner worden, hetgeen in overeenstemming is met het resultaat der metingen.

Hoewel de berekende waarden van H_c en H_a niet exact zijn, is de overeenkomst met de gemeten velden redelijk goed. Het lijkt onwaarschijnlijk, dat Mn als een eenwaardig ion in het rooster wordt opgenomen. Een elektron in de 4s-schil zal, al of niet gepolariseerd, een bijdrage tot H_{eff} geven en de overeenstemming tussen experiment en theorie totaal verstoren. Echter indien Mn als Mn^{++} in het rooster wordt opgenomen, zal in de omgeving van de Mn^{++} -ionen een extra elektronendichtheid ontstaan om het verschil in lading van het Mn-ion en de omringende eenwaardige ionen te compenseren. De polarisatie van deze elektronen, parallel aan de resulterende spin van de 3d-elektronen, zal waarschijnlijk een deel van het overgebleven verschil tussen theorie en experiment kunnen verklaren.

Marshall wees er in een briefwisseling op, dat de verdelingsfunctie $p(H)$, die verantwoordelijk is voor de lineaire term in de soortelijke warmte van de magnetische ionen, eveneens een rol zal spelen bij de hyperfijnsplitsing. H_{hfs} zal in een verdunde legering geen constante waarde hebben, maar variëren van atoom tot atoom. Voor een bepaald atoom zal dan $H_{\text{hfs}} = h \tanh(\mu H/kT)$, waarin h de verzadigingswaarde is van het hyperfijnveld bij $T = 0$. De soortelijke warmte wordt dan verkregen door integratie over alle waarden van het veld H . Voor temperaturen, waarvoor $kT \gg \mu_N h$, is dan:

$$C_{\text{hfs}} \approx (\mu_N h/kT)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} p(H) [\tanh(\mu H/kT)]^2 dH.$$

Deze uitdrukking geeft de gebruikelijke $1/T^2$ -term voor de bijdrage van de hyperfijnstructuur tot de soortelijke warmte indien tevens geldt, $\mu_N h \ll kT \ll \mu_B H$.

De door Marshall voorgestelde term in C_{hfs} heeft echter alleen betrekking op de hyperfijnsplitsing, die wordt veroorzaakt door H_c . Het veld H_a , veroorzaakt door de elektronen van het ion zelf, moet ook in rekening worden gebracht.

Het is duidelijk, dat het niet constant zijn van H_{hfs} de situatie in de verdunde legeringen zeer gecompliceerd maakt en dat van een exacte theoretische beschrijving nog geen sprake is. De in deze paragraaf gegeven berekening van H_c ($\approx 20 \times 10^4$ Oe) is dan ook zeer speculatief te noemen.

Hoofdstuk V

Slotbeschouwingen

De in dit proefschrift beschreven resultaten van de metingen der soortelijke warmte werden reeds in de voorgaande hoofdstukken uitvoerig besproken. In dit hoofdstuk zal daarom volstaan worden met het geven van een samenvatting en een korte discussie.

De metingen van de soortelijke warmte der zuivere metalen Au, Ag en Cu geven een aanvulling op de reeds uit de literatuur bekende gegevens. Een aanvulling van deze gegevens was vooral noodzakelijk voor Au en Ag. De soortelijke warmte van Au was tussen 4 en 14 °K nog niet eerder bepaald en voor Ag waren alleen de gegevens van Keesom [1934] bekend in dit temperatuurgebied. Aan de zuiverheid van de preparaten moet hoge eisen worden gesteld. Dit blijkt uit de resultaten van de metingen aan legeringen van Au, Ag en Cu (zie H IV), waaruit afgeleid kan worden, dat de aanwezigheid van 0,01% Mn of 0,02% Fe de soortelijke warmte bij 1,5 °K met ongeveer 1% doet toenemen. De zuiverheid van de gebruikte Au-, Ag- en Cu-preparaten was beter dan 99,999%.

De resultaten van de metingen van de legeringen wijzen op de aanwezigheid van extra entropie bij lage temperatuur ($T \lesssim 20$ °K). Deze extra entropie is afkomstig van de in de legeringen aanwezige ionen van de overgangsmetalen. Het blijkt, dat deze ionen in sommige legeringen een magnetisch moment hebben. Het opheffen van de spinontaarding van de grondtoestand leidt bij lage temperaturen tot een extra bijdrage tot de soortelijke warmte. De voorspellingen van Friedel, in welke legeringen een magnetisch moment gevonden kan worden, zijn getoetst aan de resultaten van de metingen van de soortelijke warmte. Het blijkt dat de regel, die Friedel hiervoor geeft, zeer goed wordt gevolgd. Alleen die ionen van de overgangsmetalen hebben een magnetisch moment als zij opgelost worden in normale metalen, die als vrij ion een half of bijna half gevulde d-schil hebben, terwijl het ook een voorwaarde is dat de Fermi-energie van het metaal, waarin zij worden opgelost, voldoende klein is.

