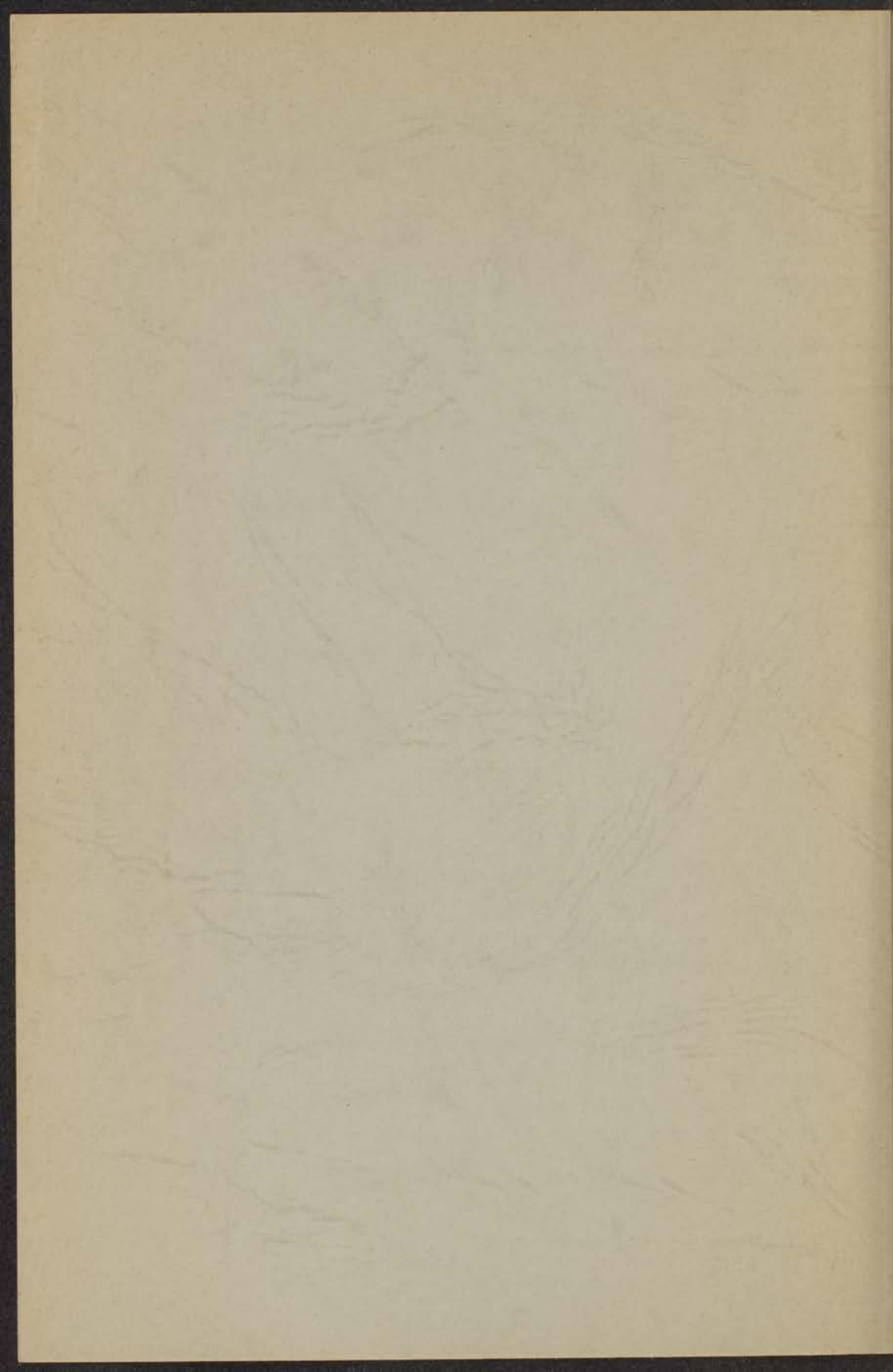


DE ANOMALE ELECTRISCHE  
WEERSTAND VAN EEN AANTAL  
CU-, AG- EN AU- LEGERINGEN

B. KNOOK



DE ANOMALE ELECTRISCHE  
WEERSTAND VAN EEN AANTAL  
CU-, AG- EN AU- LEGERINGEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN DE  
WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT  
TE LEIDEN, OP GEZAG VAN DE RECTOR MAGNIFICUS  
Dr. G. SEVENSTER, HOOGLERAAR IN DE FACULTEIT DER  
GODGELEERDHEID, PUBLIEK TE VERDEDIGEN OP  
WOENSDAG 4 APRIL 1962 TE 15 UUR

DOOR

BASTIAAN KNOOK

GEBOREN TE ROTTERDAM IN 1928

DRUCO DRUKKERIJBEDRIJVEN - LEIDEN

DE ANOMALE ELECTRICHE  
WEERSTAND VAN EEN AANTAL  
CU-AG EN AU-LEGTINGEN

PROEFSCHRIFT

VOOR DE VERLENING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE  
WETENSCHAPPEN AAN DE UNIVERSITEIT VAN  
AMSTERDAM

*Promotor: Prof. Dr. C. J. Gorter*

*Dit proefschrift is bewerkt onder toezicht van Dr. G. J. van den Berg.*

BAKELIUM KROON  
DE WETENSCHAPPELIJKE VERLENING

Dit werk vormt een deel van het onderzoekprogramma van de Werk-  
gemeenschap "Metalen F.O.M.-T.N.O." van de Stichting voor Fun-  
damenteel Onderzoek der Materie. De uitvoering van dit program-  
ma wordt mede mogelijk gemaakt door geldelijke steun van de Ne-  
derlandse Organisatie voor Zuiver Wetenschappelijk Onderzoek.

Hoofdstuk I	Inleiding	1
	1.1 Ontstaan en ontwikkeling van het boek	1
	1.2 Doel van het boek	2
	1.3 Inhoud van het boek	3
	1.4 Opbouw van het boek	4

	1.5 Bijlagen	5
	1.6 Literatuurverwijzingen	6
	1.7 Aankondiging van de aflevering	7
	1.8 Aankondiging van de aflevering	8
	1.9 Aankondiging van de aflevering	9
	1.10 Aankondiging van de aflevering	10
	1.11 Aankondiging van de aflevering	11
	1.12 Aankondiging van de aflevering	12
	1.13 Aankondiging van de aflevering	13
	1.14 Aankondiging van de aflevering	14
	1.15 Aankondiging van de aflevering	15
	1.16 Aankondiging van de aflevering	16
	1.17 Aankondiging van de aflevering	17
	1.18 Aankondiging van de aflevering	18
	1.19 Aankondiging van de aflevering	19
	1.20 Aankondiging van de aflevering	20
	1.21 Aankondiging van de aflevering	21
	1.22 Aankondiging van de aflevering	22
	1.23 Aankondiging van de aflevering	23
	1.24 Aankondiging van de aflevering	24
	1.25 Aankondiging van de aflevering	25
	1.26 Aankondiging van de aflevering	26
	1.27 Aankondiging van de aflevering	27
	1.28 Aankondiging van de aflevering	28
	1.29 Aankondiging van de aflevering	29
	1.30 Aankondiging van de aflevering	30
	1.31 Aankondiging van de aflevering	31
	1.32 Aankondiging van de aflevering	32
	1.33 Aankondiging van de aflevering	33
	1.34 Aankondiging van de aflevering	34
	1.35 Aankondiging van de aflevering	35
	1.36 Aankondiging van de aflevering	36
	1.37 Aankondiging van de aflevering	37
	1.38 Aankondiging van de aflevering	38
	1.39 Aankondiging van de aflevering	39
	1.40 Aankondiging van de aflevering	40
	1.41 Aankondiging van de aflevering	41
	1.42 Aankondiging van de aflevering	42
	1.43 Aankondiging van de aflevering	43
	1.44 Aankondiging van de aflevering	44
	1.45 Aankondiging van de aflevering	45
	1.46 Aankondiging van de aflevering	46
	1.47 Aankondiging van de aflevering	47
	1.48 Aankondiging van de aflevering	48
	1.49 Aankondiging van de aflevering	49
	1.50 Aankondiging van de aflevering	50
	1.51 Aankondiging van de aflevering	51
	1.52 Aankondiging van de aflevering	52
	1.53 Aankondiging van de aflevering	53
	1.54 Aankondiging van de aflevering	54
	1.55 Aankondiging van de aflevering	55
	1.56 Aankondiging van de aflevering	56
	1.57 Aankondiging van de aflevering	57
	1.58 Aankondiging van de aflevering	58
	1.59 Aankondiging van de aflevering	59
	1.60 Aankondiging van de aflevering	60
	1.61 Aankondiging van de aflevering	61
	1.62 Aankondiging van de aflevering	62
	1.63 Aankondiging van de aflevering	63
	1.64 Aankondiging van de aflevering	64
	1.65 Aankondiging van de aflevering	65
	1.66 Aankondiging van de aflevering	66
	1.67 Aankondiging van de aflevering	67
	1.68 Aankondiging van de aflevering	68
	1.69 Aankondiging van de aflevering	69
	1.70 Aankondiging van de aflevering	70
	1.71 Aankondiging van de aflevering	71
	1.72 Aankondiging van de aflevering	72
	1.73 Aankondiging van de aflevering	73
	1.74 Aankondiging van de aflevering	74
	1.75 Aankondiging van de aflevering	75
	1.76 Aankondiging van de aflevering	76
	1.77 Aankondiging van de aflevering	77
	1.78 Aankondiging van de aflevering	78
	1.79 Aankondiging van de aflevering	79
	1.80 Aankondiging van de aflevering	80
	1.81 Aankondiging van de aflevering	81
	1.82 Aankondiging van de aflevering	82
	1.83 Aankondiging van de aflevering	83
	1.84 Aankondiging van de aflevering	84
	1.85 Aankondiging van de aflevering	85
	1.86 Aankondiging van de aflevering	86
	1.87 Aankondiging van de aflevering	87
	1.88 Aankondiging van de aflevering	88
	1.89 Aankondiging van de aflevering	89
	1.90 Aankondiging van de aflevering	90
	1.91 Aankondiging van de aflevering	91
	1.92 Aankondiging van de aflevering	92
	1.93 Aankondiging van de aflevering	93
	1.94 Aankondiging van de aflevering	94
	1.95 Aankondiging van de aflevering	95
	1.96 Aankondiging van de aflevering	96
	1.97 Aankondiging van de aflevering	97
	1.98 Aankondiging van de aflevering	98
	1.99 Aankondiging van de aflevering	99
	1.100 Aankondiging van de aflevering	100

Aan mijn Ouders

Aan Coby en Chris

Hoofdstuk II	Verder over de aflevering	101
	2.1 Inleiding	101
	2.2 Het boek	102
	2.3 De aflevering	103
	2.4 De aflevering	104
	2.5 De aflevering	105
	2.6 De aflevering	106
	2.7 De aflevering	107
	2.8 De aflevering	108
	2.9 De aflevering	109
	2.10 De aflevering	110
	2.11 De aflevering	111
	2.12 De aflevering	112
	2.13 De aflevering	113
	2.14 De aflevering	114
	2.15 De aflevering	115
	2.16 De aflevering	116
	2.17 De aflevering	117
	2.18 De aflevering	118
	2.19 De aflevering	119
	2.20 De aflevering	120
	2.21 De aflevering	121
	2.22 De aflevering	122
	2.23 De aflevering	123
	2.24 De aflevering	124
	2.25 De aflevering	125
	2.26 De aflevering	126
	2.27 De aflevering	127
	2.28 De aflevering	128
	2.29 De aflevering	129
	2.30 De aflevering	130
	2.31 De aflevering	131
	2.32 De aflevering	132
	2.33 De aflevering	133
	2.34 De aflevering	134
	2.35 De aflevering	135
	2.36 De aflevering	136
	2.37 De aflevering	137
	2.38 De aflevering	138
	2.39 De aflevering	139
	2.40 De aflevering	140
	2.41 De aflevering	141
	2.42 De aflevering	142
	2.43 De aflevering	143
	2.44 De aflevering	144
	2.45 De aflevering	145
	2.46 De aflevering	146
	2.47 De aflevering	147
	2.48 De aflevering	148
	2.49 De aflevering	149
	2.50 De aflevering	150

" It is not easy to sum up this complicated subject. The noble metals have suffered so many experimental observations, which have been subjected to so many theoretical explanations, that one can always find some evidence to support any point of view. Many of the observations are inconsistent with one another, and with all theories. The abnormal sensitivity of many properties to small amounts of impurity leads to conflict of evidence, which only further deliberate experiments can resolve. It is not merely a question of fitting together a jig-saw puzzle; every piece has several spurious versions which must be indentified and discarded."

J.M. Ziman  
Phil.Mag.Suppl., Vol. 10, No 37, p 53.

Dit proefschrift, dat onder meer handelt over de rol van enkele ppm bij het minimum, dient te worden beschouwd als enkele ppm van het werk dat nodig is om het minimum te verklaren.

## INHOUD

	blz.	
Hoofdstuk I	Inleiding	7
	1.1 Achtergrond en motivering van het onderzoek	7
	1.2 Legeringen met overgangsmetalen uit de eerste lange periode	9
	1.3 Legeringen met overgangsmetalen uit de tweede lange periode	12
	1.4 Experimentele methoden	14
Hoofdstuk II	Theoretische beschouwingen	17
	2.1 Inleiding	17
	2.2 De normale restweerstand	17
	2.3 Het normale gedrag van de elektrische weerstand in magneetveld	20
	2.4 De theoretische suggesties voor de anomalieën in de weerstand bij lage temperatuur	22
	2.4 1 Korrynga en Gerritsen	24
	2.4 2 Schmitt en Jacobs	26
	2.4 3 Yosida	27
	2.4 4 Brailsford en Overhauser	29
	2.4 5 Dekker	30
	2.4 6 De Vroomen en Potters	31
	2.4 7 Enkele opmerkingen	33
Hoofdstuk III	Bereiding en concentratiebepaling van de verdunde legeringen	35
	3.1 Metalen	35
	3.2 De bereiding van de legeringen	35
	3.3 Het temperen van de legeringen	38
	3.4 De bepaling van de effectieve concentratie uit de temperatuurscoëfficiënt tussen 0 en 100°C	41
	3.5 De nauwkeurigheid van de concentratiebepaling	44
Hoofdstuk IV	Verdunde Cu-Sn, Cu-Fe en Cu-Sn-Fe legeringen	46
	4.1 Inleiding	46
	4.2 Het systeem Cu-Sn	48
	4.2 1 De bereiding van de legeringen	49
	4.2 2 De elektrische weerstand bij lage temperatuur	52
	4.3 Het systeem Cu-Fe	56
	4.3 1 De bereiding van de legeringen	56
	4.3 2 De elektrische weerstand bij lage temperatuur	58
	4.4 Het systeem Cu-Sn-Fe	63
	4.4 1 De bereiding van de legeringen	63
	4.4 2 De elektrische weerstand bij lage temperatuur	66

	blz.
4.5 Cu-Sn, Cu-Fe en Cu-Sn-Fe in magneetvelden	70
4.6 Discussie	74
4.6 1 Vergelijking met Cu-Fe en Cu-Sn van MacDonald en Pearson	75
4.6 2 De invloed van Sn op het minimum in Cu-Sn-Fe	76
4.6 3 De metingen in magneetvelden	78
 Hoofdstuk V Legeringen van Cu, Ag en Au met overgangsmet- talen uit de tweede periode	82
5.1 Legeringen met Pd	82
5.1 1 Au-Pd	82
5.1 2 Ag-Pd	89
5.1 3 Cu-Pd	96
5.1 4 Discussie	97
5.2 Legeringen met Rh	99
5.2 1 Au-Rh	99
5.2 2 Cu-Rh	103
5.2 3 Discussie	105
5.3 Legeringen met Ru	105
5.3 1 Cu-Ru	106
5.3 2 Discussie	108
5.4 Legeringen met Mo	108
5.4 1 De bereiding van Au-Mo	109
5.4 2 De elektrische weerstand bij lage temperatuur	112
5.4 3 Au-Mo in magneetvelden	114
5.4 4 Discussie	115
5.4 5 Ag-Mo	116
 Hoofdstuk VI Slotbeschouwing	118
 Appendix	122
 Summary	124
 Referenties	126



## HOOFDSTUK I

### Inleiding

In dit proefschrift worden metingen van de elektrische weerstand van een aantal verdunde legeringen bij lage temperatuur behandeld. De onderzochte legeringen bestonden uit een edel metaal, Cu, Ag of Au met een kleine hoeveelheid overgangsmetaal uit de tweede lange periode. Bovendien werden legeringen van Cu met Sn, van Cu met Fe en van Cu met Sn en Fe onderzocht. Dit onderzoek is enerzijds te beschouwen als een vervolg op het werk van G e r r i t s e n over verdunde legeringen; anderzijds als een onderdeel van de onderzoekingen naar de oorzaak van het minimum in de elektrische weerstand van sommige metalen bij lage temperatuur.

#### 1.1 Achtergrond en motivering van het onderzoek.

Een tot op heden onopgelost probleem in de fysica van de vaste stof is het optreden van een minimum in de elektrische weerstand van een aantal "zuivere" metalen bij lage temperatuur. Sinds de H a a s, de B o e r en v a n d e n B e r g [1934] een minimum in de elektrische weerstand van "zuiver" Au vonden, zijn er talrijke metingen verricht, die mede ten doel hadden de oorzaak hiervan op te sporen. Zulke minima zijn ook gevonden in "zuiver" Cu, Ag en Mg en in een groot aantal verdunde legeringen van deze metalen en in Zn-Mn\*. Uit de metingen van v a n d e n B e r g [1938] bleek reeds, dat de zuiverheid van de door hem onderzochte Au-soorten van invloed was op de plaats en de grootte van het minimum. Men maakt wel onderscheid tussen twee soorten

\* Onder een verdunde legering van bijv. Cu wordt verstaan een legering van Cu als basismetaal met een kleine hoeveelheid, meestal minder van 1 at%, van een ander metaal. De concentratie van het toegevoegde metaal wordt veelal uitgedrukt in atoomprocenten in plaats van in gewichtsprocenten. Bij zeer verdunde legeringen of wanneer er sprake is van verontreinigingen wordt ppm gebruikt (1 ppm = 1 part per million = 0.0001 at%).

onzuiverheden of verontreinigingen nl. chemische en fysische. Onder chemische verontreinigingen worden verstaan: vreemde atomen in het metaal, die al of niet een roosterplaats innemen. Met fysische onzuiverheden worden de roosterdefecten, zoals dislocaties, vacatures en interstitiële atomen bedoeld. De nog al eens gebruikte uitdrukking "fysische verontreiniging of onzuiverheid" is in feite minder gelukkig gekozen. Het is beter in plaats daarvan zonder meer van roosterdefecten te spreken.

Lange tijd bestond tussen verschillende onderzoekers verschil van mening over de vraag, of nu de roosterdefecten dan wel de chemische verontreinigingen als oorzaak van het minimum moeten worden beschouwd. Zo meenden Lane [1949] en Blewitt, Coltmann en Redman [1954] uit metingen aan éénkristallen en aan polykristallijn materiaal te kunnen concluderen, dat de korrelgrenzen in een metaal de oorzaak zouden zijn. Uit metingen van Pearson [1955c] aan koudvervormd polykristallijn Cu volgt echter, dat de roosterfouten niet als de oorzaak van een minimum in Cu mogen worden beschouwd. Daar korrelgrenzen in wezen ook roosterfouten zijn, waarbij dislocaties een belangrijke rol spelen, is het niet te begrijpen, waarom korrelgrenzen wel en dislocaties niet de oorzaak zouden zijn. Bovendien zou men, als de korrelgrenzen inderdaad de gezochte oorzaak waren, in éénkristallen niet en in polykristallijn materiaal wel een minimum moeten verwachten. Er bestaan evenwel vele metingen aan éénkristallen waarin wel een minimum wordt waargenomen. Ook is er minimumvrij polykristallijn Cu, Ag en Au bekend. Zie hiervoor o.a. Schmitt en Fiske [1954], Alekseevskii en Gaidukow [1958], Knoop en van den Berg [1960]. Al is men het er op het ogenblik wel over eens, dat niet de roosterdefecten maar de chemische verontreinigingen de oorzaak van het minimum zijn, bestaat er nog lang geen overeenstemming over welke elementen opgelost in Cu, Ag en Au wel een minimum en welke er geen veroorzaken. Overigens moet hierbij nog worden opgemerkt dat, al zijn roosterdefecten op zichzelf niet de oorzaak, de aanwezigheid van korrelgrenzen en dislocaties bij bepaalde verontreinigingen wel van belang zou kunnen zijn. Pearson [1954], Knoop [1959].

Overziet men de resultaten van verschillende onderzoekers van zuivere metalen en legeringen, dan krijgt men een zeer verward beeld. In legeringen, waarin door de een geen minima worden gevonden, vinden anderen deze wel. Zo vonden MacDonald en Pearson [1954] in Cu-Sn wel minima; Pearson,

R i m e k en T e m p l e t o n [1959] daarentegen niet. Bij de in 3.22 beschreven metingen aan Cu-Sn wordt evenmin een minimum gevonden. B ä c k l u n d [1958] vond in Cu-Pd minima, terwijl de in 5.13 beschreven legeringen geen minimum vertonen. Nu is het bekend, dat reeds kleine hoeveelheden van sommige metalen, bijv. enkele ppm Fe, in de edele metalen aanzienlijke minima kunnen veroorzaken. Wanneer bij een legering in het uitgangsmateriaal reeds sporen van zo'n metaal aanwezig zijn of wanneer tijdens de bereiding en de behandeling van het meetparaat zulk een metaal als verontreiniging kan binnendringen, kan het voorkomen, dat men minima waarneemt, die ten onrechte worden toegeschreven aan het bewust toegevoegde metaal. Een systematisch onderzoek naar minimum-veroorzakende metalen is zeker op zijn plaats. Echter geven slechts het gebruik van zo zuiver mogelijke uitgangsmaterialen en de uiterste zorgvuldigheid bij het maken en de behandeling van de legeringen enige kans op succes.

Om overigens geheel andere redenen (zie 1.2) begonnen G e r r i t s e n en L i n d e in 1948 een onderzoek naar de elektrische weerstand van verdunde Ag-Mn legeringen bij lage temperaturen. Later werd dit onderzoek uitgebreid tot legeringen van de edele metalen met overgangselementen uit de eerste lange periode van het periodieke systeem. Hierbij bleek, dat meerdere van die overgangsmetalen een minimum en een enkele bovendien een maximum in de elektrische weerstand veroorzaken. De resultaten van het werk van G e r r i t s e n waren dusdanig, dat een onderzoek van de overgangsmetalen van de tweede periode opgelost in de edele metalen gewenst leek. De vraag of niet-overgangsmetalen ook minima veroorzaken was belangrijk genoeg om hieraan een afzonderlijk onderzoek te wijden. Hiertoe werden Cu-Sn legeringen onderzocht. In verband hiermee werden tevens metingen verricht aan Cu-Fe en Cu-Sn-Fe legeringen.

## 1.2 Legeringen met overgangsmetalen uit de eerste lange periode.

Bij het werk van L i n d e [1931a,b; 1932a,b; 1939] over de elektrische weerstand van verdunde legeringen van Cu, Ag en Au bij kamertemperatuur was reeds opgevallen, dat er een belangrijk verschil bestond tussen de legeringen met overgangsmetalen en die met de "normale" metalen. De laatste volgen de regel van N o r b u r y; de legeringen met de overgangsmetalen daarente-

gen niet. Deze regel zegt, dat de toename  $\delta\rho_i$  van de soortelijke weerstand per at% opgelost metaal toeneemt met de toename van het valentieverschil  $Z$  tussen het basismetaal en het daarin opgeloste element. *L i n d e* vond:

$$\delta\rho_i = a + bZ^2 \qquad 1-1$$

Hierin zijn  $a$  en  $b$  voor het basismetaal karakteristieke constanten. Zij zijn afhankelijk van de periode in het periodieke systeem waarin het opgeloste metaal voorkomt. Van de overgangsmetalen wijkt in het bijzonder Mn sterk af van 1-1. Ook de elektrische eigenschappen onder hoge druk van Mn bevattende legeringen zijn afwijkend van die van andere legeringen. Omdat de 3d-schil van Mn maar gedeeltelijk met electronen is gevuld, werd door *L i n d e* [1948] als mogelijke verklaring voor de weerstandsverhoging in een Mn bevattende legering aangenomen, dat deze verhoging het gevolg zou zijn van een verstrooiing van s-electronen aan gaten in de 3d-band. Bij lage temperatuur zal de bijdrage van de warmtegevoelven in het rooster tot de elektrische weerstand klein zijn, terwijl de s-d-verstrooiing in eerste instantie niet zal zijn veranderd en dus een belangrijk deel van de weerstand bepalen. Daar in een magneetveld een 3d-niveau wordt gesplitst, kunnen in magneetvelden anomale effecten in de weerstand worden verwacht. *G e r r i t s e n* en *L i n d e* [1951a,b] hebben een aantal Ag-Mn legeringen met verschillend Mn-gehalte onderzocht bij lage temperaturen. Hierbij bleek, dat bij afnemende temperatuur een minimum in de elektrische weerstand optrad. Dit minimum werd voor sommige concentraties nog gevolgd door een maximum. Voor Ag-Mn geldt bij lage temperatuur de regel van *M a t t h i e s s e n* dus niet. Deze regel zegt, dat de bijdrage van het bijgevoegde metaal tot de weerstand onafhankelijk van de temperatuur moet zijn. Het gedrag in magneetvelden is zeer anomaal. De verandering van de elektrische weerstand  $R$  in een magneetveld  $H$  bij een temperatuur  $T$  hangt van zowel  $T$  als van de concentratie  $c$  af en kan zowel positief als negatief zijn. Zo is voor  $c > 0,02$  at% Mn en  $T < 10^\circ\text{K}$   $\Delta R_{H,T} / R_{H=0,T}$  voor alle  $H$  negatief. Een dergelijke anomale weerstandsverandering in magneetvelden was reeds door *M e i s s n e r* en *S c h e f f e r s* [1929] in Au waargenomen. Zij schreven dit toe aan een Fe-verontreiniging. *N a k h i m o w i c h* [1941] vond hetzelfde in enkele verdunde Au-Fe legeringen.

Daar alle overgangsmetalen gekenmerkt worden door een niet ge-

Tabel I,1

Leg.	El.weerstand	$(\Delta R_{H,T} / R_{H=0,T})$ in magn. veld	Referentie:
Cu-Ti	Minimum	-	Linde, Bäcklund en Humble [1959]
Ag-Ti	Min.	-	id.
Au-Ti	Min.	-	id. Bäcklund [1958]
Au-V	Min.	-	Linde [1958a]
Cu-Cr	Maximum	-	Linde [1958b], Bäcklund [1958]
Au-Cr	Max.: $T_{\max} \sim c$	pos. en neg. afh. van c en T	Gerritsen en Linde [1952], Gerritsen [1953], Teutsch en Love [1957]
Cu-Mn	Max.: $T_{\max} \sim c$	neg.	Gerritsen [1953], Schmitt en Ja- cobs [1957].
Ag-Mn	Max.: $T_{\max} \sim c$	neg.	Gerritsen en Linde [1951a, 1951b]
Au-Mn	Max.: $T_{\max} \sim c$	neg.	Gerritsen en Linde [1952]
Cu-Fe	Min.: $T_{\min}(c)$ $R = \text{const voor}$ $T < 1^{\circ}K$		Pearson [1955a], White [1955b]  Dugdale en Mac Donald [1957]
Au-Fe	Max. Min.	neg.	Linde [1958b] Nakhimowich [1941], Gerritsen [1957], Giaouque, Stout en Clark [1937]
Cu-Co	Min.: $T_{\min}(c)$		Jacobs en Schmitt [1958], Linde [1958b]
Au-Co	Min.	pos. en neg. afh. van c en T	Linde [1958b] Gerritsen [1959]
Cu-Ni	Min.	pos. en neg.?	Los en Gerritsen [1957]
Au-Ni	Min.	pos.	id.

heel gevulde *d*-schil, rees de vraag of niet meer van deze metalen opgelost in Cu, Ag en Au zulke anomalieën zouden vertonen.

G e r r i t s e n heeft, aanvankelijk nog tezamen met L i n d e, legeringen van de edele metalen met overgangselementen volgend op V in de eerste lange periode onderzocht. In zijn laatste publicatie over dit onderwerp geeft G e r r i t s e n [1959] een overzicht van zijn resultaten en die van anderen. Tabel I,1 is hieraan ontleend. In deze tabel zijn ook enkele gegevens van recenter datum opgenomen. De legeringen, waarin alleen een minimum voorkomt en waarvan men (nog) geen relatie tussen het minimum en de concentratie heeft kunnen vaststellen, dienen met enige reserve te worden benaderd\*. Dit wordt o.a. veroorzaakt door het min of meer "exploratory character" van de metingen (G e r r i t s e n [1959]). Een uitgebreider onderzoek is nodig om betere, voor analyse geschikte resultaten te krijgen. Tot nu toe leenden alleen de metingen aan Mn bevattende legeringen zich tot een enigszins gedetailleerde analyse en tot een confrontatie met hiervoor ontwikkelde theoretische suggesties, zoals die van K o r r i n g a en G e r r i t s e n [1953] en die van S c h m i t t en J a c o b s [1957].

### 1.3 Legeringen met overgangsmetalen uit de tweede lange periode.

In de volgende hoofdstukken zullen de metingen aan verdunde legeringen van Cu, Ag en Au met metalen uit de tweede periode worden besproken. Men kan verwachten dat de gedeeltelijk gevulde *4d*-schil een analoge rol zal vervullen als de *3d*-schil uit de eerste periode. In tabel I,2 staan de 3 perioden met overgangselementen met de (waarschijnlijke) electronenconfiguratie van het zuivere overgangsmetaal. Deze behoeven nog niet de configuraties van de in een edel metaal opgeloste atomen te zijn. De *d*-schil van een overgangselement in een legering kan geheel of gedeeltelijk zijn opgevuld met electronen van het basismetaal. Voor de elektrische geleiding in verdunde legeringen zijn in de eerste plaats die legeringen interessant, waarin het bijgevoegde metaal

\* Dat zulk een reserve altijd nodig is bij een beoordeling van de metingen van verdunde legeringen blijkt ook bijv. uit tabel 9.2 in Z i m a n [1960], pag. 346, waarin een overzicht wordt gegeven van welke elementen opgelost in Cu, Ag, Au en Mg wel en welke niet een minimum veroorzaken. Hierin worden elementen genoemd, waarvan het thans zeker is, dat zij geen minimum veroorzaken.

Tabel I, 2

Ie lange periode	22 Ti $3d^2 4s^2$	23 V $3d^3 4s^2$	24 Cr $3d^5 4s$	25 Mn $3d^5 4s^2$	26 Fe $3d^6 4s^2$	27 Co $3d^7 4s^2$	28 Ni $3d^8 4s^2$	29 Cu $3d^{10} 4s$
IIe	40 Zr $4d^2 5s^2$	41 Nb $4d^4 5s$	42 Mo $4d^5 5s$	43 Tc $4d^5 5s^2$	44 Ru $4d^7 5s$	45 Rh $4d^8 5s$	46 Pd $4d^{10}$	47 Ag $4d^{10} 5s$
IIIe	72 Hf $5d^2 6s^2$	73 Ta $5d^3 6s^2$	74 W $5d^4 6s^2$	75 Re $5d^5 6s^2$	76 Os $5d^6 6s^2$	77 Ir $5d^7 6s^2$	78 Pt $5d^9 6s$	79 Au $5d^{10} 6s$

zich in vaste oplossing in het basismetaal bevindt. In een vaste oplossing van A in B nemen de opgeloste atomen A roosterplaatsen van het metaal B in, waarbij slechts de normale statistische fluctuaties van de concentratie op treden. Een deel van de A-atomen kan echter ook interstitieel over B verdeeld zijn. Onder de vaste oplosbaarheid van A in B verstaat men nu de concentratie van A, die op bovengenoemde wijze in B is op te lossen. De vaste oplosbaarheid is bij kamertemperatuur kleiner dan bij hoge temperatuur en men mag verwachten, dat deze nul wordt bij  $T = 0$ . Door een snelle afkoeling van een smelt (afschrikken) is het soms mogelijk een bij hoge temperatuur bestaande verdeling in te vriezen.

De keuze van de onderzochte legeringen is voornamelijk bepaald door de vaste oplosbaarheid van het overgangsmetaal in Cu, Ag en Au. Hierdoor kwamen Zr en Nb niet in aanmerking; Tc om andere redenen evenmin; terwijl Mo en Ru grote, zij het gedeeltelijk overkoombare moeilijkheden opleverden. Slechts bij Rh werden weinig en bij Pd geen moeilijkheden ondervonden.

Volgens Raub en Engels [1948] en Karlsson [1952] is de vaste oplosbaarheid van Zr in Ag en Au verwaarloosbaar klein en is, al is Zr bij hoge temperaturen nog beperkt oplosbaar in Cu, de vaste oplosbaarheid in Cu klein. Over Nb in Cu, Ag of Au is niets (of niet veel) bekend. Uit het ontbreken van gegevens hierover in het standaardwerk van Hansen [1958] mag men wel concluderen, dat de vaste oplosbaarheid van Nb in de edele metalen klein, zo niet nihil is. De oplosbaarheid van Mo in Cu is volgens Linde [1932c] bijzonder klein. Over de oplosbaarheid van Mo in Ag zijn geengegevens bekend.

(Hansen [1958] pag. 34). Geach en Summers-Smith [1953-1954] vonden een kleine vaste oplosbaarheid van Mo in Au. Tijdens het onderzoek bleek dat kleine Mo-deeltjes ingesmolten in Au na zeer lang gloeien op hoge temperatuur gedeeltelijk waren opgelost. Op deze manier zijn enkele Au-Mo legeringen bereid. Pogingen om op de dezelfde wijze Ag-Mo te vervaardigen mislukten. Over de metallurgie van het alleen kunstmatig bereidbare Tc is nog weinig bekend en gegevens over de oplosbaarheid in de edele metalen ontbreken geheel. De zeer hoge kosten verhinderden een nader onderzoek. Het bleek, dat Ru tot een bepaalde hoeveelheid oplosbaar is in Cu. De grens van de oplosbaarheid blijkt daarbij o.a. uit de elektrische metingen bij lage temperatuur. Linde [1932c] meende, dat de oplosbaarheid nihil is. Iets dergelijks is het geval met Ru in Ag en Au. Rudnitskii en Novikova [1959a,b] vonden beperkte doch niet verwaarloosbare oplosbaarheden van Ru in Ag en Au, terwijl deze volgens Hansen [1958] zeer klein en volgens Linde [1931b] zelfs verwaarloosbaar klein zouden zijn. Rh vormt waarschijnlijk tot 20 at% een vaste oplossing met Cu. In Ag is de vaste oplosbaarheid volgens Drier en Walker [1933] klein. Volgens Linde [1931b] is Rh slechts tot enkele ‰ oplosbaar in Au. Pd is in alle concentraties goed oplosbaar in de edele metalen.

De volgende legeringen werden onderzocht:

Cu-Pd, Ag-Pd, Au-Pd. (zie 5.1)

Cu-Rh, Au-Rh. (zie 5.2)

Cu-Ru, (zie 5.3)

(Ag-Mo), Au-Mo. (zie 5.4)

Omdat de resultaten van de metingen aan Cu-Sn, Cu-Fe en Cu-Sn-Fe mede van belang zijn voor de interpretatie van de metingen aan bovengenoemde legeringen, worden deze eerst behandeld (hoofdstuk IV). In elke serie legeringen was ook het zuivere basis-metaal opgenomen, zodat ook een groot aantal gegevens over zuiver Cu, Ag en Au werd verkregen.

#### 1.4 Experimentele methoden.

Het meten van elektrische weerstanden bij lage temperaturen brengt in principe niet veel moeilijkheden met zich mee. Gezien de lage waarden van sommige zeer verdunde legeringen en van de zuivere metalen, moest wel bijzondere aandacht aan de meetappa-



ratuur worden geschonken om in die gevallen nog een redelijke nauwkeurigheid te bereiken. De werkelijke experimentele moeilijkheden bij dit onderzoek waren van metallurgische aard en lagen in de bereiding en behandeling van de meetpreparaten. Het maken van de legeringen, de verwerking tot geschikte preparaten en de warmtebehandeling worden met de concentratiebepaling in hoofdstuk III besproken.

Van de legeringen werd de elektrische weerstand bij 0°C, 100°C en bij temperaturen van vloeibaar He, vaste en vloeibare H<sub>2</sub> en soms in vloeibare N<sub>2</sub> gemeten. De grootte van de weerstanden varieerde meestal van enkele malen 10<sup>-2</sup> Ω bij 0°C tot ca 10<sup>-4</sup> Ω bij He-temperaturen. Een weerstand werd als volgt gemeten: Door de onbekende weerstand en een ongeveer even grote normaal-weerstand werd een zeer constante meetstroom gestuurd. Het potentiaalverschil tussen de uiteinden van beide weerstanden werd gemeten met een Diesselhorst-compensatiebank (fabr. C.E. Bleeker) en een ZC-galvanometer (fabr. P.J. Kipp, spanningsgevoeligheid 10<sup>-8</sup> V). Uit de verhouding tussen de potentiaalverschillen over de onbekende weerstand en de normaalweerstand volgde de waarde van de onbekende weerstand. De grootte van de meetstroom varieerde afhankelijk van de te meten weerstand van ca 100 mA tot 800 mA\*. De nauwkeurigheid van de weerstandsmeting werd bepaald door de constantheid van de meetstroom en door de grootte van de te meten weerstand. De meetstroom werd constant gehouden met behulp van een laagspanningstabilisator (fabr. van der Heem, type 8621). De behaalde nauwkeurigheid was gemiddeld beter dan 0,01%; slechts bij extreem lage waarden van de weerstand, zoals bij de zuivere metalen en vloeibaar He, was deze 0,05%.

Bij de metingen van de weerstand in magneetvelden hangt de nauwkeurigheid van  $\Delta R_{H,T}/R_{H=0,T}$  af van de grootte van het te meten effect. Bij de zuivere metalen was  $\Delta R_{H,T}$  van dezelfde orde van grootte als  $R_{H=0,T}$  en was  $\Delta R_{H,T}/R_{H=0,T}$  met een nauwkeurigheid van 1°/∞ te bepalen. Bij legeringen met "hoge" concentraties was  $\Delta R_{H,T}$  slechts enkele procenten van  $R_{H=0,T}$ , zodat de nauwkeurigheid van  $\Delta R_{H,T}/R_{H=0,T}$  niet beter is dan 5 a 10%.

De temperaturen van een weerstand in vloeibaar He, H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> werden bepaald uit de dampspanning van de vloeistof. Bij lege-

\* Bij geen der onderzochte legeringen werd een afhankelijkheid van de meetstroom gevonden.

ringen in draadvorm was het mogelijk om ook in vaste  $H_2$  te meten. Het warmtecontact tussen de draad en de vaste  $H_2$  bleek nog voldoende te zijn. Hierbij werd de temperatuur bepaald uit de dampspanning volgens de formule uit het Westinghouse Res. Rep. R-94433-2-A:

$$^{10}\log p = 4.56488 + 0.03939T - 47.2059T^{-1}$$

Hierin is  $p$  de druk van de vaste  $H_2$  in mm en  $T$  de temperatuur in  $^{\circ}K$ . Bij de legeringen met de vorm van bandjes (strips) was de weerstand kleiner dan die van draden. Om eenzelfde meetnauwkeurigheid te bereiken moesten grotere meetstromen gebruikt worden. De grotere hoeveelheid warmte, die daarbij ontwikkeld werd, kon door de vaste  $H_2$  niet snel genoeg worden afgevoerd. Hierdoor ontstond een plaatselijke oververhitting, die de temperatuurbe-  
paling fictief maakte.

## HOOFDSTUK II

### Theoretische Beschouwingen

#### 2.1 Inleiding.

De elektrische weerstand is slechts één van de elektrische transportgrootheden en uit het gedrag ervan alléén kan men dan ook geen verstrekkende conclusies trekken. Slechts wanneer men de elektrische weerstand tezamen met de thermokracht, de warmtegeleiding en de Hall-coëfficiënt en tezamen met grootheden als de soortelijke warmte en de susceptibiliteit beschouwt, is het mogelijk zich een beeld te vormen van de rol van overgangs- en niet-overgangsmetalen opgelost in de edele metalen. De in de volgende hoofdstukken te beschrijven resultaten van metingen aan zuivere metalen en verdunde legeringen zijn dan ook in de eerste plaats een experimentele bijdrage tot de kennis van deze legeringen. Deze resultaten krijgen (eventueel) pas waarde, wanneer ook resultaten over de andere transportgrootheden ter beschikking komen.

Desalniettemin is het nuttig zich af te vragen in hoeverre theoretische bespiegelingen licht kunnen werpen op de waargenomen effecten en omgekeerd. Daarom wordt eerst in het kort een overzicht gegeven van de theoretische opvattingen over de geleiding in metalen, waarbij de nadruk valt op de weerstand bij lage temperatuur; de zogenaamde restweerstand. Daarna wordt een korte opsomming gegeven van de belangrijkste theoretische suggesties, die zijn gedaan om het anomale gedrag van de elektrische weerstand van sommige legeringen te verklaren.

#### 2.2 De normale restweerstand.

Brengt men in een metaal een elektrisch veld, een magnetisch veld en/of een temperatuurgradiënt aan, dan zullen de snelheden van de geleidingsselectronen in het metaal tengevolge van de erop

werkende krachten veranderen. De verdelingsfunctie  $f(\vec{r}, \vec{k})$ , die het aantal electronen met golfvector  $\vec{k}$  in een volume-elementje om  $\vec{r}$  geeft, zal met de tijd veranderen. Eveneens zal  $f(\vec{r}, \vec{k})$  veranderen door de botsingen van de electronen met de chemische verontreinigingen en de roosterdefecten in het metaal evenals door de wisselwerking van de electronen met de roostertrillingen (botsingen met de fononen). Voor een stationnaire toestand moet de som van de partiële veranderingen nul zijn. Dit wordt uitgedrukt in de Boltzmann-vergelijking:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{str.}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{bots.}} = 0 \quad 2-1$$

Met de oplossing van deze vergelijking kunnen de dichtheden van de elektrische en de warmtestroom berekend worden volgens

$$\vec{J} = \int e \vec{v}_{\vec{k}} f(\vec{r}, \vec{k}) d\vec{k} \quad 2-2$$

$$\vec{W} = \int E_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} f(\vec{r}, \vec{k}) d\vec{k} \quad 2-3$$

waarin  $e$  de lading van een electron is,  $\vec{v}_{\vec{k}}$  de snelheid van een electron met golfvector  $\vec{k}$  in de  $\vec{r}$ -ruimte en  $E_{\vec{k}}$  de energie van dit electron. Met 2-2 en 2-3 zijn de transportgrootheden zoals het elektrische geleidingsvermogen, het warmtegeleidingsvermogen en de absolute thermokracht te berekenen.

