

THERMOSPANNING IN METALEN

C. VAN BAARLE

BIBLIOTHEEK
GORLAEUS LABORATORIA
Postbus 9502
2300 RA LEIDEN
Tel.: 071 - 527 43 66 / 67

Universiteit Leiden



1 395 197 0

Kast proefschriften

18 OKT. 1965

THERMOSPANNING IN METALEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN
DE WISKUNDE EN NATUURWETENSCHAPPEN AAN DE
RIKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN DE
RECTOR MAGNIFICUS DR D. J. KUENEN, HOGLERAAR
IN DE FACULTEIT DER WISKUNDE EN NATUURWETEN-
SCHAPPEN, TEN OVERSTAAN VAN EEN COMMISSIE UIT
DE SENAAT TE VERDEDIGEN OP
WOENSDAG 17 MAART 1965 TE 16 UUR

DOOR

CORNELIS VAN BAARLE

GEBOREN TE VLAARDINGEN IN 1933



DRUCO DRUKKERIJBEDRIJVEN - LEIDEN

kast dissertaties

11. 11. 51

THEORIE VAN DE VERBINDINGEN IN METALLEN


PROEFSCHRIFT

TER VERWIJFING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN
DE WISSENSCHAPPEN EN NATUURWETENSCHAPPEN AAN DE
RIJSCHE UNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GAAG VAN DE
RECHTERSCHEERTE DE 11 JUNI 1951, DOOR
DE FACULTEIT DER WISSENSCHAPPEN EN NATUURWETEN-
SCHAPPEN, TER OVERNAME VAN HUN COMMISSIE UIT
DE BESLUIT TE VERWIJFEN DE
WISSENSCHAPPELIJKE TOEGANG EN DE

Promotor: Prof.dr. C.J. Gorter

CORNELIS VAN BARRIE

GEBOREN TE ALMERE OP 11 JUNI 1921



Dit werk vormt een deel van het onderzoekprogramma van de Werk-
gemeenschap "Metalen F.O.M.-T.N.O." van de Stichting voor Funda-
menteel Onderzoek der Materie. De uitvoering van dit programma
wordt mede mogelijk gemaakt door geldelijke steun van de Neder-
landse Organisatie voor Zuiver Wetenschappelijk Onderzoek.

hoofdstuk 1	Transport door kristallen en ionen	7
1.1	Inleiding	7
1.2	Elektronen en ionen	8
1.3	Transport door kristallen in het vastge- staandegicht	10
1.4	Kinetheorie van de elektronen en ionen	15
1.5	De roostergeleiding	18
1.6	Het ionen-omwisselings-effect	20
1.7	Acustische fononen	22
1.8	Samenvatting van het onderzoek	28
1.9	Analyses van de resultaten	30
hoofdstuk 2	Experimentele methode	34
2.1	Inleiding	34
2.2	De absolute thermoelement	36
2.3	Stoerende invloeden	38
2.4	De experimentele methode	<i>Aan mijn Ouders</i>
2.5	Resultaten	<i>Aan Heleen</i>
2.6	Nauwkeurigheid van de resultaten	41
2.7	De preparaten	43
2.7-1	De silberleggingen	44
2.7-2	De tin-indium kristallen	46

President: Prof. Dr. C. J. Gorter

van de

van de

Deze versie is een kopie van het oorspronkelijke document van de
vereniging "Nederlandsche F. O. N. V. B. N." van de Stichting van de
Nederlandsche Federatie der Wetenschappen, die uitgewerkt is voor de
wereld, om de mogelijkste kennis over wetenschappelijke en de
andere organisatie van de Nederlandse Wetenschappelijke Vereniging.

INHOUD

Hoofdstuk 1	Transport door elektronen en fononen	7
1.1	Inleiding	7
1.2	Elektronen en fononen	8
1.3	Transport door elektronen in het restweers- standsgebied	10
1.4	Wisselwerking tussen elektronen en fononen	13
1.5	De roostergeleiding	18
1.6	Het fonon-meesleepeffect	20
1.7	Roosterfouten	22
1.8	Motivering van het onderzoek	26
1.9	Analyse van de resultaten	26
Hoofdstuk 2	Experimentele methoden	28
2.1	Inleiding	28
2.2	De absolute thermospanning	29
2.3	Storende invloeden	31
2.4	De supergeleidende modulator	32
2.5	Meetmethode	36
2.6	Nauwkeurigheid van de resultaten	41
2.7	De preparaten	43
	2.7-1 De zilverlegeringen	44
	2.7-2 De tin-indium éénkristallen	49