De ontardingsgraad van de grondtoestand kan berekend worden uit de extra entropie, die voor de legeringen is gevonden. Het verdient aanbeveling een nader onderzoek in te stellen naar de aanwijzingen, die gevonden zijn voor de afhankelijkheid der waarde $(2S + 1)$ voor Mn van de Fermi-energie van het metaal waarin het Mn is opgelost. Dit effect kan onderzocht worden in ternaire legeringen.

De eigenschappen van de Schottky-achtige krommen, die voor de soortelijke warmte als functie van de temperatuur zijn gevonden, leiden tot twee gevolgtrekkingen:

1) De koppeling tussen de Mn-ionen is te sterk om verklaard te kunnen worden met magnetische dipool-dipoolwisselwerking. Een schatting uit de meetresultaten geeft voor het effectieve veld ter plaatse van de Mn-ionen waarden, die vergelijkbaar zijn met die, berekend uit de door Yosida gegeven uitdrukking voor de interactie via de geleidingselektronen.

2) Uit de gevonden afwijkingen van een zuivere Schottky-kromme blijkt, dat er een verdelingsfunctie bestaat voor de inwendige velden in de legeringen. Het bestaan van een verdelingsfunctie werd reeds in 1959 door De Nobel en Du Chatenier gesuggereerd.

Overhauser, Marshall en Blandin wezen er op, dat het bestaan van een verdelingsfunctie voor de inwendige velden kan leiden tot het optreden van een term in de soortelijke warmte, die evenredig is met de temperatuur. Het model van Overhauser leidt tot de conclusie dat zulk een verdelingsfunctie bestaat, omdat het golfgetal van de in zijn model voorkomende spingolven niet een veelvoud is van de roosterafstand. De veldverdelingen in de modellen van Blandin en van Marshall worden bepaald door de ruimtelijke verdeling van de magnetische ionen over het rooster. De door Blandin gebruikte Lorentz-vorm voor de veldverdeling, met een maximum bij $H = 0$, is alleen van toepassing op zeer verdunde legeringen. In dat geval kan de verdelingsfunctie berekend worden met een methode gegeven door Anderson [1951]. De halfwaarde-breedte blijkt slechts dan omgekeerd evenredig te zijn met de concentratie, als de wisselwerking tussen de Mn-spins met $1/r^3$ verloopt; de koppeling die Yosida voorstelt voldoet aan deze eis. Indien de halfwaarde-breedte omgekeerd evenredig is met de concentratie zal de bijdrage tot de soortelijke warmte, die evenredig is met de temperatuur, onafhankelijk zijn van de concentratie (zie II-2.5).

Kittel [1953] berekende de verdelingsfunctie in het geval van dipool-dipoolwisselwerking door toepassing van de momentenmethode. Voor zeer verdunde legeringen vond hij een Lorentz-kromme die voor meer geconcentreerde legeringen (1-10%) verandert in de richting van een Gauss-kromme.

Marshall neemt het bestaan aan van een verdelingsfunctie met symmetrisch ten opzichte van $H = 0$ gelegen maxima. Een enigszins analoge verdelingsfunctie wordt ook gebruikt door Klein [1964] om het gedrag van de soortelijke warmte van Cu-Fe- en Cu-Co-legeringen te verklaren. Deze functie wordt door Klein afgeleid uit

een Ising-model met een koppeling tussen spins via de geleidings-elektronen.

Het optreden van een bijdrage tot de soortelijke warmte, die evenredig is met de temperatuur, werd experimenteel vastgesteld (H IV). De resultaten, die gevonden zijn voor de Mn-legeringen, zijn te beschrijven met verdelingsfuncties van het Marshall-type. Voor de Au-Fe en voor de Cu-Cr-legering met 0,073% Cr, waar de koppeling tussen de spins zwakker is dan bij de Mn-legeringen (kleinere spin), wordt een veldverdeling van het Blandin-type gevonden. De resultaten van de metingen doen dus vermoeden, dat de verdelingsfunctie uit één Lorentz-kromme bestaat voor verdunde legeringen ($c < 0,1\%$) en uit twee Lorentz-krommen voor meer geconcentreerde legeringen. Voor een bevestiging van dit vermoeden zou het wenselijk zijn metingen te verrichten aan meer verdunde Mn-legeringen.

De uit de hyperfijnstructuurbijdrage tot de soortelijke warmte afgeleide waarden voor de effectieve velden ter plaatse van de Mn-kernen blijken aanzienlijk kleiner te zijn in de legeringen dan in zouten. In IV-13 werd hiervoor als mogelijke verklaring de invloed van de geleidingselektronen gegeven. Er zijn echter nog enkele andere verklaringen te geven, die van te voren niet uitgesloten kunnen worden, doch die op grond van de resultaten minder toepasselijk lijken.