In de uitdrukking voor de stromingsterm  $(\partial f / \partial t)_{\text{str.}}$  wordt, als de storingen als klein mogen worden beschouwd, voor de verdelingsfunctie  $f(\vec{r}, \vec{k})$  de evenwichtsverdeling van F e r m i

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

genomen. In een neutrale geleider is  $\zeta$  gelijk aan de chemische potentiaal. De moeilijkheden bij het oplossen van de Boltzmann-vergelijking schuilen in de botsingsterm  $(\partial f / \partial t)_{\text{bots.}}$ . Hiervoor moeten enkele meer of minder gefundeerde veronderstellingen worden gemaakt.

In de door S o m m e r f e l d in 1928 ontwikkelde electronentheorie worden de geleidingselectronen in een metaal beschreven met onafhankelijke golffuncties. Voor lage temperaturen,

waar de wisselwerking tussen de geleidingselectronen en de roostertrillingen verwaarloosbaar is, is onder de volgende veronderstellingen de Boltzmann-vergelijking voor een isotroop metaal exact oplosbaar:

- a. De energie-oppervlakken in de  $\vec{k}$ -ruimte zijn bolvormig ( $E_{\vec{k}} = \hbar^2 |\vec{k}|^2 / 2m$ ).
- b. De verstrooiing is elastisch, dat wil zeggen: bij een botsing verandert de golfvector  $\vec{k}$  van een electron alleen van richting, zodat geen energie wordt opgenomen of afgegeven.
- c. De verstrooiende potentiaal is isotroop.

Het resultaat van de behandeling volgens S o m m e r f e l d\* is, dat bij lage temperatuur de elektrische weerstand van een metaal onafhankelijk van  $T$  en dat de absolute thermokracht (= thermospanning per  $^{\circ}\text{K}$ ) evenredig met  $T$  moet zijn. Tevens is de thermokracht slechts afhankelijk van de verhouding, waarin de verschillende chemische verontreinigingen en/of roosterdefecten voorkomen, doch niet van hun totale hoeveelheid.\*\* In het proefschrift van d e V r o o m e n [1959] wordt een afleiding van deze resultaten gegeven onder minder beperkende veronderstellingen. Hij gebruikte eveneens het model van onafhankelijke electronen en een temperatuurafhankelijke, elastische verstrooiing. Echter liet hij meerdere banden met onregelmatige Fermi-oppervlakken toe evenals anisotrope verstrooiingspotentialen. Ook macht het metaal anisotroop zijn.

Bij de theorie van S o m m e r f e l d en bij de uitbreiding ervan kan een relaxatietijd  $\tau(E)$  gedefinieerd worden, die karakteristiek is voor de botsingen van de geleidingselectronen. De soortelijke weerstand  $\rho$  van een metaal is omgekeerd evenredig met deze relaxatietijd. Als de energie-oppervlakken in de  $\vec{k}$ -ruimte bolvormig zijn en als de totale overgangswaarschijnlijkheid  $P_{\vec{k}\vec{k}'}$ , dit is de waarschijnlijkheid dat electronen met golfvector  $\vec{k}$  na botsingen de golfvector  $\vec{k}'$  hebben, alleen afhangt van de hoek tussen  $\vec{k}$  en  $\vec{k}'$ , dan is voor een metaal met  $n$  verschillende soorten verontreiniging af te leiden dat

\* Voor de afleiding van S o m m e r f e l d moge worden verwezen naar S o m m e r f e l d [1928] en S o m m e r f e l d en B e t h e [1934] en naar handboeken zoals M o t t en J o n e s [1936], W i l s o n [1953] en Z i m a n [1960].

\*\* Aan de resultaten voor de warmtegeleiding en voor de wet van W i e d e m a n n - F r a n z - L o r e n z wordt gezien het onderwerp van dit proefschrift voorbijgegaan.

$$\frac{1}{\tau(E)} = \sum_{g=1}^{g=1} \frac{1}{\tau_g(E)} \quad 2-4a$$

waaruit volgt

$$\rho = \sum_{g=1}^{g=n} \rho_g \quad 2-4b$$

Hierbij is aangenomen, dat de verstrooiing door de verschillende verontreinigingen onafhankelijk van elkaar is. 2-4b zegt dus, dat de bijdragen van verschillende verontreinigingen tot de elektrische weerstand eenvoudig additief zijn. De Vroomen [1959] beschouwt 2-4b in feite als de regel van Matthiessen bij lage temperatuur. Bij hogere temperaturen, waar de weerstand mede bepaald wordt door de temperatuurafhankelijke wisselwerking met de roostertrillingen laat de regel van Matthiessen zich als volgt formuleren: De soortelijke weerstand is de som van een temperatuurafhankelijk deel en een temperatuuronafhankelijk deel, dat veroorzaakt wordt door de botsingen met de chemische verontreinigingen en de roosterdefecten.

### 2.3 Het normale gedrag van de elektrische weerstand in een magneetveld.

Het gedrag van de elektrische weerstand van metalen in een magneetveld kan informatie geven over het Fermi-oppervlak van de betreffende metalen. Zouden de geleidingselectronen in een metaal met het vrije elektronenmodel mogen worden beschreven en zou het Fermi-oppervlak een bol zijn die de Brillouin-zonegrenzen nergens raakt, dan zou in het geheel geen verandering van de weerstand door het aanbrengen van een magneetveld optreden.\* Uit het feit, dat bij vrijwel alle zuivere metalen wel een verandering van de weerstand wordt gevonden kan men concluderen, dat de Fermi-oppervlakken zeker niet bolvormig zijn en in vele gevallen de zonegrenzen wel raken. Uit metingen van het anomale huid-ef-

\* Bij een transversaal magneetveld zou de Lorentz-kracht op de geleidingselectronen gelijk zijn aan, doch tegengesteld van richting met de elektrische kracht tengevolge van de Hallspanning. Ook voor longitudinale velden is eenvoudig af te leiden dat de verandering van de weerstand nul zou zijn.

fect door P i p p a r d [1957], van het de Haas- van Alphen-effect door S h o e n b e r g [1960] en van de cyclotron-resonantie door L a n g e n b e r g en M o o r e [1959] is het thans wel zeker, dat bij de edele metalen de Fermi-oppervlakken de zonegrenzen raken in de [111]-richting en dat het aanrakingsoppervlak tamelijk groot is.\*

De elektrische weerstand van een polykristallijn metaal neemt in het algemeen toe met stijgende veldsterkte  $H$ . Als maat voor de zogenaamde magnetische weerstandsverandering wordt veelal gebruikt  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T} = (\rho_{H,T} - \rho_{H=0,T})/\rho_{H=0,T}$ ; hierin zijn  $\rho_{H,T}$  en  $\rho_{H=0,T}$  de soortelijke weerstand bij  $T^{\circ}K$  resp. met en zonder magneetveld. Bij kleine waarden van  $H$  is  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  evenredig met  $H^2$  en bij grotere veldsterkten evenredig met  $H$ .

S o n d h e i m e r en W i l s o n [1947] leidden voor een twee-band model af

$$\frac{\Delta\rho_{H,T}}{\rho_{H=0,T}} = \frac{AH^2}{B + CH^2} \quad 2-5$$

De constanten  $A$ ,  $B$  en  $C$  hierin hangen af van de geleidingsvermogens, de relaxatietijden en de effectieve massa's in beide electronenbanden. Bij kleine waarden van  $H$  geeft 2-5 een evenredigheid met  $H^2$ . Uit de metingen van J u s t i en S c h e f f e r s [1936] en J u s t i [1940a] aan Au-éénkristallen blijkt, dat  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  sterk afhangt van de richting van  $H$  ten opzichte van de kristalassen. Z i m a n [1958] meent nu, dat bij polykristallijne metalen de dikwijls waargenomen evenredigheid van  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  met  $H$  in hoge velden moet worden toegeschreven aan de polykristallijne structuur.

K o h l e r [1938] leidde op fenomenologische gronden af, dat

$$\frac{\Delta\rho_{H,T}}{\rho_{H=0,T}} = F_1 \left( \frac{H}{\rho_{H=0,T}} \right) \quad 2-6a$$

De functie  $F_1$  hierin hangt alleen af van het metaal en van de richting van  $H$  ten opzichte van de stroomrichting. Hij maakte 2-6a - regel van K o h l e r genaamd - aannemelijk door te veronderstellen, dat er een relaxatietijd  $\tau_1$  (evenredig met  $1/\rho$ )

\* Een uitvoerig verslag over Fermi-oppervlakken vormen de "Proceedings" van de internationale conferentie hierover te Cooperstown, N.Y. in 1960, uitgegeven door H a r r i s o n en W e b b [1960].

bestaat en door deze te vergelijken met de omloopstijd  $\tau_2$  (evenredig met  $1/H$ ) van de cirkelbeweging van de geleidingselectronen onder invloed van het magneetveld. 2-6a wordt meestal gebruikt in de vorm.

$$\frac{\Delta r_{H,T}}{r_{H=0,T}} = F_2 \left( \frac{H}{r_{H=0,T}} \right) \quad 2-6b$$

waarin  $\Delta r_{H,T}/r_{H=0,T} = \Delta \rho_{H,T}/\rho_{H=0,T} = (r_{H,T} - r_{H=0,T})/r_{H=0,T}$ . De gereduceerde weerstanden  $r_{H,T}$  en  $r_{H=0,T}$  zijn resp.  $R_{H,T}/R_{H=0,0^\circ\text{C}}$  en  $R_{H=0,T}/R_{H=0,0^\circ\text{C}}$ . De functie  $F_2$  is op  $\rho_{H=0,0^\circ\text{C}}$  na gelijk aan  $F_1$ . Volgens K o h l e r moet de functie  $F_1$  uit 2-6 onafhankelijk zijn van: 1e de temperatuur\*, 2e de hoeveelheid verontreiniging en 3e de aard van de verontreiniging. Dit wil zeggen, dat metingen bij verschillende temperaturen aan preparaten van eenzelfde metaal met verschillende zuiverheid dezelfde  $\Delta \rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  vs  $H/\rho_{H=0,T}$ -kromme zouden moeten opleveren.

Voegt men aan een metaal verontreinigingen toe, dan neemt  $\Delta \rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  af. Deze daling is niet alleen het gevolg van de stijging van  $\rho_{H=0,T}$ , maar ook  $\Delta \rho_{H,T}$  zelf wordt kleiner. Enkele at% verontreiniging zijn voldoende om  $\Delta \rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  onwaarneembaar klein te maken.

#### 2.4 De theoretische suggesties voor de anomalieën in de weerstand bij lage temperaturen.

De in 2.2 geschetste behandeling volgens S o m m e r f e l d gaat er van uit, dat de botsingen van de geleidingselectronen met de chemische verontreinigingen temperatuurafhankelijk zijn. Dat dit niet bij alle verontreinigingen het geval is, blijkt uit het optreden van minima en soms maxima in de elektrische weerstand van sommige verdunde legeringen bij lage temperatuur. Met deze anomalie in de weerstand gaat veelal een afwijkend gedrag van de weerstand in magneetveld gepaard. Deze legeringen vertonen echter ook een afwijkend gedrag voor andere elektrische en magnetische grootheden. Bij onderzoeken van de magnetische

\* Bezie men echter de door K o h l e r [1938] vermelde metingen aan Mg bij kamertemperatuur en bij het kookpunt van  $\text{N}_2$ , dan is reeds een kleine temperatuurafhankelijkheid in  $\Delta \rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  als functie van  $H/\rho_{H=0,T}$  op te merken.



susceptibiliteit van bijv. Cu-Mn en Ag-Mn bleek, dat deze legeringen bij hoge temperaturen paramagnetisch zijn, maar bij dalende temperatuur geleidelijk een antiferromagnetisch karakter krijgen. Indien men het intreden van antiferromagnetisme ruwweg met een Néel-temperatuur beschrijft, blijkt deze een functie van de Mn-concentratie te zijn. Zie bijv. Owen, Browne, Knight en Kittel [1956], Owen, Browne, Arp en Kip [1957], van Itterbeek, Polentier en Peelaers [1959] en van Itterbeek, Peelaers en Steffens [1960]. De soortelijke warmte  $C$  bij lage temperatuur van Cu en Ag neemt sterk toe, wanneer er kleine hoeveelheden Mn in worden opgelost. In de  $C/T$  vs  $T$ -kromme komt een maximum voor dat naar hogere temperatuur verschuift bij toenemende Mn-concentratie. Voor Ag-Mn wordt de extra entropie  $\int(C/T)dT$ , die met deze extra soortelijke warmte correspondeert, door de Nobel en du Chatenier [1959] geschat tussen  $cR \ln 5$  en  $cR \ln 6$  te liggen. Hierin is  $c$  de Mn-concentratie en  $R$  de gasconstante. Als de extra entropie geschreven mag worden als  $cR \ln(2S + 1)$ , zou dit op een spin  $S = 5/2$  van de Mn-ionen wijzen, hetgeen gelijk is aan die van  $Mn^{++}$ -ionen in zouten. Zie o.m. de Nobel [1956], de Nobel en du Chatenier [1958a,b] voor Ag-Mn; du Chatenier en de Nobel [1962] voor Cu-Cr, Cu-Mn, Cu-Fe, Ag-Cr en Ag-Mn; Zimmerman en Hoare [1960] voor Cu-Mn; Crane en Zimmerman [1961] voor Cu-Co; Martin en Franck [1960] en Franck, Manchester en Martin [1961] voor Cu-Fe.

De absolute thermokracht van zulke legeringen is anomaal groot en heeft een ander teken dan de thermokracht van het zuivere metaal. Borelius, Keesom, Johansson en Linde [1930, 1932] onderzochten Cu-Fe. Een groot aantal legeringen is onderzocht door Dauphinée, Macdonald en Pearson [1953] en Pearson [1955a,c]. Zie echter voor een goede interpretatie van deze metingen vooral Gold, Macdonald, Pearson en Templeton [1960] en hoofdstuk IV van dit proefschrift.

Ook in de warmtegeleiding van de betreffende legeringen komt een anomalie voor, die nauw verbonden is met de anomalie in de weerstand. Zie bijv. voor Ag-Mn: de Nobel en Charri [1955], Charri [1956] en Charri en de Nobel [1959a,b]. Eveneens worden bij de electronenspinresonantie en de kernspinresonantie in bijv. Cu-Mn afwijkingen gevonden, die

karacteristiek zijn voor de opgeloste ionen. Zo is de lijnbreedte van de kernspinresonantielijnen in Cu-Mn sterk afhankelijk van de Mn-concentratie. Zie hiervoor o.m. de hierboven bij de susceptibiliteit genoemde artikelen van Owen en medewerkers en van der Lugt [1961].

Uit de susceptibiliteits- en resonantiemetingen en uit de metingen van de soortelijke warmte blijkt dat er in zulke verdunde legeringen één of andere sterke wisselwerking tussen de opgeloste ionen moet zijn. Bij deze wisselwerking spelen ten dele ook de geleidingselectronen een rol\*, zodat het niet behoef te bevreemden, dat deze wisselwerking ook gevolgen heeft voor de elektrische transportgrootheden. Deze wisselwerking zou men kunnen trachten te beschrijven met een moleculair veld. Een andere mogelijkheid is, dat men de nadruk legt op de statistische verschillen in de ruimtelijke ordening van de opgeloste ionen. Er zullen ionen op korte afstand van elkaar voorkomen en enigszins geïsoleerde ionen. De ionen op korte afstand van elkaar kunnen paarsgewijze beschouwd worden. Het ligt voor de hand aan te nemen, dat de wisselwerking binnen een paar en in het bijzonder tussen naaste burens relatief groot is. (Naaste burens zijn atomen, die zich in het rooster op de kortst mogelijke afstand van elkaar bevinden).

Of men nu het model van een moleculair veld of het model van ionenparen kiest, in beide gevallen krijgt men tengevolge van de wisselwerking via de geleidingselectronen extra energieniveaus bij het Fermi-oppervlak, die echter vrij sterk gelocaliseerd zijn en die wellicht een temperatuurafhankelijke verstrooiing kunnen veroorzaken. Hieronder zullen enkele theoretische suggesties, die gedaan zijn om de anomalieën in de weerstand en de daarmee gepaard gaande anomalieën in de magnetische weerstandsverandering en in de thermokracht te verklaren, worden besproken. De volgorde is voornamelijk chronologisch.

#### 2.4 1 Korrynga en Gerritsen.

Door bovengenoemde auteurs is in 1953 als vervolg op een voorlopige publicatie van Gerritsen en Korrynga [1951] een verhandeling gegeven, die uitgaat van de hypothese, dat men de geleidingselectronen in de aanwezigheid van veront-

\* Zo kan men volgens Owen, Browne, Knight en Kittel [1956] voor een legering als Cu-Mn denken aan een indirecte koppeling tussen de Mn-ionen, waarbij een Mn-ion de 4s-geleidingselectronen magnetiseert, die op hun beurt weer andere Mn-ionen magnetiseren.

reinigingen niet meer als onafhankelijk mag beschouwen. Ten tijde van deze beschouwing meende men nog, dat zowel overgangsmetalen als niet-overgangsmetalen opgelost in de edele metalen minima in de elektrische weerstand konden veroorzaken. Het veronderstelde coöperatieve gedrag van de electronen zou dan ook zowel bij magnetische als niet-magnetische verontreinigingen optreden. K. en G. stelden nu de volgende hypothesen:

a. Naast een "volume-condensatie" van energietoestanden tengevolge van de aanwezigheid der verontreinigingen treedt er (ook bij  $T = 0$ ) een condensatie van toestanden aan het oppervlak van de geleidingsband op. Dit wil zeggen, dat de toestanden uit een zeer smal energiegebiedje aan het Fermi-oppervlak een eindige bijdrage tot de extra lading per vreemd ion geven.

en b. De ladingsdichtheid tengevolge van deze "oppervlakte-condensatie" is niet ruimtelijk beperkt tot de omgeving van het ion, maar is verspreid over het gehele volume van het metaal.

Deze hypothesen hebben betrekking op het systeem van alle geleidingselectronen. De consequenties ervan konden niet mathematisch worden uitgewerkt. Vertaald in een één-electron model zouden deze hypothesen echter betekenen, dat er extra (één-electron) energieniveaux aan het Fermi-oppervlak voorkomen. Voor niet-magnetische verontreinigingen leidt dit tot een minimum in de elektrische weerstand, terwijl de verandering van de weerstand in magneetvelden de regel van K o h l e r blijft volgen.

Voor magnetische verontreinigingen moet ook de spin daarvan in rekening worden gebracht. Als een opgelost ion ongepaarde electronenspins heeft, is zowel een magnetische als een "exchange" wisselwerking mogelijk. Bij een koppeling van het ion met het gehele systeem van geleidingselectronen wordt een extra toestand aan het Fermi-oppervlak gesplitst in twee toestanden met tegengestelde spinrichtingen en energieën, die iets boven en beneden de Fermi-energie liggen. Bij botsingen van geleidingselectronen met deze energieën treedt resonantie op. Als er smalle energiebanden zijn is de verstrooiing daardoor sterk afhankelijk van de energie. Het optreden van resonantie impliceert een grote verstrooiingswaarschijnlijkheid. Met dit beeld konden K. en G. de maxima en minima in de elektrische weerstand bij lage temperatuur en de daling van de weerstand in een magnetisch veld van legeringen zoals Cu-, Ag- en Au-Mn interpreteren. Ook voorspelden zij, dat de magnetische weerstandsverandering evenredig moet zijn

met het kwadraat van de magnetisatie. Z i m a n [1960] heeft erop gewezen, dat het door K. en G. voorgestelde model ook tot een anomale thermokracht moet leiden.

#### 2.4 2 Schmitt en Jacobs.

Als een vervolg op artikelen van S c h m i t t [1956] en van S c h m i t t en J a c o b s [1956] publiceerden S. en J. in 1957 een fenomenologische beschouwing over de rol van magnetische ionen in een edel metaal. Zij gebruiken in principe het model van een moleculair veld, zoals dit door O w e n, B r o w n e, A r p en K i p [1957] op grond van susceptibiliteitsmetingen en metingen van de electronenspin- en kernspinresonantie in Cu-Mn was voorgesteld. O. B. A. en K. verdeelden de Mn-ionen in twee groepen. Tussen de ionen van één groep veronderstelden zij een ferromagnetische koppeling en tussen de ionen van verschillende groepen een antiferromagnetische koppeling. O. B. A. en K. wezen er echter tevens op, dat een model met kleine ferromagnetische gebiedjes, die onderling antiferromagnetisch gekoppeld zijn, even bruikbaar zou zijn. S. en J. namen twee verschillende doch gelijktijdig optredende mechanismen aan. Voor de anomalie in de weerstand veronderstelden zij een inelastisch verstrooiingsproces en voor de magnetische anomalieën een van de spinoriëntatie afhankelijke elastische verstrooiing. De inelastische verstrooiing is gebonden aan het optreden van de antiferromagnetische of ferromagnetische toestand. Als de legering bij hogere temperaturen in de paramagnetische toestand overgaat, verdwijnt deze inelastische verstrooiing. Ook bij  $T = 0$  is geen inelastische verstrooiing mogelijk, omdat alle lage energieniveaux volledig bezet zijn. De inelastische verstrooiing levert dus in een beperkt temperatuurgebied een bijdrage tot de weerstand en is dus a priori geschikt om het optreden van een maximum en een daaropvolgend minimum in de weerstand bij toenemende temperatuur te interpreteren. De numerieke berekening van S. en J. gaf echter in plaats van een maximum en een minimum slechts een vlak stuk in de  $\rho$  vs  $T$ -kromme. ZG'n vlak stuk wordt bij Cu-Mn met ca 1 at% Mn inderdaad gevonden.

Voor de anomalieën in de magnetische eigenschappen is de veronderstelling van inelastische botsingen niet toereikend. Omdat  $\Delta\rho_{H,T}$  evenredig moet zijn met het kwadraat van de magnetisatie, meenden S. en J., dat er een bepaalde magnetische ordening moest zijn. Hiervoor gebruikten zij het model van kleine ferromagnetische gebiedjes, die antiferromagnetisch gekoppeld zijn. Een

eenvoudige ferromagnetische structuur met Weiss-gebiedjes, die groot zijn vergeleken met de gemiddelde vrije weglengte der electronen kan niet voldoen, omdat dan  $\Delta\rho_{H,T} \sim \Delta(M^2)$ , waarin  $M$  de intrinsieke magnetisatie in één Weiss-gebiedje is. Dit model voert volgens S. en J. met spinafhankelijke verstrooiing (voor Cu-Mn) tot het goede teken van  $\Delta\rho_{H,T}$  en tot de waargenomen afhankelijkheid van de magnetisatie. Zij hebben de consequenties van hun veronderstellingen voor de thermokracht van deze legeringen niet onderzocht.

### 2.4 3 Yosida.

Yosida heeft in 1957 een meer theoretische behandeling van het weerstandgedrag van Cu-Mn gegeven. Hij ging daarbij eveneens uit van een  $s-d$  wisselwerking en beschreef deze in eerste instantie met een moleculair magnetisch veld. Hij verdeelde evenals Owen, Browne, Arp en Kip de Mn-ionen in twee groepen met gelijke aantallen ionen. De ionen uit één groep ondervinden een veld  $H^+$ , de ionen uit de andere groep  $H^-$ . De velden  $H^+$  en  $H^-$  zijn de sommen van de moleculaire velden en het uitwendige magneetveld  $H$ . Hij neemt voor Cu-Mn bij lage temperatuur een antiferromagnetische ordening van de Mn-ionen aan. Dan is voor  $H = 0$  de magnetisatie nul en zijn de moleculaire velden  $H^+$  en  $H^-$  gelijk in grootte maar tegengesteld van teken. Boven de Néel-temperatuur zijn in eerste instantie  $H^+$  en  $H^-$  nul.

Yosida dacht zich een verstorende potentiaal bestaande uit twee delen; één deel met spinafhankelijke wisselwerking, het andere deel met spinonafhankelijke wisselwerking tussen de  $4s$ -geleidingselectronen en de bij de Mn-ionen gelocaliseerde  $3d$ -electronen. De spinafhankelijke wisselwerking zou een "exchange" wisselwerking zijn en de spinonafhankelijke zou van een afgeschermde Coulomb-potentiaal bij de Mn-ionen komen. De "exchange" wisselwerking wordt voorgesteld met een effectieve potentiaal, die een verschillend teken heeft voor electronen met + spin en met - spin. Het gevolg is een verschillende verstrooiingswaarschijnlijkheid voor electronen met verschillende spins. Tevens is er een verschuiving  $\Delta E_F$  van het Fermi-oppervlak. Voor + en - spin is deze

$$\Delta E_F^{\pm} \sim (W_0 \mp wI) \quad 2-7$$

Hierin is  $W_0$  de totale overgangswaarschijnlijkheid tengevolge van de spinonafhankelijke en de spinafhankelijke potentiaal,  $I$

is de totale magnetisatie van de Mn-ionen en  $w$  is een constante. De term  $\mp w I$  komt van het kruiseffect van beide wisselwerkingen. 2-7 levert omdat  $\rho$  omgekeerd evenredig is met de som van  $\Delta E_F^+$  en  $\Delta E_F^-$ , de volgende uitdrukking voor de soortelijke weerstand:

$$\rho \sim \frac{W_0^2}{2} - \left( \frac{w^2}{2W_0} \right) I^2 \quad 2-8$$

De hierin voorkomende term  $(w^2/2 W_0) I^2$ , die van groot belang is voor de anomalie in de magnetische weerstandsverandering, verdwijnt slechts bij een antiferromagnetische ordening van de Mn-ionen in  $H = 0$ .

Om  $W_0$  en  $w$  in 2-8 te berekenen schreef Y o s i d a de wisselwerking tussen de geleidingselectronen en de Mn-ionen als

$$\mathcal{H} = \sum_i \sum_n V(\vec{r}_i - \vec{R}_n) - 2 \sum_i \sum_n J(\vec{r}_i - \vec{R}_n) (\vec{s}_i \cdot \vec{S}_n) \quad 2-9$$

waarin  $\vec{r}_i$  en  $\vec{R}_n$  de plaatsvectoren van resp. het  $i^e$  geleidings-electron en het  $n^e$  Mn-ion zijn en  $\vec{s}_i$  en  $\vec{S}_n$  de spinoperatoren van het electron en het ion.  $V$  is de normale verstrooiingspotentiaal en  $J$  is de effectieve "exchange" integraal tussen geleidings-electron en Mn-ion. De electronen met + spin en die met - spin hebben de verdelingsfuncties  $f^+$  en  $f^-$ . Voor elke verdelingsfunctie geldt de Boltzmann-vergelijking 2-1. De botsingstermen hierin vallen nog uiteen in een term voor de elastische botsingen en een voor de inelastische botsingen; resp.  $(\partial f^\pm / \partial t)_{el.bots.}$  en  $(\partial f^\pm / \partial t)_{inel.bots.}$ . Door de door hem hiervoor berekende uitdrukkingen in de twee Boltzmann-vergelijkingen in te vullen, krijgt Y o s i d a een vergelijking voor  $\Delta E_F^+$  en een voor  $\Delta E_F^-$ . Met de oplossingen van de laatste vergelijkingen en 2-8 krijgt hij een uitdrukking voor de soortelijke weerstand bij lage temperatuur. Volgens deze formule moet de weerstand van Cu-Mn vanaf  $T = 0$  monotoon toenemen met stijgende temperatuur. Boven de Néel-temperatuur wordt deze toename kleiner. Een maximum en een minimum volgen er evenwel niet uit. De waarden van  $\Delta \rho_{H,T}$ , die uit Yosida's formule volgen hebben de goede orde van grootte en het goede teken. Ook is  $\Delta \rho_{H,T} \sim I^2$ . Y o s i d a heeft niet nagegaan of zijn model tot de anomaal grote thermokracht van deze legeringen leidt.

#### 2.4 4 Brailsford en Overhauser.

Brailsford en Overhauser [1959, 1960] veronderstelden, dat de splitsing van de energieniveaux van de 3d-electronen, die nodig is voor een temperatuurafhankelijke verstrooiing het gevolg is van de wisselwerking tussen de ionen in naaste-buren paren. Als de spin van ieder ion  $S$  is, worden de toestanden van een ionenpaar gekenmerkt door de totale spin  $I$  (tussen 0 en  $2S$ ). De afstand tussen de niveaux van verschillende  $I$  hangt af van de "exchange" integraal  $W$ . Als  $W > 0$ , dat wil zeggen als de koppeling tussen de ionen van een paar ferromagnetisch is, komt men met dit beeld tot een temperatuurafhankelijke verstrooiing. Tengevolge van een fout in de berekening vonden B. en O. in 1960 alleen een minimum in de elektrische weerstand. De verbetering van deze fout levert op, dat behalve een minimum ook een maximum in de weerstand kan optreden; zie Brailsford en Overhauser [1961].

B. en O. schreven de Hamiltoniaan 2-9 voor een electron en een ionenpaar als

$$\mathcal{H} = V(\vec{r}) + V(\vec{r} - \vec{R}) - 2J(\vec{r})(\vec{s} \cdot \vec{S}_1) + \\ - 2J(\vec{r} - \vec{R})(\vec{s} \cdot \vec{S}_2) - W(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2) \quad 2-10$$

Ion 1 is in de oorsprong en ion 2 op de afstand  $\vec{R}$ .  $\vec{S}_1$  en  $\vec{S}_2$  zijn de spinoperatoren van beide ionen. De elektrische weerstand wordt zowel door elastische als inelastische botsingen bepaald. Beide verstrooiingen zijn temperatuurafhankelijk. De elastische verstrooiing, omdat de bezetting van de energieniveaux van  $T$  afhangt en de inelastische om dezelfde reden maar bovendien, omdat de beschikbare eindtoestanden van de verstrooide electronen afhangen van  $T$ . Een nieuw aspect in de berekening volgens B. en O. is het optreden van interferentie van de verstrooide golven aan de ionen van een paar. Op de mogelijkheid van zulk een interferentie is o.a. gewezen door Gorter, van den Berg en de Nobel [1956]. Omdat dit mechanisme met ionenparen werkt, zou de diepte van het minimum evenredig moeten zijn met het kwadraat van de concentratie. B. en O. wijzen er echter op, dat dit slechts bij zeer verdunde legeringen het geval zal zijn, omdat bij hogere concentraties ook wisselwerking met andere ionen zal optreden. Deze kwadratische afhankelijkheid wordt echter zelfs bij zeer verdunde legeringen experimenteel niet gevonden; zie bijv. hoofdstuk IV. B. en O. veronderstellen nu, dat ook de

geïsoleerde ionen in de beschouwing betrokken moeten worden. Dit zou een minder sterke afhankelijkheid van de concentratie ten gevolge hebben.

#### 2.4 5 Dekker.

Door D e k k e r [1958] zijn bezwaren aangevoerd tegen het model van een moleculair veld, omdat zulk een model altijd tot een scherpe Néel-temperatuur zou leiden, terwijl uit de experimenten over de susceptibiliteit van verdunde Cu-Mn legeringen een geleidelijke antiferromagnetische overgang volgt. Hij toonde aan, dat met een model van ionenparen en geïsoleerde ionen, met antiferromagnetische koppeling tussen de ionen van de naaste-buren paren en ferromagnetische wisselwerking tussen de ionen van paren met grotere onderlinge afstand tussen de ionen, de susceptibiliteit van deze legeringen kwalitatief goed beschreven kan worden.

In 1959 publiceerde D e k k e r een beschouwing over de weerstand van deze legeringen, die uitging van vrijwel hetzelfde model. Hij beperkte zich echter tot de geïsoleerde ionen en naaste-buren paren. De wisselwerking tussen de ionen van deze paren was hetzij ferromagnetisch, hetzij antiferromagnetisch. Met dit model berekende hij, aannemende dat de geleidingselectronen als onafhankelijk beschouwd mogen worden en dat in de storende potentiaal een spinafhankelijk en een spinonafhankelijk deel voorkomt, de totale botsingsdoorsnede voor elastische botsingen van de electronen met de geïsoleerde ionen en met de ionen van de paren\*. In de door D e k k e r berekende uitdrukking voor de elastische botsingsdoorsnede komt een term voor met een coëfficiënt  $F(kb)$ , die een functie is van het product van de golfvector  $\vec{k}$  van het electron, dat tegen één van de ionen van een paar botst, en de afstand  $\vec{b}$  tussen de twee ionen. Deze term is het gevolg van de interferentie van de door de ionen van een paar verstrooide golven. Het resultaat van deze berekening is, dat afhankelijk van het teken van  $F(kb)$  bij zowel ferromagnetische als antiferromagnetische koppeling de temperatuurscoëfficiënt van de elektrische weerstand bij lage temperatuur negatief kan zijn. Om behalve een minimum in de elektrische weerstand ook een maximum te kunnen krijgen brengt D e k k e r op analoge wijze als S c h m i t t e n J a c o b s, zie 2,4 2, inelastische botsingen in rekening.

\* Hierbij nam D e k k e r de spin van de opgeloste ionen eenvoudigheidshalve gelijk aan  $\frac{1}{2}$ .



In een magneetveld zijn de elastische botsingsdoorsneden,  $Q_+$  voor electronen met + spin en  $Q_-$  voor electronen met - spin, niet aan elkaar gelijk, maar geldt

$$Q_{\pm} = Q_0 \pm \gamma H \quad 2-11$$

Hierin zijn bij een gegeven concentratie en een gegeven temperatuur  $Q_0$  en  $\gamma$  constanten. De geleidingsvermogens, omgekeerd evenredig met de botsingsdoorsneden, zijn additief zodat voor de soortelijke weerstand in een magneetveld geldt

$$\rho_{H,T} \sim \frac{Q_0}{2} - \frac{\gamma^2 H^2}{2Q_0} \quad 2-12a$$

en

$$\frac{\Delta \rho_{H,T}}{\rho_{H=0,T}} \sim - \frac{\gamma^2 H^2}{4} \quad 2-12b$$

Dekker heeft niet nagegaan in hoeverre dit model tot een anomale thermokracht zou leiden.

#### 2.4 6 De Vroomen en Potters.

Van bovengenoemde auteurs is in 1961 een publicatie verschenen, die in de eerste plaats gewijd is aan de anomale thermokracht in verdunde legeringen van de edele metalen met overgangsmetalen en in de tweede plaats aan de elektrische weerstand hiervan. Hun behandeling gaat uit van een moleculair veld en is ondanks een iets verschillend formalisme tot op zekere hoogte analoog aan de behandeling van Y o s i d a (zie 2.4 3). Een belangrijk verschil echter daarmee is, dat de V. en P. de relaxatietijden van de electronen met + spin en met - spin, resp.  $\tau^+$  en  $\tau^-$ , afhankelijk nemen van de energie. De Boltzmann-vergelijkingen, voor electronen met + spin en met - spin, worden door de V. en P. herleid tot twee differentievergelijkingen voor  $\tau^+$  en  $\tau^-$ .

Bij een scheiding van de geleidingselectronen in electronen met + spin en electronen met - spin kunnen de formules 2-2 en 2-3 voor de dichtheden van de elektrische stroom en de warmtestroom geschreven worden als

$$\vec{J} = C \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} (\tau^+ + \tau^-) \frac{\partial f^0}{\partial \eta} d\eta \quad 2-13$$

en

$$\vec{W} = C' \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \eta (\tau^+ + \tau^-) \frac{\partial f^0}{\partial \eta} d\eta \quad 2-14$$

hierin is  $\eta = (E_{\vec{k}} - \zeta)/kT$  en bevat  $C$  naast enkele constanten de elektrische veldsterkte  $\vec{F}$ .  $C'$  bevat  $\vec{F}$  en de temperatuur  $T$ . Met de oplossingen van de differentievergelijkingen voor  $\tau^+$  en  $\tau^-$  kunnen  $\vec{J}$  en  $\vec{W}$  berekend worden. Uit  $\vec{J}$  volgt de elektrische weerstand. De absolute thermokracht  $S (= \Pi/T)$  wordt door de V. en P. berekend uit de absolute Peltier-warmte  $\Pi (= W/J)$ . Omdat de oplossingen van de differentievergelijkingen afhangen van  $\beta \mu_B H/kT$ , waarin  $H$  het effectieve veld is dat de opgeloste ionen onder vinden, hangt  $\vec{J}$  en dus ook de elektrische weerstand af van  $T$ . De differentievergelijkingen voor  $\tau^+$  en  $\tau^-$  zijn in het algemeen moeilijk oplosbaar. De oplossingen zijn door de V. en P. voor een aantal gevallen met behulp van een elektronische rekenmachine berekend. Hiermee verkregen zij een kwalitatief beeld van de weerstand als functie van de temperatuur en een thermokracht met het goede teken en de goede orde van grootte.\* Wat betreft de elektrische weerstand was het resultaat enigszins teleurstellend. De V. en P. hadden gehoopt, dat de energieafhankelijkheid van de relaxatietijden, die tot de goede thermokracht voerden, ook tot een minimum en wellicht ook tot een maximum in de weerstand zouden leiden. Het resultaat voor de weerstand is echter analoog aan dat van Y o s i d a, namelijk de weerstand neemt monotoon toe met stijgende  $T$  vanaf  $T = 0$ . Zowel in het ferromagnetische geval - thermokracht zeer groot -, als in het antiferromagnetische geval - thermokracht nul -, als in een bijna antiferromagnetisch geval - thermokracht kleiner dan in het ferromagnetische geval maar nog anomaal groot -, is volgens de berekeningen van de V. en P. het gedrag van de elektrische weerstand als functie van  $T$  gelijksoortig.

Door Gu é n a u l t en M a c D o n a l d [1961] is een in vele opzichten met deze behandeling overeenkomende beschouwing

\* Bij de berekening hebben de V. en P. niet gelet op de grootte van de constanten in 2-13 en 2-14. Voor de thermokracht is dit ook niet nodig, omdat deze bepaald wordt uit de Peltier-warmte, waarin de constanten tegen elkaar zijn weggevallen.

gepubliceerd. Ook van B a i l y n is blijkbaar een soortgelijke behandeling te verwachten.

#### 2.4 7 Enkele opmerkingen.

Door v a n d e n B e r g [1960] is een tamelijk volledig doch summier overzicht gegeven van alle suggesties, die voor de verklaring van de weerstandsanomalieën zijn gedaan. In het voorgaande is aan de minder levensvatbare suggesties, zoals bijv. die van L a n e [1949], B l e w i t t, C o l t m a n en R e d m a n [1954] en P e a r s o n [1954] voorbijgegaan.

Een bezwaar, dat men tegen de suggestie van K o r r i n g a en G e r r i t s e n kan aanvoeren is, dat niet alleen magnetische maar ook niet-magnetische verontreinigingen en zelfs in geringe mate roosterfouten een minimum in de weerstand zouden veroorzaken. Een constante weerstand bij lage temperatuur zou dan eigenlijk een uitzondering zijn in plaats van regel. Toch zou dit bezwaar niet geheel billijk zijn, omdat zij gezien de ten dien tijde beschikbare experimentele gegevens ook minima voor niet-magnetische verontreinigingen moesten krijgen. Zij moesten de gewenste extra energieniveaux aan het Fermi-oppervlak wel hypothetisch invoeren. De behandeling voor magnetische verontreinigingen is vermoedelijk in principe niet zo erg verschillend van die met een moleculair veld of met ionenparen. Het is een interessante theoretische opgave, die overigens buiten het kader van dit proefschrift valt, om na te gaan in hoeverre het model van K o r r i n g a en G e r r i t s e n in overeenstemming te brengen is met de andere modellen.

Het is werkwaardig, dat met de modellen van moleculair veld en ionenparen óf de anomalie in de weerstand óf de anomalie in de thermokracht beschreven kan worden, maar niet beide anomalieën tegelijk. Terwijl het model met een moleculair veld de thermokracht goed weergeeft maar de weerstand niet, kan het model met ionenparen de weerstand kwalitatief goed beschrijven maar de thermokracht vermoedelijk niet. Om de goede concentratie-afhankelijkheid van de diepte van het minimum te krijgen, meenden B r a i l s f o r d en O v e r h a u s e r, dat ook de geïsoleerde ionen in de beschouwing moeten worden betrokken. In de behandeling van D e k k e r wordt dit gedaan, maar er is uit zijn resultaten geen conclusie te trekken over deze afhankelijkheid. D e V r o o m e n en P o t t e r s [1961] merken op, dat het aantrekkelijk lijkt om te veronderstellen, dat de ionenparen de anomalie in de weerstand veroorzaken en de geïsoleerde

ionen de anomale thermokracht. Dit zou betekenen, dat zowel het model met een moleculair veld als het model met ionenparen van toepassing zouden zijn. Zij wijzen er echter tevens op, dat de door hen aangebrachte correctie op de behandeling van Y o s i d a ook bij de berekeningen met ionenparen zou moeten worden aangebracht met mogelijk het gevolg van een anomaal grote thermokracht.

Het is duidelijk, dat in deze situatie van een confrontatie van experimentele resultaten met "de theorie" nog geen sprake kan zijn.

## HOOFDSTUK III

### Bereiding en concentratiebepaling van de verdunde legeringen

#### 3.1 Metalen.

Een groot deel van de onderzochte legeringen is vervaardigd uit spectrografisch zuivere metalen, geleverd door de firma Johnson Matthey & Co, Ltd te Londen. Gedurende het onderzoek bleek, dat sommige metalen zoals Cu en Ag toch nog niet voldoende zuiver waren. Zij bevatten altijd nog enkele ppm verontreinigingen, waaronder veelal Fe. In een later stadium van het onderzoek werd Cu van de American Smelting and Refining Company (Asarco) gebruikt. Dit Cu bevat volgens de opgaven van de leverancier en van andere onderzoekers minder verontreinigingen dan het Cu van J. M. Voor enkele Ag-legeringen is Tadanac Ag gebruikt, geleverd door "The Consolidated Mining and Smelting Company of Canada, Ltd" (Dit Ag heet thans Cominco Ag). De toegevoegde metalen zoals Sn, Fe, Pd enz. waren alle J. M. materiaal. Verontreinigingen van deze metalen spelen in de legeringen, gezien de grote verdunningen, geen rol meer. Bij de bespreking van de meetresultaten in de volgende hoofdstukken worden steeds de laboratoriumnummers van de componenten van de legeringen vermeld. Deze lab. nrs. verwijzen naar de bijbehorende spectrografische analyses van de leverancier.

#### 3.2 De bereiding van de legeringen.

Vrijwel alle legeringen zijn in de door Gerritsen geconstrueerde vacuum-stralingsoven vervaardigd. Deze aan dit onderzoek aangepaste oven volgens A l b e r m a n [1950] is reeds uitvoerig beschreven door Gerritsen, L o s e n v a n

d e r A a [1957]. Fig. III,1 geeft een beeld van deze oven. Veelal werd de door bovengenoemde auteurs beschreven smeltprocedure gevolgd. Na het smelten van het basismetaal werd de oven enige tijd op een temperatuur even boven het smeltpunt gehouden, daarna afgekoeld tot 50 à 100°C beneden het smeltpunt en circa een half uur op deze temperatuur gehouden. De druk in de oven was in alle gevallen minder dan  $5 \times 10^{-6}$  mm Hg-druk. Bij legeringen, waarin segregatie of precipitatie van de bijgevoegde stof kan optreden, werd de smelt afgeschrikt met koud A- of He-gas. Mede op grond van de ervaringen van G e r r i t s e n [1957] werden voor de Cu- en Ag-legeringen kwartskroezen en voor de Au-legeringen  $Al_2O_3$ -kroezen (zuiverheid > 99,5%) gebruikt.