De h f s -parameter $\theta_{hfs} = As/k$ is voor Mn in zouten (bv MnF_2) ongeveer $0,033$ °K en in metalen $0,022$ °K (Cu-Mn). De aanzienlijk lagere waarde voor θ_{hfs} in metalen kan niet verklaard worden door te veronderstellen dat $S \neq 5/2$. De metingen van de susceptibiliteit en van de soortelijke warmte geven namelijk S-waarden van nagenoeg $5/2$, terwijl g-metingen waarden geven, die ongeveer gelijk zijn aan die voor vrije elektronenspins. Dit wijst er op, dat het Mn zich in een ${}^6S_{5/2}$ -toestand bevindt.

De mogelijkheid dat de d-elektronen van het Mn niet gelokaliseerd zijn op het Mn-ion kan a priori niet uitgesloten worden. Het voorkomen van niet-gelokaliseerde d-elektronen zou kunnen leiden tot een vermindering van de h f s -bijdrage. Tevens zou dan de mogelijkheid kunnen bestaan, dat een gedeelte van de Cu-kernen bijdraagt tot de soortelijke warmte, waardoor θ_{hfs} van de Cu-Mn-legeringen groter kan zijn dan van Au-Mn of Ag-Mn. De metingen van de magnetische kernresonantie van Van der Lugt geven echter geen aanwijzingen voor een dergelijke mogelijkheid.

Het feit, dat ook bij temperaturen waar de h f s -bijdrage tot de soortelijke warmte is gemeten, de elektronenspins nog een soortelijke warmte bezitten, wijst er op dat nog geen volledige ordening in het systeem van de Mn-elektronenspins is opgetreden. Zelfs bij de volledige

ordening in de antiferromagnetische toestand zou de tijdsgemiddelde waarde van het magnetisch moment van Mn nog niet de maximale waarde $g\mu_B S$ bereiken. Men zou dus kunnen verwachten, dat ook het effectieve veld ter plaatse van de atoomkern overeenkomstig kleiner zal zijn dan de maximaal mogelijke waarde. Indien $\langle S \rangle$ niet voor alle Mn-atomen dezelfde is, zou men een verbreding van de Schottky-kromme moeten verwachten. Dit werd echter niet gevonden. Het maximum van de hfs-bijdrage tot de soortelijke warmte stemt namelijk nagenoeg overeen met dat wat men voor een Schottky-kromme met $S = 5/2$ zou moeten vinden.

De mogelijkheid, dat het teken van de bijdrage van de geleidings-elektronen tot het effectieve veld ter plaatse van de kern tegengesteld is aan dat van de binnenste s-elektronen van het mangaan, werd genoemd in IV-13. Dat de geleidingselektronen gepolariseerd zijn in de omgeving van de Mn-ionen, werd reeds ter verklaring aangevoerd voor de sterke koppeling tussen de elektronenspins van de Mn-ionen. Het aantrekkelijke in deze mogelijke verklaring is, dat het vinden van een grotere θ_{hfs} voor Cu-Mn dan voor Ag-Mn en Au-Mn in verband is te brengen met het feit, dat de polarisatiegraad van de s-elektronen omgekeerd evenredig is met de Fermi-energie E_F ; voor Cu is $E_F = 7,2$ eV en voor Au en Ag is $E_F = 5,5$ eV. Een argument voor het negatief zijn van het teken van de bijdrage der geleidingselektronen tot het effectieve veld is, dat een grotere waarde van θ_{hfs} gevonden moet worden indien deze bijdrage niet tegengesteld zou zijn aan die van de binnenste elektronen.

Op dit ogenblik is zowel de experimentele als de theoretische kennis van de tekens van de verschillende bijdragen tot de hyperfijnvelden nog zo beperkt, dat een verder intensief onderzoek hierover gewenst lijkt, alvorens tot het trekken van conclusies over te gaan.

SUMMARY

This thesis deals with the results of specific heat measurements at low temperatures on dilute alloys of the transition elements of the first long series in Au, Ag, Cu, Mg and Al.

These measurements have been started in connection with the resistance measurements on these alloys of De Haas, Van den Berg, and Gerritsen and also in order to check the consequences of the model of Korringa and Gerritsen on the specific heat. According to their suggestions one should expect to find anomalies due to the exchange interaction between the Mn ions.

The experimental procedures are described in chapter I. Some characteristic features are the use of helium exchange gas and also the use of small heating times to limit the errors introduced by the extrapolation of the heating curves. A short description of the measuring procedure below 1°K is presented.

Chapter II gives a survey of some theoretical suggestions to explain the specific heat of metals and alloys. Several models have been proposed to account for the behaviour of the electrical resistivity of the dilute alloys. The consequences of these models for the specific heat are mentioned. Special attention has been paid to the models of Yosida and of Friedel and Blandin. Taking into account the distribution of the magnetic impurities over the lattice it is possible to explain qualitatively the behaviour of the specific heat.

The results of the measurements for the pure metals Au, Ag and Cu are presented in chapter III. These measurements have been performed in order to have correct values for the specific heat of the solvent metals for comparison with the dilute alloys.