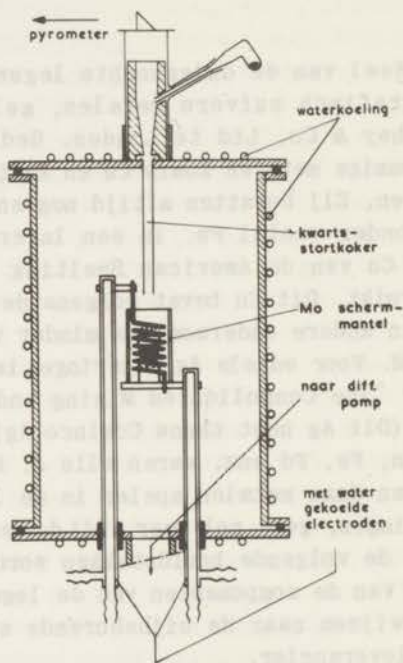


Fig. III,1

De door G e r r i t s e n gebouwde vacuüm-oven tot 1500°C, die voor het maken van de legeringen is gebruikt. Het smeltkroesje is omgeven door een W-spiraal, die met twee watergekoelde elektroden is verbonden. De spiraal is omgeven door een Mo-stralingscherm. Indien de dampspanning van het bij te voegen metaal het nodig maakt, kan dit na het smelten van het basismetaal met behulp van het draaibare L-vormige buisje in de smeltkroes worden gestort.

Bij series van eenzelfde legering met verschillende concentraties werd meestal eerst een legering met een hoog percentage gemaakt, die daarna werd verdund door toevoeging van het basismetaal. De zo verkregen legeringen werden geëetst in verdund  $\text{HNO}_3$  en gespoeld in gedestilleerd water. Hierna werden er draden of bandjes - in het vervolg "strips" genoemd - van gemaakt.

Bij het maken van draden werd het materiaal gewalst tot een dikte van ca 1 mm. Een reepje hiervan werd door saffieren trekstenen getrokken tot een diameter van ca 100  $\mu$ . Aan deze draden werden op een afstand van 10 à 15 mm van elkaar potentiaaldraden gelast. Ter voorkoming van ongewenste diffusie waren deze potentiaaldraden van hetzelfde materiaal als de te meten draden. De lasmachine was bij Cu-legeringen voorzien van Cu-electroden en bij Ag- en Au-legeringen van resp. Ag- en Au-electroden, om ook bij het lassen de kans op verontreiniging te verkleinen. Een tiental van deze draden kon op eenvoudige wijze op een steatiet plaatje worden gemonteerd. Hierna werden de draden aan elkaar gelast, zodat ze elektrisch in serie stonden. Dit plaatje kon nu getemperd worden en hierna in zijn geheel aan een nieuwzilveren buis worden bevestigd zonder dat de draden nog behoeften te worden aangeraakt. De buis was aan een cryostaatkap bevestigd. Hierna kon zonder veranderingen de elektrische weerstand bij 0°C, 100°C en bij lage temperaturen worden gemeten.

Bij het vervaardigen van strips werden de legeringen gewalst tot dikten variërend van 50 tot 80  $\mu$ . Uit een zo verkregen plaatje werden strips met een breedte van 0,5 mm gesneden of geknipt. Aan deze strips werden op een afstand van 8 cm van elkaar potentiaalbandjes van hetzelfde materiaal gelast. De strips werden gelegd in groeven, die in een kwartscylinder zijn geslepen. Daarna werden de strips in serie aan elkaar gelast. Op zo'n kwartscylinder kon een twaalftal strips spanningsvrij worden gemonteerd. Waar nodig zoals bij de potentiaalbandjes werd een elektrische isolatie van fiberglaskous aangebracht. Dit fiberglas verdraagt temperaturen tot 500°C uitstekend zonder merkbare afgifte van verontreinigingen. De gemonteerde cylinder met strips kon in zijn geheel worden getemperd.

In elke serie draden of strips werd een identiek behandelde draad of strip van het basismetaal opgenomen. Dit is nodig om een vergelijking tussen verschillende series mogelijk te maken. Zelfs een klein verschil in behandeling kan reeds duidelijk merkbare gevolgen in de temperatuurscoëfficiënt en de restweerstand geven.

### 3.3 Het temperen van de legeringen.

Bij het trekken en walsen wordt een groot aantal roosterdefecten geïntroduceerd en wel in het bijzonder dislocaties en in iets mindere mate vacatures en interstitiële atomen. Deze leveren een belangrijke bijdrage tot de elektrische weerstand en dienen derhalve voor zover mogelijk te worden geëlimineerd. Hiertoe moeten de draden of strips gedurende enige tijd temperen op een niet te hoge temperatuur. Na dit temperen moet men tamelijk snel afkoelen om te voorkomen dat de in vaste oplossing zijnde atomen uitscheiden aan de korrelgrenzen. Bij het kiezen van de temperatuur moet men zich door twee overwegingen laten leiden. In de eerste plaats moet deze temperatuur voldoende hoog zijn om de dislocaties te doen bewegen maar ten tweede mag zij niet te hoog zijn omdat anders coagulatie van de opgeloste stof kan optreden, indien de concentratie hoger is dan de vaste oplosbaarheid bij die temperatuur bedraagt. Bovendien kunnen dan veel thermisch geactiveerde vacatures ontstaan, die vervolgens bij het afkoelen worden ingevroren en die een ongewenste bijdrage tot de weerstand leveren. De plaatjes met draden en de cilindertjes met strips werden gedurende 3 a 4 uur getemperd in een vacuum van  $5 \times 10^{-6}$  mm Hg-druk op een temperatuur tussen 400 en 500°C. Van een aantal legeringen zijn zowel vóór als ná het temperen de elektrische weerstanden  $R_0$  bij 0°C,  $R_{100}$  bij 100°C en de weerstanden bij lage temperatuur gemeten. Deze grootheden blijken na het temperen te zijn veranderd. Tabel III,1 geeft voor enkele legeringen een indruk van de gevolgen van het temperen voor  $R_0$ , voor de temperatuurscoëfficiënt  $\alpha_{0-100} = (1/R)(dR/dT)$  tussen 0 en 100°C en de gereduceerde weerstand  $r_{4,2} = R_{4,2^{\circ}\text{K}}/R_{0^{\circ}\text{C}}$ . Het gedrag van de in deze tabel genoemde legeringen is representatief voor alle onderzochte verdunde legeringen. Het gedrag van zowel zuiver Cu als de legeringen is hetzelfde, zij het met kwantitatieve verschillen.  $R_0$  is gedaald evenals  $r_{4,2}$ . Dit kan worden verklaard uit een vermindering van het aantal roosterdefecten ten gevolge van het temperen. De temperatuurscoëfficiënt  $\alpha_{0-100}$  is toegenomen. Dat dit het geval moet zijn, is als volgt in te zien. De soortelijke weerstand van een metaal bij 0°C kan worden geschreven als

$$\rho = \rho_m + \Delta\rho$$

3-1

waarin  $\rho_m$  de soortelijke weerstand van het roosterfout-vrije me-



Tabel III,1

leg.	nr.	conc. Fe of Sn in at%	Voor het temperen			
			$10^2 \cdot R_o$ in $\Omega$ voor St.p.	$10^2 \cdot R_o$ in $\Omega$ na St.p.	$10^4 \cdot r_{4,2}$ na St.p.	$10^3 \cdot \alpha_{0-100}$ $^{\circ}K^{-1}$
Cu	D 20	-	5,7785	5,7439	106,8	4,2732
Cu-Fe	D 19	0,0025	5,3312	5,3008	212,9	4,1691
Cu-Sn	D 15	0,0045	6,0502	6,0491	332,5	4,1641
Cu-Sn	D 14	0,012	7,2972	7,2929	389,3	4,1011
Cu-Sn	D 13	0,141	5,2499	5,2393	1732	3,3688
Cu-Sn	D 16	0,259	10,4494	10,4260	3137	2,8657
Na het temperen (3 uur op 450°C)						
leg.	nr.	$10^2 \cdot R_o$ in $\Omega$ voor St.p.	$10^2 \cdot R_o$ in $\Omega$ na St.p.	$10^2 \cdot R_o$ in $\Omega$ na 100 dagen	$10^4 \cdot r_{4,2}$ na St.p.	$10^3 \cdot \alpha_{0-100}$ $^{\circ}K^{-1}$
Cu	D 20	5,6707	5,6769	5,6818	18,04	4,3491
Cu-Fe	D 19	5,2977	5,3063	5,3114	195,5	4,2816
Cu-Sn	D 15	5,8768	5,8853	5,8902	96,2	4,3520
Cu-Sn	D 14	7,0620	7,0717	-	165,7	4,2603
Cu-Sn	D 13	5,0723	5,0781	5,0798	1733	3,4887
Cu-Sn	D 16	10,0506	10,0683	10,0648	2966	2,9955

taal is en  $\Delta\rho$  de bijdrage van de roosterfouten tot de soortelijke weerstand.  $\Delta\rho$  hangt af van het aantal roosterfouten (dus van de dislocatiedichtheid en de concentratie van de puntfouten). Neemt men nu aan, dat de regel van *M a t t h i e s s e n* geldt, met andere woorden, dat  $\Delta\rho$  onafhankelijk van de temperatuur is, dan is

$$\rho\alpha_{0-100} = \rho_m\alpha_{0-100,m} \quad 3-2$$

Hierin is  $\alpha_{0-100,m}$  de temperatuurscoëfficiënt tussen 0 en 100°C van het roosterfout-vrije metaal. Omdat  $\rho_m$  en  $\alpha_{0-100,m}$  onafhankelijk zijn van het aantal roosterfouten is het product  $\rho_m\alpha_{0-100,m}$  ook onafhankelijk ervan. Met een daling van  $\rho$  correspondeert dan een stijging van  $\alpha$  wanneer door het temperen het aantal roosterfouten afneemt.

In tabel III,1 worden verder nog de waarden van  $R_0$  vóór en ná de meting van de weerstand bij 100°C, nodig voor de bepaling van  $\alpha_{0-100}$ , vermeld. Bij deze meting zijn de legeringen enige uren op 100°C. Bezielt men  $R_0$  van ongetemperd materiaal voor en na dit stoompunt dan blijkt  $R_0$  iets te zijn gedaald. Dit is begrijpelijk, omdat enige uren op 100°C reeds een temperproces is, waarbij een deel van de roosterfouten verdwijnt. Moeilijker te begrijpen is de stijging van  $R_0$  bij getemperd materiaal, wanneer dit enkele uren op 100°C is geweest. Evenmin is duidelijk, waarom  $R_0$  nog verder is gestegen, nadat de legeringen geruime tijd op kamertemperatuur zijn bewaard. Bewaart men de legeringen in vloeibare  $N_2$ , dan vindt men ook een stijging van  $R_0$ , zij het kleiner dan bij kamertemperatuur. Met de stijging van  $R_0$  correspondeert ook een vermeerdering van de weerstand bij lage temperatuur. Het effect is sterk afhankelijk van de temperatuur. 3 uur op 100°C geeft een grotere stijging van  $R_0$  dan 100 dagen op kamertemperatuur. Dit "ouderen" wordt ook gevonden bij Pt-weerstandsthermometers (*D a m m e r s* [1936]) en bij voor normaalweerstandsen bestemde legeringen. In dat geval probeert men door afwisselend temperen en afkoelen het proces te versnellen, totdat de weerstand een min of meer constante eindwaarde bereikt.

Bij de legeringen kan de oorzaak niet zijn, dat het in het basismetaal opgeloste metaal gedeeltelijk uitscheidt aan de korrelgrenzen. Dit zou juist een weerstandsdaling tot gevolg hebben, omdat het aantal verstrooiingscentra vermindert. Bovendien vertoont zuiver Cu hetzelfde gedrag als de legeringen. Ook kan oxydatie van de legeringen de oorzaak niet zijn, omdat in vloeibare

$N_2$  bewaarde legeringen ook een kleine stijging van  $R_0$  vertonen. De sterke afhankelijkheid van de temperatuur doet aan een diffusieproces denken. Bij de afkoeling na het temperen zijn de bij  $450^\circ\text{C}$  aanwezige thermisch geactiveerde vacatures ingevroren. De concentratie hiervan is groter dan de thermodynamische evenwichtsconcentratie van vacatures bij kamertemperatuur. De "overtollige" vacatures zullen bij kamertemperatuur langzaam wegdiffrunderen. Dit proces zal bij  $100^\circ\text{C}$  sneller verlopen. Het verdwijnen van vacatures zou echter weer tot een weerstandsdaling leiden. Het is echter niet onmogelijk, dat meer gecompliceerde roosterfouten zoals bivacatures en Frenkelparen worden gevormd, die een weerstandverhoging tot gevolg hebben.

Dit ouderen van de weerstanden leverde enige moeilijkheden op bij het vergelijken van de meetresultaten van dezelfde legeringen op verschillende dagen.

#### 3.4 De bepaling van de "effectieve" concentratie uit de temperatuurscoëfficiënt van de weerstand tussen 0 en $100^\circ\text{C}$ .

Door de verschillende verdamping van de componenten van een legering tijdens het legeren kan men uit de gewichten van de samengevoegde metalen meestal geen betrouwbare gegevens verkrijgen over de concentratie van het opgeloste metaal. Een chemische analyse van de legeringen is zeer tijdrovend en leidt bij zeer verdunde legeringen niet altijd tot voldoende nauwkeurige resultaten. Ondanks de nauwkeurigheid waarmee een spectrografische analyse kan worden verricht, is ook deze methode niet bijzonder geschikt. Zowel de chemische als de spectrografische analyse hebben het bezwaar, dat men hierbij nominale i.p.v. effectieve concentraties bepaalt. Onder nominale concentratie wordt verstaan: alle in de legering aanwezige atomen van het bijgevoegde metaal (uitgedrukt in % van het totale aantal atomen). Onder de effectieve concentratie: de in de legering aanwezige atomen van het bijgevoegde metaal, die werkelijk aan de electronenverstrooiing deelnemen. Wanneer men aanneemt, dat aan korrelgrenzen uitgescheiden atomen geen (of een zeer kleine) bijdrage tot de elektrische weerstand geven, is deze effectieve concentratie gelijk aan de concentratie van de in vaste oplossing zijnde atomen.

Een methode, die geschikt is om een aldus gedefiniëerde effectieve concentratie te bepalen, is ontwikkeld door G e r r i t-

s e n [1957] op grond van onderzoeken van L i n d e [1939]. Laatstgenoemde heeft van een groot aantal verdunde legeringen van Cu, Ag en Au de soortelijke weerstand en de temperatuurscoëfficiënt van de weerstand tussen 0 en 100°C onderzocht. Deze legeringen waren vrijwel alle van hoge temperatuur afgeschrikt. Voor legeringen met verschillende concentraties  $c$  bijgevoegd metaal bepaalde hij de toename  $\Delta\rho$  van de soortelijke weerstand bij 0°C. Voor goed oplosbare metalen\* was  $\Delta\rho/c$  constant. Voor slecht oplosbare metalen daalde  $\Delta\rho/c$  met stijgende  $c$ . L i n d e bepaalde nu  $\delta\rho_1 = \lim \Delta\rho/c$  voor  $c \rightarrow 0$ . Fig. III,2a en b verduidelijken dit voor een slecht en een goed oplosbare bijmenging.

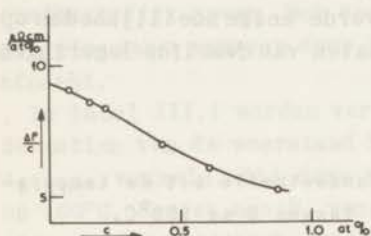


Fig. III,2a

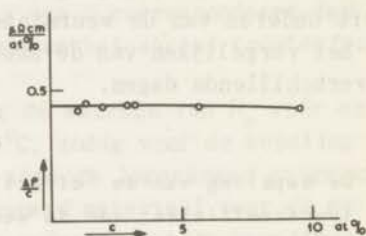


Fig. III,2b

Fig. III.2a. ( $\Delta\rho/c$ ) als functie van  $c$  voor Cu-Fe volgens L i n d e [1939].

Fig. III,2b. Idem voor Ag-Pd.

L i n d e vond nu, dat voor concentraties beneden de vaste oplosbaarheid bij de temperatuur waarvan is afgeschrikt de soortelijke weerstand van een legering bij 0°C geschreven kan worden als:

$$\rho = \rho_m + c\delta\rho_1 \quad 3-3$$

waarin  $\rho_m$  de soortelijke weerstand van het basismetaal bij 0°C is. Hij bepaalde voor een groot aantal legeringen  $\delta\rho_1$ . Beneden de vaste oplosbaarheid komt dus de langs chemische of spectrografische weg bepaalde concentratie overeen met de concentratie, die men uit de soortelijke weerstand bij 0°C kan bepalen, als  $\delta\rho_1$  bekend is. Is de hoeveelheid toegevoegd metaal echter groter dan de vaste oplosbaarheid, dan zal men met 3-3 slechts dat deel

\* Met een goed resp. slecht oplosbare bijmenging wordt bedoeld een bijmenging waarvan de vaste oplosbaarheid in het basismetaal bij hoge temperatuur groot resp. klein is.

van het toegevoegde metaal krijgen, dat in vaste oplossing is. Men kan 3-3 ook als definitie van de effectieve concentratie beschouwen. In deze zin zal in het vervolg het begrip concentratie worden gebruikt.

Bij de zeer uitgebreide metingen aan Cu-legeringen van Pawlek en Reichel [1956] werd dezelfde relatie gevonden. Salkovitz en Schindler [1955] vonden, dat 3-3 ook geldt voor verdunde legeringen van Mg.

Omdat de afmetingen van de draden of strips niet altijd voldoende nauwkeurig te bepalen zijn, kent men ook de soortelijke weerstand niet voldoende nauwkeurig om hieruit de concentratie te bepalen. Differentieert men 3-3 naar de temperatuur  $T$ , dan krijgt men:

$$\rho\alpha = \rho_m\alpha_m + c\delta\rho_i\alpha_i \quad 3-4$$

Hierin is  $\alpha = (1/\rho)(d\rho/dT)$  de temperatuurscoëfficiënt van de legering,  $\alpha_m$  die van het zuivere basismetaleel en  $\alpha_i = (1/\delta\rho_i)(d\delta\rho_i/dT)$ . In alle gevallen is  $\alpha_i$  een orde kleiner dan  $\alpha$ . Het feit, dat er een  $\alpha_i$  optreedt, betekent dat de regel van Matthiessen niet opgaat. Substitueert men 3-3 in 3-4, dan wordt:

$$c = \frac{\alpha_m - \alpha}{\alpha - \alpha_i} \cdot \frac{\rho_m}{\delta\rho_i} \quad 3-5$$

Meet men nu de temperatuurscoëfficiënten  $\alpha$  en  $\alpha_m$ , dan kan met de door Lindé [1939] opgegeven waarden van  $\rho_m$ ,  $\delta\rho_i$  en  $\alpha_i$  de concentratie  $c$  worden berekend. Een voordeel van deze methode is, dat men de eigenschappen bij lage temperatuur kan meten aan hetzelfde preparaat als waarvan men de concentratie bepaald heeft. De temperatuurscoëfficiënten  $\alpha$  en  $\alpha_m$  werden bepaald uit de weerstanden bij 0°C en 100°C van de legering en het identiek behandelde basismetaleel. Door de temperatuurafhankelijkheid van de vormfactor is  $\alpha_{0-100} = (1/R_0)(dR/dT)$  niet geheel gelijk aan  $\alpha = (1/\rho)(d\rho/dT)$ . Zie ook Lindé [1958]. De correctie die men in 3-5 zou moeten aanbrengen is echter zeer klein. In de teller van 3-5 is zij niet van invloed, omdat de lineaire uitzettingscoëfficiënt van het basismetaleel vrijwel gelijk is aan die van de verdunde legering en in de noemer is zij niet meer dan een 1/2% van  $\alpha$ . De fout hierdoor in  $c$  is te verwaarlozen t.o.v. fouten in  $c$  door andere oorzaken; zie 3.5.

De weerstand bij 0°C werd gemeten in een breed Dewarglas, gevuld met smeltend ijs van gedestilleerd water. Dit glas bevond zich in een koelkast, die op 0°C werd gehouden. Zo was een nauwkeurigheid van enkele milligraden in de temperatuur te bereiken. De weerstand bij 100°C werd gemeten in het door van Santen [1934] ontwikkelde stoompuntstoestel, waarmee een nauwkeurigheid van 0,01°C realiseerbaar is. (Dammers [1936]).

### 3.5 De nauwkeurigheid van de concentratiebepaling.

De fout in de concentratie komt voort uit een fout in de temperatuurscoëfficiënt. Deze laatste heeft twee oorzaken:

- de fouten in de temperatuur bij het stoompunt en het ijspunt.
- een fout in de waarde van  $R_0$ , die voor de berekening van  $\alpha_{0-100}$  wordt gebruikt.

Is de fout in de temperatuur  $\Delta T$ , dan kan men opeenvoudige wijze uit de definitie van  $\alpha_{0-100}$  en 3-5 afleiden, dat

$$\Delta c = -\frac{2\Delta T}{100} \cdot \frac{\rho_m}{\delta\rho_i} \quad 3-6$$

De fout in  $c$  is dus kleiner naarmate de invloed van de bijmenging per at% op de soortelijke weerstand groter is. In Tabel III,2 is  $\Delta c/c$  opgegeven voor  $\Delta T = 0,01^\circ\text{C}$  voor een tweetal legeringen.

Tabel III,2

Cu-Sn		Cu-Fe	
$c$ in at%	$\frac{\Delta c}{c}$ in %	$c$ in at%	$\frac{\Delta c}{c}$ in %
0,001	10	0,001	4
0,01	1	0,01	0,4
0,1	0,1	0,1	0,04
1	0,01		

De concentratiebepaling werd altijd uitgevoerd aan getemperd materiaal. Daarbij was  $R_0$  na het stoompunt altijd iets hoger dan er voor; zie 3.3. Voor de berekening van  $\alpha_{0-100}$  is steeds het gemiddelde van  $R_0$  vóór en  $R_0$  ná het stoompunt genomen. Alhoewel dit een goede benadering van de juiste waarde van  $R_0$  zal zijn blijft er een fout  $\Delta R$  in  $R_0$ , die van invloed is op  $\alpha_{0-100}$  en dus op  $c$ . Uit de definitie van  $\alpha_{0-100}$  en 3-5 kan men, als men bedenkt dat zowel de temperatuurscoëfficiënt van de legering als die van het zuivere metaal door deze fout worden beïnvloed, afleiden

$$\Delta \alpha = - \frac{R_{100} \cdot \Delta R}{100 R_0^2} \quad 3-7a$$

en

$$\Delta c = \frac{2\Delta \alpha}{\alpha} \cdot \frac{\rho_m}{\delta \rho_1} \quad 3-7b$$

In tabel III,3 zijn voor dezelfde legeringen waarden van  $\Delta c/c$  opgegeven voor het geval dat  $(\Delta R/R_0) = 1 \times 10^{-4}$ .

Tabel III,3

Cu-Sn		Cu-Fe	
$c$ in at%	$\frac{\Delta c}{c}$ in %	$c$ in at%	$\frac{\Delta c}{c}$ in %
0,001	40	0,001	16
0,01	4	0,01	1,6
0,1	0,4	0,1	0,2
1	0,07		

Bij de onderzochte legeringen waren de laagste concentraties hoger dan 0,001 at%, zodat zelfs in het ongunstigste geval (lage  $c$ , lage  $\delta \rho_1$ ) de totale fout in  $c$  niet meer dan 20% bedraagt. Bij het overgrote deel waren de concentraties toch wel zo hoog, dat de fout in  $c$  niet meer dan enkele % van  $c$  is.

## HOOFDSTUK IV

### Verdunde Cu-Sn, Cu-Fe en Cu-Sn-Fe legeringen.

#### 4.1 Inleiding.

Een aantal jaren geleden meenden *M a c D o n a l d* en *P e a r s o n* [1955a,b] uit metingen aan verdunde Cu-legeringen te kunnen concluderen, dat zowel overgangsmetalen als niet-overgangsmetalen opgelost in Cu een minimum in de elektrische weerstand bij lage temperatuur veroorzaken. Zij meenden tevens, dat er een karakteristiek verschil zou bestaan tussen de legeringen met overgangsmetalen en die met andere metalen. Zo vond *P e a r s o n* [1955a,b] bijv., dat de absolute thermokracht bij 15°K van zeer verdunde Cu-Sn legeringen als functie van de concentratie  $c$  een scherpe piek vertoonde bij  $c = 0,005$  at%. In de thermokracht van Cu-Fe legeringen kwam een dergelijke anomalie echter niet voor. Ook in de diepten van de weerstandsminima van Cu-Sn

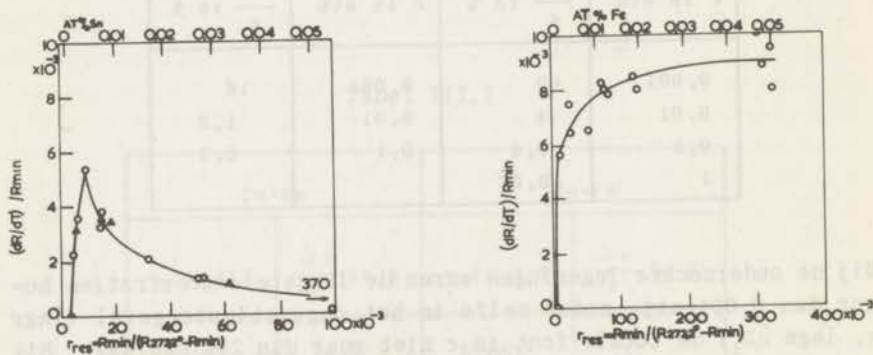


Fig. IV, 1a. De relatieve diepte van het minimum als functie van de restweerstand (die parallel gaat met de concentratie) van Cu-Sn volgens *P e a r s o n* [1955a].  $\circ$ -metingen van *P e a r s o n*;  $\Delta$ -metingen aan Cu-Sn, serie C; zie 3.2 2.  
Fig. IV, 1b. Idem van Cu-Fe.



trad een anomalie op, die bij Cu-Fe ontbrak. In fig. IV, 1a en b staat de door P e a r s o n gebruikte maat voor de relatieve diepte van het minimum,  $(dR/dT)/R_{\min}$  als functie van de gereduceerde restweerstand voor beide legeringen. Hieruit blijkt duidelijk een verschillend gedrag van de Cu-Sn en de Cu-Fe legeringen. Hierbij moet echter wel worden opgemerkt, dat de door P e a r s o n gebruikte maat voor de relatieve diepte van het minimum tamelijk willekeurig is. In  $(dR/dT)/R_{\min}$  is  $R_{\min}$  de waarde van de weerstand in het minimum en is  $(dR/dT)$  de verandering van de weerstand per  $^{\circ}\text{K}$  bij temperaturen beneden de temperatuur van het minimum,  $T_{\min}$ . Men zou dit een geschikte definitie kunnen achten, indien beneden  $T_{\min}$   $R$  lineair met  $T$  verandert\*. Volgens W h i t e [1955a] en D u g d a l e en M a c D o n a l d [1957] is  $R$  van Cu-Sn en Cu-Fe beneden  $1^{\circ}\text{K}$  tot aan de laagst gemeten temperatuur ( $0,06^{\circ}\text{K}$ ) niet meer afhankelijk van  $T$ . Voor deze legeringen is het derhalve niet moeilijk om door extrapolatie naar  $0^{\circ}\text{K}$  een betere maat voor de diepte van het minimum te vinden; bijv.  $(R_{0^{\circ}\text{K}} - R_{\min})/R_{\min}$  of  $\rho_{0^{\circ}\text{K}} - \rho_{\min}$  (zie 4.3 2 en 4.4 2).

Bij metingen van het herstel door temperen van koudbewerkte verdunde Cu-Sn legeringen vonden S m a r t en S m i t h [1943] een anomalie in de mechanische eigenschappen bij legeringen met ongeveer 0,0015 at% Sn. M a c D o n a l d en P e a r s o n [1955a] veronderstelden nu, dat er bij Cu-Sn een correlatie zou bestaan tussen de anomalieën in de diepten van de minima en in de thermokracht en die in de mechanische eigenschappen. Zij dachten hierbij, dat een bepaalde voorkeursverdeling van de Sn-atomen de oorzaak van het minimum in de elektrische weerstand zou kunnen zijn. Bij éénkristallen zou de verdeling van de Sn-atomen over het Cu homogeen zijn; bij polykristallijn Cu-Sn niet. Later stelden P e a r s o n, R i m e k en T e m p l e t o n [1959] de hypothese op, dat de homogene verdeling in éénkristallen door een koudbewerking gevolgd door een gloeiproces verstoord zal worden en wel zodanig, dat er een migratie van Sn-atomen naar de korrelgrenzen zal plaatsvinden. De zo verkregen inhomogene verdeling zou dan de oorzaak van het minimum zijn. Hieruit volgt, dat men bij éénkristallen van Cu-Sn geen en bij polykristallijn Cu-Sn wel een minimum zou moeten verwachten. Omdat er

\* Als  $R$  beneden  $T_{\min}$  niet lineair met  $T$  verandert, gebruikt P e a r s o n [1959]  $(R_{4,2} - R_{\min})/R_{\min}$ . Dit is o.i. een even willekeurige maat.

geen anomalie in de diepten van de minima in Cu-Fe werd gevonden, zou het minimum in dit geval een andere oorzaak moeten hebben, bijv. de niet geheel gevulde *d*-schil van de Fe-atomen. Men moet dus bij Cu-Fe zowel in éénkristallen als in polykristallijn materiaal een minimum verwachten.

Teneinde deze hypothese te testen onderzochten P e a r s o n, R i m e k en T e m p l e t o n een aantal Cu-Sn en Cu-Fe legeringen. Van deze legeringen waren éénkristallen gemaakt, die na meting van de elektrische weerstand bij lage temperatuur, koud vervormd en in aansluiting daarop bij verschillende temperaturen gegloeid werden. Hierna werd de weerstand nogmaals gemeten. Bij de Cu-Fe legeringen werden overeenkomstig de verwachting zowel voor de éénkristallen als voor het polykristallijne materiaal minima gevonden. In beide gevallen is het gedrag als in fig. IV, 1b. Ook bij Cu-Sn waren de resultaten volgens de verwachting. In Cu-Sn éénkristallen trad geen minimum op, in het polykristallijne materiaal wel\*. Het leek dus, alsof de hypothese gerechtvaardigd was.

Als de resultaten van P e a r s o n, R i m e k en T e m p l e t o n juist zouden zijn, is dit wel zeer merkwaardig. Er zouden dan twee volkomen verschillende mechanismen zijn voor een minimum in de elektrische weerstand. Om de vraag of dit inderdaad het geval is, te beantwoorden werden te Leiden de systemen Cu-Sn en Cu-Fe uitvoerig onderzocht. Als het o.a. mogelijk zou zijn om polykristallijn Cu-Sn zonder minimum te maken, zou dit de onjuistheid van de bovengenoemde hypothese duidelijk aantonen. Het vermoeden rees, dat de door de Canadese groep waargenomen minima in Cu-Sn te wijten waren aan Fe-verontreinigingen. Om nu het gedrag van Cu-Sn met een bekende Fe-verontreiniging te bestuderen werd bovendien een aantal Cu-Sn-Fe legeringen onderzocht.

#### 4.2 Het systeem Cu-Sn.

Uit het fase-diagram van Cu-Sn volgt, dat de vaste oplosbaarheid van Sn in Cu niet groot is; ca 0,4 at% bij 170°C. De in dit diagram gegeven evenwichtssituatie wordt echter pas bereikt na

\* De genoemde auteurs vermelden niet, of de diepte van het minimum als functie van *c* in de polykristallijne Cu-Sn legeringen te beschrijven is als in fig. IV, 1a. Waarschijnlijk is dit niet het geval.

zeer lang temperen van intensief koudbewerkt materiaal; zie H a n s e n [1958], pag 633, zodat bij kamertemperatuur in op normale wijze bereid Cu-Sn het Sn tot nog wel enkele at% in vaste oplossing kan zijn.

#### 4.2 1 Bereiding van de legeringen.

Een drietal series Cu-Sn (resp. C, D en E) met verschillend Sn-gehalte werden in de in 2.1 beschreven vacuum-oven vervaardigd. Het merendeel der legeringen werd gemaakt door een legering met een relatief hoog Sn-gehalte te verdunnen met zuiver Cu. De smeltprocedure was als volgt: De componenten werden bijeengevoegd en onder voortdurend pompen verhit tot 1000°C. Pas nadat de druk in de oven  $3 \times 10^{-6}$  mm Hg was, werd de temperatuur verder verhoogd tot boven het smeltpunt van Cu. De smelt werd gedurende drie kwartier vloeibaar gehouden en daarna afgekoeld met koud A-gas (druk 1 atm.). Hierna werd bij 750°C gepompt tot de druk weer  $3 \times 10^{-6}$  mm Hg was. De legering koelde in ca 1 uur verder af tot kamertemperatuur. Uit deze legeringen werden strips gemaakt - dikte tussen 50 en 100  $\mu$  -, die na montage op een kwartscyliner 3 uur werden getemperd op 450°C. De zorgvuldig gecontroleerde druk tijdens deze warmtebehandeling was steeds lager dan  $10^{-5}$  mm. Van deze strips werden de temperatuurscoëfficiënten  $\alpha_{0-100}$  gemeten, waaruit de effectieve Sn-concentraties werden berekend. Deze effectieve concentraties kwamen goed overeen met de toegevoegde hoeveelheden Sn. Tabel IV,1 geeft een overzicht van  $\alpha_{0-100}$  en  $c$  van deze legeringen.

De belangrijkste verontreinigingen in het Sn waren:

Sn-JM lab.nr. 11151; Fe 10 ppm, Hg < 10 ppm.

Sn-JM lab.nr. 2356; Fe 4,5 ppm, Pb 20 ppm, Sb 10 ppm.

De verontreinigingen in het gebruikte Cu waren:

Cu-JM lab.nr. 6682<sup>B</sup>; Si 3 ppm, Fe, Ni, Pb elk 2 ppm, Mn, Ca, Mg, Ag elk < 1 ppm.

Cu-Asarco I; volgens het "Research Department of the American Smelting and Refining Company" konden in dit Cu met de standaard spectrografische methoden geen verontreinigingen worden waargenomen.

Cu-Asarco II; hiervoor werd door genoemd Research Departement opgegeven: As, Te elk 0,0002 gew.%, Ni, Sb, Pb, Si, Se, S elk 0,0001%, Fe 0,00007%, Cr 0,00005%, Ag 0,00003% en Bi 0,00001%. Het Cu-JM was geleverd in de vorm van staven met 7 mm diameter; het Cu-Asarco in staven van 10 mm.

Vermeldenswaard in dit verband zijn de ervaringen op het Natuurkundig Laboratorium van de N.V. Philips met Cu-Asarco-draad van 1,5 mm diameter\*. Aan dit Cu-draad was door de leverancier

\* Voor deze gegevens ben ik Ir. G. J. v a n G u r p zeer erkentelijk.

Tabel IV,1

leg. nr.	conc.Sn at%	Bereid uit:	$10^3 \cdot \alpha_{0-100}^{\circ K^{-1}}$	$10^4 \cdot r_{4,2}^{\circ K}$	$10^4 \cdot \rho_{4,2}^{\circ K} \mu \Omega \text{cm}$
C 19	-	Cu-JM lab.nr. 6682 <sup>B</sup> , gesmolten, ontgast	4,329	37,0	58,0
C 30	0,002 ?	C 25 + Cu-JM	-	74,7	117,5
C 28	0,007	C 22 + Cu-JM	4,286	169,7	270,1
C 27	0,009	C 21 + Cu-JM	4,281	199,8	317,2
C 26	0,033	C 22 + Cu-JM	4,110	435,6	721,5
C 25	0,075	C 21 + Cu-JM	3,843	969,2	1722,1
C 24	0,108	C 22 + Cu-JM	3,657	1421,6	2660,4
C 23	0,218	C 21 + Cu-JM	3,152	2468	5397
C 22	0,51	Cu-JM + Sn-JM lab.nr. 11151	2,327	4557	13740
C 21	0,95	Cu-JM + Sn-JM lab.nr. 11151	1,687	5900	25230
D 20	-	Cu-Asarco I, gesmolten en ontgast	4,349	18,04	28,17
D 15	0,0045	D 7 + Cu-Asarco I*)	4,315	96,20	151,48
D 14	0,0118	id.	4,260	165,74	264,46
D 13	0,141	id.	3,489	1733,4	3408,0
D 16	0,259	id.	2,996	2965,9	6834,2
E 58 <sup>I</sup>	-	Cu-Asarco II, gesmolten en ontgast	4,3355	21,01	32,81
E 46	0,0015	E 36 + Cu-Asarco II	4,3240	50,41	78,95
E 45	0,0042	id.	4,3039	84,79	133,45
E 44	0,0054	id.	4,2947	107,78	170,00
E 43	0,0075	id.	4,2785	145,66	230,62
E 42	0,0168	id.	4,2101	291,6	469,4
E 41	0,0333	id.	4,0950	539,2	893,6
E 40	0,0640	id.	3,8958	942,0	1644,0
E 39	0,0817	id.	3,7902	1184,8	2128,0
E 38	0,0994	id.	3,6904	1357,9	2507,7
E 37	0,501	id.	2,3327	4429,5	13280
E 36	0,947	Cu-Asarco II + Sn-JM lab.nr. 2356	1,6816	5939,6	25401

\*) D 7 is een Cu-Sn legering met 1 at% Sn, bereid uit Cu-Asarco I en Sn-JM lab.nr. 2356.

dezelfde spectrografische analyse als aan Cu-Asarco II toegevoegd. Een spectrochemische analyse van dit draad gaf echter als resultaat: Fe 0,003 gew.%, Si 0,0007%, Mg 0,0003% en Mn 0,0002%. In het bijzonder zijn dus het Fe- en het Si-gehalte veel hoger. Als beide analysemethoden gelijkwaardig zijn, kan men concluderen, dat het materiaal tijdens het trekken is verontreinigd en dat waarschijnlijk stalen trekplaten zijn gebruikt. Dat het trekken de zuiverheid inderdaad beïnvloedt, blijkt ook uit een analyse van een draad van 100  $\mu$ , die (door saffieren trekstenen) uit de draad van 1,5 mm is getrokken. Deze analyse leverde de volgende percentages op: Fe 0,003 gew.%, Si 0,003%, Mg 0,0008%, Mn 0,0002% en Al 0,0009%. Met name is dus het Si-gehalte sterk toegenomen.

Een analyse van de American Smelting and Refining Company heeft kennelijk slechts betrekking op materiaal met grote afmetingen. Deze wordt door deze firma (o.i. ten onrechte) ook juist geacht voor de bewerkte vormen. Volgens Dr. J. C. Chaston van de firma Johnson Matthey is zulks ook bij J.M. het geval.

Het bovenstaande is echter een aanwijzing, dat men zulke analyses met voorbehoud moet hanteren en er alleen waarde aan toe moet kennen voor grote stukken van het betreffende metaal, zoals "ingot", staven of korrels.

Uit de temperatuurscoëfficiënten van de drie verschillende Cu-strips blijkt duidelijk het verschil in zuiverheid, Dit verschil komt ook tot uiting in de gereduceerde weerstand bij 4,2°K.

Uit microscopisch onderzoek, zie fig. IV,2, bleek, dat de strips Cu-Sn van alle series na het temperen nog polykristallijn waren.



Fig. IV,2

De structuur van een gewalste Cu-Sn strip na 3 uur op 450°C te zijn getemperd. Dikte strip 65  $\mu$ . Electrolytisch gepolijst en geëtst. Vergroting 300 x. Deze foto\* is representatief voor alle Cu-Sn, Cu-Fe en Cu-Sn-Fe legeringen.

\* Voor het maken van deze foto ben ik de heer J. Loos van de Koninklijke Nederlandse Grofsmederij zeer erkentelijk.

#### 4.2 2 De elektrische weerstand bij lage temperatuur.

Met de uit de temperatuurscoëfficiënt bepaalde  $c$  kan van de legeringen met 3-3 de soortelijke weerstand bij  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $\rho$ , bepaald worden. Uit de weerstand bij  $0^{\circ}\text{C}$  en  $\rho$  kan nu de vormfactor van de meetstrips worden berekend. Met deze vormfactor, indien nodig nog gecorrigeerd voor de temperatuurafhankelijkheid, kan dan uit de gemeten weerstand  $R_T$  bij  $T^{\circ}\text{K}$  de soortelijke weerstand  $\rho_T$  bij die temperatuur bepaald worden. In de figuren IV,3, 4 en 5 staat  $\rho_T$  als functie van  $T$  voor resp. de C-, D- en E-serie van Cu-Sn.

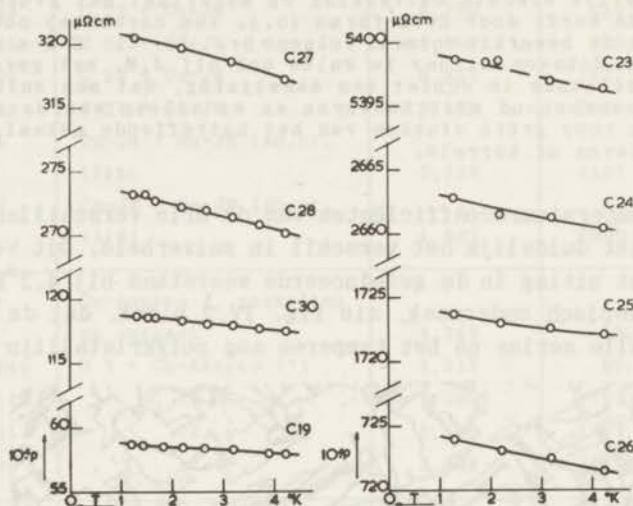


Fig. IV,3

De soortelijke weerstand bij He-temperaturen van Cu-Sn, serie C. Voor de Sn-concentraties wordt verwezen naar tabel IV,1. C 19 is Cu-JM; dit bevat 2 ppm Fe.

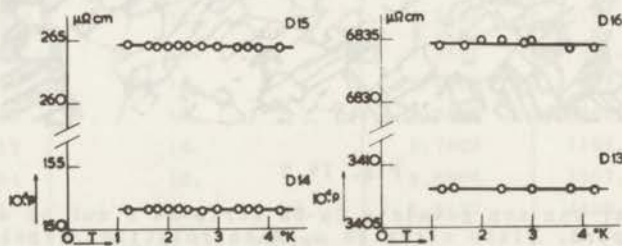


Fig. IV,4

$\rho_T$  als functie van  $T$  van Cu-Sn, serie D. Het basismetaal, Cu Asarco I, bevat geen Fe.

De resultaten van de C-serie komen overeen met die van Pearson [1955a] voor Cu-Sn. Voor kleine  $c$  neemt de diepte van het

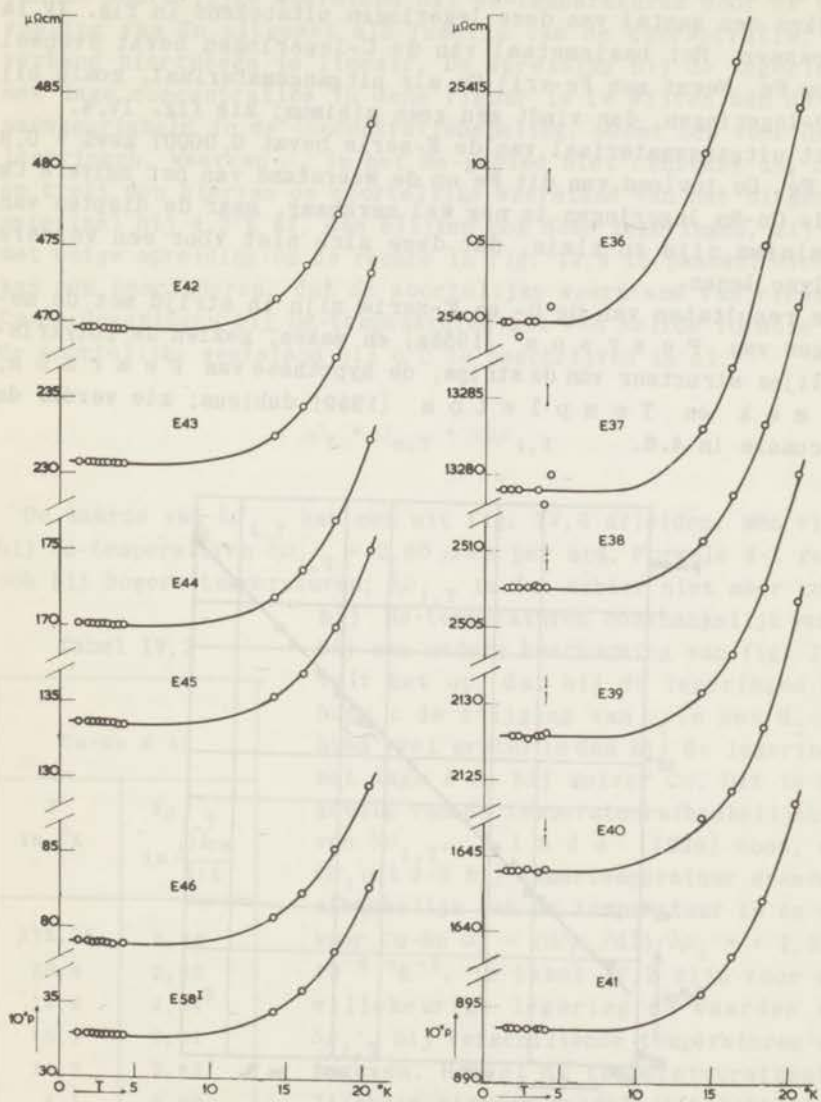


Fig. IV, 5

$\rho_T$  als functie van  $T$  van Cu-Sn, serie E. Het zuivere Cu-Asarco II (E 58 I) bevat ca 0,8 ppm Fe. De pijlen bij de legeringen met hoge Sn-concentratie geven de nauwkeurigheid van de metingen van deze legeringen weer.

minimum toe met groter wordende concentratie. Bij grote  $c$  blijft de diepte echter vrijwel constant. Gebruikt men dezelfde maat voor de relatieve diepte van het minimum als P e a r s o n, dan blijken een aantal van deze legeringen uitstekend in fig. IV,1a te passen. Het basismetaal van de C-legeringen bevat evenwel 2 ppm Fe. Neemt men Fe-vrij Cu als uitgangsmateriaal, zoals bij de D-legeringen, dan vindt men geen minimum; zie fig. IV,4.

Het uitgangsmateriaal van de E-serie bevat 0,00007 gew% = 0,8 ppm Fe. De invloed van dit Fe op de weerstand van het zuivere Cu en de Cu-Sn legeringen is nog wel merkbaar, maar de diepten van de minima zijn zo klein, dat deze zich niet voor een verdere analyse lenen.

De resultaten van de D- en E-serie zijn in strijd met de metingen van P e a r s o n [1955a] en maken, gezien de polykristallijne structuur van de strips, de hypothese van P e a r s o n, R i m e k e n T e m p l e t o n [1959] dubieus; zie verder de discussie in 4.6.

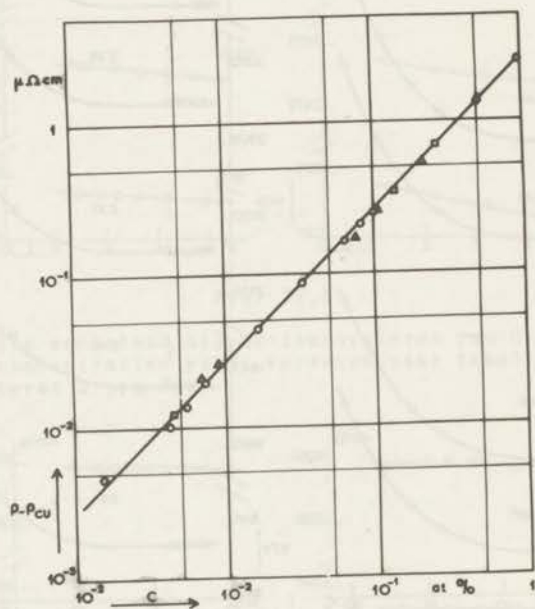


Fig. IV,6

De toename van de soortelijke weerstand van Cu bij He-temperaturen door de toevoeging van Sn als functie van de Sn-concentratie. De helling van de rechte is 1,00.  
 $\square$  - serie D,  $\circ$  - serie E,  $\triangle$  - serie C.



Om na te gaan of ook bij He-temperaturen een relatie als 3-3 geldt, is voor de D- en E-legeringen in figuur IV,6 de toename van de soortelijke weerstand bij He-temperaturen door de toevoeging van Sn uitgezet als functie van de concentratie. Het verband hiertussen is lineair. De spreiding bij de legeringen met lage concentraties in deze figuur is te wijten aan de onnauwkeurigheid in de concentratiebepaling. Neemt men voor de C-legeringen, waarvan  $\rho_T$  in het He-gebied niet constant is,  $\rho_{4,2}$  en trekt men hiervan de soortelijke weerstand van het uitgangsmateriaal bij 4,2°K af, dan blijken ook deze legeringen, zij het met enige spreiding op de rechte in fig. IV,6 te passen. Hieruit kan men concluderen, dat de soortelijke weerstand van verdunde Cu-Sn legeringen bij He-temperaturen met een zelfde formule als de soortelijke weerstand bij 0°C te beschrijven is nl:

$$\rho_T = \rho_{m,T} + c\delta\rho_{i,T} \quad 4-1$$

De waarde van  $\delta\rho_{i,T}$  kan men uit fig. IV,6 afleiden. Men vindt bij He-temperaturen  $\delta\rho_{i,T} = 2,60 \mu\Omega\text{cm}$  per at%. Formule 4-1 geldt ook bij hogere temperaturen;  $\delta\rho_{i,T}$  is dan echter niet meer zoals

bij He-temperaturen onafhankelijk van  $T$ . Bij een nadere beschouwing van fig. IV,5 valt het op, dat bij de legeringen met hoge  $c$  de stijging van  $\rho_T$  in het  $H_2$ -gebied veel groter is dan bij de legeringen met lage  $c$  en bij zuiver Cu. Dit is het gevolg van de temperatuurafhankelijkheid van  $\delta\rho_{i,T}$ . *L i n d e* [1939] vond, dat  $\delta\rho_i$  uit 3-3 bij kamertemperatuur eveneens afhankelijk van de temperatuur is en dat voor Cu-Sn  $\alpha_i = (d\delta\rho_i/dT)/\delta\rho_i = + 1,55 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ . In tabel IV,2 zijn voor een willekeurige legering de waarden van  $\delta\rho_{i,T}$  bij verschillende temperaturen opgegeven. Hoewel de temperatuurafhankelijkheid hieruit duidelijk blijkt, zijn de gegevens niet voldoende nauwkeurig om hieruit een temperatuurscoëfficiënt te bepalen. De gemiddelde temperatuurafhankelijkheid van  $\delta\rho_{i,T}$  is wat groter dan die van  $\delta\rho_i$  tussen 0 en 100°C.

Tabel IV, 2

Cu-Sn E 42	
$T$ in $^\circ\text{K}$	$\delta\rho_{i,T}$ in $\frac{\mu\Omega\text{cm}}{\text{at\%}}$
273,15	2,88
20,4	2,62
18,3	2,61 <sup>5</sup>
16,2	2,61
14,2	2,60 <sup>7</sup>
4,1	2,60
3,2	2,60
2,6	2,60
1,9	2,60
1,5	2,60

### 4.3 Het systeem Cu-Fe.

De vaste oplosbaarheid van Fe in Cu bij kamertemperatuur is zeer klein; zie H a n s e n [1958], pag. 580. De hoeveelheid Fe, die zich bij kamertemperatuur werkelijk in vaste oplossing in een Cu-Fe legering bevindt, zal derhalve sterk afhangen van de snelheid waarmee de legering is afgekoeld. De hier onderzochte legeringen werden met koud A-gas afgeschrikt. Hierbij was de afkoelsnelheid toch nog niet groot genoeg om al het toegevoegde en bij hoge temperatuur opgeloste Fe in de vaste oplossing te houden. Een deel zal aan de korrelgrenzen zijn uitgescheiden. De gekozen methode voor de concentratiebepaling waarborgt echter, dat de opgegeven concentraties inderdaad de hoeveelheden Fe in vaste oplossing weergeven.

#### 4.3 1 Bereiding van de legeringen.

De Cu-Fe legeringen zijn door verdunning van enkele basislegeringen, D 6 en E 47, met zuiver Cu verkregen. Dit Cu is evenals het voor de basislegeringen gebruikte Cu zorgvuldig ontgast, omdat eventueel in het Cu aanwezige  $O_2$  onder de vorming van oxyden met het Fe reageert; zie S c h e i l, W a c h t e l en K a l k u h l [1959]. Na drie kwartier vloeibaar te zijn geweest werden de legeringen afgeschrikt. In tabel IV,3 wordt een overzicht van de onderzochte legeringen en hun samenstelling gegeven. De verontreinigingen in het gebruikte Cu zijn reeds in 4.2 1 vermeld. Zij zijn overigens gezien de grote invloed van het bijgevoegde Fe van geen belang. De belangrijkste verontreiniging in Fe-JM lab.nr. 2262 is 0,0076% Ni. Door de grote verdunning speelt ook dit geen rol meer.

De uit deze legeringen vervaardigde meetstrips zijn na de montage gedurende 3 uur op  $450^{\circ}C$  in vacuum getemperd. De druk werd zo laag mogelijk gehouden,  $3 \times 10^{-6}$  mm Hg, om oxydatie te voorkomen en gedurende het gehele temperproces zorgvuldig gecontroleerd. De maximale vaste oplosbaarheid van Fe in Cu is bij  $450^{\circ}C$  vermoedelijk nog wel groter dan 0,1 at%. De kans op uitscheiding van Fe tengevolge van het temperen was bij de onderhavige legeringen dus nog klein, uitgezonderd misschien voor de hoogste concentraties. Overigens is een eventueel opgetreden uitscheiding niet van invloed op de in tabel IV,3 opgegeven effectieve concentraties. Het is niet uitgesloten, dat bij deze legeringen inhomogeniteiten in de verdeling van het Fe over het Cu voorkomen.

Tabel IV,3

leg. nr.	conc. Fe at%	Bereid uit:	$10^3 \cdot \alpha_{0-100}^{\circ K^{-1}}$	$10^4 \cdot r_{\min}^{**})$	$10^4 \cdot \rho_{\min}^{**})$ $\mu\Omega\text{cm}$
D 20	-	Cu-Asarco I, gesmolten en ontgast	4,349	18,04	28,17
D 19	0,0025	D 6 + Cu-Asarco I*)	4,282	182,8	289,9
D 18	0,0100	id.	4,097	629,1	1562,9
E 58 <sup>II</sup>	-	Cu-Asarco II, gesmolten en ontgast	4,3307	24,65	38,50
E 57	0,0005	E 47 + Cu-Asarco II	4,3220	53,8	84,2
E 56	0,0015	id.	4,2963	115,2	181,5
E 54	0,0020	id.	4,2836	138,7	219,2
E 55	0,0024	id.	4,2722	171,7	272,0
E 53	0,0030	id.	4,2561	86,0	136,7
E 52	0,0193	id.	3,8740	970	1690
E 51	0,040	id.	3,4684	2000	3870
E 50	0,059	id.	3,1639	2685	5670
E 49	0,072	id.	2,9877	2990	6660
E 48	0,088	id.	2,7886	3490	8300
E 47	0,123	Cu-Asarco II + Fe-JM lab.nr. 2262	2,4345	4240	11450

\*) D 6 is een Cu-Fe legering met 0,1 at% Fe, bereid uit Cu-Asarco I en Fe-JM lab.nr. 2262.

\*\*\*) Voor D 20 en E 58<sup>II</sup> is i.p.v.  $r_{\min}$  en  $\rho_{\min}$  ingevuld resp.  $r_{4,2^{\circ}\text{K}}$  en  $\rho_{4,2^{\circ}\text{K}}$ .

#### 4.3 2 De elektrische weerstand bij lage temperatuur.

Op dezelfde wijze als bij de Cu-Sn legeringen is de soortelijke weerstand van de Cu-Fe legeringen bij lage temperatuur berekend uit de gemeten weerstanden. In fig. IV,7 staat voor zowel de D- als de E-legeringen  $\rho$  als functie van  $T$ . Uit het verloop van de krommen in deze figuur ziet men duidelijk dat de temperatuur van het minimum,  $T_{\min}$ , toeneemt met stijgende concentratie. Dit blijkt ook uit fig. IV,8. Voor de bepaling van  $T_{\min}$  bij de legeringen met hoge concentraties zijn ook metingen in vloeibare  $N_2$  gebruikt. Zet men  $T_{\min}$  en  $c$  beide op logaritmische schaal uit, dan is door de punten een rechte lijn te trekken, die de helling 0,19 heeft. Hieruit volgt dan:

$$T_{\min} = 43,7 c^{\frac{1}{5,3}} \quad 4-2$$

Dit stemt goed overeen met de door P e a r s o n [1955b] gevonden relatie.

Om na te gaan, hoe het door het Fe veroorzaakte deel van de weerstand afhangt van de concentratie is in fig. IV,9  $\rho_{\min} - \rho_{m, T_{\min}}$  uitgezet tegen de Fe-concentratie. Hierin is  $\rho_{\min}$  de soortelijke weerstand van de legering in het minimum en  $\rho_{m, T_{\min}}$  de soortelijke weerstand van het zuivere Cu bij  $T_{\min}$  van die legering. Daar de helling van de rechte lijn door de punten in fig. IV,9 1,02 is, geldt met goede benadering.

$$\rho_{\min} = \rho_{m, T_{\min}} + c \delta \rho_{i, T} \quad 4-3$$

Men kan aannemen, dat de bijdrage van Fe tot de soortelijke weerstand bij lage temperatuur bestaat uit een normaal en een anomalieel deel. Het anomalieel deel wordt pas beneden  $T_{\min}$  van belang. Omdat bij elke  $c$  een eigen waarde van  $T_{\min}$  behoort, suggereert formule 4-3, dat het normale deel  $\delta \rho_{i, T}$  nauwelijks temperatuurafhankelijk is. Een ander argument hiervoor is de geringe verandering van  $\delta \rho_i$  van kamertemperatuur tot lage temperaturen. L i n d e [1932b, 1939] vond, dat bij kamertemperatuur  $\delta \rho_i = 9,3 \mu\Omega\text{cm}$  per at%, terwijl uit fig. IV,9 volgt, dat bij lage temperatuur  $\delta \rho_{i, T} = 9,22 \mu\Omega\text{cm}$  per at%. De door P e a r s o n [1955a] gevonden waarde voor  $\delta \rho_{i, T} = 10,4 \mu\Omega\text{cm}$  per at% Fe is beslist te hoog.

In fig. IV,7 is een neiging van  $\rho$  om bij lagere temperaturen

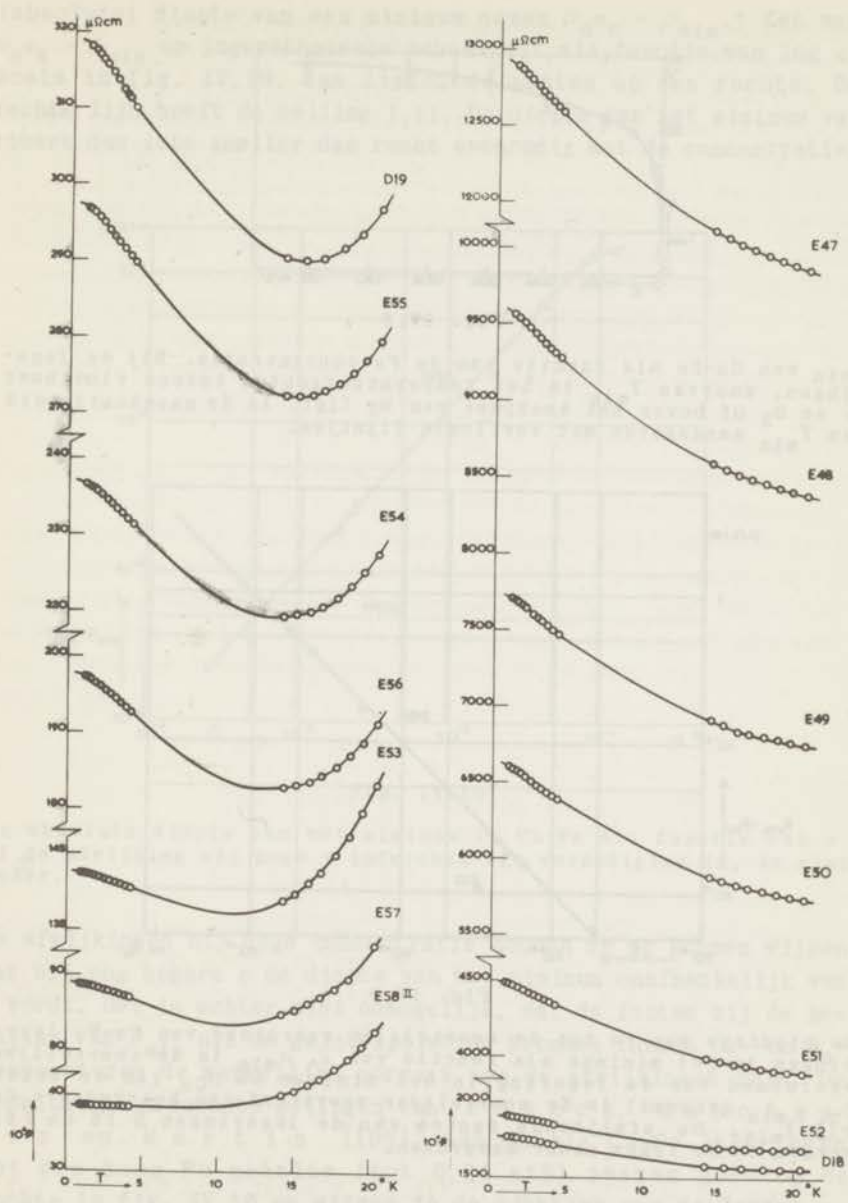


Fig. IV, 7

$\rho$  als functie van  $T$  voor de Cu-Fe legeringen. Zie voor de Fe-concentraties tabel IV,3. N.B. De schalen voor  $\rho$  op de rechter- en linkerhelft van de figuur zijn verschillend.

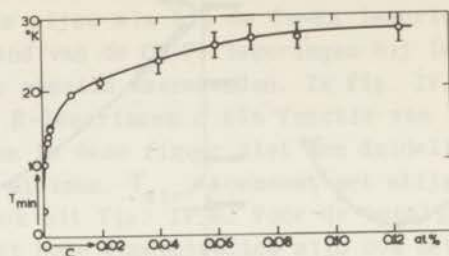


Fig. IV, 8

$T_{\min}$  van Cu-Fe als functie van de Fe-concentratie. Bij de legeringen, waarvan  $T_{\min}$  in het temperatuurgebied tussen vloeibaar He en  $H_2$  of boven het kookpunt van  $H_2$  ligt, is de nauwkeurigheid van  $T_{\min}$  aangegeven met verticale lijntjes.

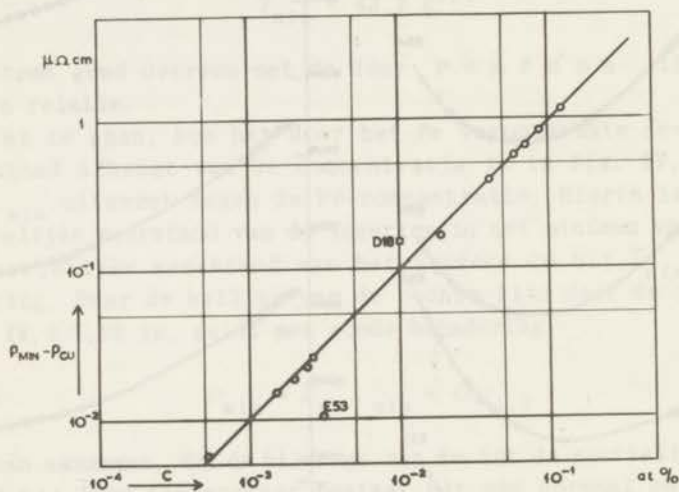


Fig. IV, 9

De bijdrage van Fe tot de soortelijke weerstand van Cu-Fe legeringen in het minimum als functie van  $c$ .  $\rho_{\min}$  is de soortelijke weerstand van de legering in het minimum en  $\rho_{Cu}$  (in de tekst  $\rho_m$ ,  $T_{\min}$  genoemd) is de soortelijke weerstand van het zuivere Cu bij  $T_{\min}$ . De afwijkende punten van de legeringen D 18 en E 53 worden in de tekst nader besproken.

constant te worden reeds op te merken. Dit is in overeenstemming met White [1955a] en Dugdale en Macdonald [1957], die vonden, dat de weerstand van Cu-Fe beneden  $1^\circ\text{K}$  onafhankelijk van  $T$  was. Dit wetende is het mogelijk om met redelijke nauwkeurigheid  $\rho$  naar  $0^\circ\text{K}$  te extrapoleren. Men kan dan voor de

(absolute) diepte van een minimum nemen  $\rho_{0^{\circ}K} - \rho_{\min}$ . \* Zet men  $\rho_{0^{\circ}K} - \rho_{\min}$  op logarithmische schaal uit als functie van  $\log c$ , zoals in fig. IV,10, dan liggen de punten op een rechte. De rechte lijn heeft de helling 1,11. De diepte van het minimum varieert dus iets sneller dan recht evenredig met de concentratie.

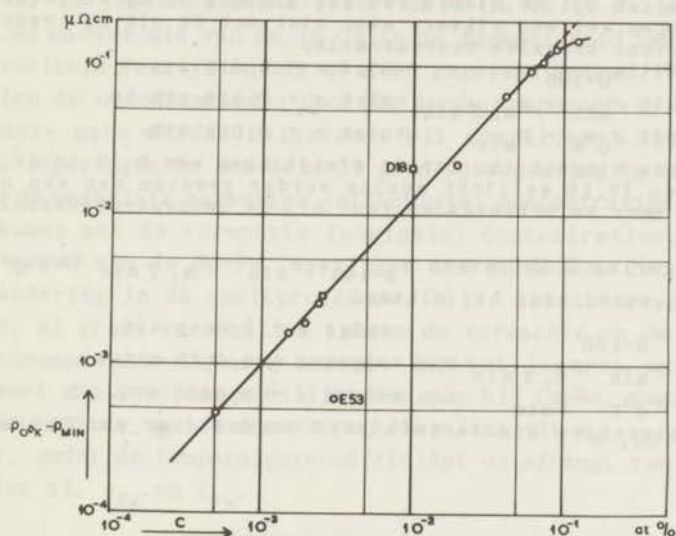


Fig. IV,10

De absolute diepte van het minimum in Cu-Fe als functie van  $c$ . Of de afwijking bij hoge  $c$  inderdaad een verzadiging is, is niet zeker.

De afwijkingen bij hoge concentratie zouden er op kunnen wijzen dat bij nog hogere  $c$  de diepte van het minimum onafhankelijk van  $c$  wordt. Het is echter niet onmogelijk, dat de fouten bij de bepaling van  $\rho_{\min}$  uit de geïnterpoleerde krommen tussen  $H_2$ - en  $N_2$ -temperaturen de werkelijke oorzaak van de afwijkingen zijn. De resultaten van recente metingen van Franck, Manchester en Martin [1961] aan enkele Cu-Fe legeringen met een hoog Fe-gehalte (tot 0,24 at%) passen goed op de rechte in fig. IV,10 en wijzen in de richting van de laatstgenoemde mogelijkheid.

\* Uit fig. IV.7 blijkt, dat  $\rho$  beneden  $T_{\min}$  voor geen der legeringen lineair is, zodat een zinvolle keuze voor  $dR/dT$  in de door Pearson gebruikte maat voor de relatieve diepte van het minimum niet mogelijk is.

Het valt op, dat zowel in fig. IV,9 als IV,10 twee punten sterk van de rechte lijnen afwijken. Dit zijn de punten van de legeringen D 18 en E 53. Als  $\log(\rho_{\min} - \rho_m, T_{\min})$  wordt uitgezet tegen de logarithme van de diepte van het minimum, moet men weer een rechte krijgen. Zoals uit fig. IV,11 blijkt, is dit inderdaad het geval. Merkwaardig is echter, dat D 18 nu wel op de rechte ligt. Dit wil zeggen, dat de diepte van het minimum van D 18 wel past bij de toename van de soortelijke weerstand. De concentraties, die volgen uit de diepte van het minimum en de weerstandstoename kloppen wel met elkaar, maar niet met de uit de temperatuurscoëfficiënt bepaalde concentratie.

Uit  $\alpha_{0-100}$  volgt  $c = 0,010$  at%  
 uit  $\rho_{\min} - \rho_m, T_{\min}$  volgt  $c = 0,016$  at% en  
 uit  $\rho_{0^{\circ}\text{K}} - \rho_{\min}$  volgt  $c = 0,015$  at%.

De conclusie hieruit is, dat de afwijkingen van D 18 in de figuren IV,9 en IV,10 wellicht moeten worden geweten aan een overigens niet meer te achterhalen fout bij de concentratiebepaling uit  $\alpha_{0-100}$ .

Bij de legering E 53 passen  $\alpha_{0-100}$ ,  $\rho_{\min} - \rho_m, T_{\min}$  en  $\rho_{0^{\circ}\text{K}} - \rho_{\min}$  in het geheel niet bij elkaar.

Uit  $\alpha_{0-100}$  volgt  $c = 0,0030$  at%,  
 uit  $\rho_{\min} - \rho_m, T_{\min}$  zou volgen  $c = 0,0010$  at% en  
 uit  $\rho_{0^{\circ}\text{K}} - \rho_{\min}$  zou volgen  $c = 0,0006$  at%.

Dit zou misschien kunnen verklaard worden door aan te nemen,

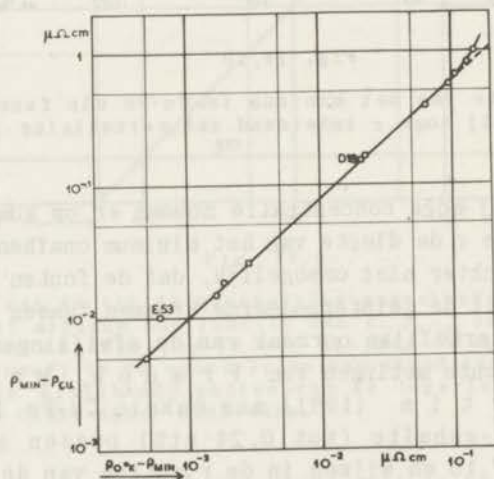


Fig. IV,11

De toename van de soortelijke weerstand en de diepte van het minimum van Cu-Fe.



dat in E 53 het Fe niet homogeen over het Cu is verdeeld.\* Dit moet bij legeringen zoals Cu-Fe niet veel verwondering wekken.

#### 4.4 Het systeem Cu-Sn-Fe.

Over de vaste oplosbaarheid van Fe in Cu in de aanwezigheid van Sn en over die van Sn in Cu in de aanwezigheid van een kleine hoeveelheid Fe zijn weinig of geen gegevens bekend. Vermoedelijk zullen de oplosbaarheden door de derde component in meerdere of mindere mate worden beïnvloed. Dit compliceert het maken van deze legeringen en het behoeft geen verwondering te wekken, wanneer de werkelijk aanwezige (effectieve) concentraties niet overeenkomen met de verwachte (nominale) concentraties. Reeds bij het maken van de Cu-Fe legeringen was gebleken, dat een kleine verandering in de smeltprocedure, bijv. een andere afkoelsnelheid, al grote verschillen tussen de verwachte en de werkelijke Fe-concentratie te weeg brengt. Bij het legeren van Cu-Sn-Fe ontmoet men dezelfde moeilijkheden als bij Cu-Fe, maar bovendien is de methode van de concentratiebepaling uit  $\alpha_{0-100}$  niet bruikbaar, omdat de temperatuurscoëfficiënt nu afhangt van twee variabelen nl.  $c_{Sn}$  en  $c_{Fe}$ .

##### 4.4 1 Bereiding van de legeringen.

Er zijn twee series Cu-Sn-Fe vervaardigd, resp. een D- en een E-serie. In tabel IV,4 worden deze legeringen met de nominale Sn- en Fe-concentraties vermeld. Tussen de D- en E-legeringen is er, afgezien van een klein verschil in het basismetaal, een verschil in de smeltprocedure. Het verschil in zuiverheid van het Cu, dat voor de beide series is gebruikt, is gezien de relatief grote hoeveelheden Fe niet van belang.

De D-legeringen zijn bereid uit D 6 en D 7 en Cu-Asarco I.\*\* Zij

\* Het is eenvoudig af te leiden, dat bij een inhomogene Fe verdeling de concentraties, die uit  $\alpha_{0-100}$ ,  $\rho_{min} - \rho_m$ ,  $T_{min}$  en  $\rho_{0^{\circ}K} - \rho_{min}$  volgen in het algemeen niet aan elkaar gelijk zullen zijn. Bij inhomogeniteit in de lengterichting van een draad of strip zijnde waarden van  $c$  uit  $\alpha_{0-100}$  en uit  $\rho_{min} - \rho_m$ ,  $T_{min}$  nog wel aan elkaar gelijk; bij een inhomogeniteit in de dwarsrichting echter niet. Omdat de diepte van het minimum niet lineair met de concentratie varieert, volgt uit  $\rho_{0^{\circ}K} - \rho_{min}$  nog een andere waarde voor  $c$ .

\*\* D 6 en E 47 zijn Cu-Fe legeringen; zie tabel IV,3  
D 7 en E 36 zijn Cu-Sn legeringen; zie tabel IV,1.

Tabel IV,4

leg. nr.	nom. conc.		$10^3 \cdot \alpha_{0-100}$		$10^4 \cdot r_{\min}$		$\frac{r_{0^{\circ}\text{K}} - r_{\min}}{r_{\min}}$			$T_{\min}$				
	Sn at%	Fe at%	gem. $^{\circ}\text{K}^{-1}$	ber. $^{\circ}\text{K}^{-1}$	gem.	ber.*	gem.		ber.	gem. $^{\circ}\text{K}$	ber. $^{\circ}\text{K}$			
E 76	0,004	0,001	4,3027	>	4,278	104,1	<	147,8	0,031 <sup>7</sup>	<	0,041 <sup>7</sup>	11,7	≈	11,8
E 75	0,02	0,001	4,2170	>	4,162	257,0	<	398,0	0,018 <sup>3</sup>	>	0,015 <sup>1</sup>	12,7	>	-
E 74	0,06	0,001	3,9944	>	3,899	653,3	<	965,0	0,012	>	0,006 <sup>8</sup>	12,5	>	-
E 73	0,008	0,004	4,2432	>	4,173	234,9	<	380,0	0,065	<	0,075	15,1	<	15,6
E 72	0,02	0,004	4,1540	>	4,090	426,0	<	559,6	0,053	≈	0,050	16,2	>	-
E 71	0,06	0,004	3,8257	≈	3,835	1114	≈	1108	0,030	>	0,023 <sup>5</sup>	17,5	>	-
E 70	0,01	0,004	3,6081	≈	3,611	1465	<	1589	0,025	>	0,015	18,4	>	-
D 12	0,005	0,01	4,046	<	4,063	755,5	>	647,8	0,134	>	0,118	20,5	>	18,5
D 11	0,01	0,01	4,006	<	4,029	842,2	>	716,1	0,114	>	0,105	20,0	>	-
D 9	0,1	0,01	3,468	<	3,514	1933,6	>	1826	0,042	>	0,036	20,0	>	-
D 8	0,25	0,01	2,793	<	2,905	3417,5	>	3140	0,022	>	0,017	20,5	>	-
E 69	0,02	0,02	3,7396	=	3,740	1445	>	1331	0,120	≥	0,115	21,5	≥	21
E 68	0,06	0,02	3,5880	>	3,526	1793	≈	1791	0,085	≥	0,080	21,5	≥	-
E 67	0,1	0,02	3,4038	>	3,336	2126	<	2198	0,075	>	0,062	21,5	≥	-
E 66	0,5	0,02	2,5058	>	2,189	3923	<	4660	0,034	>	0,019	21,5	≥	-
D 20	Cu-Asarco I		4,3491			18,0	Referentie Cu voor de D-legeringen.							
E 79	Cu-Asarco II		4,3474			16,8	Idem voor de E-legeringen.							

\* Bij de berekening van  $r_{\min}$  is geen rekening gehouden met de temperatuurafhankelijkheid van de vormfactor. Dit is een correctie van ca 5 ‰.

werden gedurende 2 uur vloeibaar gehouden bij een druk van  $10^{-6}$  mm Hg. Hierna werden ze plotseling afgekoeld met koud He-gas, druk 1 atm. De E-legeringen zijn gemaakt uit de legeringen E 36 en E 47 en Cu-Asarco II.\* Deze werden 1 uur vloeibaar gehouden bij  $5 \times 10^{-6}$  mm Hg-druk en daarna snel afgekoeld met koud A-gas, druk 1 atm. Uit de legeringen werden op de eerder beschreven manier strips gemaakt. De dikte van de strips onderling varieerde van 60 tot 80  $\mu$ . Na de montage werden de strips gedurende 3 uur op  $450^{\circ}\text{C}$  in vacuüm getemperd en daarna snel afgekoeld.

In tabel IV,4 worden de gemeten waarden van  $\alpha_{0-100}$  vergeleken met berekende waarden. Deze zijn berekend met de nominale concentraties en in de veronderstelling, dat bij  $0^{\circ}\text{C}$  de soortelijke weerstand van een Cu-Sn-Fe legering mag worden geschreven als:

$$\rho = \rho_m + c_{\text{Sn}} \delta\rho_{i\text{Sn}} + c_{\text{Fe}} \delta\rho_{i\text{Fe}} \quad 4-4$$

Hierin is  $\rho_m$  de soortelijke weerstand van het basismetaal en  $c_{\text{Sn}}$  en  $c_{\text{Fe}}$  zijn de concentraties in at% van resp. Sn en Fe.  $\delta\rho_{i\text{Sn}}$  en  $\delta\rho_{i\text{Fe}}$  zijn de toenames van de soortelijke weerstand voor resp. 1 at% Sn en 1 at% Fe. Uit 4-4 volgt dan voor de temperatuurscoëfficiënt van de legering:

$$\alpha = \frac{\rho_m \alpha_m + c_{\text{Sn}} \delta\rho_{i\text{Sn}} \alpha_{i\text{Sn}} + c_{\text{Fe}} \delta\rho_{i\text{Fe}} \alpha_{i\text{Fe}}}{\rho_m + c_{\text{Sn}} \delta\rho_{i\text{Sn}} + c_{\text{Fe}} \delta\rho_{i\text{Fe}}} \quad 4-5$$

waarin  $\alpha_m = (\partial\rho_m/\partial T)/\rho_m$  en  $\alpha_i = (\partial\delta\rho_i/\partial T)/\delta\rho_i$ . Als de bijdragen van Sn en Fe tot de soortelijke weerstand bij  $0^{\circ}\text{C}$  inderdaad additief zijn en dit is wel aannemelijk, dan zou uit de vergelijking van de gemeten en de berekende waarden van  $\alpha_{0-100}$  volgen, dat in de D-legeringen meer Sn en/of Fe is opgelost dan er is ingedaan, of dat een deel van het Cu is verdwenen. Daar het eerste uiteraard niet het geval kan zijn, moet er dus tijdens het legeren Cu zijn verdampt. Bij de E-legeringen zijn de gemeten waarden van  $\alpha_{0-100}$  hoger dan of gelijk aan de berekende waarden, zodat niet al het Sn en/of Fe in vaste oplossing is. Dit verschil tussen de D- en E-legeringen is het gevolg van het verschil in bereiding. Gedurende de lange tijd - 2 uur - die de D-legeringen vloeibaar zijn geweest is er in verhouding meer Cu verdampt dan gedurende het uur, dat de E-legeringen vloeibaar waren. Boven-

\* D 6 en E 47 zijn Cu-Fe legeringen; zie tabel IV,3.  
D 7 en E 36 zijn Cu-Sn legeringen; zie tabel IV,1.

dien werd de verdamping bij de D-legeringen bevorderd door het betere vacuum. Overigens zou ook het verschil in de gassen waarmee is afgeschrikt, nog van invloed kunnen zijn.

#### 4.4 2 De elektrische weerstand bij lage temperatuur.

Het was niet mogelijk om de vormfactoren van de strips zo nauwkeurig te bepalen, dat hiermee uit de gemeten weerstanden de soortelijke weerstand kon worden berekend. Daar ook de hoeveelheden werkelijk opgelost Sn en Fe niet bekend zijn, kon deze ook niet op de bij Cu-Sn en Cu-Fe toegepaste wijze worden bepaald. Men kan daarom slechts de gemeten grootheden, eventueel gereduceerd, met elkaar vergelijken en zoeken naar betrekkingen tussen deze grootheden. Uit deze betrekkingen kan men dan proberen iets te concluderen over deze legeringen.

Gemeten zijn:  $R_{0^{\circ}\text{C}}$ ,  $R_{100^{\circ}\text{C}}$  en  $R_T$  bij He- en  $\text{H}_2$ -temperaturen. Hieruit kan men bepalen:

de temperatuurscoëfficiënt  $\alpha_{0-100}$

en de gereduceerde weerstand bij  $T^{\circ}\text{K}$ :  $r_T = R_T/R_{0^{\circ}\text{C}}$

De Cu-Sn-Fe legeringen vertonen alle een meer of minder diep minimum in de elektrische weerstand bij lage temperatuur. Evenals

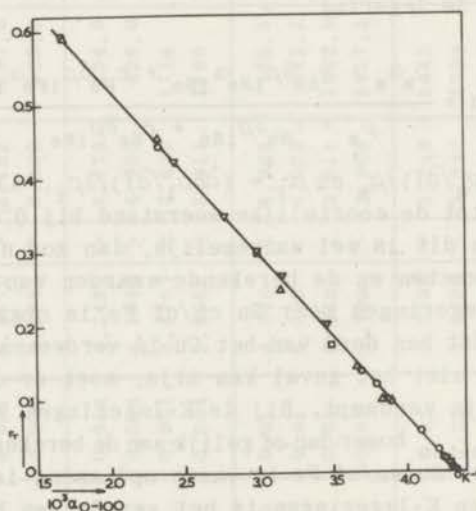


Fig. IV.12

$r_T$  bij He-temperaturen als functie van  $\alpha_{0-100}$  voor Cu-Sn.  $\circ$  - serie E,  $\square$  - serie D,  $\triangle$  - serie C. Leest men  $r_{\min}$  in plaats van  $r_T$ , dan geeft de rechte het verband tussen  $r_{\min}$  en  $\alpha_{0-100}$  voor Cu-Fe. De punten hiervan zijn aangegeven met  $\nabla$ .

bij de Cu-Fe legeringen vertoont de weerstand bij 1,2°K reeds duidelijk de neiging om bij lagere temperaturen constant te worden, zodat een extrapolatie van de weerstand naar 0°K mogelijk is. Bij deze legeringen kan men dus ook bepalen:

de gereduceerde weerstand in het minimum:  $r_{\min} = R_{\min}/R_{0^{\circ}\text{C}}$

de temperatuur van het minimum :  $T_{\min}$

de gereduceerde weerstand bij 0°K :  $r_{0^{\circ}\text{K}}$

en de relatieve diepte van het minimum :  $(r_{0^{\circ}\text{K}} - r_{\min})/r_{\min}$

Voor een binaire legering zoals Cu-Sn, waarvoor de relaties 3-3 en 4-1 gelden, is er een lineair verband tussen  $r_T$  bij He-temperatuur en  $\alpha_{0-100}$ . Bij legeringen, die een minimum in de elektrische weerstand vertonen, geldt zulk een lineaire betrekking uiteraard niet. Wel is er voor Cu-Fe, in zoverre formule 4-3 geldt, een lineaire betrekking tussen  $r_{\min}$  en  $\alpha_{0-100}$ . Fig. IV,12 brengt dit voor de onderzochte Cu-Sn en Cu-Fe legeringen in beeld.

Het lineaire verband tussen  $r_T$  bij He-temperaturen en  $\alpha_{0-100}$  is op de volgende wijze af te leiden. Voor Cu-Sn geldt bij 0°K formule 3-3. Elimineert men hierin  $c$  door deze uit te drukken in  $\alpha$ , dan krijgt men:

$$\rho = \rho_m + \frac{\alpha_m - \alpha}{\alpha - \alpha_i} \rho_m$$

Bij He-temperaturen geldt de relatie 4-1. Elimineert men hierin  $c$  op dezelfde wijze, dan is:

$$\rho_T = \rho_{m,T} + \frac{\alpha_m - \alpha}{\alpha - \alpha_i} \cdot \frac{\rho_m}{\delta\rho_i} \delta\rho_{i,T}$$

De gereduceerde weerstand  $r_T = R_T/R_{0^{\circ}\text{C}}$  is, wanneer men de uitzetting verwaarloost, gelijk aan  $\rho_T/\rho$ . Hieruit volgt dan:

$$r_T = \frac{r_{m,T}(\alpha - \alpha_i) + (\alpha_m - \alpha) \frac{\delta\rho_{i,T}}{\delta\rho_i}}{\alpha_m - \alpha_i} \quad 4-6$$

Hierin is  $r_{m,T} = \rho_{m,T}/\rho_m$  voor het zuivere Cu.  $r_T$  is dus een lineaire functie van  $\alpha_{0-100}$ .

Op analoge wijze kan men voor Cu-Fe afleiden uit de formules 3-3 en 4-3, dat bij  $T_{\min}$  moet gelden:

$$r_{\min} = \frac{r_{m,T_{\min}}(\alpha - \alpha_i) + (\alpha_m - \alpha) \frac{\delta\rho_{i,T}}{\delta\rho_i}}{\alpha_m - \alpha_i} \quad 4-7$$

Deze betrekking is een goede benadering, omdat de anomale bijdrage van Fe tot de weerstand bij  $T_{\min}$  nog zeer klein is en omdat de normale bijdrage,  $\delta\rho_{i,T}$ , bij lage temperatuur weinig varieert met  $T$ .