Chapter IV presents the results of the measurements on the specific heat of the alloys. The main results are as follows. The alloys of Cr, Mn and Fe in Au and Cu, and of Cr and Mn in Ag and Zn show large anomalies in the specific heat. On the other hand such effects have not been found in the alloys Au-V, Cu-Co, Cu-Ni, Zn-Fe, Al-Cr and Al-Fe. These results are in agreement with the predictions of Friedel. It appears that elements dissolved in normal metals give rise to anomalies only if their free ion has a d-shell which is half filled or nearly half filled provided the Fermi-energy of the solvent metal is sufficiently low.

From the change in entropy effective spin values for Cr, Mn and Fe can be calculated. These values are given in table IV-2. It appears that the spin value of Mn and Cr in Zn is lower than in Au or Ag.

This is in agreement with a theoretical calculation of Blandin. The reason why the effective spin value of Fe in Au or Cu is approximately one half is not well understood at this moment.

From the shape of the specific heat curves it can be concluded that there is no sharp transition to long range order. Fictitious internal fields calculated for the alloy Ag-Mn 0.28 % with the help of an adaption of Schottky-curves are of the order of 20-30 kOe. The magnitude of these fields has been compared with the field due to the interaction via the conduction electrons.

Below 1 °K a contribution to the specific heat has been found which is linear in temperature. This is a consequence of the spatial distribution of the magnetic ions. From this contribution a tentative calculation gives values for the exchange energy.

Also below 1 °K, a contribution to the specific heat from the hyperfine splitting of the Mn has been found. The value of the hyperfine field acting on the Mn-nucleus appears to be considerably smaller in alloys than in salts. This may be explained in terms of a contribution to the hyperfine field from the conduction electrons. This contribution has a sign opposite to that of the core electrons.

Literatuur

- Abragam, A. [1950], *Phys.Rev.* **79**, 534.
- Anderson, P.W. [1951], *Phys.Rev.* **82**, 342.
- Berg, G.J. van den [1960], *Proc. 7th int.Conf.low Temp.Phys.*, Toronto, 11-1, p 246.
- Berg, G.J. van den en J. de Nobel [1962], *J.Phys.Radium* **23**, 665.
- Betts, D.D., A.B. Bhatia en M.Wyman [1956], *Phys.Rev.* **104**, 37.
- Bhatia, A.B. en G.K. Horton [1955], *Phys.Rev.* **98**, 1715.
- Bitter, F., A.R. Kaufmann, C.Starr en S.T. Pan [1941], *Phys.Rev.* **60**, 134.
- Blackman, M. [1941], *Rep.Progr.Phys.* **8**, 10.
- Blandin, A. en J. Friedel [1959], *J.Phys.Radium* **20**, 160.
- Blandin, A. [1961], *Proefschrift, Parijs*.
- Born, M. en T. von Kármán [1912], *Phys.Z.* **13**, 297.
- Brailsford, A.D. en A.W. Overhauser [1959], *Phys.Rev.Letters* **3**, 331.
- Brailsford, A.D. en A.W. Overhauser [1960], *J.Phys.Chem.Solids* **15**, 140.
- Brailsford, A.D. en A.W. Overhauser [1961], *J.Phys.Chem.Solids* **20**, 127.
- Calvert, L.D. en W.G. Henry [1962], *Can.J.Phys.* **40**, 1411.
- Chapman, A.C. en E.F.W. Seymour [1958], *Proc.phys.Soc. A* **261**, 175.
- Chatenier, F.J. du en J. de Nobel [1962], *Physica* **28**, 181.
- Clement, J.R. [1955], *Temperature, its measurement and control, Vol.2; Reinhold, New York* p 382.
- Clusius, K. en P. Harteck [1928], *Z.Phys.Chem.* **134**, 243.
- Cockayne, B. en G.V. Raynor [1961], *Proc.roy.Soc. London A* **261**, 175.
- Collings, E.W. en F.T. Hedgcock [1962], *Phys.Rev.* **126**, 1654.
- Coopersmith, M. en R. Brout [1961], *J.Phys.Chem.Solids* **17**, 254.
- Corak, W.S., M.P. Garfunkel, C.B. Satterthwaite en A. Wexler [1955], *Phys.Rev.* **98**, 1699.
- Crane, L.T. en J.E. Zimmerman [1961 a], *Phys.Rev.* **123**, 113.
- Crane, L.T. en J.E. Zimmerman [1961 b], *J.Phys.Chem.Solids* **21**, 310.
- Crane, L.T. [1962], *Phys.Rev.* **125**, 1902.
- Debije, P. [1912], *Ann.Physik* **39**, 789.
- Dekker, A.J. [1958], *Physica* **24**, 697.
- Dekker, A.J. [1959], *Physica* **25**, 1244.
- Elst, H.C. van, B. Lubach en G.J. van den Berg [1962], *Physica* **28**, 1297; *Communications Kamerlingh Onnes Lab., Leiden*, No 334 b.
- Estermann, I., S.A. Friedberg en J.E. Goldman [1952], *Phys.Rev.* **87**, 582.
- Eucken, A., K. Clusius en H. Woitineck [1931], *Z.anorg.u.allgem.Chemie* **203**, 39.
- Filby, J.D. en D.L. Martin [1962], *Can.J.Phys.* **40**, 791.