In tabel IV,4 zijn behalve de gemeten waarden van  $r_{\min}$  ook berekende waarden opgenomen. Deze zijn berekend in de veronderstelling, dat bij  $0^\circ\text{C}$  4-4 geldt en dat bij  $T_{\min}$ , analoog aan 4-3 voor Cu-Fe, geldt:

$$\rho_{\min} = \rho_{m,T_{\min}} + c_{\text{Sn}}\delta\rho_{i\text{Sn},T} + c_{\text{Fe}}\delta\rho_{i\text{Fe},T} \quad 4-8$$

Zet men zoals in fig. IV,13 deze berekende  $r_{\min}$  uit tegen de berekende waarden van  $\alpha_{0-100}$ , dan vindt men een rechte lijn. Zet men in deze grafiek de gemeten waarden van  $r_{\min}$  uit tegen de gemeten waarden van  $\alpha_{0-100}$ , dan blijken deze punten ondanks de soms grote verschillen met de berekende waarden langs en op deze

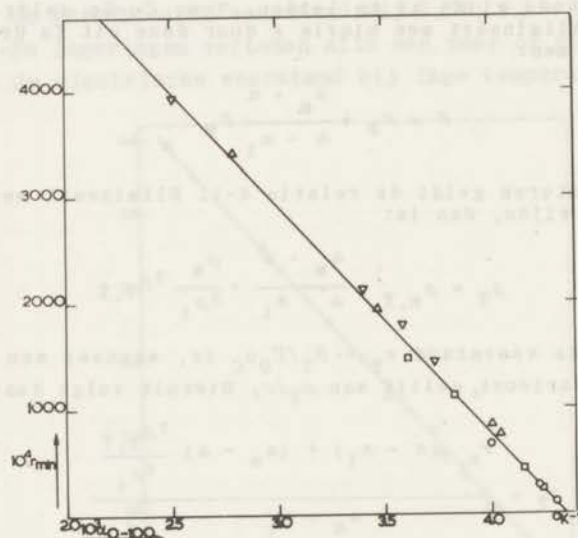


Fig. IV,13

$r_{\min}$  als functie van  $\alpha_{0-100}$  voor de Cu-Sn-Fe legeringen. De getrokken lijn is berekend, zie tekst. De punten geven de gemeten  $r_{\min}$  bij de gemeten  $\alpha_{0-100}$ .

○ - 0,001 at% Fe, serie E; □ - 0,004 at% Fe, serie E;  
 △ - 0,01 at% Fe, serie D; ▽ - 0,02 at% Fe, serie E.

rechte te liggen. Dit wijst erop, dat de veronderstellingen uitgedrukt in de formules 4-4 en 4-8 waarschijnlijk gerechtvaardigd zijn. De spreiding van de punten is vermoedelijk te verklaren uit inhomogeniteiten, die bij deze legeringen gemakkelijk kunnen optreden. De conclusies, die men uit een vergelijking van de berekende met de gemeten waarden van  $r_{\min}$  kan trekken over de hoeveelheden opgelost Sn en Fe, stemmen goed overeen met de conclusies, die in het voorgaande uit de berekende en gemeten waarden van  $\alpha_{0-100}$  getrokken zijn.

Uitgaande van de nominale concentraties Sn en Fe zijn ook waarden voor de relatieve diepten van de minima,  $(r_{0^{\circ}\text{K}} - r_{\min})/r_{\min} = (\rho_{0^{\circ}\text{K}} - \rho_{\min})/\rho_{\min}$ , berekend. Hierbij zijn dezelfde veronderstellingen gemaakt als bij de berekening van  $\alpha_{0-100}$  en  $r_{\min}$ , terwijl bovendien is aangenomen, dat de soortelijke weerstand van Cu-Sn-Fe bij  $0^{\circ}\text{K}$  geschreven kan worden als

$$\rho_{0^{\circ}\text{K}} = \rho_{m,0} + c_{\text{Sn}} \delta\rho_{\text{ISn}} + c_{\text{Fe}} \delta\rho_{\text{IFe}} + \Delta\rho(c_{\text{Fe}}) \quad 4-9$$

Hierin is dus de anomale bijdrage  $\Delta\rho(c_{\text{Fe}})$  van het Fe uitsluitend afhankelijk van de Fe-concentratie verondersteld. Voor elke  $c_{\text{Fe}}$  is  $\Delta\rho(c_{\text{Fe}})$  uit fig. IV,10 af te lezen. In fig. IV,14a en b is geschetst hoe onder bovengenoemde veronderstellingen de diepte van het minimum afhangt van  $c_{\text{Sn}}$  en  $c_{\text{Fe}}$ . Bij een gegeven Fe-concentratie blijft de absolute diepte van het minimum gelijk voor verschillende Sn-concentraties, maar neemt de relatieve diepte  $(r_{0^{\circ}\text{K}} - r_{\min})/r_{\min}$  af bij toenemend Sn-gehalte. Vergelijkt men in tabel IV,4 de gemeten waarden van  $(r_{0^{\circ}\text{K}} - r_{\min})/r_{\min}$  met de

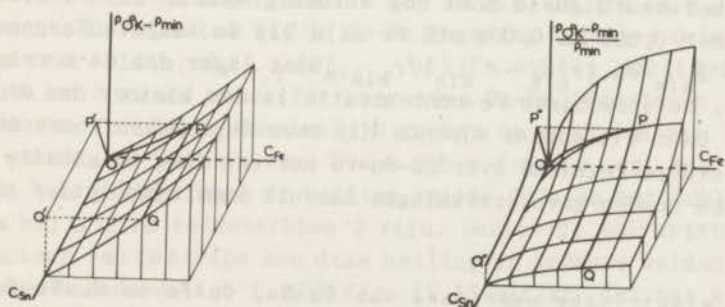


Fig. IV,14a en b. De absolute ende de relatieve diepte van het minimum in de elektrische weerstand van Cu-Sn-Fe legeringen. (De lijnstukken OP en PQ in beide figuren hebben betrekking op de metingen aan Cu-Sn door P e a r s o n, zie 4.6 1)

berekende, dan valt op, dat in bijna alle gevallen de gemeten waarden groter zijn dan de berekende. Op het eerste gezicht lijkt dit te verklaren uit het feit, dat voor  $r_{\min}$  bij de berekening te hoge waarden zijn gebruikt.  $c_{\text{Sn}}$  en/of  $c_{\text{Fe}}$  zijn immers volgens de gemeten  $\alpha_{0-100}$  en  $r_{\min}$  in werkelijkheid lager dan de nominale concentraties. Dit verklaart echter wel een deel doch niet het gehele verschil tussen de berekende en gemeten waarden. De afwijking is veel groter. Het lijkt alsof het Fe-gehalte groter is dan de nominale Fe-concentratie. Bovendien neemt het verschil nog toe met toenemende Sn-concentratie. Tot dezelfde conclusie komt men, als men de waargenomen  $T_{\min}$  vergelijkt met de waarde van  $T_{\min}$ , die men op grond van de nominale Fe-concentratie zou verwachten. Uitgezonderd voor de lage Sn-concentraties bij 0,001 en 0,004 at% Fe liggen de waargenomen  $T_{\min}$  hoger dan verwacht. Bij de lage Fe-concentraties is zelfs een stijging van  $c_{\text{Fe}}$  met stijgend Sn-gehalte te constateren.

Om te verklaren, dat de effectieve Fe-concentraties groter zijn dan de nominale, zou men kunnen veronderstellen, dat er tijdens het legeren tamelijk veel Cu is verdampt. Het is echter dan onbegrijpelijk, waarom juist bij hoge Sn-concentraties relatief meer Cu verdampt is dan bij lage Sn-concentraties. Alhoewel de verdamping een rol speelt - vergelijk hiertoe de D- met de E-legeringen - is het niet plausibel, dat deze rol zo groot zou zijn. Bij de vervaardiging van de Cu-Sn legeringen waren de effectieve Sn-concentraties tot 1 at% gelijk aan de nominale en werd geen verdamping afhankelijk van de Sn-concentratie gevonden. Dat kleine hoeveelheden Fe als bij de onderhavige Cu-Sn-Fe legeringen de verdamping van Cu zo sterk zouden stimuleren is nauwelijks denkbaar. Op een merkwaardigheid moet nog worden gewezen. Bij de E-legeringen met 0,001 en 0,004 at% Fe zijn bij de laagste Sn-concentraties  $T_{\min}$  en  $(r_{0^{\circ}\text{K}} - r_{\min})/r_{\min}$  juist lager dan de berekende waarden. De effectieve Fe-concentratie is dus kleiner dan de nominale. Daar dit echter slechts bij twee legeringen voorkomt en omdat verdere gegevens over Cu-Sn-Fe met een laag Sn-gehalte nog ontbreken zouden gevolgtrekkingen hieruit nogal speculatief zijn.

#### 4.5 De elektrische weerstand van Cu-Sn, Cu-Fe en Cu-Sn-Fe in magneetvelden.

Van de in de vorige paragrafen besproken D-legeringen is de elektrische weerstand in transversale magneetvelden tot 21,3 kOe



onderzocht, evenals de weerstand van het zuivere Cu (D 20). Zowel Cu als de legeringen vertonen afwijkingen van de regel van Kohler (2-6). Voor Cu is dit geïllustreerd in fig. IV,15. Terwijl de punten in het He-gebied nog redelijk aan de regel van

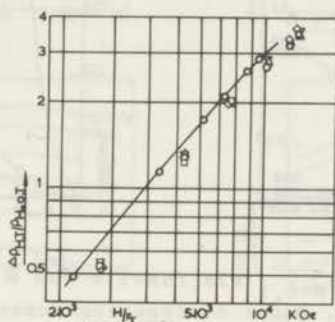


Fig. IV,15

Het Kohler-diagram van zuiver Cu, D 20.  $\circ$  -  $20,4^{\circ}\text{K}$ ,  $\square$  -  $4,2^{\circ}\text{K}$ ,  $\triangle$  -  $3,0^{\circ}\text{K}$ ,  $\nabla$  -  $2,0^{\circ}\text{K}$ ,  $\diamond$  -  $1,2^{\circ}\text{K}$ . Uitzetten op logarithmische schaal van  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  tegen  $H/\rho_{H=0,T}$  geeft voor alle punten een even grote verschuiving (met  $\log \rho_{0^{\circ}\text{C}}$ ) naar links. Als de regel van Kohler zou gelden, zouden alle punten op één kromme liggen.

Kohler voldoen, is er bij  $20,4^{\circ}\text{K}$  een duidelijke afwijking. Bij de Cu-Fe legeringen wijken ook de punten in het He-gebied af. Toevoeging van Sn of Fe aan Cu doet  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  sterk dalen. Voor de Cu-Sn legeringen is dit in fig. IV,16a en b in beeld gebracht. De effecten bij de Cu-Sn legering D 16 met 0,26 at% Sn zijn zeer klein;  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  blijft echter positief. Fig. IV,17a en b tonen hetzelfde voor twee Cu-Fe legeringen. De invloed van Fe blijkt aanzienlijk groter te zijn dan die van Sn. Als voor Cu de relatie van Sondheimer en Wilson (2-5) zou gelden, moet de helling van de lijn in het Kohler-diagram bij kleine veldsterkten 2 zijn. Gezien de polykristallijne structuur van de strips zou deze helling in grotere velden moeten afnemen en naderen tot 1. Uit fig. IV,15 blijkt, dat het kleinste veld, dat gebruikt is - 5 kOe - voor Cu kennelijk nog groot is. De helling van de lijn bij de kleinste velden ligt dicht bij 1 dan 2. Wel wordt de helling kleiner bij toenemende veldsterkte. Bij de legeringen wordt de evenredigheid met  $H^2$  bij kleine velden

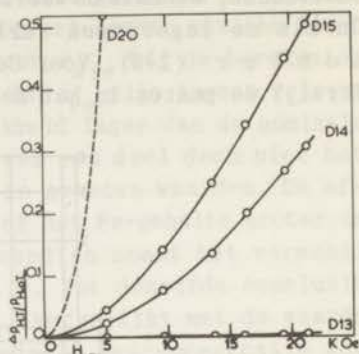
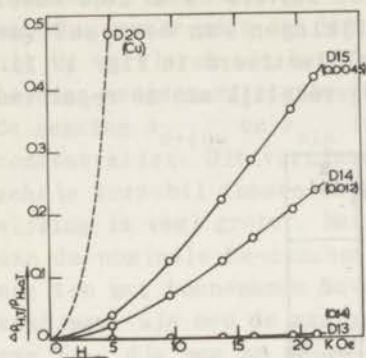


Fig. IV.16a.  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  als functie van  $H$  voor enkele Cu-Sn legeringen bij  $20,4^\circ\text{K}$ . Onder de legeringsnummers staan de effectieve Sn-concentraties.

Fig. IV.16b. Idem bij  $1,2^\circ\text{K}$ .

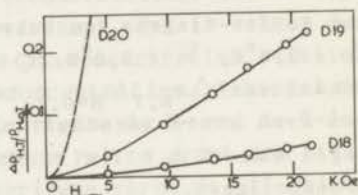
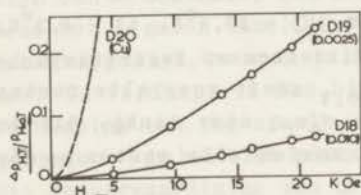


Fig. IV.17a.  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  als functie van  $H$  voor enkele Cu-Fe legeringen bij  $20,4^\circ\text{K}$ . Onder de legeringsnummers staan de effectieve Fe-concentraties.

Fig. IV.17b. Idem bij  $1,2^\circ\text{K}$ .

beter benaderd; zie o.a. fig. IV.19. De afhankelijkheid van  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  van  $T$  voor Cu-Sn legeringen vertoont een markant verschil met de  $T$ -afhankelijkheid voor Cu-Fe legeringen. In fig. IV.18a, b, c en d is  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  als functie van  $T$  weergegeven voor Cu-Sn, Cu-Fe en Cu-Sn-Fe. Hierbij vallen drie dingen op:

- Het maximum in de  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  vs  $T$ -kromme bij de Cu-Fe legeringen valt niet samen met de temperatuur van het minimum in de elektrische weerstand.
- Dit maximum verschuift evenals  $T_{\min}$  naar hogere temperatuur als de Fe-concentratie wordt vergroot.
- De temperatuurafhankelijkheid van  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  bij Cu-Sn-Fe wordt bepaald door het Fe-gehalte. Ook hier ligt de temperatuur van het maximum beneden  $T_{\min}$ .

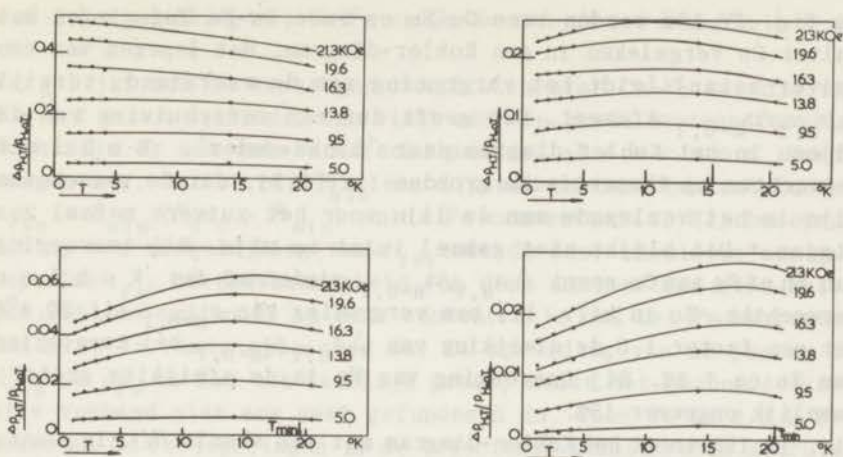


Fig. IV, 18a.  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  als functie van  $T$  bij verschillende waarden van  $H$  voor Cu-Sn D 15 (0,0045 at% Sn). Het verloop is kwalitatief gelijk aan dat van zuiver Cu.  
 Fig. IV, 18b. Idem voor Cu-Fe D 19 (0,0025 at% Fe).  $T_{\min}$  van de elektrische weerstand zonder veld is  $15,4^{\circ}\text{K}$ .  
 Fig. IV, 18c. Idem voor Cu-Fe D 18 (0,01 at% Fe).  
 Fig. IV, 18d. Idem voor Cu-Sn-Fe D 12 (nominale concentraties: 0,005 at% Sn en 0,01 at% Fe). Het gedrag van Cu-Sn-Fe D 11 (nom-conc. resp. 0,01 en 0,01 at%) is analoog.

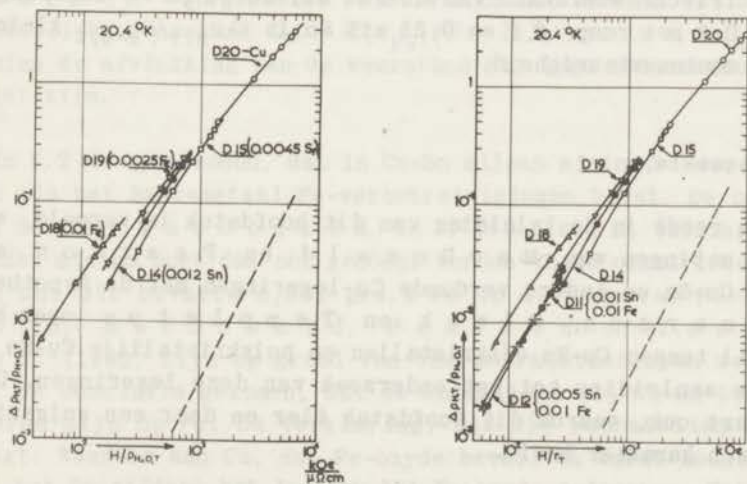


Fig. IV, 19a.  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  vs  $H/\rho_{H=0,T}$  van zuiver Cu, Cu-Sn en Cu-Fe bij  $20,4^{\circ}\text{K}$ . De onderbroken lijn heeft de helling 2.  
 Fig. IV, 19b.  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  vs  $H/r_T$  van dezelfde legeringen en Cu-Sn-Fe.

In fig. IV, 19a worden twee Cu-Sn en twee Cu-Fe legeringen met zuiver Cu vergeleken in een Kohler-diagram. Het legeren van een zuiver metaal leidt tot vergroting van de weerstand, terwijl  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  afneemt. Dit geeft dus een verschuiving van de lijnen in het Kohler-diagram naar "links-onder". Kohler verwachtte op theoretische gronden (zie 2.3), dat de verschoven lijn in het verlengde van de lijn voor het zuivere metaal zou liggen.\* Dit blijkt niet geheel juist te zijn. Bij toevoeging van Sn of Fe aan Cu neemt  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  minder af dan Kohler verwachtte. Zo is bijv. bij een vergroting van  $\rho_{H=0,T}$  bij 20,4°K met een factor 1,8 de afwijking van  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  bij toevoeging van Sn ca 7,5%. Bij toevoeging van Fe is de afwijking groter; namelijk ongeveer 15%.

Fig. IV, 19b toont het Kohler-diagram met als abscis  $H/r_T$  in plaats van  $H/\rho_{H=0,T}$ . Dit betekent voor iedere kromme een (iets verschillende) verschuiving naar rechts. Het algemene beeld blijft echter ongewijzigd. In dit diagram kunnen nu evenwel de Cu-Sn-Fe legeringen, waarvan alleen de  $r_T$ -waarden bekend zijn, worden vergeleken met de Cu-Sn en Cu-Fe legeringen. Hierbij valt het op, dat de toevoeging van een kleine hoeveelheid Sn aan Cu-Fe de afwijking naar boven gedeeltelijk te niet doet. Dit zal wellicht in verband staan met de in 4.4 2 geconstateerde invloed van Sn op de elektrische weerstand van Cu-Fe. Bij de Cu-Sn-Fe legeringen D 9 en D 8 met resp. 0,1 en 0,25 at% Sn is  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  kleiner dan de meetnauwkeurigheid.

#### 4.6 Discussie.

Zoals reeds in de inleiding van dit hoofdstuk is vermeld, waren de metingen van Mac Donald en Pearson aan Cu-Fe, Cu-Sn en andere verdunde Cu-legeringen met de hypothese van Pearson, Rimek en Templeton over het verschil tussen Cu-Sn éénkristallen en polykristallijn Cu-Sn de directe aanleiding tot het onderzoek van deze legeringen. Dit verklaart ook, waarom dit hoofdstuk hier en daar een enigszins polemisch karakter heeft.

\* J u s t i [1940b] zette ter vergelijking van verschillende metalen  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  uit als functie van  $H/(R_{H=0,T}/R_{H=0,\theta})$ . Hij ging daarbij uit van de foutieve gedachte, dat de relaxatietijden van de electronen bij de Debye-temperaturen  $\theta$  voor alle metalen gelijk zouden zijn.

#### 4.6 1 Vergelijking met Cu-Fe en Cu-Sn van Mac Donald en Pearson.

Vergelijkt men de verkregen resultaten over Cu-Fe met die van Pearson [1955a], dan vindt men een goede overeenstemming. Toch zijn er ook enkele verschilpunten. Pearson heeft aangenomen, dat er bij  $T_{\min}$  een lineair verband bestaat tussen  $r_{\text{res}} = R_{\min}/(R_{0C} - R_{\min})$  en de Fe-concentratie. Hij baseerde dit op een vergelijking van  $r_{\text{res}}$  met de door chemische analyse bepaalde  $c_{\text{Fe}}$ . De nauwkeurigheid van deze analyse was niet beter dan 20%. Bovendien is in deze concentratie ook het Fe begrepen, dat niet in vaste oplossing is. De spreiding van de punten in  $r_{\text{res}}$  vs  $c_{\text{Fe}}$  is dan ook tamelijk groot, zodat het genoemde lineaire verband niet erg vast gefundeerd is. Voor de in 4.3 2 beschreven Cu-Fe legeringen is de effectieve concentratie gebruikt en volgde uit de metingen bij lage temperatuur een lineaire relatie tussen  $\rho_{\min}$  en  $c_{\text{Fe}}$ .

Pearson vond een lineair verband tussen de relatieve diepte van het minimum en de Fe-concentratie. In 4.3 2 is gevonden, dat de absolute diepte van het minimum evenredig is met  $c_{\text{Fe}}^{1,1}$ . De oorzaak van deze discrepantie ligt in de grotere spreiding van de meetpunten bij Pearson en in de door hem gebruikte maat voor de diepte van het minimum. De door Pearson voorgestelde relatie voor het anomale deel van de soortelijke weerstand  $\Delta\rho = f(c_{\text{Fe}})(\theta - T)^n$ , waarin  $\theta > T_{\min}$  kan gezien de afvlakking van de weerstand bij lage temperatuur niet juist zijn.

In 4.2 is aangetoond, dat in Cu-Sn alleen minima worden gevonden als het basismetaal Fe-verontreinigingen bevat. De oorzaak van de door Mac Donald en Pearson [1955a,b] gevonden minima moet dan ook gezocht worden in de onzuiverheid van hun Cu. Dit bevatte 0,002 gew.% Fe in de vorm van Fe-oxyde. Gold, Mac Donald, Pearson en Templeton [1960] zijn op grond van thermokrachtmetingen eveneens tot de conclusie gekomen, dat de anomalieën bij Cu-Sn terug te voeren zijn op Fe. De verklaring, die zij voorstellen is als volgt: Wanneer aan Cu, dat Fe-oxyde bevat, Sn wordt toegevoegd, zal het Sn tijdens het legeren het Fe-oxyde reduceren. Het vrijkomende Fe zal in vaste oplossing in het Cu gaan en een minimum in de elektrische weerstand veroorzaken. De diepte van het minimum zal toenemen met toenemend Sn-gehalte. Wanneer al het Fe-oxyde gereduceerd is, zal de absolute diepte van het minimum bij

verder stijgend Sn-gehalte constant blijven. De relatieve diepte van het minimum  $(\rho_{0^{\circ}K} - \rho_{\min})/\rho_{\min}$  zal dan echter afnemen. In fig. IV,14a en b is dit geïllustreerd. Voegt men aan Cu dat Fe-oxyde bevat Sn toe, dan doorloopt men op beide oppervlakken OP. Bij P is alle Fe-oxyde gereduceerd. Voegt men nog meer Sn toe, dan doorloopt men verder PQ. Beschouwt men echter de diepte van het minimum als functie van  $c_{Sn}$  alleen, dan zal men voor de absolute diepte van het minimum het door O-P'-Q' geschetste verloop vinden en voor de relatieve diepte O-P''-Q''. Dit laatste heeft het piekvormige karakter van fig. IV,1a. Het is evenwel nog een open vraag of Sn tijdens het legeren het zich in Cu bevindende Fe-oxyde inderdaad reduceert. Het chemische gedrag van Sn met Fe-oxyde in vrije toestand behoort niet hetzelfde te zijn als dat van Sn met Fe-oxyde in vloeibaar Cu.\* Gold, MacDonald, Pearson en Templeton menen, dat dit mechanisme - voorzichtig "some metallurgical phenomenon" genoemd - ook geschikt is om de waargenomen minima in Cu-legeringen met Ga, In, Ge, Bi en Pb te verklaren. Daar, zoals uit 4.4 2 blijkt, het door Fe veroorzaakte minimum door Sn wordt beïnvloed, is het werkelijke gedrag van Cu-Sn met Fe-oxyde vermoedelijk wat gecompliceerder.

Het in 4.2 2 beschreven polykristallijne Cu-Sn, dat geen minimum in de elektrische weerstand bij lage temperaturen vertoont, is een bewijs voor de onhoudbaarheid van de oorspronkelijke hypothese van Pearson, Rimek en Templeton. De oorzaak voor het door hen gevonden verschil tussen Cu-Sn éénkristallen en polykristallijn Cu-Sn moet gezocht worden in Fe-verontreinigingen, die tijdens de koudbewerking zijn geïntroduceerd. Hoe deze koudbewerking geschiedde wordt door de genoemde auteurs helaas niet vermeld. In het artikel van Gold, MacDonald, Pearson en Templeton [1960] wordt medegedeeld, dat Wallingford met Asarco-Cu minimumvrij Cu-Sn heeft vervaardigd. Dit Cu-Sn is vermoedelijk polykristallijn.

#### 4.6 2 De invloed van Sn op het minimum in Cu-Sn-Fe.

Alvorens hierop in te gaan is het noodzakelijk zich er van te

\* De reductie zou vrijwel zeker tijdens het legeren moeten plaatsvinden. Het is niet plausibel, dat bij kamertemperatuur het Sn in vaste oplossing nog reageert met het Fe-oxyde op de korrelgrenzen en dat het vrijkomende Fe bij deze temperatuur in vaste oplossing gaat. Zie voor Fe-oxyde op de korrelgrenzen: MacDonald en Pearson [1955a].

vergewissen, dat in deze legeringen niet een reductieproces, als door Gold en zijn medewerkers voor verontreinigd Cu-Sn is voorgesteld, heeft plaats gehad. In 4.4 is gevonden, dat de diepten van de minima in Cu-Sn-Fe groter zijn, dan de toegevoegde hoeveelheden Fe op grond van de metingen aan Cu-Fe zouden doen verwachten. Ook  $T_{\min}$  ligt hoger dan verwacht. Dit wil zeggen, dat het lijkt alsof er meer Fe in zit, dan er is toegevoegd. Zo is bijv. bij de legering E 70 met nominaal 0,1 at% Sn en 0,004 at% Fe de Fe-hoeveelheid, die volgens de gegevens over Cu-Fe uit de diepte van het minimum en uit  $T_{\min}$  zou volgen ca 0,008 at%. In het uitgangscu zit volgens de spectrografische analyse geen of minder dan 1 ppm Fe; dus nauwelijks enig Fe-oxyde. De Fe-verontreiniging in het toegevoegde Sn is gezien de kleine Sn-concentratie, max. 0,5 at%, niet van belang. Als er dus Fe-oxyde in de smelt aanwezig zou zijn geweest, kan dit er alleen via het toegevoegde Fe ingekomen zijn. Dit is echter niet plausibel daar, nog afgezien van de voorafgaande zorgvuldige reiniging van het Fe en het smelten onder eerder reducerende dan oxyderende omstandigheden, dit zou betekenen, dat een groot deel van het toegevoegde Fe zou moeten zijn geoxydeerd. Teneerst klopt dit echter in het geheel niet met de toegevoegde hoeveelheden Fe en ten tweede zou dit tot de absurde consequentie leiden, dat dit ook bij alle Cu-Fe legeringen het geval zou moeten zijn. En dat niet alleen bij de in 4.3 beschreven legeringen maar ook bij de onder andere omstandigheden vervaardigde Cu-Fe legeringen van Pearson en van Frank, Manchester en Martin, die hiermee goed overeenkomen. De conclusie is dan ook, dat bij de Cu-Sn-Fe legeringen van een reductie geen sprake kan zijn, maar dat men te maken heeft met een bijzonder effect van het Sn.

De vraag naar de functie welke Sn hierbij dan wel vervult, is wellicht pas te beantwoorden, wanneer de theorie over de anormale verstrooiing verder ontwikkeld is. Het zou kunnen zijn, dat een zuiver metallurgisch gebeuren de oorzaak is. Men kan bijv. veronderstellen, dat de verdeling van de Fe-atomen over het rooster door de Sn-atomen zo wordt beïnvloed, dat de verhouding van geïsoleerde atomen ten opzichte van atoombaren ten gunste van de laatste wordt veranderd. Bij het ionenparen model van Brailsford en Overhauser (2.4 4) en van Dekker (2.4 5) zou dit tot een grotere temperatuurafhankelijkheid van de weerstand kunnen leiden. De absolute diepte van het minimum zou dan ook met een hogere macht van de Fe-concentratie variëren dan de in 4.3 2 voor Cu-Fe gevonden waarde. Als de door de

V r o o m e n e n P o t t e r s voorzichtig geopperde mogelijkheid van het verantwoordelijk zijn van ionenparen voor de weerstandsanomalie en van geïsoleerde atomen voor de thermokracht juist zou zijn, zou men op het eerste gezicht voor de thermokracht van deze legeringen waarden verwachten, die lager zijn dan die in Cu-Fe legeringen met dezelfde Fe-concentraties worden waargenomen. Waardoor een dergelijke verandering van de verdeling van de Fe-atomen tot stand zou komen is niet zonder meer in te zien. Het zou kunnen, dat de vaste oplosbaarheid van Fe door het Sn wordt verminderd, waardoor de Fe-atomen naar de randgebieden van de kristalkorrels worden verdreven zonder dat het hierbij nog tot een directe uitscheiding aan de korrelgrenzen komt. De dislocaties, die bij de korrelgrenzen in grotere getale aanwezig zijn dan in het midden der korrels, zouden nog enigszins als barriere kunnen dienen voor de zich naar buiten bewegende Fe-atomen. De ter plaatse grotere dichtheid van de Fe-atomen geeft ook meer paren van naaste burens. Verdere toevoeging van Sn zal het effect vergroten, totdat de Fe-atomen zich werkelijk gaan uitscheiden. Bij nog meer Sn zal het effect geleidelijk afnemen.

Een andere mogelijkheid zou zijn, dat een op zichzelf niet magnetisch Sn-ion tussen twee Fe-ionen op enige afstand van elkaar de koppeling tussen die ionen via de geleidingselectronen zodanig beïnvloedt, dat de Fe-ionen zich gedragen als een naaste burens paar. Hierbij zou eveneens het aantal geïsoleerde atomen kleiner zijn geworden met als mogelijk gevolg een verlaging van de anomale thermokracht. Verdere toevoeging van Sn zou leiden tot een vergroting van het weerstandseffect met eventueel uiteindelijk een verzadiging.

Het is evenwel duidelijk dat, zolang verdere gegevens over de soortelijke weerstand (in plaats van de gereduceerde weerstand) en de thermokracht ontbreken, dergelijke bespiegelingen uitermate speculatief zijn. Wellicht zullen susceptibiliteitsmetingen en het model van een moleculair veld een geheel ander licht op de zaak werpen.

#### 4.6 3 De metingen in magneetvelden.\*

Deze metingen hadden ten doel de invloed van Sn en Fe op de magnetische weerstandsverandering van Cu te bestuderen. Voor een

\* Veel van wat in deze discussie naar voren wordt gebracht geldt tevens voor de in hoofdstuk V beschreven metingen.



vergelijking met de metingen van anderen komt alleen het zuivere Cu in aanmerking, daar voor zover bekend noch Cu-Sn noch Cu-Fe eerder zijn onderzocht.

K a p i t z a [1929] heeft de weerstand van vele metalen waaronder Cu bij  $N_2$ -temperaturen ingepulste magneetvelden tot 300 kOe onderzocht. Bij deze temperaturen is  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  echter nog klein en men moet om nauwkeurig te kunnen meten  $T$  zo laag mogelijk kiezen. D o l e c k, d e L a u n a y en W e b b e r [1958] hebben polykristallijn Cu bij He-temperaturen in velden tot 100 kOe onderzocht. De in 4.5 weergegeven resultaten voor Cu sluiten goed aan bij hun resultaten. De helling van de kromme in het Kohler-diagram, in fig. IV, 19 reeds dichter bij 1 dan bij 2, neemt bij stijgende  $H$  nog verder af en wordt bij zeer hoge veldsterkten zelfs nul. Zij vonden eveneens, dat  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  temperatuurafhankelijk is en dat de krommen van verschillende temperaturen in het Kohler-diagram niet aaneensluiten maar ten opzichte van elkaar zijn verschoven.

De verandering van de weerstand in magneetvelden wordt meestal bestudeerd met het oog op de vorm van het Fermi-oppervlak van het betreffende metaal. C h a m b e r s [1956] heeft de edele metalen\* onderzocht bij 4°K. Zijn conclusie was, dat het Fermi-oppervlak van deze metalen vermoedelijk geen gesloten oppervlak is, maar dat het de zone-grenzen raakt. Voor de bestudering van Fermi-oppervlakken uit de magnetische weerstandsverandering dient men zo zuiver mogelijke metalen te gebruiken, omdat de vorm van het Fermi-oppervlak misschien door de verontreinigingen wordt beïnvloed. Bovendien moet men éénkristallen gebruiken omdat  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  sterk afhangt van de kristalrichtingen. O l s e n en R o d r i g u e z [1957] hebben Cu-éénkristallen onderzocht en kwamen, ondanks de onzuiverheid van hun Cu, tot het resultaat, dat het Fermi-oppervlak van Cu sterk anisotroop is en dat het vermoedelijk de zone-grenzen in de [111]-richtingen raakt. De meest recente en wellicht de belangrijkste metingen van de magnetische weerstandsverandering van Cu zijn die van K l a u d e r en K u n z l e r [1960]. Deze onderzochten Cu-éénkristallen van tot nu toe ongekennde zuiverheid,  $r_{4,2} = 1,25 \times 10^{-4}$ , in velden tot 18 kOe. In transversale velden vonden zij in som-

\* Hierbij was het door M a c D o n a l d en P e a r s o n voor de Cu-Sn legeringen gebruikte Cu, dat 0,002 gew.% Fe bevatte, zie 4.6 I. Als C h a m b e r s bij meerdere temperaturen gemeten had, dan had hij vermoedelijk een sterke temperatuurafhankelijkheid van  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  in het He-gebied gevonden.

mige kristalrichtingen een evenredigheid van  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  met  $H^2$  tot  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T} = 2500$  toe. In andere kristalrichtingen trad snel verzadiging op en werd bij  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T} = 0,3$  de weerstandsverandering onafhankelijk van  $H$ . Uit de metingen van deze draaidiagrammen en van de Hall-coëfficiënt kwamen zij tot een vorm voor het Fermi-oppervlak van Cu, die sterk overeenkomt met het door P i p p a r d [1957] voorgestelde model. Dit houdt o.a. in: aanraking in de [111]-richting met de zone-grenzen en tamelijk grote aanrakingsoppervlakken.

Het is zonder meer duidelijk, dat de hier onderzochte polykristallijne Cu-strip geen bijdrage tot het bovengenoemde onderwerp kan leveren. Bovendien komt er nog de moeilijkheid bij, dat door het walsen een structuur met een bepaalde voorkeursrichting kan zijn gevormd, die bij het temperen niet geheel verdwijnt. Dan zou echter de oriëntatie van de strip in het transversale magneetveld ook nog van belang zijn. Bij de vergelijking van Cu-Sn en Cu-Fe met Cu zou het verschil in positie van de verschillende strips nog van invloed kunnen zijn.

V a n B u e r e n [1957] en J o n g e n b u r g e r [1961] hebben de invloed van roosterdefecten op de magnetische weerstandsverandering van de edele metalen onderzocht. Zij vonden, dat puntfouten de kromme in het Kohler-diagram niet merkbaar beïnvloeden. Dislocaties echter geven een verschuiving van de kromme naar "links-onder" analoog bijv. aan Sn bij Cu. V a n B u e r e n schrijft dit in de eerste plaats toe aan de anisotrope verstrooiing door dislocaties. Als tweede mogelijke oorzaak noemt v a n B u e r e n [1960] de vervorming van het Fermi-oppervlak tengevolge van de dislocaties; hierover zijn nog geen berekeningen bekend.

Doordat het aantal legeringen, waarvan de magnetische weerstandsverandering is onderzocht, betrekkelijk klein is, is het niet mogelijk de concentratieafhankelijkheid van  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  vast te leggen. Uit de metingen volgt dan ook niet meer dan het nogal markante verschil tussen Cu en Cu-Sn enerzijds en Cu-Fe en Cu-Sn-Fe anderzijds. Dit verschil komt tot uiting in het verschil in temperatuurafhankelijkheid van  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$ . Terwijl bij Cu en Cu-Sn  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  blijft toenemen met dalende  $T$ , gaat  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  bij Cu-Fe en Cu-Sn-Fe door een maximum. Ondanks het feit, dat  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  van Cu-Fe, in tegenstelling met Au-Fe, positief blijft, is dus een neiging tot vermindering van de weerstand op te merken. Bij Cu-Fe verplaatst het maximum van  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  vs  $T$  zich bij toenemende veldsterkte naar ho-

gere  $T$ ; zie bijv. fig. IV, 18c. De temperatuur van het maximum,  $T_{\max}$ , ligt bij 21,3 kOe echter nog beneden  $T_{\min}$ . Het aantal metingen is echter niet voldoende om hiervoor een functioneel verband op te geven. Toevoeging van Sn aan Cu-Fe doet  $T_{\max}$  in  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  vs  $T$  evenals  $T_{\min}$  in  $\rho_{H=0,T}$  vs  $T$  naar hogere temperatuur verschuiven. Vergelijk hiertoe in fig. IV, 18c en d de legeringen met dezelfde Fe-concentraties. Uit de verschuiving van de kromme in het Kohler-diagram naar "onder" kan men concluderen, dat vooral  $\Delta\rho_{H,T}$  door de toevoeging van het Sn wordt verkleind; zie de legeringen D 18, D 11 en D 12 in fig. IV, 19. De met de toevoeging van het Sn corresponderende toename van  $\rho_{H=0,T}$  is klaarblijkelijk minder belangrijk, omdat anders de kromme in het Kohler-diagram tengevolge van de verlaging van  $H/\rho_{H=0,T}$  en dus van  $H/r_T$  meer naar "links" zou zijn verschoven. Hoe echter het verband moet zijn met de in 4.6 2 gehouden discussie over de invloed van het Sn in de Cu-Sn-Fe legeringen is niet geheel duidelijk.

## HOOFDSTUK V

Legeringen van Cu, Ag en Au met enkele overgangsmetalen uit de tweede periode

Zoals in 1.3 is uiteengezet is de keuze van de onderzochte legeringen voornamelijk bepaald door de vaste oplosbaarheid van de overgangsmetalen in de edele metalen. Hierdoor is het aantal legeringen, dat in aanmerking kwam, betrekkelijk klein. Het bleek echter, dat de algemeen aanvaarde opvattingen over de vaste oplosbaarheid van sommige overgangsmetalen in Cu, Ag of Au niet geheel juist zijn. In de volgende paragrafen worden de resultaten van de metingen van de elektrische weerstand van de legeringen beschreven evenals de invloed van een magnetisch veld op de weerstand van een aantal van deze legeringen.

### 5.1 Legeringen met Pd.

#### 5.1.1 Au-Pd.

Een viertal Au-Pd legeringen werd in de in hoofdstuk III beschreven vacuum-oven gemaakt. Hiervoor zijn  $Al_2O_3$  smeltkroezen gebruikt. Nadat de legeringen een half uur vloeibaar waren geweest, werd de temperatuur verlaagd tot ca  $100^\circ C$  onder het smeltpunt. De legeringen werden nog een half uur op deze temperatuur gehouden, waarna ze in ca 1 uur afkoelden tot kamertemperatuur. Na walsen tot 0,3 mm werden hiervan door saffieren trekstenen draden getrokken met een diameter van  $110 \mu$ . Van het voor deze legeringen gebruikte Au werd een stukje gesmolten en ontgast. Dit stukje werd verder op dezelfde wijze behandeld als de legeringen. Na de montage werden de draden 3 uur op  $450^\circ C$  getemperd in vacuum. In de serie draden werd ook een door J.M. geleverde Au-draad van  $100 \mu$  opgenomen. In tabel V,1 vindt men de gegevens over de samenstelling, de temperatuurscoëfficiënt tussen 0 en  $100^\circ C$  en de weerstand bij lage temperaturen. De in deze tabel opgegeven concentraties zijn de effectieve concentraties (zie 3.4). Bij het systeem Au-Pd, waarin de beide metalen in

Tabel V,1

leg. nr.	$c_{Pd}$ at%	Bereiding	$10^3 \cdot \alpha_{0-100}$ $^{\circ}K^{-1}$	$T_{min}$ $^{\circ}K$	$10^4 \cdot r_{min}$	$10^4 \cdot \rho_{min}$ $\mu\Omega cm$	$10^4 \cdot (\rho_{1,2} - \rho_{min})$ $\mu\Omega cm$
Z 10	-	Au-JM draad, lab.nr. 3459	4,073	$4,5 \pm 0,2$	34,5	71,1	0,7
Z 9	-	Au-JM lab.nr. 2769, gesmolten en ontgast	4,037	$5,8 \pm 0,2$	78,0	160,7	7,0
Z 8	0,134	Z 5 + Au-JM lab.nr. 2769	3,932	$6,2 \pm 0,2$	314,0	664,1	13,6
Z 7	0,181	id.	3,898	$6,5 \pm 0,2$	376,5	803,5	16,9
Z 6	0,64	Au-JM lab.nr. 2769 + Pd-JM lab.nr. 2134	3,578	$6,5 \pm 0,2$	762,5	1772,0	20,5
Z 5	1,51	id.	3,097	$6,5 \pm 0,2$	1931,0	5171,2	31,8

alle verhoudingen in elkaar oplosbaar zijn, wijken de effectieve concentraties niet veel af van de nominale. Tengevolge van het verdampen van Au is  $c_{\text{eff}}$  iets groter dan  $c_{\text{nom}}$ .

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

Au-JM lab.nr. 3459: Fe en Ni ca 5 ppm; Ag, Cu, Mg, Sn en Na ca 1 ppm.

Au-JM lab.nr. 2769: Fe enkele ppm; Ag, Cu, Mg, Si, Na, Zn, Pb en Cu ca 1 ppm.

Pd-JM lab.nr. 2134: Fe 1 ppm; Mn enkele ppm.