- Franck, J.P., F.D. Manchester en D.L. Martin [1961], *Proc.roy.Soc. London A* **263**, 494.
- Friedel, J. [1954], *Adv.Phys.* **3**, 465.
- Friedel, J. [1956], *Can.J.Phys.* **34**, 1190.
- Friedel, J. [1958], *J.Phys.Radium* **19**, 573.
- Friedel, J. [1962], *J.Phys.Radium* **23**, 692.
- Friedel, J., G. Leman en S. Olszewski [1961], *J. appl.Phys.* **32**, 325 S.
- Geballe, T.H. en W.F. Giauque [1952], *J.Am.chem.Soc.* **74**, 2368.
- Gerritsen, A.N. en J. Korringa [1951], *Phys.Rev.* **84**, 604.
- Gerritsen, A.N., Mej. G.J. Los en J.M.L.C. van der Aa [1957], *Appl.sci. Res.* **A 6**, 385; *Commun. No 306 c*.
- Gerritsen, A.N. en J.O. Linde [1951], *Physica* **17**, 573; *Commun. No 285 c*.
- Giansoldati, A., J.O. Linde en G. Borelius [1959], *J.Phys.Chem.Solids* **11**, 46.
- Giauque, W.F. en P.F. Meads [1941], *J.Am.chem.Soc.* **63**, 1897.
- Gorter, C.J., G.J. van den Berg en J. de Nobel [1956], *Can.J.Phys.* **34**, 1281.
- Granato, A. [1958], *Phys.Rev.* **111**, 740.
- Griffel, M., R.W. Vest en J.F. Smith [1957], *J.chem.Phys.* **27**, 1267.
- Gustafsson, G. [1936], *Ann.Physik* **25**, 545.
- Guthrie, G.L., S.A. Friedberg en J.E. Goldman [1958], *Phys.Rev.* **113**, 45.
- Hanna, S.S., J. Heberle, G.J. Perlow, R.S. Preston en D.H. Vincent [1960], *Phys.Rev. Letters* **4**, 513.
- Hansen, M. [1958], *Constitution of binary alloys*; McGraw-Hill, New York.
- Haseda, T. en A.R. Miedema [1961], *Physica* **27**, 908; *Commun. No 329 c*.
- Haworth, J.B. en W. Hume-Rothery [1952], *Phil.Mag.* **43**, 613.
- Hedgcock, F.T. [1956], *Phys.Rev.* **104**, 1564.
- Hedgcock, F.T., E.W. Collings en T. Sakudo [1961], *Can.J.Phys.* **39**, 1233.
- Henderson, B. en G.V. Raynor [1962], *Proc.roy.Soc. London A* **267**, 313.
- Hoare, F.E. en B. Yates [1957], *Proc.roy.Soc. London A* **240**, 42.
- Hoge, H.J. en R.D. Arnold [1951], *J.Res.nat.Bur.Stand.* **47**, 63.
- Hove, L. van [1953], *Phys.Rev.* **89**, 1189.
- Itterbeek, A. van, W. Peelaers en F. Steffens [1960], *Appl.sci.Res.* **B 8**, 337.
- Jones, H. [1937], *Proc.phys.Soc.* **49**, 250.
- Kakushadze, T.I. [1961], *Ann.Physik* **7/8**, 366.
- Kaufmann, A.R., S.T. Pan en J.R. Clark [1945], *Rev.mod.Phys.* **17**, 87.
- Keesom, W.H. en J.A. Kok [1932], *Proc.kon.Akad.Wetensch.* **35**, 294; *Commun. No 219 c*.
- Keesom, W.H. en J.A. Kok [1934], *Physica* **1**, 778; *Commun. No 219 d* en *Commun. No 232 d*.
- Keesom, W.H. en B. Kurrelmeyer [1940], *Physica* **7**, 1003; *Commun. No 260 d*.