In fig. V,1 staat de soortelijke weerstand van deze legeringen bij lage temperatuur als functie van  $T$ . Bij alle legeringen

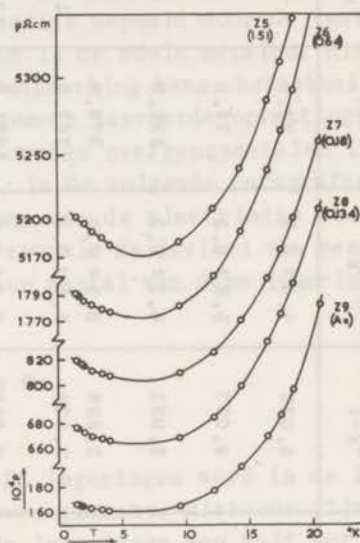


Fig. V,1

$\rho$  als functie van  $T$  voor enkele Au-Pd legeringen en zuiver Au. De minima moeten niet worden toegeschreven aan Pd maar aan de in het basismetaal aanwezige Fe-verontreiniging.

treedt een minimum in de elektrische weerstand op. De diepte van het minimum neemt toe met stijgende Pd-concentratie. Toch worden deze minima vermoedelijk niet door het Pd veroorzaakt. De diepte van het minimum\*,  $\rho_{1,2} - \rho_{\text{min}}$ , neemt zoals uit tabel V,1 blijkt maar weinig toe met de tamelijk grote stijging van de concentratie. Ook verandert  $T_{\text{min}}$  niet veel met de Pd-concentratie. Het

\* Omdat gegevens over  $\rho$  beneden  $1,2^{\circ}\text{K}$  ontbreken, moet voor de diepte van het minimum worden volstaan met  $\rho_{1,2} - \rho_{\text{min}}$ .

ligt meer voor de hand, dat hier een soortgelijk effect optreedt als bij de Cu-Sn-Fe legeringen, waar de diepte van het door Fe veroorzaakte minimum vergroot wordt door de toevoeging van Sn; zie 4.4 2 en 4.6 2. Uit de spectrografische analyse van het gebruikte Au blijkt, dat hierin enkele ppm Fe aanwezig zijn. Dit komt ook tot uiting in het minimum in de weerstand van dit Au. Dat zulke kleine hoeveelheden Fe reeds meetbare minima kunnen geven, volgt o.m. uit de metingen van G e r r i t s e n [1957] aan Au-Fe. Vergelijkt men in tabel V,1 het ontgaste basismetaleel Au-Z 9 met de door JM geleverde Au-draad Z 10, dan valt op, dat ondanks het grotere Fe-gehalte van Z 10 de restweerstand hiervan aanzienlijk lager is dan die van Z 9, terwijl ook het minimum veel minder diep is. De oorzaak hiervan ligt in de verschillende behandeling. De Au-draad Z 10 is gemaakt van niet-ontgast Au. Dit bevat onder meer nog O<sub>2</sub>. Een deel van het aanwezige Fe zal dus geoxydeerd zijn en daardoor geen anomale bijdrage tot de elektrische weerstand bij lage T geven. Bij het smelten en ontgassen van het Au van Z 9 is de O<sub>2</sub> aan het metaal onttrokken, waardoor het Fe-oxyde geheel of gedeeltelijk is gereduceerd. Dit maakt het diepere minimum en de hogere restweerstand van Au-Z 9 begrijpelijk. Zie ook 4.6 1 en C o l t m a n, B l e w i t t e n S e k u l a [1959].

Tabel V,2

Au-Pd Z 5	
T °K	$\delta\rho_{i,T} \frac{\mu\Omega\text{cm}}{\text{at\%}}$
273,15	0,41 <sup>o</sup>
20,43	0,340
18,42	0,338
17,44	0,336
16,40	0,335
14,30	0,334
12,19	0,333
9,50	0,332
6,5	0,33 <sup>o</sup>

Het betrekkelijk kleine aantal legeringen, dat is onderzocht, noopt tot voorzichtigheid bij de bepaling van het verband tussen  $\rho_T$  en  $c$  bij lage T. Onder enig voorbehoud kan men zeggen, dat uit de waarden van  $\rho$  volgt dat voor  $T > 6,5^\circ\text{K}$  ( $= T_{\min}$ ) de relatie 4-1

$$\rho_T = \rho_{m,T} + c\delta\rho_{i,T}$$

geldt. Hierin is bij  $T_{\min}$  de waarde van  $\delta\rho_{i,T} = 0,33 \mu\Omega\text{cm}$  per at%. Uit de in tabel V,2 weergegeven temperatuurafhanke-lijkheid van  $\delta\rho_{i,T}$  blijkt, dat deze legeringen een (kleine) afwijking van de regel van M a t t h i e s s e n vertonen. Deze tabel is representatief voor de andere Au-Pd legeringen.

Fig. V,2 toont de soortelijke weerstand van een der Au-Pd lege-

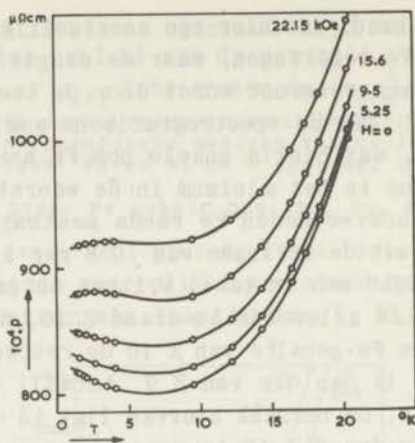


Fig. V, 2

$\rho$  vs  $T$  van Au-Pd Z 7 in transversale magnetvelden.

ringen als functie van  $T$  in transversale magnetvelden. Het gedrag van de andere legeringen is kwalitatief hieraan gelijk. De soortelijke weerstand neemt toe met toenemende  $H$ . De diepte van het minimum in de weerstand wordt kleiner en bij de hoogste velden verschijnt er behalve een minimum ook een maximum in  $\rho_{H,T}$  vs  $T$ . Ook de elektrische weerstand in een longitudinaal veld van 9,5 kOe is gemeten. In dit veld is  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  bij elke temperatuur ca 20% kleiner dan in een transversaal veld van dezelfde grootte. Uit fig. V, 2 volgt, dat  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  temperatuurafhankelijk is. Dit is voor de Au-Pd legering Z 8 in fig. V, 3a in beeld gebracht. In de  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  vs  $T$ -krommen komt in de buurt van de temperatuur van het minimum in de elektrische weerstand een maximum voor. Ioch is het sterk de vraag, of dit temperatuurafhankelijke gedrag wel aan het Pd mag worden toegeschreven. Het zuivere Au, dat als basismetaal is gebruikt, vertoont namelijk hetzelfde gedrag. Fig. V.3b geeft bij één veldsterkte de magnetische weerstandverandering van het basismetaal Z 9 en van de Au-draad Z 10. Het valt op:

- 1e dat  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  van Z 10 veel groter is dan van Z 9.
- 2e dat het maximum in  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  vs  $T$  voor Z 10 bij lagere temperatuur dan voor Z 9 ligt.

Bij het eerste valt op te merken dat het verschil in grootte van  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  tussen beide Au-soorten niet alleen het gevolg is



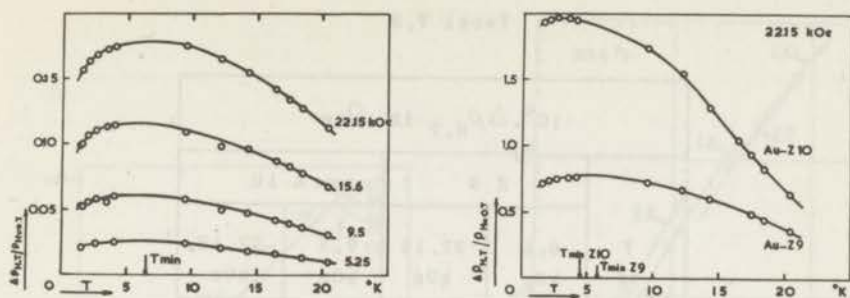


Fig. V.3a.  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  als functie van  $T$  voor Au-Pd Z 8. Het gedrag van de andere Au-Pd legeringen is analoog. De maxima in de krommen van deze legeringen liggen bij dezelfde temperatuur als bij Z 8.

Fig. V.3b. Idem voor de Au-draad Z 10 en het basismetaal Z 9 bij 22,15 kOe.

van de grotere waarde van  $\rho_{H=0,T}$  van Z 9, maar dat ook  $\Delta\rho_{H,T}$  van Z 9 kleiner is dan van Z 10. Tabel V.3 geeft de waarden van  $\Delta\rho_{H,T}$  van beide metalen bij verschillende  $T$ . Uit het verschil tussen de waarden van  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  van beide metalen kan men concluderen, dat Z 9 sterker verontreinigd is dan Z 10. Dit stemt overeen met de conclusies, die uit de waarden van  $\rho_T$  van beide metalen getrokken kunnen worden.

Wat betreft de maxima in de  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  vs  $T$ -krommen is het volgende op te merken. De gelijkens met de resultaten van de metingen aan zeer verdunde Au-Fe legeringen door Gerritsen [1957] en aan met Fe verontreinigde Au-draden door Giaouque, Stout en Clark [1937, 1938], door Stout en Barieau [1934] en door Nakhimovich [1941] is onmiskenbaar. Voor Au met enkele 0,01 at% Fe is  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  bij He-temperaturen reeds bij kleine veldsterkten negatief. Voor lagere concentraties blijft  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  nog wel positief, maar neemt ineen constant magneetveld af met dalende temperatuur. (Alekseevskii en Gaidukov [1956] vonden, dat enkele ppm Fe in Au voldoende zijn om in een veld van 10 kOe  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  bij een temperatuur  $\ll 1^\circ\text{K}$  nog negatief te maken) Daar volgens de spectrografische analyse in beide Au-soorten Fe-verontreinigingen aanwezig zijn, behoeft het temperatuurafhankelijke gedrag van  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  bij lage  $T$  ook geen verwondering te wekken. Uit het feit, dat het maximum in  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  vs  $T$  voor Z 10 bij een lagere  $T$  ligt dan voor Z 9, volgt dat Z 9 meer Fe bevat dan Z 10. Dit klopt met de diepte van de minima en de temperaturen van deze minima in de elektrische weerstand zonder

Tabel V,3

$10^4 \cdot \Delta \rho_{H,T}$ in $\mu\Omega\text{cm}$				
$T$ $^{\circ}\text{K}$	Z 9		Z 10	
	9,5 kOe	22,15 kOe	9,5 kOe	22,15 kOe
20,43	35,5	111,4	44,9	129,5
17,44	40,2	116,0	48,2	133,4
14,30	41,8	118,5	50,1	133,3
9,50	43,7	120,5	52,5	134,0
4,05	46,6	124,9	54,2	139,2
2,63	46,0	123,3	57,8	140,0
1,55	45,8	119,4	56,5	138,9

veld. Vergelijkt men echter de Au-Pd legeringen met het basismetaal Z 9, dan ziet men dat de temperaturen van het maximum in  $\Delta \rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  vs  $T$  vrijwel gelijk zijn. Het ligt dan ook voor de hand om de temperatuurafhankelijkheid van  $\Delta \rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  bij lage  $T$  voor deze legeringen toe te schrijven aan de Fe-verontreiniging in plaats van aan Pd.

Het zuivere Au voldoet, evenals het in 4.5 beschreven zuivere Cu, niet geheel aan de regel van Kohler (2-6). De Au-Pd legeringen voldoen evenmin hieraan. Dit blijkt bijv. uit fig. V,4a, waarin voor een willekeurige Au-Pd legering  $\Delta \rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  als functie van  $H/r_T$  bij verschillende temperaturen in één veld is uitgezet. Fig. V,4b geeft het Kohler-diagram van Au en de vier Au-Pd legeringen bij 20,4°K. Dit vertoont het normale beeld. De krommen voor de verschillende legeringen zijn ten opzichte van die van Au-Z 9 naar "links-onder" verschoven en wel meer naarmate de Pd-concentratie groter is. De krommen sluiten niet aaneen. De helling van de kromme voor Z 9 is bij 22,15 kOe 1,2. Voor Au-Pd Z 5 met de hoogste Pd-concentratie is deze helling ongeveer 2,0. Opmerkelijk is nog, dat de kromme voor Au-Z 9 iets onder die voor Au-Z 10 ligt. Dit moet het gevolg zijn van de hierboven besproken Fe-verontreiniging. Daar deze verontreiniging ook in de Au-Pd legeringen aanwezig is en daar de invloed ervan door het Pd mogelijk nog is vergroot, is het niet uitge-

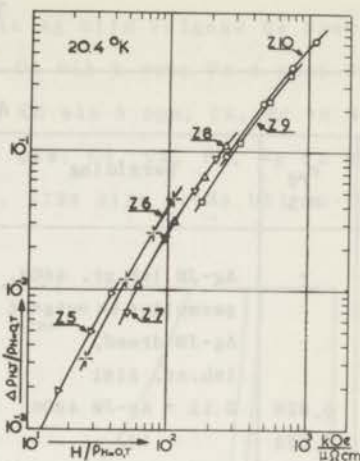
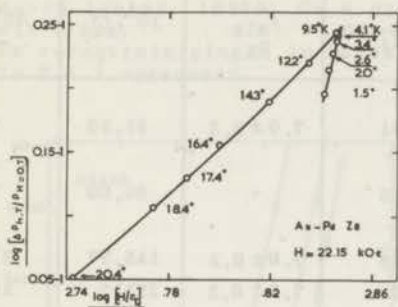


Fig. V, 4a. De afwijkingen vander regel van Kohler voor Au-Pd Z 8. De andere Au-Pd legeringen en zuiver Au gedragen zich analoog. De lijn door de punten van 20,4°K tot 9,5°K heeft een andere helling dan de isothermen in het Kohler-diagram. Uitzetten tegen  $\log(H/\rho_{H=0,T})$  heeft slechts een voor ieder punt even grote verschuiving naar links tot gevolg.

Fig. V, 4b. Het Kohler-diagram van Au-Z 9 en -Z 10 en Au-Pd bij 20,4°K.

sloten, dat deze verontreiniging nog van invloed is geweest op de krommen voor de Au-Pd legeringen in het Kohler-diagram.

### 5.1 2 Ag-Pd.

Er zijn twee series Ag-Pd legeringen onderzocht. Het verschil tussen beide series zit in het uitgangsmateriaal en in de vorm van de meetpreparaten. De eerst gemeten Z-serie bestond uit draden met een lengte van ca 1 cm en een diameter van 110  $\mu$ ; de daarna onderzochte A-serie uit rechthoekige strips, 80 x 0,5 mm<sup>2</sup>, met een dikte van 50 tot 100  $\mu$ . De legeringen zijn in kwartskroezen in de vacuum-oven gemaakt. Na een half uur vloeibaar te zijn geweest bij een druk van 3 x 10<sup>-6</sup> mm Hg werden de legeringen gedurende een uur op 800°C gehouden. Hierna koelden ze in een uur af tot kamertemperatuur. Na de montage werden zowel de draden als de strips 4½ uur op 500°C getemperd in vacuum. In de Z-serie was ook een door J.M. geleverde Ag-draad, diameter 100  $\mu$ , opgenomen. Tabel V, 4 geeft voor beide series de effectieve Pd-concentraties,  $\alpha_{0-100}$  en de belangrijkste grootheden bij lage temperatuur.

Tabel V,4

Ag-Pd draad						
leg. nr.	c <sub>Pd</sub> at%	Bereiding	$10^3 \cdot \alpha_{0-100}^{\circ K^{-1}}$	$T_{\min}^{\circ K}$	$10^4 \cdot r^*$	$10^4 \cdot \rho^*$
Z 11	-	Ag-JM lab.nr. 4606, gesmolten en ontgast	4,091	$7,0 \pm 0,2$	51,50	75,00
X 1	-	Ag-JM draad, lab.nr. 5161	4,096	-	50,00	73,75
Z 15	0,028	Z 12 + Ag-JM 4606	4,056	$7,0 \pm 0,2$	145,77	216,8
Z 14	0,058	id.	4,020	$7,0 \pm 0,2$	233,5	350,4
Z 12	0,20	Ag-JM lab.nr. 4606 + Pd-JM lab.nr. 2134	3,858	-	559,3	874,0
Z 13	0,34	Z 12 + Pd-JM	3,713	$7,0 \pm 0,2$	855,8	1393,7
Z 16	1,43	Ag-JM + Pd-JM	2,848	-	2561,0	5389,8
Ag-Pd strip						
A 8	-	Ag-JM lab.nr. 10889, gesmolten en ontgast	4,095	-	25,40	37,50
A 11	0,19	A 10 + Ag-JM	3,872	-	483,4	753,4
A 10	0,94	A 9 + Ag-JM	3,195	-	1487,9	2810,0
A 9	3,5	Ag-JM lab.nr. 10889 + Pd-JM lab.nr. 2134	1,984	-	4787,1	14433
A 12	5,4	A 9 + Ag-JM + Pd-JM	1,159	-	4515,0**	17386**
A 13	11,8	Ag-JM + Pd-JM	0,864 <sup>3</sup>	-	7647,5**	50986**

\* Bij de legeringen, die een minimum hebben, is voor  $r$  en  $\rho$  ingevuld  $r_{\min}$  resp.  $\rho_{\min}$ ; bij de legeringen zonder minimum  $r$  en  $\rho$  tussen 1,2 en  $4,2^{\circ K}$ .

\*\* Bij deze legeringen is ingevuld  $r_{1,2^{\circ K}}$  resp.  $\rho_{1,2^{\circ K}}$ .

De verontreinigingen in het gebruikte Ag zijn volgens de spectrografische analyses:

Ag-JM draad, lab.nr. 5161: Cu, Pb en Cd elk 5 ppm; Fe 4 ppm; Sn 2 ppm; Cu, Mg, Si elk ca 1 ppm.

Ag-JM lab.nr. 4606: Fe ca 10 ppm; Cu, Cd elk 5 ppm; Ca, Mg en Mn ca 1 ppm.

Ag-JM lab.nr. 10899: Cu 4 ppm; Fe 2 ppm; Cd, Ca, Pb, Mg en Na elk 1 ppm.

De verontreinigingen in Pd-JM lab.nr. 2134 zijn reeds bij Au-Pd in 5.1 1 opgegeven.

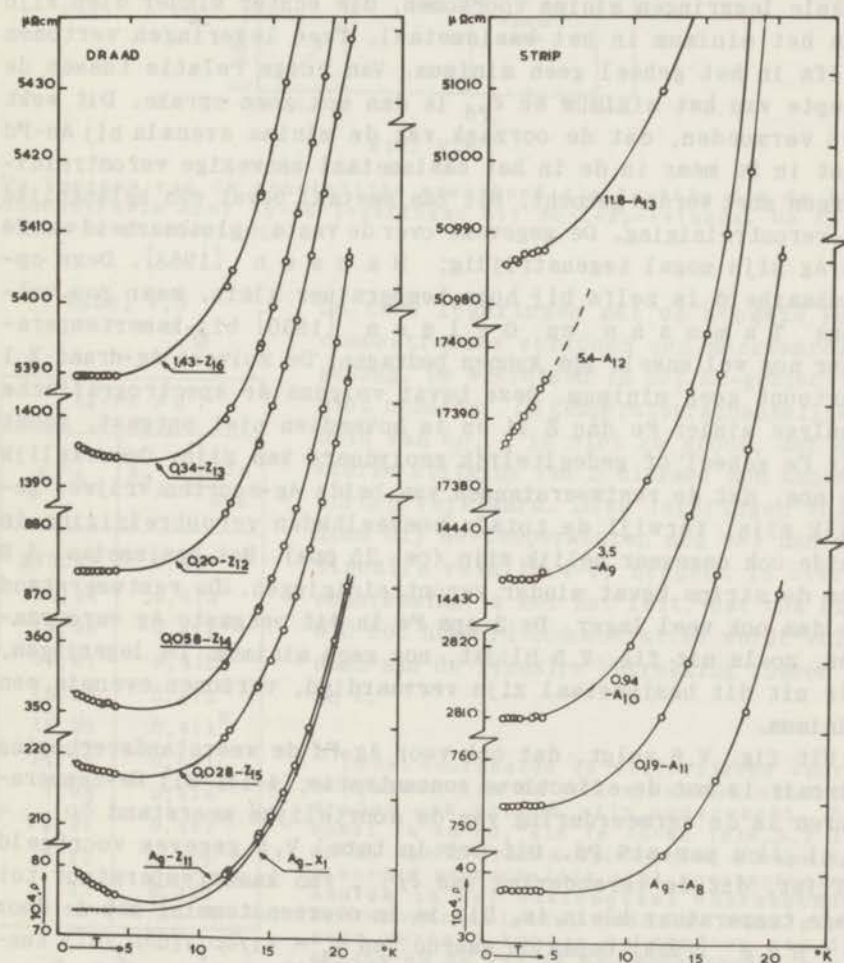


Fig. V.5

$\rho$  als functie van  $T$  voor Ag-Pd draden en strips. Voor de legeringsnummers staat de Pd-concentratie in at%.

Pd en Ag lossen in elke verhouding in elkaar op; H a n s e n [1958]. Dit is de reden, waarom niet alleen verdunde legeringen maar ook enkele legeringen met een hogere Pd-concentratie zijn onderzocht. De effectieve Pd-concentraties komen goed overeen met de toegevoegde hoeveelheden Pd.

In fig. V,5 staat de soortelijke weerstand bij lage temperatuur als functie van  $T$ . Vergelijkt men de krommen voor de Ag-Pd draden met die voor het basismetaal Z 11, dan valt op, dat bij enkele legeringen minima voorkomen, die echter minder diep zijn dan het minimum in het basismetaal. Twee legeringen vertonen zelfs in het geheel geen minimum. Van enige relatie tussen de diepte van het minimum en  $c_{Pd}$  is dan ook geen sprake. Dit wekt het vermoeden, dat de oorzaak van de minima evenals bij Au-Pd niet in Pd maar in de in het basismetaal aanwezige verontreinigingen moet worden gezocht. Het basismetaal bevat een belangrijke Fe-verontreiniging. De gegevens over de vaste oplosbaarheid van Fe in Ag zijn nogal tegenstrijdig; H a n s e n [1958]. Deze oplosbaarheid is zelfs bij hoge temperatuur klein, maar zou volgens T a m m a n n en O e l s e n [1930] bij kamertemperatuur nog wel enkele ppm kunnen bedragen. De zuivere Ag-draad X 1 vertoont geen minimum. Deze bevat volgens de spectrografische analyse minder Fe dan Z 11 en is bovendien niet ontgast, zodat dit Fe geheel of gedeeltelijk geoxydeerd kan zijn. Opmerkelijk is nog, dat de restweerstand van beide Ag-soorten vrijwel gelijk zijn, terwijl de totale hoeveelheden verontreiniging in beide ook ongeveer gelijk zijn (ca 25 ppm). Het basismetaal A 8 van de strips bevat minder verontreinigingen. De restweerstand is dan ook veel lager. De 2 ppm Fe in dit ontgaste Ag veroorzaken, zoals uit fig. V,5 blijkt, nog geen minimum. De legeringen, die uit dit basismetaal zijn vervaardigd, vertonen evenmin een minimum.

Uit fig. V,6 volgt, dat ook voor Ag-Pd de weerstandsverhoging lineair is met de effectieve concentratie; (4-1). Bij He-temperaturen is de vermeerdering van de soortelijke weerstand  $\delta\rho_{i,T} = 0,41 \mu\Omega\text{cm}$  per at% Pd. Uit het in tabel V,5 gegeven voorbeeld blijkt, dat de verandering van  $\delta\rho_{i,T}$  van kamertemperatuur tot lage temperatuur klein is. Dit is in overeenstemming met de door L i n d e [1939] bepaalde waarde van  $\alpha_i = (1/\delta\rho_i)(d\delta\rho_i/dT)$  tussen 0 en 100°C; deze is  $-0,55 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ . Bij lage  $T$  is  $\delta\rho_{i,T}$  nog wel temperatuurafhankelijk, maar de verandering met  $T$  is zo klein, dat door de Ag-Pd legeringen in goede benadering aan de regel van M a t t h i e s s e n wordt voldaan.

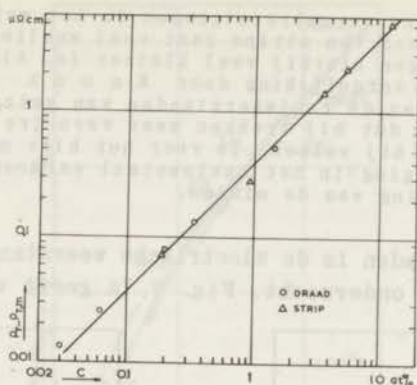


Fig. V,6

De toename van de soortelijke weerstand als functie van de Pd-concentratie voor Ag-Pd legeringen bij He-temperaturen. De helling van de rechte is 1.

Tabel V,5

Ag-Pd Ag	
$T$ °K	$\delta\rho_{i,T}$ $\frac{\mu\Omega\text{cm}}{\text{at}\%}$
273,15	0,44
20,44	0,413 <sup>2</sup>
19,09	0,412 <sup>8</sup>
18,01	0,412 <sup>5</sup>
16,26	0,412 <sup>3</sup>
15,29	0,411 <sup>9</sup>
14,20	0,411 <sup>8</sup>
4,06	0,414 <sup>4</sup>
3,21	0,411 <sup>3</sup>
2,22	0,411 <sup>3</sup>
1,57	0,411 <sup>3</sup>

De twee legeringen met de hoogste Pd-concentraties vertonen een merkwaardig gedrag. De weerstand in het He-gebied is niet constant. De temperatuurafhankelijkheid van  $\delta\rho_{i,T}$  is niet zo groot, dat de sterke stijging van  $\rho$  hiermee zou kunnen worden verklaard. Deze legeringen voldoen bij He-temperaturen nog wel aan de lineaire relatie 4-1, hetgeen in overeenstemming is met het feit, dat ook bij 0°C tot hoge Pd-concentraties wordt voldaan aan de lineaire betrekking tussen  $\rho$  en  $c$ .

In het voorgaande is stilzwijgend voorbijgegaan aan de reden waarom behalve draden ook strips zijn onderzocht. De zowel in Au-Pd, als in Au-Rh (zie 5.2 1) en in Ag-Pd draden optredende minima in  $\rho$  werden aanvankelijk niet toegeschreven aan de in het basismetaal voorkomende Fe-verontreiniging. Omdat er weinig of geen verband tussen de diepten van de minima en de Pd- of Rh-concentratie was,

rees het vermoeden, dat de oorzaak van het minimum gezocht moest worden in verontreinigingen, die tijdens het trekken in de draden waren geïntroduceerd. Gedacht werd aan Fe-houdend stof uit de omgeving, dat tijdens het tijdrovende trekken op de draden terecht komt en dat bij de passage door de treksteen in het inwendige van de draden wordt gebracht. Bij het temperen na de

montage zouden deze verontreinigingen in het metaal kunnen difunderen. Het walsen van strips gaat veel sneller, zodat de kans op verontreinigingen hierbij veel kleiner is. Alhoewel het juist is - zoals uit de vergelijking door K n o o k en v a n d e n B e r g [1960] van de restweerstand van getrokken en gewalst Ag en Au blijkt - dat bij trekken meer verontreinigingen worden geïntroduceerd dan bij walsen, is voor het hier onderzochte Ag-Pd de Fe-verontreiniging in het basismetaleel vermoedelijk reeds een voldoende verklaring van de minima.

Van de Ag-Pd draden is de elektrische weerstand in transversale magneetvelden onderzocht. Fig. V,7a geeft voor de twee Ag-

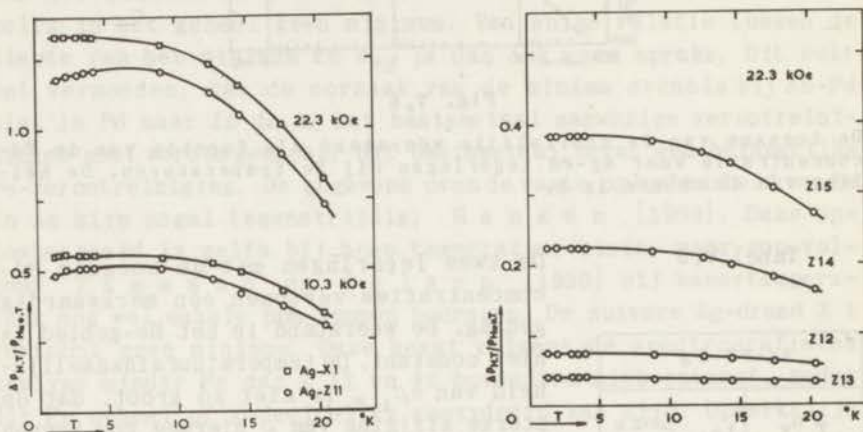


Fig. V,7a.  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  vs  $T$  voor de twee Ag-draden bij twee velden.

Fig. V,7b. Idem voor vier Ag-Pd legeringen bij het hoogste veld.

draden  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  als functie van  $T$ . Er is een duidelijk verschil tussen het basismetaleel Z 11 en de Ag-draad X 1. In het Hegebied daalt  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  van het met Fe verontreinigde Ag-Z 11 met dalende  $T$ , terwijl  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  van Ag-X 1 constant blijft. Merkwaardig is nu, dat de Ag-Pd legeringen deze temperatuurafhankelijkheid van  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  niet vertonen, alhoewel ze van het Ag-Z 11 zijn gemaakt. Zie fig. V,7b. De Fe-verontreiniging is bij deze legeringen in tegenstelling met Au-Pd niet van invloed op  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$ . Fig. V,8 geeft het Kohler-diagram van de twee Ag-draden en vijf Ag-Pd legeringen bij 4,07°K. Het beeld bij 20,4°K is behoudens een kleine verschuiving van Z 11 ten opzichte van X 1 geheel analoog. Merkwaardig is, dat evenals bij zuiver Au (5.1 1) de kromme van het met Fe verontreinigde Ag ten opzichte van de kromme van het "Fe-vrije" Ag iets naar rechts is verschoven. Evenals bij andere verdunde legeringen van de edele



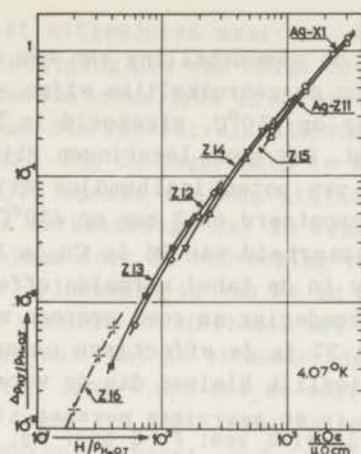


Fig. V,8

Het Kohler-diagram van Ag en Ag-Pd bij 4,07°K.

metalen zoals Cu-Sn (4.5), Cu-Zn (G e r r i t s e n [1953]) en Au-Pd (5.1 1) wordt de helling in het Kohler-diagram groter met stijgende Pd-concentratie. Bij Ag is deze helling ongeveer 1,3; bij Z 13 ca 1,7. Bij de legering met de hoogste Pd-concentratie, Z 16, is de helling zelfs groter dan 2. Voor deze legering is evenwel tengevolge van de kleine waarden van  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  de nauwkeurigheid niet groot.

Tabel V,6

leg. nr.	$c_{Pd}$ at%	Bereiding	$10^3 \cdot a_{0-100}$ $OK^{-1}$	$10^4 \cdot r_{4,2}$	$10^4 \cdot \rho_{4,2}$ $\mu\Omega cm$
A 56 II	-	Cu-JM lab.nr. 10872, gesmolten en ontgast	4,316	32,2	50,3
A 39	0,0095	A 36 + Cu-JM lab.nr. 10872	4,295	73,2	114,9
A 38	0,062	A 36 + Cu	4,170	305,1	493,3
A 37	0,068	A 36 + Cu	4,156	304,6	494,0
A 36	0,59	Cu-JM lab.nr. 10872 + Pd-JM lab.nr. 9401	3,244	2303	4803

### 5.1 3 Cu-Pd.

In tabel V,6 staat de samenstelling van een viertal Cu-Pd legeringen. Deze zijn op de gebruikelijke wijze -  $\frac{1}{2}$  uur vloeibaar, druk  $10^{-6}$  mm Hg, 1 uur op  $950^{\circ}\text{C}$ , afgekoeld in 1 uur - in de vacuüm-oven vervaardigd. Uit deze legeringen zijn strips gemaakt. Na te zijn voorzien van potentiaalbandjes zijn deze strips op een kwartscyinder gemonteerd en 3 uur op  $450^{\circ}\text{C}$  in vacuüm getemperd. De vaste oplosbaarheid van Pd in Cu is bij kamertemperatuur meerdere at%. De in de tabel vermelde effectieve concentraties komen op één uitzondering na goed overeen met de toegevoegde concentraties. Bij A 37 is de effectieve concentratie om onbegrepen redenen aanzienlijk kleiner dan de verwachte 0,2 at%.

De verontreinigingen in de gebruikte metalen zijn:

Cu-JM lab.nr. 10872: Ni 3 ppm; Fe 2 ppm; Ag, Ca, Mg, Mn, Si en Na elk minder dan 1 ppm.

Pd-JM lab.nr. 9401: Cu 2 ppm; Fe, Ca, Na, Ag, Mg en Si elk ca 1 ppm.

Fig. V,9 geeft de soortelijke weerstand van deze legeringen en het basismetaal bij lage  $T$ . In de weerstand van Cu-A 56 II komt een minimum voor, dat toe te schrijven is aan de in dit metaal aanwezige Fe-verontreiniging. In 4.3 2 is voor Cu-Fe een relatie tussen de diepte van het minimum en de Fe-concentratie gevonden. Leest men uit fig. IV,10 af welke  $c_{\text{Fe}}$  met de diepte van het minimum van A 56 II zou overeenkomen, dan vindt men 0,00015 at%, hetgeen goed overeenstemt met de door JM spectrografisch bepaalde

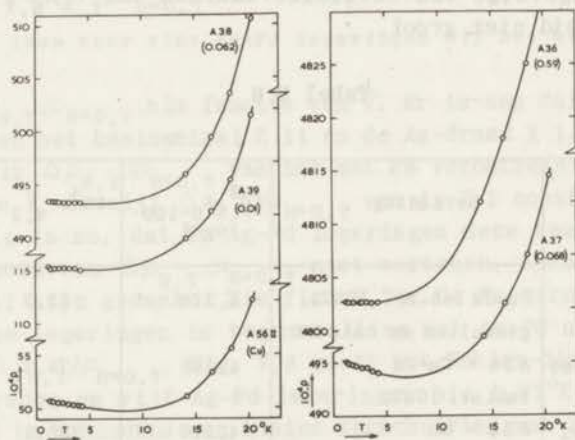


Fig. V,9

$\rho$  vs  $T$  van Cu-Pd. De getallen onder de legeringsnummers geven de effectieve Pd-concentratie.

2 ppm. Het is niet uitgesloten maar wel onwaarschijnlijk, dat ook de Ni-verontreiniging nog van enige invloed is. De rol, die Ni bij het optreden van anomalieën in de weerstand van Cu speelt, is veel kleiner dan die van Fe; zie hiervoor L o s en G e r r i t s e n [1957]. Bij de legeringen is weer met uitzondering van A 37 nauwelijks sprake van een minimum in de elektrische weerstand. Het is merkwaardig, dat in tegenstelling met Au-Pd bij Cu-Pd het minimum door de toevoeging van Pd verdwijnt. Het lijkt of de vaste oplosbaarheid van Fe in Cu door de aanwezigheid van Pd wordt verminderd. (Dit zou met magnetisatiemetingen kunnen worden nagegaan). Bij de uitzondering A 37 correspondeert de waarde van  $r_T$  bij lage  $T$  wel met de waarden van  $\alpha_{0-100}$ . Vergelijk hiertoe in tabel V,6 deze legering met A 38, die ongeveer dezelfde Pd-concentratie bevat. Het is niet uitgesloten, dat A 37 tijdens de bereiding of de bewerking ondanks de voorzorgen toch is verontreinigd met als gevolg een minimum in de weerstand. Dit verklaart uiteraard nog niet de te lage effectieve Pd-concentratie.

Ook voor Cu-Pd geldt de lineaire betrekking 4-1 tussen  $\rho_T$  en  $c$ , zij het onder hetzelfde voorbehoud als bij Au-Pd. Bij lage  $T$  is  $\delta\rho_{i,T} = 0,80 \mu\Omega\text{cm}$  per at% Pd. Volgens L i n d e [1939] is bij  $0^\circ\text{C}$   $\delta\rho_i = 0,89 \mu\Omega\text{cm}$  per at%. De temperatuurafhankelijkheid van  $\delta\rho_{i,T}$  bij lage  $T$  is klein, zodat voor deze legeringen in goede benadering de regel van M a t t h i e s s e n geldt. Zo stijgt bijv. bij A 36  $\delta\rho_{i,T}$  van 0,807 bij  $14,2^\circ\text{K}$  tot 0,809  $\mu\Omega\text{cm}$  per at% bij  $20,4^\circ\text{K}$ .

Fig. V,10a toont het gedrag van de elektrische weerstand van deze legeringen in transversale magneetvelden. Fig. V.10b toont de temperatuurafhankelijkheid van  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  in het He-gebied. De invloed van de Fe-verontreiniging is bij Cu-A 56 II onmiskenbaar. Bij de Cu-Pd legeringen is dit niet het geval. Opmerkelijk is, dat het gedrag van A 37 en A 38 vrijwel hetzelfde is, alhoewel in de soortelijke weerstand van A 37 wel en in die van A 38 niet een minimum voorkomt.

#### 5.1 4 Discussie.

In het algemeen wordt aangenomen, dat de electronenconfiguratie van Pd in vrije toestand  $4d^{10}$  is. Alhoewel de configuratie van Pd, dat in een ander metaal is opgelost, niet hieraan gelijk hoeft te zijn, zullen vermoedelijk niet een of meer electronen de  $d$ -schil verlaten, wanneer Pd in een edel metaal wordt opge-

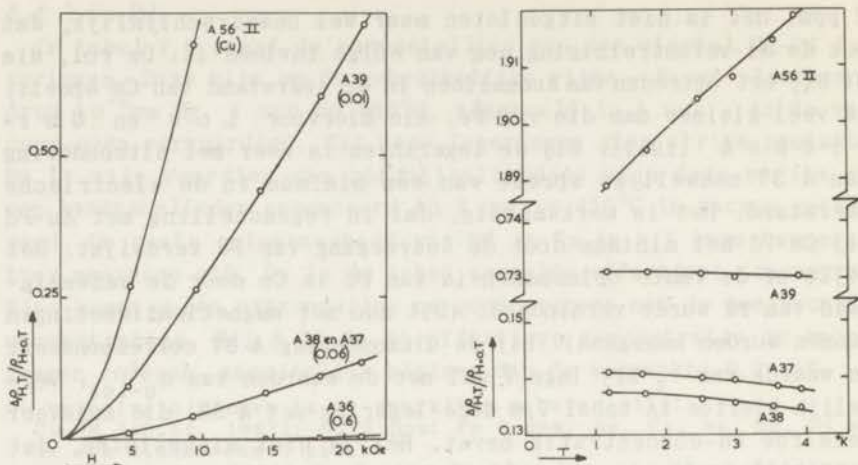


Fig. V, 10a.  $\Delta \rho_{H,T} / \rho_{H=0,T}$  als functie van  $H$  voor Cu-Pd bij  $4,0^{\circ}\text{K}$ .  
 Fig. V, 10b.  $\Delta \rho_{H,T} / \rho_{H=0,T}$  als functie van  $T$  voor Cu-Pd in een veld van  $21,5 \text{ kOe}$ .

lost. Derhalve zijn geen anomale effecten in de weerstand van Cu, Ag en Au met Pd tengevolge van  $s$ - $d$ -verstrooiing te verwachten. Onder de in de vorige paragrafen besproken legeringen komen zowel legeringen met als legeringen zonder minimum voor. O.i. moeten deze minima echter worden toegeschreven aan de in de basismetalen aanwezige Fe-verontreinigingen.

Er is een opvallend verschil tussen de Au-Pd legeringen enerzijds en de Ag-Pd en Cu-Pd legeringen anderzijds. Terwijl in alle Au-Pd legeringen minima voorkomen, waarvan de diepte nog enigszins afhangt van de Pd-concentratie, is dit bij Ag-Pd en Cu-Pd niet het geval. De oorzaak hiervan moet misschien gezocht worden in het verschil tussen de vaste oplosbaarheden bij kamertemperatuur van Fe in Au en van Fe in Ag en Cu. Deze oplosbaarheid is voor Fe in Au enkele at%, terwijl de vaste oplosbaarheid van Fe in Ag en Cu zeer klein is. Als nu de vaste oplosbaarheid van Fe in de edele metalen door Pd zou worden verkleind, zou dit voor Ag en Cu leiden tot een uitscheiding van de Fe-verontreiniging, terwijl dit voor Au nog niet het geval behoeft te zijn. Uiteraard zal een dergelijke uitscheiding sterk afhangen van de afkoelsnelheid van de legeringen. De relatief langzame afkoeling van deze legeringen zou deze uitscheiding hebben bevorderd. In Au-Pd, waarin de Fe-verontreiniging niet is uitgescheiden, zou Pd dezelfde rol als het Sn in de in 4.4 be-

sproken Cu-Sn-Fe legeringen kunnen vervullen en de diepte van het minimum vergroten. Om dit na te gaan zou men afgeschrikte Au-Pd, Ag-Pd en Cu-Pd legeringen, bereid uit een basismetaal met bekende Fe-verontreiniging, moeten onderzoeken. Het is dan te verwachten, dat deze legeringen minima in de weerstand zullen vertonen en dat de diepten van de minima zullen afhangen van de Pd-concentratie.

Door B ä c k l u n d [1958] zijn zowel in verdunde legeringen van Cu, Ag en Au met Pd als in minder verdunde legeringen hiervan minima gevonden. O.i. kunnen deze minima geheel worden toegeschreven aan verontreinigingen in het basismetaal en aan verontreinigingen, die tijdens de verwerking tot draden zijn geïntroduceerd.\*

Veel van hetgeen te zeggen is over de metingen in magneetveld is reeds bij de discussie 4.6 3 van Cu-Sn gezegd. Daar de temperatuurafhankelijkheid van  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  in het He-gebied van Au-Pd geheel is terug te voeren op een Fe-verontreiniging en omdat de magnetische weerstandsverandering van Cu-Pd en Ag-Pd normaal is, kan men concluderen dat Pd in de edele metalen geen anomale magnetische weerstandsverandering veroorzaakt.

## 5.2 Legeringen met Rh.

### 5.2 1 Au-Rh.

Er zijn vier Au-Rh legeringen onderzocht. Deze hebben hetzelfde basismetaal als de in 5.11 besproken Au-Pd legeringen, ondergingen dezelfde mechanische bewerking en dezelfde warmtebehandeling en werden tegelijk met deze legeringen gemeten. De resultaten voor de Au-Rh draden lijken zo sterk op die voor Au-Pd, dat voor een groot deel naar 5.1 1 kan worden verwezen. Tabel V, 7 geeft de samenstelling, de temperatuurscoëfficiënt tussen 0 en 100°C en de resultaten bij lage  $T$ . Een verschil met de Au-Pd legeringen is dat, terwijl Pd goed oplost in Au, de vaste oplosbaarheid van Rh in Au bij kamertemperatuur klein is. Volgens H a n s e n

\* Uit de discussie na een voordracht van L i n d e, B ä c k l u n d en H u m b l e [1959] bleek, dat bijv. de restweerstand  $r$  van het door hen gebruikte Ag-JM  $100 \times 10^{-4}$  was. Deze hoge waarde wordt door hen niet toegeschreven aan verontreinigingen, maar aan de deformatie tijdens de montage (na het temperen). Dit is vermoedelijk niet het geval, omdat de montage dan het karakter van een intensieve koudbewerking moet hebben gehad.

Tabel V,7

leg. nr.	$c_{Rh}$ at%	Bereiding	$10^3 \cdot \alpha_{0-100}$ $^{\circ}K^{-1}$	$T_{min}$ $^{\circ}K$	$10^4 \cdot r_{min}$	$10^4 \cdot \rho_{min}$ $\mu\Omega cm$	$10^4 \cdot (\rho_{1,2}^{-1} - \rho_{min}^{-1})$ $\mu\Omega cm$
Z 9	-	Au-JM lab.nr. 2769, gesmolten en ontgast	4,037	$5,8 \pm 0,2$	78,0	160,7	7,0
Z 4	0,017	Z 2 + Au-JM	3,904	$6,2 \pm 0,2$	373,0	794,5	21,5
Z 3	0,030	id.	3,807	$6,2 \pm 0,2$	478,0	1044,0	18,0
Z 2	0,132	Au-JM lab.nr. 2769 + Rh-JM lab.nr. 2357	3,178	$7,0 \pm 0,2$	1244,0	3245,0	26,8
Z 1	0,158	id.	3,058	$6,2 \pm 0,2$	1471,5	3996,5	17,0

[1958] is de vaste oplosbaarheid van Rh in Au bij 900°C slechts 0,56 at%. Gezien de langzame afkoeling - in ca 1 uur van 1000°C naar kamertemperatuur - is het niet verwonderlijk, dat de in tabel V,7 vermelde effectieve Rh-concentraties aanzienlijk lager zijn dan de nominale concentraties (resp. 0,05- 0,1- 0,4 en 0,8 at%).

De belangrijkste verontreinigingen in het gebruikte Rh-JM lab.nr. 2357 zijn enkele ppm Mg, Ca en Cu. Voor Au-JM lab.nr. 2769 wordt verwezen naar 5.1 1.

Fig. V,11 geeft de soortelijke weerstand van deze legeringen bij laagtemperatuur. Bij elke legering blijkt een minimum in de

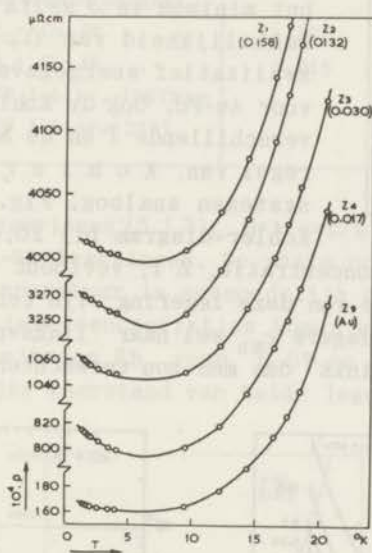


Fig. V,11

$\rho$  als functie van  $T$  voor Au-Rh. De getallen onder de legeringsnummers geven de Rh-concentraties in at%.

weerstand op te treden. Onder hetzelfde voorbehoud als bij de Au-Pd legeringen kan men zeggen, dat voor Au-Rh bij  $T \geq T_{\min}$  het lineaire verband (4-1) tussen  $\rho$  en  $c$  geldt. Bij  $T_{\min}$  is  $\delta\rho_{i,T} = 2,45 \mu\Omega\text{cm}$  per at%. Uit tabel V,8 blijkt, dat  $\delta\rho_{i,T}$  van 0°C tot lage temperaturen veel verandert. Eveneens is  $\delta\rho_{i,T}$  in het  $\text{H}_2$ -gebied sterk temperatuurafhankelijk. De Au-Rh legeringen voldoen dan ook niet aan de regel van **M a t t h i e s s e n**.

Ondanks het feit, dat de minima in  $\rho$  van de legeringen dieper

zijn dan het minimum in  $\rho$  van het basismetaal is er, zoals uit tabel V,7 blijkt, geen duidelijk verband tussen de diepte van het minimum en de Rh-concentratie. Evenals bij Pd in Au zal de oorzaak van de minima gezocht moeten worden in de Fe-verontreiniging in het basismetaal.

Tabel V,8

Au-Rh Z 1	
$T^{\circ}\text{K}$	$\delta\rho_{i,T} \frac{\mu\Omega\text{cm}}{\text{at\%}}$
273,15	4,15
20,43	2,54
18,42	2,52
17,44	2,50
16,40	2,48
14,30	2,46
12,19	2,44
9,50	2,43

De resultaten van de metingen in magneetvelden zijn analoog aan die voor Au-Pd. Fig. V,12a geeft  $\rho$  in verschillende, transversale magneetvelden voor een der Au-Rh legeringen. Bij grote  $H$  verdwijnt het minimum in  $\rho$  zelfs geheel. De  $T$ -afhankelijkheid van  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  wordt kwalitatief weergegeven door fig. V,3a voor Au-Pd. Ook de Kohler-diagrammen bij verschillende  $T$  en de afwijkingen van de regel van Kohler zijn voor beide systemen analoog. Fig. V,12b geeft het Kohler-diagram bij  $20,43^{\circ}\text{K}$ . De legering

met de hoogste Rh-concentratie, Z 1, vertoont een afwijking. De punten van de kromme van deze legering zijn ten opzichte van die der legeringen met lagere  $c_{\text{Rh}}$  wel naar "links-onder" verschoven, maar minder naar "links" dan men zou verwachten.

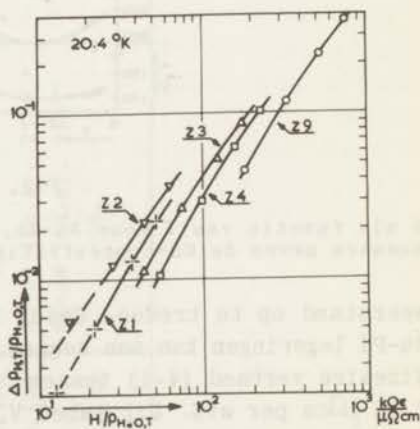
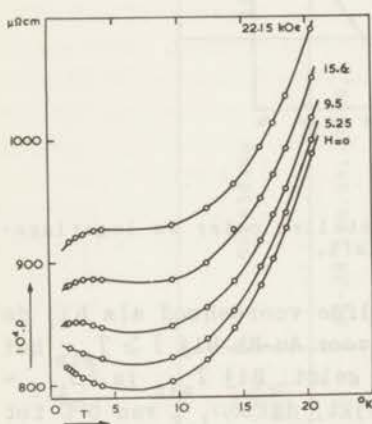


Fig. V,12a.  $\rho$  vs  $T$  in transversale magneetvelden voor Au-Rh Z 4. N.B. Ondanks de grote gelijkens is deze figuur niet dezelfde als fig. V,2.  
Fig. V,12b. Het Kohler-diagram van de Au-Rh legeringen bij  $20,43^{\circ}\text{K}$ .



### 5.2 2 Cu-Rh.

Van twee Cu-Rh legeringen is de weerstand bij lage  $T$  onderzocht. Tabel V,9 geeft de samenstelling van deze legeringen. Zij zijn op dezelfde wijze en uit hetzelfde basismetaal vervaar-

Tabel V,9

leg. nr.	$c_{Rh}$ at%	Bereiding	$10^3 \cdot \alpha_{0-100}$ $OK^{-1}$	$10^4 \cdot r_{4,2}$	$10^4 \cdot \rho_{4,2}$ $\mu\Omega cm$
A 56 II	-	Cu-JM lab.nr. 10872, gesmolten en ontgast	4,316	32,2	50,3
A 44	0,012	A 42 + Cu-JM	4,186	273,6	441,7
A 42	0,20	A 40 + Cu-JM	2,815	2777,5	6771
A 40	1	Cu-JM lab.nr. 10872 en Rh-JM lab.nr. 2357			

digd als de Cu-Pd legeringen;(5.1 3). Het gebruikte Rh is hetzelfde als dat van de Au-Rh legeringen. De vaste oplosbaarheid van Rh in Cu bij kamertemperatuur is vermoedelijk groot; H a n s e n [1958]. De effectieve concentraties komen goed overeen met de toegevoegde hoeveelheden Rh, resp. 0,01 en 0,2 at%. Fig. V,13 geeft de soortelijke weerstand van beide legeringen. Hierin ko-

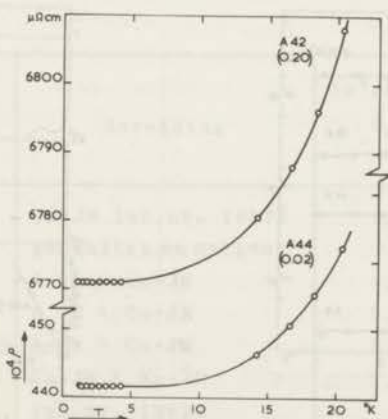


Fig. V,13

$\rho$  vs  $T$  van Cu-Rh.

men geen minima voor. Het basismetaal heeft, zoals in 5.1 3 is vermeld, wel een minimum. De twee legeringen voldoen aan de lineaire relatie tussen  $\rho$  en  $c$ , 4-1, met

Tabel V,10

Cu-Rh A 44	
$T^{\circ}\text{K}$	$\delta\rho_{i,T} \frac{\mu\Omega\text{cm}}{\text{at\%}}$
273,15	4,4
20,43	3,35
18,41	3,33
16,62	3,31
14,16	3,29
4,25	3,26

$\delta\rho_{i,T} = 3,3 \mu\Omega\text{cm}$  per at% Rh. De daling van  $\delta\rho_{i,T}$  van  $0^{\circ}\text{C}$  tot He-temperaturen is vrij groot. Zoals reeds uit fig. V,13 is te zien, is ook in het  $\text{H}_2$ -gebied  $\delta\rho_{i,T}$  temperatuurafhankelijk. Deze afwijking van de regel van Matthiessen is voor een der legeringen weergegeven in tabel V,10.

Ook de magnetische weerstandsverandering van deze legeringen is geheel analoog aan die van Cu-Pd. Fig. V,14a geeft  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  van Cu-Rh A 44 in enkele transversale magneetvelden bij He-temperaturen. Ook hier is geen invloed van de Fe-verontreiniging in het basismetaal te bespeuren. Fig. V,14b geeft het Kohler-diagram van beide legeringen.

diagram van beide legeringen.

Gezien het feit, dat er in de weerstand van deze legeringen geen minima optraden en dat ook de metingen in magneetveld geen aanleiding tot een uitvoeriger onderzoek gaven, werd met deze twee legeringen volstaan.

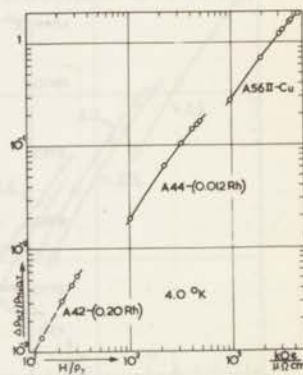
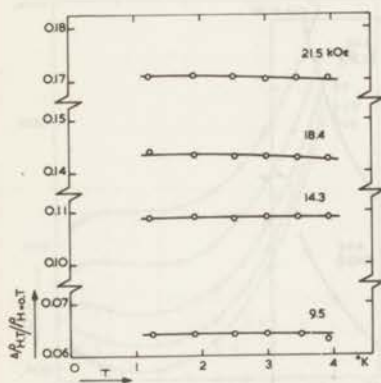


Fig. V,14a.  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  van Cu-Rh A 44 bij lage  $T$ . Het gedrag van Cu-Rh A 42 is kwalitatief hieraan gelijk.

Fig. V,14b. Het Kohler-diagram van de twee Cu-Rh legeringen en het basismetaal bij  $4^{\circ}\text{K}$ .

### 5.2 3 Discussie.

Deze kan wegens de grote overeenkomst met de Pd bevattende legeringen zeer kort zijn. Er kan worden volstaan met de volgende conclusies:

- Vrijwel zeker worden de minima in de weerstand van Au-Rh niet veroorzaakt door Rh, maar door de Fe-verontreiniging in het basismetaal.
- Rh veroorzaakt in de elektrische weerstand van Cu-Rh geen minimum.
- Als Pd inderdaad, zoals in 5.1 4 is gesuggereerd, de vaste oplosbaarheid van Fe in de edele metalen beïnvloedt, is dit ook met Rh het geval.

Uit de literatuur zijn geen vergelijkbare metingen aan verdunde legeringen met Rh bekend.

### 5.3 Legeringen met Ru.

Over legeringen van de edele metalen met Ru is weinig bekend. De enige gegevens over Cu-Ru zijn die van *L i n d e* [1932c]; volgens deze is de vaste oplosbaarheid van Ru in Cu bij 900°C verwaarloosbaar klein. Desondanks is geprobeerd een aantal Cu-Ru legeringen te maken.

Tabel V,11

leg. nr.	nom. $c_{Ru}$ at%	Bereiding	$10^3 \cdot \alpha_{0-100} \text{ } ^\circ K^{-1}$	$10^4 \cdot r_{4,2}$
A 56 II	-	Cu-JM lab.nr. 10872 gesmolten en ontgast	4,316	32,2
A 34	0,05	A 33 + Cu-JM	4,037	528,8
A 33	0,2	A 32 + Cu-JM	3,958	710,5
A 32	0,5	A 24 + Cu-JM	3,869	862,0
A 24	1,0	Cu-JM + Ru-JM lab.nr. 1892a	3,939	826,4
D 10	3,0	Cu-Asarco I + Ru-JM lab.nr. 3842	3,897	-

### 5.3 1 Cu-Ru.

Tabel V,11 geeft de bereiding van de onderzochte legeringen. De daarin vermelde concentraties geven de toegevoegde hoeveelheden Ru. De smeltprocedure in de vacuum-oven was als volgt: De in de smeltkroes samengevoegde componenten werden onder voortdurend pompen langzaam verhit en gesmolten bij een druk van ca  $3 \times 10^{-6}$  mm Hg. Na een half uur op  $1130^{\circ}\text{C}$  te zijn geweest, werden de legeringen een uur gegloeid op  $1000^{\circ}\text{C}$ , waarna zij in ca een uur afkoelden tot kamertemperatuur. Bij de legering A 24, die als uitgangsmateriaal voor de andere A-legeringen diende, was het Ru-poeder ogenschijnlijk goed opgelost. Microscopisch onderzoek toonde echter aan, dat een groot deel van het Ru bij het vastworden weer was uitgescheiden. Dit was ook met D 10 het geval. De strips, die uit deze legeringen zijn gemaakt, zijn na de montage  $3\frac{1}{2}$  uur in vacuum getemperd op  $450^{\circ}\text{C}$ .

Voor de zuiverheid van Cu-JM lab.nr. 10872 wordt verwezen naar 5.1 3. Ru-JM lab.nr. 1892 a heeft een zuiverheid van 99,998%. De verontreinigingen hierin zijn Rh, Pd, Mg en Na. Ru-JM lab.nr. 3842 bevat als voornaamste verontreiniging 4 ppm Si en 2 ppm Fe. Uit tabel V,11 blijkt, dat  $\alpha_{0-100}$  aanvankelijk daalt met toenemende  $c_{\text{Ru}}$ , maar voor  $c_{\text{Ru}} > 0,2$  at% niet veel meer verandert. Evenzo stijgt  $r_{\text{T}}$  met toenemende  $c_{\text{Ru}}$ , maar wordt bij  $c_{\text{Ru}} = 0,2$  at% ongeveer constant. Vermoedelijk is de vaste oplosbaarheid van Ru in Cu weliswaar klein, doch geenszins "verwaarloosbaar klein", zoals door L i n d e [1932c] wordt opgegeven. De hoeveelheid Ru, die bij de gebruikte procedure bij kamertemperatuur in vaste oplossing bleef, is van de orde van 0,1 at%.

Fig. V,15a geeft de gereduceerde weerstand  $r_{\text{T}} = R_{\text{T}}/R_{0^{\circ}\text{C}}$  van vier der legeringen bij lage temperatuur. Bij twee ervan komt geen minimum voor en bij één een zeer zwak. A 24 daarentegen vertoont een duidelijk minimum. Toch is vermoedelijk Ru hier niet de oorzaak van dit minimum. A 32 en A 33, die volgens de waarden van  $\alpha_{0-100}$  en  $r_{4,2}$  vrijwel dezelfde effectieve Ru-concentratie hebben, vertonen geen minimum. Bovendien zijn deze legeringen door verdunning uit het materiaal A 24 verkregen. Wellicht is een Fe-verontreiniging, die tijdens de verwerking tot strip is geïntroduceerd, de werkelijke oorzaak.

De lineaire relatie tussen  $r_{4,2}$  en  $\alpha_{0-100}$ , zie fig. V,15b, wijst erop, dat zowel de lineaire relatie tussen  $\rho$  en  $c$  bij  $0^{\circ}\text{C}$  (3-3) als de analoge betrekking bij lage temperatuur (4-1) geldt. A 24 is hier weer een uitzondering.

Het gedrag van de elektrische weerstand van Cu-Ru in magneetvelden is analoog aan dat van de weerstand van bijv. Cu-Sn lege-

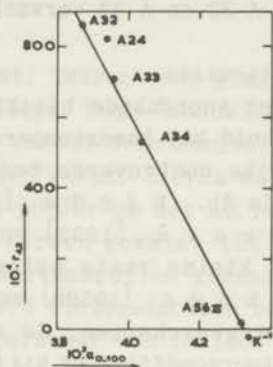
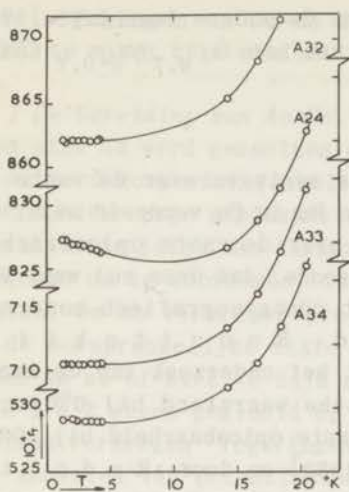


Fig. V,15a.  $r_T$  als functie van  $T$  voor Cu-Ru.

Fig. V,15b.  $r_{4,2}$  als functie van  $\alpha_{0-100}$  voor dezelfde legeringen.

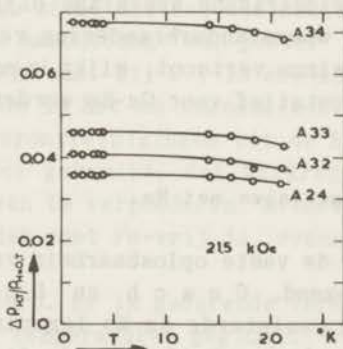
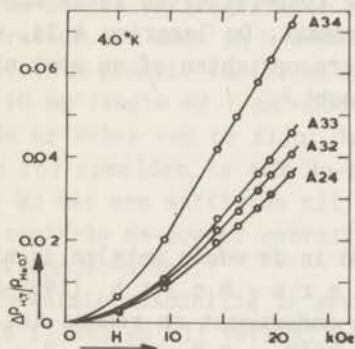


Fig. V,16a.  $\Delta \rho_{H,T} / \rho_{H=0,T}$  voor Cu-Ru in transversale magneetvelden bij  $4,0^\circ\text{K}$ .

Fig. V,16b. De temperatuurafhankelijkheid van  $\Delta \rho_{H,T} / \rho_{H=0,T}$  van deze legeringen bij  $21,5 \text{ kOe}$ .

ringen. In fig. V,16a staat de magnetische weerstandsverandering in transversale velden bij  $4,0^\circ\text{K}$ . Fig. V,16b geeft  $\Delta \rho_{H,T} / \rho_{H=0,T}$  als functie van  $T$ . De waarden van  $\Delta \rho_{H,T} / \rho_{H=0,T}$  zijn te klein om met enige nauwkeurigheid een eventuele invloed van de Fe-verontreiniging in het basismetaal te bepalen. Wel is opmerkelijk, dat de waarden voor  $\Delta \rho_{H,T} / \rho_{H=0,T}$  van de vermoedelijk verontreinigde

legering A 24 lager zijn dan die van de andere legeringen. Volgens de waarden van  $\alpha_{0-100}$  en  $r_{4,2}$  zou men  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  tussen die van A 32 en A 33 verwachten.

### 5.3 2 Discussie.

Uit het voorgaande blijkt, dat de meningen over de vaste oplosbaarheid bij kamertemperatuur van Ru in Cu verdeeld zijn. Een dergelijke controverse bestaat er over de vaste oplosbaarheid van Ru in Au. *L i n d e* [1931b] meende, dat deze nul was. Volgens *B y e r s* [1932] volgde uit röntgenografisch onderzoek wel een kleine vaste oplosbaarheid. *R u d n i t s k i i* en *N o v i k o v a* [1959b] vonden uit het onderzoek van de mechanische eigenschappen, de elektrische weerstand bij 0°C en de temperatuurscoëfficiënt bij 0°C een vaste oplosbaarheid bij 1000°C van ca 0,1 at%. Door *B y e r s* [1932] en door *R u d n i t s k i i* en *N o v i k o v a* [1959a] werd voor Ru in Ag een vaste oplosbaarheid van dezelfde orde van grootte gevonden.

De belangrijkste conclusie, die men uit de beschreven metingen kan trekken, is dat het overgangsmetaal Ru in Cu geen anomalieën in de elektrische weerstand bij lage temperatuur en in de magnetische weerstandsverandering veroorzaakt. De legering A 24, die een minimum vertoont, wijkt in meerdere opzichten af en moet niet representatief voor Cu-Ru worden geacht.

### 5.4 Legeringen met Mo.

Over de vaste oplosbaarheid van Mo in de edele metalen is niet veel bekend. *G e a c h* en *S u m m e r s - S m i t h* [1953-54] hebben gesinterde Au-Mo legeringen onderzocht en vonden dat de vaste oplosbaarheid van Mo in Au bij 20°C ca 0,7 at% is. *B o l k* [1957] nam waar, dat Mo-markeringsdraden, die gebruikt werden bij het onderzoek van het Kirkendall-effect in het systeem Au-Pt, na enige tijd bij hoge temperatuur oplossen in het omringende materiaal. Dit wees op de mogelijkheid om bij hoge temperaturen Mo in vast Au op te lossen en daarom werd geprobeerd een aantal Au-Mo legeringen op een soortgelijke wijze te maken.

*D r e i b h o l z* [1924] vond dat Mo bij 1600°C tot ca 6% oplosbaar is in vloeibaar Ag. Over de vaste oplosbaarheid van Mo in Ag is niets bekend. Er is geprobeerd op dezelfde wijze als bij Au-Mo een aantal Ag-Mo legeringen te maken. Cu en Mo lossen zelfs in vloeibare toestand niet in elkaar op; *H a n s e n*

[1958]. Pogingen om Cu-Mo legeringen in de vacuum-oven bij 1600°C te maken zijn mislukt.

#### 5.4 1 De bereiding van Au-Mo.

Een stuk Au werd gesmolten en ontgast. Tussen twee plakjes van dit Au werd Mo-poeder (enkele at%) gelegd. Deze "sandwich" werd in een smeltkroesje geplaatst en in de vacuum-oven verhit, totdat de stukjes Au juist aan elkaar gesmolten waren. Hierna werd snel afgekoeld om te voorkomen, dat het Mo-poeder op het Au zou gaan drijven. De zo verkregen preparaten werden gewalst tot ca 1/3 van de oorspronkelijke dikte en in kwartsampullen gedaan. Deze werden na al of niet te zijn geëvacueerd dichtgesmolten en gedurende 1 à 2 weken gegloeid op een temperatuur van ca 1000°C. Uit de aldus verkregen "legeringen" werden strips gemaakt, die na te zijn voorzien van potentiaalbandjes en na te zijn gemonteerd op een kwartscylinder, gedurende 4½ uur werden getemperd in vacuum op 500°C. Tabel V,12 geeft een overzicht van de verschillende pogingen, die zijn gedaan. Zowel de vorm als de zuiverheid van het toegevoegde Mo is gevarieerd. Bij de A- en B-legeringen is het Mo-poeder verkregen door een Mo-staaf met een widiabeitel af te draaien. De maat in  $\mu$  achter de aanduiding "Mo, poeder" geeft ongeveer de grootte van de Mo-korrels aan. Bij C 1 is een staafje van 10 mm lengte en 1 mm<sup>2</sup> doorsnede in het Au ingesmolten. Teneinde er zeker van te zijn, dat verontreinigingen uit de beitel geen rol speelden, is ook Mo-poeder gebruikt, dat verkregen is door Mo met een saffieren slijpsteen te verpoederen. Eveneens is ter controle Mo-poeder gebruikt, dat niet Fe-vrij is, evenals Fe bevattend Mo-draad.\*

Ook de warmtebehandeling is gevariëerd. Er is gedurende verschillende tijden en bij verschillende temperaturen gegloeid. De homogeniteit van de preparaten is gecontroleerd door twee of meer strips uit verschillende delen van een preparaat te onderzoeken.

De verontreinigingen in de gebruikte metalen zijn:

Au-JM lab.nr. 10350: Pb, Cu, Ag, Ca en Na elk ca 1 ppm.

Mo-JM lab.nr. 4537: kleine hoeveelheden Cu, Mg, Ca en Fe.

Mo-JM lab.nr. 2866: kleine hoeveelheden Cu en Mg.

Om na te gaan of het langdurige gloeien in kwarts geen verontreinigingen ten gevolge had, wier invloed op de elektrische weerstand ten onrechte aan Mo zou kunnen worden toegeschreven, werd aan een aantal Au-preparaten dezelfde behandeling gegeven als de Au-Mo preparaten.

\* Voor het ter beschikking stellen van dit Mo-poeder en -draad ben ik Prof.Dr.Ir. J. A. H a r i n g x van de N.V. P h i l i p s zeer erkentelijk.

Tabel

leg.	leg.nr.	Oorsprong en lab.nr.		Bijzonderheden
		Au	Mo	
Au	A 17	JM 10350	-	Au, gesmolten en ontgast
Au-Mo	A 18 I	JM 10350	JM 4537	Mo, poeder, 30 $\mu$
	II	"	"	"
	III	"	"	"
Au	C 3	JM 10350	-	Au, gesmolten en ontgast
Au	C 2 A	"	-	Au, ongesmolten
Au	C 2 B	"	-	"
Au-Mo	B 34	JM 10350	JM 4537	Mo, poeder, 10 $\mu$
Au-Mo	B 31	"	"	Mo, poeder, 10 $\mu$
Au-Mo	B 33	"	"	Mo, poeder, 50 $\mu$
Au-Mo	C 1	"	"	Mo, staafje
Au	C 11 A	JM 10350	-	Au, gesmolten en ontgast
Au	C 11 B	"	-	"
Au-Mo	C 9	JM 10350	JM 2866	Mo, poeder, saffier
Au-Mo	C 12	"	"	"
Au-Mo	C 10	"	"	"
Au-Mo	C 14	"	"	"
Au-Mo	C 15	JM 10350	Philips	Mo 99,9%, poeder, niet Fe-vrij
Au-Mo	C 16	JM 10350	Philips	Mo 99,9%, draad 80 $\mu$ , niet Fe vrij

\*  $r_{4,2}$  i.p.v.  $r_{min}$ 

\*\* Het is niet onmogelijk, dat bij deze legeringen de temperatuur tijdelijk boven 1000°C is geweest.

V, 12

Warmtebehandeling			$10^3 \cdot \alpha_{0-100}$ in $^{\circ}\text{K}^{-1}$		$T_{min}$ in $^{\circ}\text{K}$	$10^4 \cdot r_{min}$
dagen	lucht/vac.	$T$ in $^{\circ}\text{C}$	ongetemperd	getemperd		
7	lucht	1025	4,007	4,026	-	21,0*
7	lucht	1025	3,719	3,805	8,2	535,0
"	"	"	3,727	3,818	8,2	506,5
"	"	"	3,734	-	(8,2)	-
20	vac.	950	-	4,024	5,3	48,65
20	vac.	950	-	4,030	4,5	24,60
10	vac.	950	-	4,033	4,7	29,05
8	vac.	950	-	{ 4,033	4,5	29,90
				{ 4,032	4,5	28,30
20	vac.	950	-	{ 4,024	5,3	47,20
				{ 4,024	5,3	48,00
20	vac.	950	-	{ 4,026	5,7	44,60
				{ 4,027	5,7	39,45
30	vac.	950	-	{ 4,027	4,8	28,40
				{ 4,034	4,8	30,15
				{ 4,030	4,8	29,90
4	lucht	1000	-	4,046	-	12,45*
4	vac.	1000	-	4,037	$5 \pm 0,5$	43,00
4	lucht	1000**	-	3,997	-	72,25*
4	vac.	1000**	-	{ 3,984	6	156,5
				{ 3,980	6	156,9
8	vac.	1000	-	4,012	4,5	67,8
8	vac.	1000	-	4,013	5	72,0
4	vac.	1000	-	{ 4,037	5	32,2
				{ 4,037	5	31,0
4	vac.	1000	-	{ 4,039	5	32,2
				{ 4,040	5	29,9



Uit de waarden van  $\alpha_{0-100}$  in tabel V,12 blijkt, dat in slechts enkele gevallen - A 18, C 9 en C 12 en misschien C 10 en C 14 - noemenswaardige hoeveelheden Mo zijn opgelost. In alle andere gevallen is de temperatuurscoëfficiënt vrijwel gelijk aan die van het identiek behandelde Au. Uit de  $\alpha_{0-100}$  van het zuivere Au blijkt, dat dit niet is verontreinigd tengevolge van de behandeling. Uit de gelijkheid van  $\alpha_{0-100}$  van de uit verschillende delen van eenzelfde legering afkomstige strips blijkt, dat deze goed homogeen zijn. Uit tabel V,12 blijkt tevens, dat voornamelijk de gloeitemperatuur van belang is voor het oplossen van Mo in vast Au. Het is in dit verband juist merkwaardig, dat voor C 9 en C 10 niet met zekerheid kan worden gezegd, dat zij niet tijdelijk boven  $1000^{\circ}\text{C}$  zijn geweest.

#### 5.4 2 De elektrische weerstand van Au-Mo bij lage temperatuur.

In tabel V,12 zijn ook de meetresultaten van de weerstand bij lage  $T$  vermeld. Uit de waarden van  $r_{\min}$  kunnen, wat betreft het oplossen van Mo en de homogeniteit van de preparaten, dezelfde conclusies worden getrokken als uit de waarden van  $\alpha_{0-100}$ . Bij bijna alle strips komt een meer of minder diep minimum in de elektrische weerstand voor. De uitzonderingen zijn de zuivere Au-preparaten, die in lucht zijn gegloeid. De hoeveelheid  $\text{O}_2$  in de lucht in de kwartsampullen is ruim voldoende om een kleine Fe-verontreiniging in het Au volledig te oxyderen. Volgens de spectrografische analyse bevatte het Au geen meetbare hoeveelheid Fe, zodat de (kleine) minima in de in vacuum gegloeide Au-preparaten het gevolg moeten zijn van tijdens de bewerking geïntroduceerde verontreinigingen. Ook bij de "Au-Mo" preparaten, waarin geen Mo is opgelost, zullen de eveneens kleine minima aan dergelijke verontreinigingen moeten worden toegeschreven. De diepte van het minimum en  $T_{\min}$  wijzen op een verontreiniging van ca 1 ppm Fe. De strips A 18 hebben zoals fig. V,17 laat zien diepe minima in de weerstand. Uit fig. V,18 blijkt dat ook C 12 een tamelijk diep minimum vertoont. In deze figuur valt op, dat ondanks de waarde van  $r_T$  voor C 10, die op een kleine hoeveelheid opgelost Mo wijst, het minimum in de weerstand toch wel klein is vergeleken met C 14, die ongeveer dezelfde Mo-concentratie moet hebben. De legering C 9, die in lucht gegloeid is, vertoont geen minimum. De kleine hoeveelheid Mo, die erin is opgelost, is vermoedelijk geoxydeerd. Als dit inderdaad het geval zou zijn, zou ook bij A 18 een deel van het Mo geoxydeerd moeten zijn. De in de kwartsampul aanwezige  $\text{O}_2$  was evenwel zeker

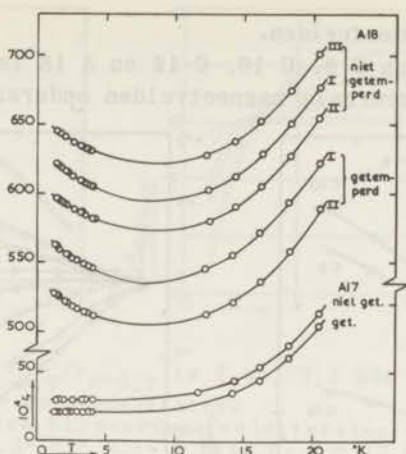


Fig. V, 17

$r_T$  als functie van  $T$  van Au-Mo A 18 en het basismetaleel A 17. Het al of niet getemperd zijn slaat op het temperproces na de montage van de strips.

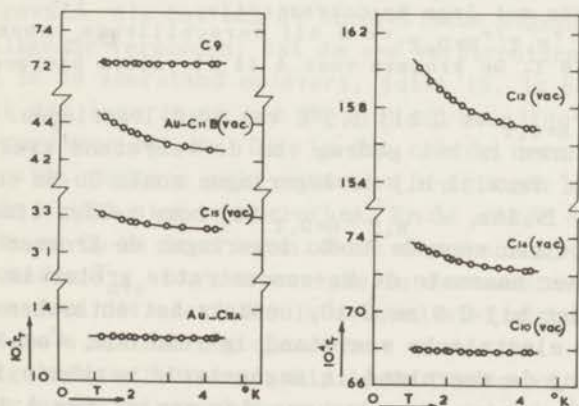


Fig. V, 18

$r_T$  van enkele andere Au-Mo legeringen en zuiver Au bij He-temperaturen.

niet toereikend om alle Mo te oxyderen. Uit de figuren blijkt, dat met stijgende Mo-concentratie de diepte van het minimum toeneemt.\*

\* In fig. V, 17 en 18 is  $r_T$  afgebeeld. Dit geeft een geflatteerd beeld voor de diepten van de minima. Bij gelijke  $r_{1,2} - r_{\min}$  is de absolute diepte  $\rho_{1,2} - \rho_{\min}$  van een legering met hoge  $r_{\min}$  veel groter dan die van een legering met lage  $r_{\min}$ ; zie ook hoofdstuk IV.

### 5.4 3 Au-Mo in magneetvelden.

Van de legeringen C 9, C 10, C 12 en A 18 is de elektrische weerstand in transversale magneetvelden onderzocht. Fig. V, 19a

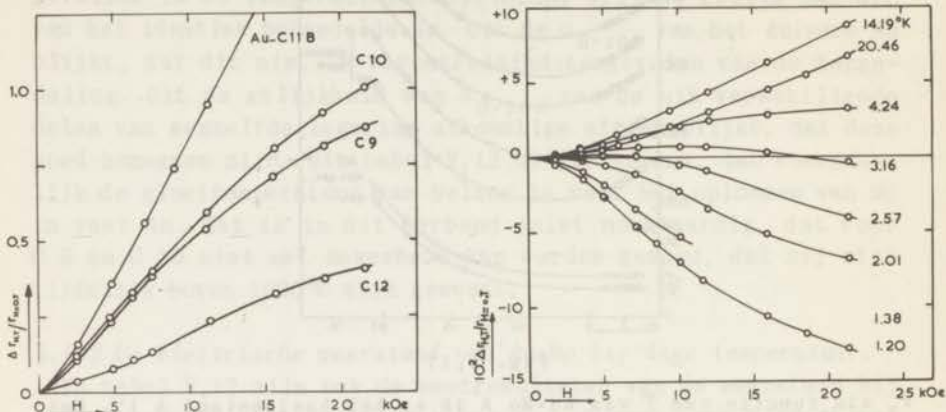


Fig. V, 19a.  $\Delta r_{H,T}/r_{H=0,T}$  vs  $H$  bij  $1,20^\circ\text{K}$  voor zuiver Au en de Au-Mo legeringen met lage Mo-concentratie.

Fig. V, 19b.  $\Delta r_{H,T}/r_{H=0,T}$  vs  $H$  bij verschillende temperaturen voor Au-Mo A 18 I. De krommen voor A 18 II vallen hiermee samen.

geeft  $\Delta r_{H,T}/r_{H=0,T}$  vs  $H$  bij  $1,2^\circ\text{K}$  van de C-legeringen. Bij andere temperaturen is het gedrag van de weerstand kwalitatief hieraan gelijk. Terwijl bij de legeringen zoals Cu-Sn en Au-Pd, zie bijv. fig. IV, 16a,  $\Delta r_{H,T}/r_{H=0,T}$  bij hoge velden lineair met  $H$  verandert, buigen voor de Au-Mo legeringen de krommen naar de H-as en wel meer naarmate de Mo-concentratie groter is. Het is opmerkelijk, dat bij C 9 en C 10, ondanks het ontbreken van een minimum in de elektrische weerstand in veld nul, toch een invloed van Mo op de weerstand in magneetveld merkbaar is. Fig. V, 19b geeft  $\Delta r_{H,T}/r_{H=0,T}$  voor een der strips van A 18 weer. Terwijl bij  $H_2$ -temperaturen en bij het kookpunt van He de elektrische weerstand nog toeneemt in een magneetveld, daalt deze bij lagere temperaturen. Deze legering, die de hoogste Mo-concentratie van de onderzochte legeringen heeft, vertoont dus hetzelfde gedrag als sommige Ag-Mn legeringen van Gerritsen en Linde [1951b] en van de Cu-Mn legeringen van Gerritsen [1953] en Schmitt en Jacobs [1957]. Ook voor Au-Fe zijn door Gerritsen [1957] soortgelijke figuren gevonden. Fig. V, 20a toont de temperatuurafhankelijkheid van de legeringen met lage Mo-concentraties en fig. V, 20b hetzelfde voor de legering A 18.

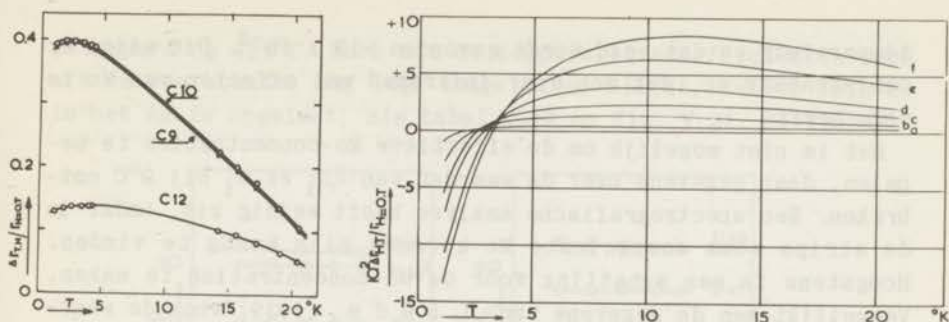


Fig. V, 20a.  $\Delta r_{H,T}/r_{H=0,T}$  vs  $T$  bij 7,5 kOe voor de Au-Mo legeringen met lage Mo-concentratie.

Fig. V, 20b. Idem bij meerdere veldsterkten voor Au-Mo A 18 I. a = 2,5- b = 5,0- c = 7,5- d = 10,0- e = 15,0- f = 20,0 kOe.

#### 5.4 4 Discussie.

De electronenconfiguratie van Mo is  $4d^5 5s$ . Evenals bij Mn, dat de configuratie  $3d^5 4s^2$  heeft, is de  $d$ -schil slechts voor de helft gevuld. Als het aan de theoretische suggesties ten grondslag liggende vermoeden, dat de  $s$ - $d$  verstrooiing de anomale effecten in de weerstand oplevert, juist is, is het niet verwonderlijk dat legeringen met Mo zich op dezelfde wijze gedragen als legeringen met Mn. Dit is dan ook de reden, waarom zulke uitgebreide pogingen zijn gedaan om legeringen met Mo te maken. En zoals blijkt niet ten onrechte. Er is echter één verschil met de Ag-Mn en Cu-Mn legeringen. Deze vertonen bij lage concentraties beneden  $T_{\min}$  nog een maximum in de weerstand. De Au-Mo legeringen doen dit niet. Het is evenwel niet uitgesloten, dat bij  $T < 1^\circ\text{K}$  zo'n maximum nog optreedt.

Soortgelijke effecten als bij Ag-Mn treden ook in Au-Fe op. In het voorgaande is nogal de nadruk gelegd op de invloed van Fe-verontreinigingen. Het is derhalve goed zich er rekenschap van te geven, dat de bij Au-Mo waargenomen effecten niet het gevolg kunnen zijn van een toevallige (grote) Fe-verontreiniging, die tijdens de bewerking is geïntroduceerd. Als bijv. de legering A 18 Fe zou bevatten in plaats van Mo, zou dit volgens de waarde van  $\alpha_{0-100}$  0,02 at% zijn. Volgens Gerritsen [1957] zou dan  $r_{\min}$  ca  $850 \times 10^{-4}$  moeten zijn in plaats van de waargenomen waarde  $500 \times 10^{-4}$ . Ook de diepte van het minimum zou niet kloppen. Bij de magnetische weerstandsverandering treedt een nog groter discrepantie op. Bij  $T = 1,3^\circ\text{K}$  en  $H = 21$  kOe zou  $\Delta r_{H,T}/r_{H=0,T}$  ongeveer  $-4 \times 10^{-2}$  moeten zijn, terwijl voor A 18 bij die

temperatuur en dat veld wordt gevonden  $-12 \times 10^{-2}$ . Dit wijst er onmiskenbaar op, dat men hier inderdaad met effecten van Mo te doen heeft.

Het is niet mogelijk om de effectieve Mo-concentraties te bepalen, daar gegevens over de waarden van  $\delta\rho_1$  en  $\alpha_1$  bij  $0^\circ\text{C}$  ontbreken. Een spectrografische analyse heeft weinig zin, omdat in de strips soms onopgeloste Mo-korrels zijn terug te vinden. Hoogstens is een schatting voor de Mo-concentraties te maken. Vergelijkt men de gegevens van *L i n d e* [1939] voor de waarden van  $\delta\rho_1$  van verschillende metalen opgelost in Au met elkaar, dan is voor Mo een waarde van  $\delta\rho_1 \approx 4 \mu\Omega\text{cm}$  per at% vermoedelijk geen slechte schatting. Hieruit zouden dan voor de verschillende Au-Mo legeringen de volgende effectieve Mo-concentraties volgen: A 18-c = 0,03 at%, C 12-c = 0,01 at%, C 9-c = 0,006 at% en C 10-c = 0,004 at%.