- Keesom, P.H. [1948], Proefschrift, Leiden.
- Keesom, P.H. en N. Pearlman [1955], *Phys.Rev.* **98**, 548.
- Kemp, W.R.G., P.G. Klemens, R.J. Tainsh en G.K. White [1957], *Acta Met.* **5**, 303.
- Kittel, C. en E. Abrahams [1953], *Phys.Rev.* **90**, 238.
- Klein, M.W. [1964], *J.appl.Phys.* **35**, 944.
- Knook, B. [1962], Proefschrift, Leiden.
- Knook, B. en G.J. van den Berg [1962], *Proc. 8th int.Conf. low Temp.Phys.*, London, p 239.
- Kok, J.A. en W.H. Keesom [1936], *Physica* **3**, 1035; *Commun. No 245 a*.
- Korringa, J. en A.N. Gerritsen [1953], *Physica* **19**, 457; *Commun. No S 106*.
- Kouvel, J.S. [1956], *J.appl.Phys.* **27**, 639.
- Kronqvist, E. [1952], *Arkiv Fysik* **5**, 453.
- Kronqvist, E. en A. Giansoldati [1954], *Arkiv Fysik* **7**, 343.
- Launay, J. de [1954], *J.chem.Phys.* **22**, 1676.
- Launay, J. de [1956], *Solid State Phys.* **2**, 219.
- Leighton, R.B. [1948], *Rev.mod.Phys.* **20**, 165.
- Linde, J.O. [1958], *Physica* **24**, S 109.
- Logan, J.K., J.R. Clement en H.R. Jeffers [1957], *Phys.Rev.* **105**, 1435.
- Low, W. [1960], *Solid State Phys.* **S 2**.
- Lugt, W. van der, N.J. Poulis en W.P.A. Hass [1959], *Physica* **25**, 97.
- Lugt, W. van der [1961], Proefschrift, Leiden.
- Maradudin, A.A., E.W. Montroll en G.H. Weiss [1963], *Solid State Phys.* **S 2**.
- Marshall, W. [1958], *Phys.Rev.* **110**, 1280.
- Marshall, W. [1960], *Phys.Rev.* **118**, 1519.
- Marshall, W., T.E. Cranshaw, C.E. Johnson en M.S. Ridout [1963], *AERE-T.P.* **118**.
- Martin, D.L. [1960], *Can.J.Phys.* **38**, 17.
- Martin, D.L. [1960], *Can.J.Phys.* **38**, 1390.
- Martin, D.L. [1961a], *Can.J.Phys.* **39**, 1385.
- Martin, D.L. [1961b], *Proc.phys.Soc.* **78**, 1489.
- Martin, D.L. [1961c], *Proc.phys.Soc.* **78**, 1482.
- Martin, D.L. [1962], *Proc. 8th int.Conf.low Temp.Phys.*, London, p 243.
- Meads, P.F., W.R. Forsythe en W.F. Giaouque [1941], *J. Am.chem.Soc.* **63**, 1902.
- Mendelssohn, K. en J.O.Gloss [1932], *Z.phys.Chem. B* **19**, 291.
- Montroll, E.W. [1947], *J.chem. Phys.* **15**, 575.
- Morris, D.P. en I. Williams [1959], *Proc.phys. Soc.* **73**, 422.
- Myers, H.P. [1956], *Can.J.Phys.* **34**, 527.
- National Bureau of Standards [1960a], *Monograph* **10**.
- National Bureau of Standards [1960b], *Monograph* **21**.

- Néel, M.L. [1932], *J.Phys.Radium* **3**, 160.
- Neighbours, J.R. en G.A. Alers [1958], *Phys.Rev.* **111**, 707.
- Nobel, J. de [1956], *Suppl.Bull.Inst.int.Froid, Leuven, Annexe 1956-2*, 97.
- Nobel, J. de en F.J. du Chatenier [1958], *Proc.Kam.Onnes Conf., Leiden; Physica* **24**, S 175.
- Nobel, J. de en F.J. du Chatenier [1959], *Physica* **25**, 969; *Commun. No 317 c*.
- Nobel, J. de en F.J. du Chatenier [1962], *Proc. 8th int. Conf.low Temp. Phys., London*, p 241.
- Overhauser, A.W. [1960], *J.Phys.Chem.Solids* **13**, 71.
- Overton, W.C. en J. Gaffney [1955], *Phys.Rev.* **98**, 1955.
- Owen, J., M. Browne, W.D. Knight en C. Kittel [1956], *Phys.Rev.* **102**, 1501.
- Owen, J., M. Browne, V. Arp en A.F. Kip [1957], *J.Phys.Chem.Solids* **2**, 85.
- Pippard, A.B. [1957], *Phil.Trans. A* **250**, 325.
- Ramanathan, K.G. en T.M. Srinivasan [1957], *J.sci.Ind.Res.* **16B**, 277.
- Ramanathan, K.G. en T.M. Srinivasan [1959], *Proc.Indian Acad.Sci.* **49**, 55.
- Rayne, J.A. [1954], *Phys.Rev.* **95**, 1428.
- Rayne, J.A. [1956a], *Proc.phys.Soc.* **69**, 482.
- Rayne, J.A. [1956b], *Austr.J.Phys.* **9**, 189.
- Rayne, J.A. [1957], *Phys.Rev.* **108**, 22.
- Sato, H., A. Arrot en R. Kikuchi [1959], *J.Phys.Chem.Solids* **10**, 19.
- Scheil, E. en E. Wachtel [1957], *Z.Metallk.* **48**, 571.
- Scheil, E., E. Wachtel en A. Kalkuhl [1958a], *Z.Metallk.* **49**, 464.
- Scheil, E., H. Specht en E. Wachtel [1958b], *Z.Metallk.* **49**, 590.
- Scheil, E., E. Wachtel en A. Kalkuhl [1959], *Ann.Physik* **4**, 58.
- Schmitt, R.W. [1956], *Phys.Rev.* **103**, 83.
- Schmitt, R.W. en I.S. Jacobs [1957], *J.Phys.Chem.Solids* **3**, 324.
- Schröder, K. [1961], *J.appl.Phys.* **32**, 880.
- Scurlock, R.G. en W.N.R. Stevens [1962], *Proc. 8th int.Conf.low Temp. Phys., London*, p 264.
- Seidel, G. en P.H. Keesom [1958], *Phys.Rev.* **112**, 1083.
- Shih, J.W. [1931], *Phys. Rev.* **38**, 2051.
- Shoenberg, D. [1959], *Nature* **183**, 171.
- Silvidi, A.A. en J.G. Daunt [1950], *Phys.Rev.* **77**, 125.
- Smith, P.L. [1955], *Phil.Mag.* **46**, 744.
- Sommerfeld, A. [1928], *Z.Phys.* **47**, 1.
- Sugawara, T. [1959], *J.phys.Soc.Japan* **14**, 643.
- Tinkham, M. [1956], *Proc.roy.Soc. A* **236**, 535.
- Tournier, R., J.J. Veyssié en L. Weil [1962], *J.Phys.Radium* **23**, 672.
- Vasileff, H.D. [1952], *J.appl.Phys.* **23**, 979.
- Veal, B.W. en J.A. Rayne [1962], *Phys.Rev.* **128**, 551.
- Vogt, E. en D. Gerstenberg [1959], *Ann.Phys. (7)* **4**, 145.

- Vroomen, A.R. de [1958], Bull.Inst.int.Froid, Leuven, Annexe 1958-1,137.
Vroomen, A.R. de [1959], Proefschrift, Leiden.
Vroomen, A.R. de [1961], Physica **27**, 1083.
Wachtel, E. en U. Vetter [1961], Z.Metallk. **52**, 525.
Waldorf, D.L. [1960], J.Phys.Chem.Solids **16**, 90.
Watson, R.E. en A.J. Freeman [1961], Phys.Rev. **123**, 2027.
Wieringen, J.S. van [1955], Discussions Faraday Soc. **19**, 118.
Yosida, K. [1957a], Phys.Rev. **106**, 893.
Yosida, K. [1957b], Phys.Rev. **107**, 396.
Zener, C. [1951], Phys.Rev. **87**, 440.
Ziman, J.M. [1960], Electrons and phonons; Oxford University Press.
Zimmerman, J.E. en F.E. Hoare [1960], J.Phys.Chem.Solids **17**, 52.
Zimmerman, J.E. en L.T. Crane [1962], Phys.Rev. **126**, 513.

Op verzoek van de Faculteit der Wiskunde en Natuurwetenschappen volgt hier een kort overzicht van mijn studie.

Na het onderwijs te hebben gevolgd aan de Dalton H.B.S. te 's-Gravenhage, deed ik eindexamen in 1951. Hierna begon mijn studie aan de Rijksuniversiteit te Leiden, waar ik werd ingeschreven in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde. Het candidaatsexamen A deed ik in februari 1955. Mijn praktische opleiding in het Kamerlingh Onnes Laboratorium genoot ik aanvankelijk op de afdeling thermometrie onder de leiding van dr. H. van Dijk. Ik hield mij daar onder meer bezig met de vervaardiging van fosforbronsthermometers. Tevens had ik een werkzaam aandeel in de ontwikkeling van de helium-temperatuurschaal T_{L55} . Het laatste jaar van mijn praktische opleiding was ik werkzaam bij de werkgroep Mt-IV van de Stichting Fundamenteel Onderzoek der Materie. Onder de leiding van dr. J. de Nobel werden hier de eerste metingen verricht van de soortelijke warmte van verdunde legeringen van Mn in Ag.

Gedurende deze tijd volgde ik de colleges van prof. dr. S.R. de Groot, dr. P. Mazur, dr. J. van Kranendonk en dr. N.G. van Kampen. Na de vereiste tentamens te hebben afgelegd deed ik in april 1958 het doctoraal examen experimentele natuurkunde.

Van 1958 tot 1960 was ik ter vervulling van mijn militaire dienstplicht als vaandrig werkzaam bij het dienstvak der Intendance.

In 1960 kwam ik als wetenschappelijk medewerker in dienst van de Stichting F.O.M. In de groep Mt-IV zette ik de metingen van de soortelijke warmte van de verdunde legeringen voort. Deze groep staat onder leiding van prof.dr. C.J. Gorter, terwijl dr. G.J. van den Berg als adjunct-leider optreedt.

Zowel voor als na het vervullen van mijn militaire dienstplicht was ik als assistent aan het practicum voor praecandidaten verbonden.

Bij het onderzoek van de soortelijke warmte heb ik grote steun gehad van dr. J. de Nobel. Voor de metingen beneden 1°K was de medewerking van dr. A.R. Miedema onontbeerlijk. In de loop der jaren heb ik kortere of langere tijd de hulp gehad van vele medewerkers. Hiervan wil ik noemen de heren B.M. Boerstool en F.A.J.M. Nagel, mevr. A.A. Lubbers- van der Kooy en mevr. M.J. Walter-Peters. Voor het vervaardigen van de legeringen was de medewerking van de heer C. Snel onmisbaar.