#### 5.4 5 "Ag-Mo".

Gezien het gedeeltelijke succes met Au-Mo werden pogingen gedaan om op dezelfde wijze Mo in vast Ag op te lossen. Tussen twee plakjes ontgast Ag werd Mo-poeder gelegd. Deze plakjes werden in de vacuum-oven aan elkaar gesmolten. De zo verkregen preparaten werden gewalst tot  $1/3$  van de oorspronkelijke dikte en in kwartsampullen gedaan. Deze werden vacuum gepompt en afgesmolten. De ampullen werden 14 dagen gegloeid op  $885^\circ\text{C}$ . Uit de preparaten werden strips gemaakt, die na de montage  $3\frac{1}{2}$  uur in vacuum werden

Tabel V, 13

leg. nr.	leg.	Bereiding	$10^3 \cdot \alpha_{0-100}$ $^\circ\text{K}^{-1}$	$10^4 \cdot r_{4,2}$	$10^4 \cdot \rho_{4,2}$ $\mu\Omega\text{cm}$
D 43 <sup>A</sup>	Ag	Ag-Tadanac, gesmolten en ontgast, 14 dagen op $885^\circ\text{C}$ in vacuum.	4,094	30,25	44,62
D 38	Ag-Mo	Ag-Tadanac + Mo-JM lab.nr. 4537, 14 dagen op $885^\circ\text{C}$ in vacuum.	4,087	41,41	61,08
D 39	Ag-Mo	id.	4,117	30,85	45,50
D 40	Ag-Mo	id.	4,091	27,32	40,30
D 41	Ag-Mo	id.	4,077	39,19	57,81

getemperd op 425°C. Noch uit de temperatuurscoëfficiënten noch uit de weerstanden bij lage temperatuur blijkt, dat er enig Mo in het Ag is opgelost; zie tabel V,13 en fig. V,21. De tempera-

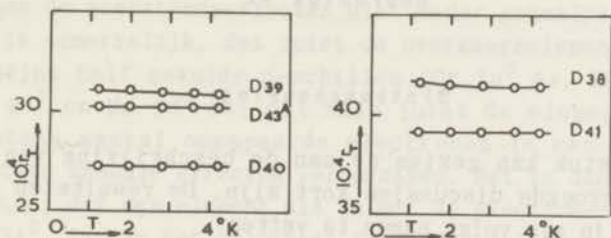


Fig. V,21

$r_T$  van de "Ag-Mo" preparaten bij lage temperatuur.

tuurscoëfficiënten fluctueren om de waarde van  $\alpha_{0-100}$  van het zuivere Ag. (Dit Ag-Tadanac heeft volgens de fabrikant een zuiverheid van 99,9999%). Ook de waarden van  $r_T$  van de preparaten zijn vrijwel gelijk aan die van Ag. Evenmin is er bij een der "legeringen" een duidelijk minimum aanwijsbaar. Omdat, zoals bij Au-Mo bleek, de temperatuur bij het oplossen via een diffusieproces de bepalende grootte is, is wellicht de gekozen gloeitemperatuur te laag geweest. Deze kon echter in verband met het smeltpunt van Ag niet veel hoger worden gekozen.

## HOOFDSTUK VI

### Slotbeschouwing

Dit hoofdstuk kan gezien de aan de beschrijving van de metingen toegevoegde discussies kort zijn. De resultaten van het onderzoek zijn als volgt samen te vatten:

1. Op metallurgisch gebied:

Voor enkele metalen, waarvan tot nu toe werd aangenomen dat zij bij kamertemperatuur niet in vaste oplossing in de edele metalen kunnen voorkomen, werd een kleine vaste oplosbaarheid gevonden. Dit is het geval met Mo in Au en Ru in Cu.

2. Op het gebied van de elektrische weerstand bij lage temperaturen:

a. Uit de hoofdstukken IV en V blijkt, dat zelfs een zeer kleine Fe-verontreiniging in het basismetaal relatief grote effecten in de weerstand geeft. Dit kan aanleiding geven tot foutieve conclusies over het effect van het bewust toegevoegde metaal.

Tabel VI, 1

leg.	Electr. weerstand bij lage $T$	$\Delta R_{H,T}/R_{H=0,T}$ in magnetveld
Cu-Pd	geen minimum	pos.
Ag-Pd	id.	id.
Au-Pd	id.	id.
Cu-Rh	geen minimum	pos.
Au-Rh	id.	id.
Cu-Ru	geen minimum	pos.
Au-Mo	minimum $T_{\min}(c)$	pos. en neg. afh. van $c$

- b. Van de hier onderzochte overgangsmetalen veroorzaakt alleen Mo, opgelost in Au, anomale weerstandseffecten. Tabel I,1 zou kunnen worden uitgebreid met tabel VI,1. Daar de effectieve Mo-concentraties in de Au-Mo legeringen niet bekend zijn, kunnen de weerstandseffecten niet nader geanalyseerd worden. Het is opmerkelijk, dat juist de overgangselementen met half of bijna half gevulde *d*-schillen (Cr  $3d^5 4s$ , Mn  $3d^5 4s^2$ , Fe  $3d^6 4s^2$  en Mo  $4d^5 5s$ ; dit zijn juist de elementen met het grootste aantal ongepaarde electronen in een *d*-schil) de grootste anomale effecten veroorzaken. Het is dan ook te verwachten, dat een element als Tc met de electronenconfiguratie  $4d^5 5s^2$ , indien het oplosbaar is in de edele metalen, dezelfde anomalieën zal veroorzaken.
- c. Voor legeringen, waarbij in de weerstand bij lage *T* geen minimum voorkomt, geldt in het restweerstandsgedebied evenals bij kamertemperatuur een lineaire relatie tussen de soortelijke weerstand en de effectieve concentratie:  $\rho_T = \rho_m + c\delta\rho_{i,T}$  (4-1). Een gevolg hiervan is, dat  $r_T$  een lineaire functie van  $\alpha_{0-100}$  is. In dit temperatuurgebied geldt de regel van *Matthiessen*. Bij hogere temperaturen is  $\delta\rho_{i,T}$  niet geheel onafhankelijk van *T* en treedt dus een kleinere of grotere afwijking van deze regel op.
- d. Voor legeringen met een minimum, zoals Cu-Fe, geldt bij  $T < T_{\min}$  de regel van *Matthiessen* uiteraard niet. Bij  $T \geq T_{\min}$  blijkt echter een aan 4-1 anologe relatie tussen  $\rho_T$  en *c* te gelden. Daar  $\delta\rho_{i,T}$  bij  $T \geq T_{\min}$  niet geheel onafhankelijk van *T* is, wordt in dit temperatuurgebied evenmin geheel aan de regel van *Matthiessen* voldaan. De diepte van het minimum,  $\rho_{0^\circ K} - \rho_{\min}$ , is evenredig met  $c^{1,1}$ .
- e. Uit hoofdstuk IV volgt dat Sn in Cu geen minimum in de weerstand veroorzaakt. Vermoedelijk zijn alle minima, die bij legeringen van de edele metalen met niet-overgangsmetalen zijn waargenomen, terug te voeren op in het basismetaal aanwezige (Fe-)verontreinigingen. Tevens volgt uit dit hoofdstuk, dat de suggestie van *Pearson, Rimek en Templeton* [1959], dat een segregatie van de Sn-atomen aan de korrelgrenzen in polykristallijn Cu-Sn tot een minimum in de elektrische weerstand zou leiden, niet juist kan zijn.
- f. Een merkwaardig resultaat is de vergrotende invloed van een niet-overgangsmetaal zoals Sn op de weerstandsanomalie van Cu-Sn-Fe. Gezien de discussies in 4.6 2 en 5.1 4 zijn vergelijkende metingen aan Au-Sn-Fe legeringen gewenst. Ook de



thermospanning van deze legeringen dient te worden onderzocht. De mogelijkheid dat ook overgangsmetalen, die zelf niet de oorzaak van een minimum zijn, het effect van een Fe-verontreiniging vergroten, maakt het nodig verschillende metingen op dit gebied nogmaals te bezien. Dit is bijv. het geval met Au-Ni en Cu-Ni.

- g. Legeringen met negatieve waarden van  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$ , zoals Au-Mo, voldoen uiteraard niet aan de regel van Kohlér. Echter vertonen ook de andere legeringen afwijkingen van deze regel.\* Ten eerste blijkt de functie  $F_1$ , in  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T} = F_1(H/\rho_{H=0,T})$  niet geheel onafhankelijk van de temperatuur te zijn. Ten tweede is  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  voor de legeringen groter dan men uit de regel van Kohlér zou verwachten. De grootte van de afwijking hangt af van het type en de hoeveelheid verontreiniging. Bij sommige legeringen kan deze afwijking 15 a 20% van de verwachte waarde van  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_{H=0,T}$  bedragen.

De in hoofdstuk II vermelde suggesties gaan im- of expliciet uit van een min of meer statistische verdeling van de opgeloste atomen over het basismetaal. Het is echter de vraag of men bijv. bij de Au-Mo legeringen wel zo'n verdeling van de Mo-ionen over het Au heeft. Gezien de bereiding van deze legeringen - diffusie van Mo in vast Au - is het goed mogelijk, dat er een segregatie van Mo-ionen langs of in de buurt van de dislocaties heeft plaats gehad. Dan zou in het gebied van de korrelgrenzen, waar de dislocatiedichtheid het grootst is, de Mo-concentratie hoger zijn dan binnen in de korrels. Dat zulke segregaties langs dislocaties kunnen optreden is aangetoond door Castaing en Guinier [1949], Lacombe en Berghezan [1949] en door Cottrell [1953]. Dat dit niet alleen met Au-Mo legeringen het geval zou kunnen zijn, maar ook met legeringen als Cu-Mn, blijkt uit stralingsbeschadigingsexperimenten; zie Billington en Crawford [1961]. Terwijl de elektrische weerstand van Cu-Sn bij bestraling bij kamertemperatuur met neutronen in een reactor steeds toeneemt, neemt de weerstand van Cu-Mn aanvankelijk af. Dit wijst erop, dat de ordening

\* Gezien het onderwerp van dit proefschrift - de anomalieën in de weerstand en de magnetische weerstandsverandering - is bij de "normale" legeringen slechts een deel van de metingen in magneetveld weergegeven. De afwijkingen van de regel van Kohlér zullen het onderwerp zijn van een afzonderlijke publicatie.

in een Cu-Sn legering door de bestraling vermindert, terwijl de ordening in Cu-Mn aanvankelijk toeneemt. Dit kan echter alleen als voor de bestraling de Mn-ionen niet geheel statistisch over het Cu zijn verdeeld. Het is niet uitgesloten, dat zulke afwijkingen van de homogene verdeling - al zijn deze zelf niet de oorzaak van de weerstandsanomalieën - de grootte van de anormale effecten zullen beïnvloeden.

Tabel A.15

Temperatuur (K)	Waardevan	Waardevan	Waardevan	Waardevan
100	0,00	0,00	0,00	0,00
200	0,00	0,00	0,00	0,00
300	0,00	0,00	0,00	0,00
400	0,00	0,00	0,00	0,00
500	0,00	0,00	0,00	0,00
600	0,00	0,00	0,00	0,00
700	0,00	0,00	0,00	0,00
800	0,00	0,00	0,00	0,00
900	0,00	0,00	0,00	0,00
1000	0,00	0,00	0,00	0,00

## APPENDIX

Na het afsluiten van de tekst van dit proefschrift kwamen nog enkele meetresultaten ter beschikking over legeringen van Au met overgangsmetalen uit de derde lange periode van het periodieke systeem. De vaste oplosbaarheden van deze metalen in de edele metalen zijn over het algemeen zelfs bij hoge temperaturen zeer klein; H a n s e n [1958]. Desondanks is geprobeerd om Au te legeren met Ta, Re, Os en Ir. Bij Au-Ta met nominaal 1 at% Ta is, gezien de waarden van  $\alpha_{0-100}$  ( $= 1,995 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ ) en van  $r_{4,2}$  ( $= 5143 \times 10^{-4}$ ), vermoedelijk alle Ta in vaste oplossing. In de weerstand bij lage  $T$  komt een ondiep minimum voor, waarvan het evenwel niet zeker is of dit inderdaad aan Ta mag worden toegeschreven. Tabel A,1 geeft een overzicht van de resultaten voor de andere legeringen. Uit de waarden van  $\alpha_{0-100}$  en  $r_T$  bij lage  $T$  volgt, dat bij de Au-Os legeringen een kleine hoeveelheid

Tabel A,1

Leg.	leg. nr.	$10^3 \cdot \alpha_{0-100}$ $^\circ\text{K}^{-1}$	$10^4 \cdot \rho_{\min}$ $\mu\Omega\text{cm}$	$T_{\min}$ $^\circ\text{K}$	$10^4 \cdot (\rho_{1,2} - \rho_{\min})$ $\mu\Omega\text{cm}$
Au*	E 15	4,068	82,3	4,25	1,7
Au-Re	E 12	4,037	76,2	4,75	2,3
Au-Re	E 14	4,035	142,9	5	Max. bij $1,95^\circ\text{K}$
Au**	E 20	4,046	88,7	4,75	2,1
Au-Os	E 23	4,004	280,8	7	9,3
Au-Os	E 24	3,983	368,1	7	22,3
Au-Ir	E 21	4,037	120,8	5	4,3
Au-Ir	E 22	4,033	162,6	5	5,8

\* Het voor Au E 15 en de Au-Re legeringen gebruikte Au is Au-JM lab.nr. 10350. Dit bevat geen Fe.

\*\* Het voor E 20 en de Au-Os en Au-Ir legeringen gebruikte Au is Au-JM lab.nr. 14751. Dit bevat ca 1 ppm Fe.

Os in vaste oplossing is en dat Os een minimum in de elektrische weerstand van Au veroorzaakt. De diepten van de minima in de weerstand van "Au-Ir" zijn te klein om hieruit een conclusie te trekken over de invloed van Ir op de weerstand. Merkwaardig is echter het gedrag van Au-Re. Bij E 14 treedt beneden  $T_{\min}$  nog een maximum in de weerstand op; zie fig. A,1. Het gedrag van de

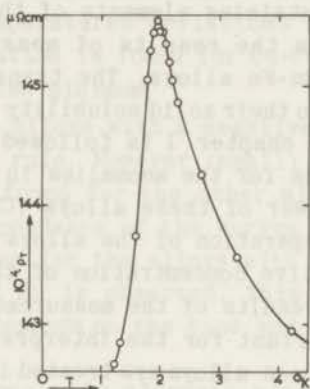


Fig. A,1

$\rho_T$  vs  $T$  in het He-gebied van de Au-Re legering E 14.

weerstand van deze legering is dus analoog aan dat van legeringen zoals Ag-Mn. Het is zeker, zoals uit een vergelijking met de metingen van Gerritsen [1957] aan Au-Fe volgt, dat dit maximum niet het gevolg is van een tijdens de bewerking geïntroduceerde Fe-verontreiniging. Bij een Au-Fe legering met deze waarden voor  $\rho_{\min}$  en  $\alpha_{0-100}$  treedt in het He-gebied in het geheel geen maximum op. Opmerkelijk is, dat de elektronenconfiguratie van Re  $5d^5 6s^2$  is. Dit versterkt het vermoeden, dat in het bijzonder de overgangselementen met halfgevulde  $d$ -schillen grote weerstands-anomalieën veroorzaken. De analogie met Ag-Mn doet verwachten, dat ook in de magnetische weerstandsverandering en in de thermokracht anomalieën gevonden zullen worden.

## SUMMARY

This thesis deals with the behaviour of the electrical resistivity of a number of dilute alloys of Cu, Ag and Au at low temperatures. Gerritsen investigated the resistivity and the magnetoresistance of dilute alloys of the noble metals, the solutes being transition elements of the first long series. In this thesis alloys containing elements of the second series are discussed, as well as the results of measurements on dilute Cu-Sn, Cu-Fe and Cu-Sn-Fe alloys. The transition elements have been chosen according to their solid solubility in the noble metals.

The introduction in chapter I is followed by a survey of the theoretical suggestions for the anomalies in the resistivity and the thermoelectric power of these alloys (Chapter II). Chapter III deals with the preparation of the alloys and with the determination of the effective concentration of the dissolved metals. It was found that the results of the measurements on Cu-Sn, Cu-Fe and Cu-Sn-Fe are important for the interpretation of the other measurements, hence these alloys are treated in a separate chapter (IV). Chapter V gives the results of the measurements on the resistivity and the magnetoresistance of Au with Pd, Rh and Mo, of Ag with Pd and of Cu with Pd, Rh and Ru. Chapter VI sums up the conclusions which can be drawn from these measurements. In an appendix some preliminary results on alloys containing transition elements of the third series are reported.

The main results are as follows. The resistivity of polycrystalline Cu-Sn at low temperatures exhibits no minimum if the Cu is free of Fe. Small amounts of Fe (even less than 1 ppm) are sufficient to introduce a minimum. The experiments on Cu-Sn-Fe alloys show that an increase of the Sn-concentration creates an increase of the depth and the temperature of the minimum. This effect is not due to a reduction process.

Of the investigated transition elements of the second series - Pd, Rh, Ru and Mo - only Mo in Au gives anomalies analogous to that of Mn in Ag. The resistance at low temperatures has a minimum. The temperature and the depth of the minimum depend on the Mo-concentration. The magnetoresistance of Au-Mo, with an estimated effective concentration of 0,03 at% Mo, is positive at 20,4°K but becomes negative at lower temperatures. The minima found in some of the other alloys can be attributed to Fe-impurities in the noble metals.

Re and Os of the third series also cause anomalies in the resistivity of Au. Au-Os has a minimum. Au-Re has in addition to a minimum a sharp maximum at a temperature below the temperature of the minimum.

A linear relation between the resistivity at low temperatures and the concentration was found for alloys that have either no minimum at all or one due to impurities. In the temperature region of the residual resistance these alloys obey Matthiessen's rule. At higher temperatures deviations from this rule occur. The same linear relation is found for Cu-Fe at temperatures above the temperature of the minimum.

As a matter of fact alloys with a negative magnetoresistance do not follow Kohler's rule. However (small) systematic deviations from this rule are found for the other alloys too. In addition to a temperature dependence of the curves in the Kohler-diagram a shift of the curves for the alloys with respect to the curves for pure Cu, Ag and Au is observed. This shift towards higher magnetoresistances depends on the type and the concentration of the dissolved metal.

It seems that especially elements with half or nearly half filled *d*-shells (Cr, Mn, Fe, Mo, Os and Re) dissolved in the noble metals give rise to the anomalies in the resistivity. Owing to the rather special preparation of the Au-Mo alloys - diffusion of Mo in solid Au - it was not possible to determine the effective Mo-concentrations. This prevents a further quantitative analysis of the results on these interesting alloys.

## REFERENTIES

- Alberman, K.B. [1950]; J.sci.Instr., 27, 280.  
 Alekseevskii, N.E. en Gaidukov, Yu.P. [1956]; Zh.eksper.teor. Fiz., 31, 947.  
 Alekseevskii, N.E. en Gaidukov, Yu.P. [1958]; Zh.eksper.teor. Fiz., 35, 804; [1959] Soviet Phys.J. E.T.P., 7, 558.  
 Bäcklund, N. [1958]; J.Phys.Chem.Solids., 7, 94.  
 Van den Berg, G.J. [1938]; Proefschrift, Leiden.  
 Van den Berg, G.J. [1960]; Proc. 7th int.Conf. low Temp.Phys., Toronto, 11-1, 246.  
 Berghout, C.Z. [1961]; Z. Metallkde, 52, 179.  
 Billington, D.S. en Crawford, J.H. [1961]; Radiation Damage in Solids; Princeton, New Jersey.  
 Blewitt, F.H., Coltman, R.R. en Redman, J.K. [1954]; Phys.Rev., 93, 891.  
 Bolk, A. [1959]; Proefschrift, Delft.  
 Borelius, G., Keesom, W.H., Johansson, C.H. en Linde, J.O. [1930]; Versl. Kon. Acad., Amsterdam, 33, (1), 32.  
 Borelius, G., Keesom, W.H., Johansson, C.H. en Linde, J.O. [1932]; Versl. Kon. Acad., Amsterdam, 35, (1), 25.  
 Brailsford, A.D. en Overhauser, A.W. [1959]; Phys.Rev.Letters, 3, 331.  
 Brailsford, A.D. en Overhauser, A.W. [1960]; J.Phys.Chem.Solids, 15, 140.  
 Brailsford, A.D. en Overhauser, A.W. [1961]; J.Phys.Chem.Solids, 21, 127.  
 Van Bueren, H.G. [1957]; Phil.Res.Rep., 12, 1 en 190.  
 Van Bueren, H.G. [1960]; Imperfections in Crystals, North Holland Publishing Company, Amsterdam.  
 Byers, J.L. [1932]; A.I.M.E. Preprint no. 10; zie Hansen [1958].  
 Castaing, A. en Guinier, A. [1949]; C.R. Acad.Sci., Paris, 228, 2033.  
 Chambers, R.G. [1956]; Proc.roy.Soc., A, 238, 344.  
 Chari, M.S.R. [1956]; Proefschrift, Leiden.  
 Chari, M.S.R. en de Nobel, J. [1959a]; Physica, 25, 60.  
 Chari, M.S.R. en de Nobel, J. [1959b]; Physica, 25, 84.  
 Du Chatenier, F.J. en de Nobel, J. [1962]; wordt gepubliceerd in Physica.  
 Coltman, R.R., Blewitt, T.H. en Sekula, S.T. [1959]; Intervention Colloque int. sur les Prop. des Métaux de très haute Pureté, Paris (C.N.R.S.).  
 Discussion remark by Blewitt, T.H.; Suppl. au Bulletin Inst. int. Froid, Annexe 1938-1, p. 234.  
 Cottrell, A.H. [1953]; Dislocations and Plastic Flow in Crystals, Oxford.  
 Crane, L.T. en Zimmerman, J.E. [1961]; Phys.Rev. 123, 113.  
 Dammers, B.G. [1936]; Proefschrift, Leiden.  
 Dauphinée, T.M., MacDonald, D.K.C. en Pearson, W.B. [1953]; J. sci. Instr., 30, 399.  
 Dekker, A.J. [1957]; Solid State Physics, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J.  
 Dekker, A.J. [1958]; Physica, 24, 697.  
 Dekker, A.J. [1959]; Physica, 25, 1244.  
 Dolecek, R.L., de Launay, J.R. en Webber, R.T. [1958]; Paper presented at the Amer.Phys.Soc.Meeting; May 1958 - Wash. D.C.  
 Drier, R.W. en Walker, H.L. [1933]; Phil.Mag., 16, 294.  
 Dugdale, J.S. en MacDonald, D.K.C. [1957]; Canad. J.Phys., 35, 271.

- Franck, J.P., Manchester, F.D. en Martin, D.L. [1961]; Proc.roy. Soc. A, 263, 494.  
 Geach, G.A. en Summers-Smith, D. [1953-54]; J.Inst.Metals, 82, 471.  
 Gerritsen, A.N. [1953]; Physica, 19, 61; Communication Kamerlingh Onnes Lab., Leiden, No 291c.  
 Gerritsen, A.N. [1957]; Physica, 23, 1087; Commun. No 309d.  
 Gerritsen, A.N. [1959]; Physica, 25, 489; Commun. No 315c.  
 Gerritsen, A.N. en Linde, J.O. [1951a]; Physica, 17, 573; Commun. No 285c.  
 Gerritsen, A.N. en Linde, J.O. [1951b]; Physica, 17, 584; Commun. No 285d.  
 Gerritsen, A.N. en Linde, J.O. [1952]; Physica, 18, 877; Commun. No 290d.  
 Gerritsen, A.N., Los, Mej. G.J. en van der Aa, J.M.L.C. [1957]; Appl.sci.Res. A, 6, 385; Commun. No 306c.  
 Gerritsen, A.N. en Korringa, J. [1951]; Phys.Rev. 84, 604.  
 Giauque, W.F., Stout, J.W. en Clark, C.M. [1937]; Phys.Rev. 51, 1108.  
 Giauque, W.F., Stout, J.W. en Clark, C.M. [1938]; J.Amer.Chem.Soc., 60, 388.  
 Gold, A.V., MacDonald, D.K.C., Pearson, W.B. en Templeton, I.M. [1960]; Phil.Mag. (5), 56, 765.  
 Gorter, C.J., van den Berg, G.J. en de Nobel, J. [1956]; Canad. J.Phys., 34, 1281.  
 Guénault, A.M. en MacDonald, D.K.C. [1961]; Phil.Mag. (8), 6, 1201.  
 De Haas, W.J. en van den Berg, G.J. [1936]; Physica, 3, 440; Commun. No 241d.  
 De Haas, W.J. en van den Berg, G.J. [1937]; Physica, 4, 683; Commun. No 249d.  
 De Haas, W.J., de Boer, J. en van den Berg, G.J. [1933-34]; Physica, 1, 1115; Commun. 233b.  
 De Haas, W.J., de Boer, J. en van den Berg, G.J. [1935]; Physica, 2, 453; Commun. 236d.  
 Hansen, M. [1958]; Constitution of Binary Alloys; McGraw-Hill, New York.  
 Harrison, W.A. en Webb, M.B. ed. [1960]; The Fermi Surface, Proc. int.conf. in Cooperstown, N.Y.; New York-London.  
 Hirsch, P.B. [1957]; Progress in Metal Physics, 6, 236.  
 Van Itterbeek, A., Peelaers, W. en Steffens, F. [1960]; Appl. sci. Res. B, 8, 337.  
 Van Itterbeek, A. Pollentier, R. en Peelaers, W. [1959]; Appl. sci. Res. B, 7, 329.  
 Jacobs, I.S. en Schmitt, R.W. [1958] Proc. Kam.Onnes Conf., Leiden; Physica, 24, S 174.  
 Jongenburger, P. [1961]; Acta Met., 9, 985.  
 Justi, E. [1940a]; Phys. Z., 41, 486 en 563.  
 Justi, E. [1940b]; Zs.f.tech.Phys., 12, 315.  
 Justi, E. en Scheffers, H. [1936]; Phys.Z., 37, 383 en 475.  
 Kapitza, P. [1929]; Proc.roy.Soc.A, 123, 292.  
 Karlsson, N. [1952]; Acta Chem. Scand., 6, 1424.  
 Klauder, J.R. en Kunzler, J.E. [1960]; The Fermi Surface, zie: Harrison en Webb [1960].  
 Knook, B. [1959]; Proc. 10<sup>th</sup> int.Conf.Refr., Copenhagen, 1, 69.  
 Knook, B. en van den Berg, G.J. [1960] Physica, 26, 505; Commun. No 321c.  
 Knook, B. en van den Berg, G.J. [1960]; Proc. 7<sup>th</sup> int.Conf. low Temp. Phys., Toronto, p. 257.  
 Kohler, M. [1938]; Ann.Phys. (5), 32, 211.  
 Korringa, J. [1956]; Canad.J.Phys., 34, 1290.



- Korringa, J. en Gerritsen, A.N. [1953]; *Physica*, 19, 457; *Commun. Suppl. No 106*.
- Lacombe, P. en Berghezan, A. [1949]; *C.R.Acad.Sci., Paris*, 228, 95.
- Lane, C.T. [1949]; *Phys.Rev.*, 76, 304.
- Langenberg, D.N. en Moore, T.W. [1959]; *Phys.Rev.Letters*, 3, 328.
- Linde, J.O. [1931a]; *Ann.Phys.*, 10, 52.
- Linde, J.O. [1931b]; *Ann.Phys.*, 10, 69.
- Linde, J.O. [1932a]; *Ann.Phys.*, 14, 353.
- Linde, J.O. [1932b]; *Ann.Phys.*, 15, 219.
- Linde, J.O. [1932c]; *Ann.Phys.*, 15, 231.
- Linde, J.O. [1939]; *Proefschrift, Stockholm*.
- Linde, J.O. [1948]; *Arkiv.Mat.Astr.Fys.* 36A, No 10.
- Linde, J.O. [1954]; *Appl.sci.Res.*, B, 4, 73.
- Linde, J.O. [1958a]; *Proc. Kam.Onnes Conf. Leiden, Physica*, 24, S. 109.
- Linde, J.O. [1958b]; *Proc. 5<sup>th</sup> int.Conf. low Temp. Phys. and Chem., Madison 1957 (Univ. of Wisconsin Press) p. 402*.
- Linde, J.O., Bäcklund, N. en Humble, S.G. [1959] *Proc. 10<sup>th</sup> int. Conf.Refr., Copenhagen 1, 1-g-6*.
- Los, Mej. G.J. en Gerritsen, A.N. [1957]; *Physica* 23, 633; *Commun. No 308d*.
- Van der Lugt, W. [1961]; *Proefschrift, Leiden*.
- MacDonald, D.K.C. en Pearson, W.B. [1954]; *Phil.Mag.*, 45, 491.
- MacDonald, D.K.C. en Pearson, W.B. [1955a]; *Acta.Met.*, 3, 392.
- MacDonald, D.K.C. en Pearson, W.B. [1955b]; *Acta.Met.*, 3, 403.
- Martin, D.L. en Franck, J.P. [1960]; *Proc. 7<sup>th</sup> int. Conf. low Temp. Phys. (Univ. of Toronto Press) p. 262*.
- Meissner, W. en Scheffers, H. [1929]; *Phys.Z.*, 30, 827.
- Mott, N.F. en Jones, H. [1936]; *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*; Oxford, New York.
- Nakhimovich, N.M. [1941]; *J.Phys. U.S.S.R.*, 5, 141.
- De Nobel, J. [1956]; *Supp. au Bull. Inst. int. Froid, Annexe 1956-2*, 97.
- De Nobel, J. en Chari, M.S.R. [1955]; *Proc. int. Conf. low Temp. Phys., Paris*.
- De Nobel, J. en du Chatenier, F.J. [1958a]; *Proc. Kam.Onnes Conf., Leiden; Physica*, 24, S 175
- De Nobel, J. en du Chatenier, F.J. [1958b]; *Proc.int. Conf. on El. Prop. of Metals at low Temp., Geneva (N.Y.), p. 79*.
- De Nobel, J. en du Chatenier, F.J. [1959]; *Physica*, 25, 969; *Commun. No 317c*.
- Olsen, R. en Rodriguez, S. [1957]; *Phys.Rev.*, 108, 1212.
- Owen, J., Browne, M.E., Arp, V. en Kip, A.F. [1957]; *J.Phys. Chem.Solids*, 2, 85.
- Owen, J., Browne, M.E., Knight, W.D. en Kittel, C. [1956]; *Phys. Rev.*, 102, 1501.
- Pawlek, F. en Reichel, K. [1956]; *Z.Metallkde.*, 47, 347.
- Pearson, W.B. [1954]; *Phil.Mag.*, 45, 1087.
- Pearson, W.B. [1955a]; *Phil.Mag.*, (7), 46, 911.
- Pearson, W.B. [1955b]; *Phil.Mag.*, (7), 46, 920.
- Pearson, W.B. [1955c]; *Phil.Rev.*, 97, 666.
- Pearson, W.B. [1959]; *Phys.Mag.*, (8), 4, 622.
- Pearson, W.B., Rimek, D.M. en Tempieton, I.M. [1959]; *Phil.Mag.*, (8), 4, 612.
- Pippard, A.B. [1957]; *Phil.Trans.*, A, 250, 325.
- Raub, E. en Engel, M. [1948]; *Z. Metallkde.*, 39, 172.
- Rudnitskii, A.A. en Novikova, O.A. [1959a]; *Russ.J.inorg.Chem.*, 4, 7, 719.
- Rudnitskii, A.A. en Novikova, O.A. [1959b]; *Russ.J.inorg.Chem.*, 4, 7, 722.
- Salkovitz, E.J. en Schindler, A.I. [1955]; *Phys.Rev.*, 98, 543.

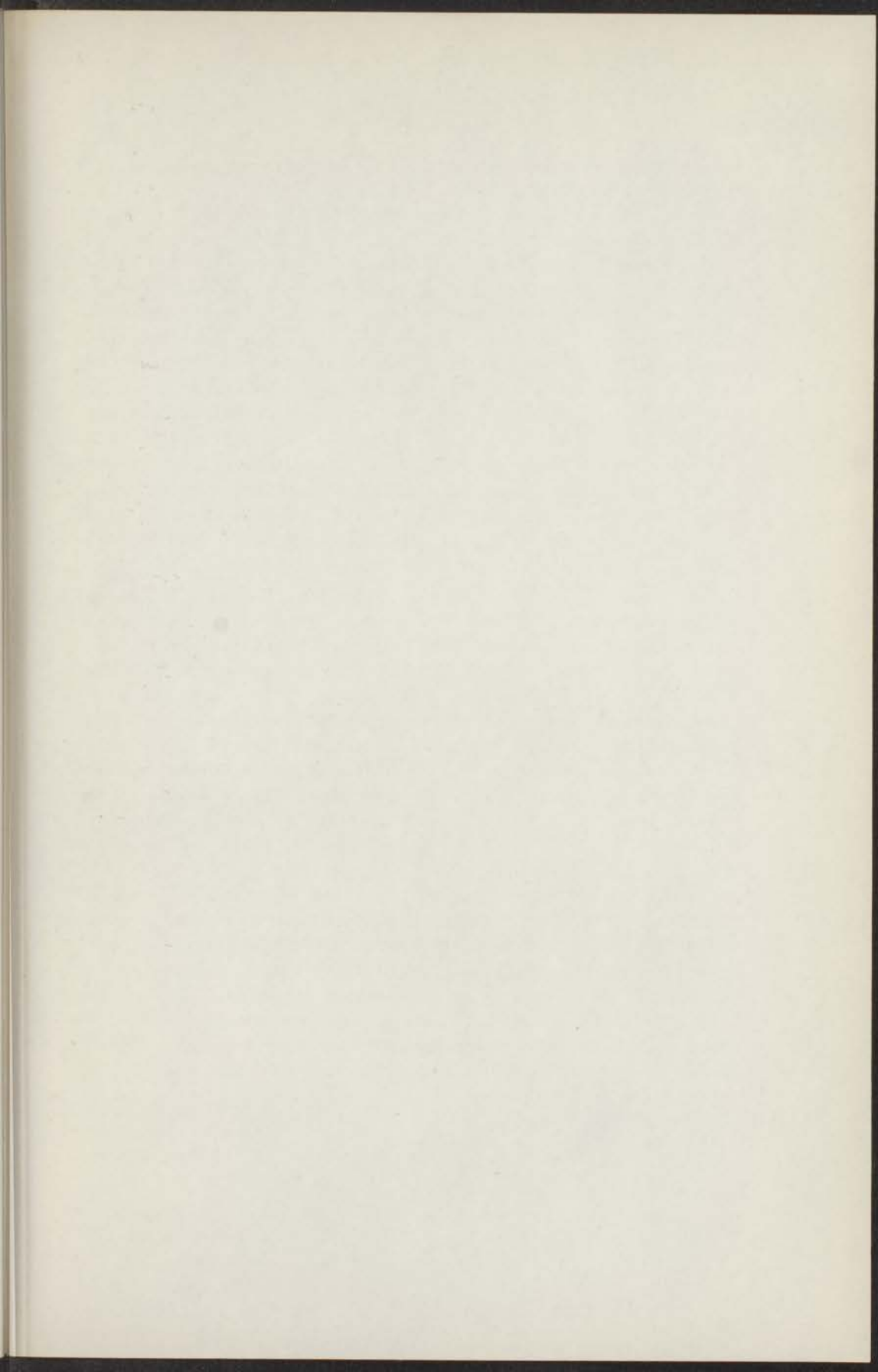
- Van Santen, J.J.M. [1934]; Proefschrift, Leiden.
- Scheil, E., Wachtel, E. en Kalkuhl, A. [1959]; Ann.Phys., 7, 4, 58.
- Schmitt, R.W. [1956]; Phys.Rev., 103, 83.
- Schmitt, R.W. en Fiske, M.D. [1954]; Phys.Rev., 96, 1445.
- Schmitt, R.W. en Jacobs, I.S. [1956]; Canad.J.Phys., 34, 1285.
- Schmitt, R.W. en Jacobs, I.S. [1957]; J.Phys.Chem.Solids, 3, 324.
- Shoenberg, D. [1960]; Phil.Mag., 5, 105.
- Smart, J.S. en Smith, A.A. [1943]; Trans.Am.Inst.min.(metall.) Engrs.
- Sommerfeld, A. [1928]; Z.Phys., 47, 1.
- Sommerfeld, A. en Bethe, H. [1934]; Handbuch der Physik, Bd. 24/2.
- Sondheimer, E.H. en Wilson, A.H. [1947]; Proc.roy.Soc., A, 190, 435.
- Tamman, G. en Oelsen, W. [1930]; Z. anorg.Chem., 186, 277.
- Teutsch, W.B. en Love, W.F. [1957]; Phys.Rev., 51, 1108.
- De Vroomen, A.R. [1959]; Proefschrift, Leiden.
- De Vroomen, A.R. en Potters, M.L. [1961]; Physica, 27, 1083.
- White, G.K. [1955a]; Canad.J.Phys., 32, 314.
- White, G.K. [1955b]; Canad.J.Phys., 33, 119.
- Wilson, A.H. [1953]; The Theory of Metals, 2<sup>nd</sup> ed., Cambridge, London.
- Yosida, K. [1957]; Phys.Rev., 107, 396.
- Ziman, J.M. [1958]; Phil.Mag., 3, 1117.
- Ziman, J.M. [1960]; Electrons and Phonons, Clarendon Press., Oxford.
- Ziman, J.M. [1961]; Phil.Mag.Suppl. 10, 37, 1.
- Zimmerman, J.E. en Hoare, F.E. [1960]; J.Phys.Chem.Solids, 17, 52.

Op verzoek van de Faculteit der Wis- en Natuurkunde volgen hier enkele gegevens betreffende mijn studie.

Na in 1944 het M.U.L.O.-examen B te hebben afgelegd, behaalde ik in 1946 het einddiploma H.B.S.-B. Van de in deze periode ontvangen lessen waren in het bijzonder die van de heer L.J. Poort en Dr. A. la Fleur beslissend voor de keuze van mijn verdere studie. In 1946 werd ik ingeschreven aan de Leidse Universiteit en legde in 1950 het candidaatsexamen A af. Hierna werkte ik op het Kamerlingh Onnes Laboratorium in de afdeling Thermometrie onder de leiding van Dr. H. van Dijk. Ik hield mij hier onder meer bezig met de vervaardiging en het onderzoek van fosforbrons-thermometers in het He-gebied. Gedurende deze tijd volgde ik de colleges van wijlen Prof. Dr. H.A. Kramers over de quantummechanica en de thermostatica, van Dr. J. Korringa over de mechanica en van Dr. N.G. van Kampen over de Maxwell-theorie. Na de vereiste tentamens te hebben afgelegd, deed ik in 1954 het doctoraal examen experimentele natuurkunde.

Van 1954 tot 1956 was ik ter vervulling van mijn militaire dienstplicht als officier van speciale diensten werkzaam op het Adviesbureau voor Wetenschappelijk Onderzoek van de Generale Staf. Aan het werk onder de toenmalige commandant Kolonel Ir. J.C. Kok heb ik een prettige herinnering.

In 1956 kwam ik als wetenschappelijk medewerker in dienst van de Stichting Fundamenteel Onderzoek der Materie. In de Werkgroep Mt-IV, die onder leiding staat van Prof. Dr. C.J. Gorter en waarvan het dagelijks toezicht is toevertrouwd aan de adjunct werkgroepvoorzitter Dr. G.J. van den Berg, zette ik het onderzoek van Dr. A.N. Gerritsen over de elektrische weerstand van verdunde Cu-, Ag- en Au-legeringen voort. Van degenen, die mij hierbij in de loop der tijd behulpzaam waren, wilde ik noemen de heren M. Kaashoek, D. Stafleu, W. Star en B. van Rongen. De prettige samenwerking met Dr. J.M. Goldschwartz uit Buenos Aires mag niet onvermeld blijven. Voor het vervaardigen van de legeringen was de zorgvuldige en toegewijde medewerking van de heer C. Snel onontbeerlijk. Gedurende het laatste jaar werd hij hierbij bijgestaan door de heer N. Ouwersloot. Verder werd waardevolle technische assistentie verleend door de heren D. de Jong, J. van Weesel en A.R.B. Gerritse.





## STELLINGEN

### I

Voor lichaamsgecenterde metalen is bij bestraling met energierijke deeltjes een grote verstuiwing in de  $\langle 111 \rangle$ -richtingen en een kleinere in de  $\langle 100 \rangle$ -richtingen te verwachten. De verstuiwing in de  $\langle 110 \rangle$ -richtingen zal in eerste instantie nul zijn.

### II

Bij de interpretatie der resultaten van de protonenbestralingsexperimenten aan Au-éénkristallen door Nelson en Thompson is niet voldoende rekening gehouden met de mogelijkheid, dat het voorafgegane bombardement met  $A^+$ -ionen voorkeursrichtingen voor de verstuiwing kan hebben veroorzaakt.

R.S. Nelson en M.W. Thompson, Proc. roy. Soc. A, 259 [1961] 458.

### III

Tegen het voorstel van Seitz om fononen, electronen en excitonen in de vaste stof ook als kristalfouten te beschouwen zijn bezwaren aan te voeren.

Imperfections in Nearly Perfect Crystals (J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1952) Hoofdstuk I, F. Seitz; A Synthesis.

### IV

De dislocatiedichtheid van een koudbewerkt metaal is op eenvoudige wijze en met redelijke nauwkeurigheid uit de temperatuurscoëfficiënt van de elektrische weerstand tussen  $0^{\circ}$  en  $100^{\circ}\text{C}$  te bepalen.

Hoofdstuk III van dit proefschrift.

### V

Bij de opgave van de zuiverheid van de edele metalen moet niet worden volstaan met de aanwezige andere metalen, maar dienen ook de opgeloste gassen - in het bijzonder  $O_2$  - te worden vermeld.

Hoofdstuk IV en V van dit proefschrift.

## VI

Het is te betwijfelen of de metingen door L a u t z en T i t t e s van de magnetische weerstandsverandering van koperen en gouden Corbino-schijven de door hen getrokken conclusies over de Hall-coëfficiënten van deze metalen bij lage temperatuur rechtvaardigen.

G. Lutz en R. Tittes, Z. Naturforschg., 13a [1958] 886.

## VII

De door P e a r s o n voorgestelde definitie van een "weerstandsmimum" is niet aanvaardbaar.

W.B. Pearson, Phil. Mag. (8), 4 [1959] 622.  
Hoofdstuk IV van dit proefschrift.

## VIII

De wijze, waarop S i t n i k o v met behulp van paramagnetische relaxatiemetingen de invloed van het kristalveld op de magnetische soortelijke warmte van paramagnetische zouten bepaalt, is aan bedenkingen onderhevig.

K.P. Sitnikov, Soviet Physics JETP, 12 [1961] 365.

## IX

Het is gewenst stralingsbeschadigingsexperimenten aan metalen uit te breiden tot temperaturen beneden  $4,2^{\circ}\text{K}$ .

## X

De huidige welvaart werkt vermoedelijk remmend op de mobiliteit vanuit de lagere milieus naar de academische beroepen.

F. van Heek: "Social factors preventing optimal selection" for academic professions in the Netherlands". Proceedings Sub-Committee on Social Stratification and Social Mobility of the I.S.A., opgenomen in Kölner Zeitschrift für Soziologie und Sozialpsychologie, 1962.

Een normalisatie van wetenschappelijke diaposities op kleinbeeldformaat (24mm x 36mm) is uit economische overwegingen wenselijk en op technische gronden mogelijk.



Die chemische und physikalische Eigenschaften des ...  
...  
...

V. Die ...  
...

Die ...  
...

...

Die ...  
...

...

Die ...  
...

Die ...  
...

...