Behalve van de wetenschappelijke staf ondervond ik veel steun van de technische- en administratieve staf van het Kamerlingh Onnes Laboratorium, in het bijzonder van de heren T. Nieboer, A.R.B. Gerritse, G. van der Meent en J. van Weesel, die mij steeds hebben bijgestaan bij problemen van experimentele aard.

De heer J. Querens ben ik zeer erkentelijk voor het doorlezen van mijn proefschrift.

Stellingen

I

Om een hoge graad van magnetische polarisatie van protonen te bereiken, zou men gebruik kunnen maken van de „brute force” methode, toegepast op verbindingen die NH_3 -groepen bevatten.

II

Omdat de dampspanning van vloeibaar H_2 als functie van de temperatuur is te berekenen en de weerstand van platina niet, kan de p-T-relatie met voordeel worden gebruikt om de temperatuurschalen van verschillende laboratoria, gebaseerd op weerstandsthermometers van platina, op juistheid te toetsen.

III

Bij een grote concentratie van roosterfouten in halfmetalen of halfgeleiders is het niet te verwachten, dat deze fouten willekeurig ruimtelijk verdeeld zijn.

IV

De bezwaren, die zijn aangevoerd tegen de beschouwingen van Matthias over het eventueel supergeleidend worden van natrium in verband met de moderne versie van de wet van Nernst, zijn weinig steekhoudend.

B.T. Matthias, *Rev.mod.phys.* 36(1964)155.

V

Aan het aangrijpingspunt van een kracht, die gedurende korte tijd op een lichaam werkt, kan een punt, het zogenaamde percussiepunt, worden toegevoegd, dat onmiddellijk na de stoot als draaipunt dienst doet. Bij het gebruik van een slagbout in de sport wordt daarmee onvoldoende rekening gehouden.

VI

Het is niet te verwachten, dat een elektrisch analogon van het Senftleben-effect in gassen optreedt.

VII

De zogenaamde s-d-exchange energie, zoals die door Hilsch is berekend uit de sprongpuntsverlaging der supergeleiding van Pb veroorzaakt door toevoeging van Mn, is kleiner dan die afgeleid uit spectroscopische gegevens. Deze afwijking is te verklaren met de in dit proefschrift gegeven beschouwing over de waarde van de spin van Mn, dat opgelost is in een metallisch rooster.

R. Hilsch, G. v. Minnigerode en K. Schwidtal, Proc. 8th int. Conf. low Temp. Phys., London 1962, p.155.

VIII

De vorming van vacatures in Sn-In-legeringen, op de wijze zoals door Lee en Raynor is voorgesteld, biedt de mogelijkheid om de invloed van vacatures op de thermospanning in Sn te bestuderen.

J.A. Lee en G.V. Raynor, J. phys. Soc. 67 (1954) 737.

IX

De bewering van Boyle en Hall, dat de door hen opgemerkte afwijking tussen berekende en gemeten quadrupoolsplitsingen in dysprosium in de eerste plaats moet worden gezocht in een fout in de berekening van de veldgradient of in het niet opgaan van het verband tussen het quadrupoolmoment en het zogenaamde intrinsieke quadrupoolmoment is aanvechtbaar.

A.J.F. Boyle en H.E. Hall, Rep. Prog. Phys. 25(1962) 441.

X

Het door Clusius en Starke opgegeven scheidingsvermogen van de door hen gebruikte rectificatiekolom is onwaarschijnlijk groot. De hierbij door hen gebruikte weegmethode geeft geen uitsluitel over de bereikte zuiverheid.

K. Clusius en K. Starke, Z. Naturf. 4a (1949) 549.

XI

De wijze, waarop Husemann e.a. de associatiesnelheid van amylose in waterige oplossingen definiëren, is onbevredigend.

E. Husemann, B. Pfannemüller en W. Burchard, Makromol. Chem. 59 (1963)1.

XII

Het is niet wel doenlijk om een zinvolle definitie te geven van een parameter Q voor de qualiteit van een selectief tweede orde netwerk van willekeurige vorm.

S.C. Dutta Roy, *Proc. I.E.E.E.* 52, no. 4 (1964) 421.

D. Morris, *Electron Eng.* 26, no. 7 (1954) 306.

D.A.H. Brown, *Electron Eng.* 25, no. 7 (1953) 294.

XIII

Indien bij het cricketspel de keus zou bestaan tussen het spelen van een bal „recht vooruit“ of „recht achteruit“, dan verdient op grond van energiebeschouwingen en elastische eigenschappen van de bal de slag „vooruit“ de voorkeur.

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

Second block of faint, illegible text, appearing as a separate paragraph.

Third block of faint, illegible text, continuing the document's content.

Fourth block of faint, illegible text, possibly a concluding paragraph or signature area.

Fifth block of faint, illegible text at the bottom of the page.