Hoofdstuk 3	Onderzoekingen aan zilver en zilverlegeringen	52
3.1	Inleiding	52
3.2	Thermospanning van zilver tussen 10°K en 250°K	54
3.3	Experimenten aan zuiver zilver	56
3.4	Warmtegeleiding van de legeringen met goud en antimoon	60
3.5	Thermospanning van de legeringen met goud en antimoon	71
3.6	Invloed van koudbewerking	78
3.7	Experimenten aan zilver-palladium	80
3.8	Invloed van verontreiniging door ijzer op de thermospanning van metalen	81
Hoofdstuk 4	Onderzoekingen aan enige tin-indium legeringen	84
4.1	Inleiding	84
4.2	Anisotropie en meerwaardigheid van tin	85
4.3	Warmtegeleiding van de tin-indium legeringen	88
4.4	Thermospanning van de tin-indium legeringen	95
4.5	Temperatuurafhankelijkheid van de thermospanning	97
4.6	Hoekafhankelijkheid van de thermospanning	99
Slotbeschouwing		109
Summary		112
Literatuur		115

HOOFDSTUK 1

TRANSPORT DOOR ELEKTRONEN EN FONONEN

1.1 Inleiding

Thermospanning is één van de transportverschijnselen van metalen. Sedert de ontdekking van het effect omstreeks 1820, toegeschreven aan *Seebeck*, was het onderwerp van vele experimentele studies. Door problemen van praktische aard zijn deze onderzoeken voornamelijk beperkt gebleven tot hogere temperaturen. De overeenstemming van de resultaten hiervan met de uitkomsten van de quantumtheorie van de vaste stof, die omstreeks 1930 door *Blöch*, *Bethe* en anderen werd ontwikkeld, is voor vrijwel alle metalen onbevredigend.

De snelle toename van de kennis van het gedrag van elektronen en roostergolven in metalen in de laatste decennia heeft ook voor de studie van de thermospanning belangrijke gevolgen. Experimentele onderzoeken kunnen daardoor meer specifiek worden gericht op enkele facetten van het verschijnsel. Door de ontwikkeling van nieuwe meetmethoden kunnen deze worden uitgebreid tot het temperatuurgebied van vloeibaar helium. De - aanvankelijk onopgemerkte - voorspelling door *Gurievich* (1945) van een tweede bijdrage tot de thermospanning heeft de overeenstemming tussen experimentele en theoretische resultaten, althans kwalitatief, sterk verbeterd.

In dit proefschrift zijn een aantal onderzoeken beschreven over de thermospanning van legeringen bij lage temperaturen. Het doel van deze proeven kan wellicht het duidelijkst worden toegelicht aan de hand van een korte beschrijving van het transport door elektronen en fononen in metalen. Dit overzicht, in de paragrafen 1.2 tot 1.8, pretendeert geenszins volledigheid. Het is slechts bedoeld als handleiding bij de discussie van de resultaten

in de hoofdstukken 3 en 4. Verwijzingen naar de literatuur zijn meestal achterwege gelaten. De quantumtheorie van de vaste stof vindt men uitgebreid behandeld in W i l s o n ' s "The Theory of Metals" (1954) en in Z i m a n ' s "Electrons and Phonons" (1960). Tot de transporttheorie beperkt zijn de overzichtsartikelen van K l e m e n s (1956, 1958) en J o n e s (1956). Een overzicht van het - vele - werk dat door M a c D o n a l d en medewerkers in Ottawa werd verricht, vindt men in diens boekje "Thermoelectricity" (1962).

1.2 Elektronen en fononen

In de vaste-stoftheorie wordt een metaal beschreven als een verzameling regelmatig gerangschikte ionen, waarin de valentie-elektronen zich vrij kunnen bewegen, in het veld van de ionen en onder invloed van elkaar. In eerste benadering, het "vrije-elektronenmodel", wordt aangenomen dat de potentiële energie van een elektron door het gehele kristal een constante waarde heeft. De golf functies van de elektronen kunnen worden voorgesteld door vlakke golven met golfvector k , de energie van een elektron in toestand k is

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad 1-1$$

De bezettingsgraad van de toestanden wordt beschreven door de fermi-diracverdeling $f_0(k)$; daardoor zijn, bij $T = 0^\circ\text{K}$, alle toestanden tot een bepaalde energie E_f bezet, de toestanden met een energie groter dan deze waarde, zijn onbezet. De scheiding tussen de bezette en onbezette toestanden in de k -ruimte wordt fermioppervlak (FO) genoemd. Door de wijze waarop E van k afhangt, is dit oppervlak voor het vrije-elektronenmodel bolvormig.

Het is echter niet in overeenstemming met de realiteit, de potentiaal V als een constante te beschouwen; de aanwezigheid van de ionen met een sterke, gelokaliseerde potentiaal maakt V tot een plaatsafhankelijke functie met de periodiciteit van het rooster. Hierdoor wordt de vorm van de golf functies zowel als van de energie-relatie 1-1 beïnvloed. De quasi-continue verdeling van toestanden in de k -ruimte wordt gesplitst in de zogenoemde banden.

De k -waarden van de toestanden in een band liggen binnen een zeker volume in deze ruimte, de Brillouinzone. Deze zone wordt begrensd door de vlakken $k \cdot g = |g|/2$ waarin $|g|$ de afstand is van de oorsprong tot een naburig punt g in het reciproke rooster. Het verschil in energie van een elektron in de hoogste toestand van een band en één in de laagste toestand van de volgende band wordt bepaald door de Fouriercomponent V_g van de periodieke potentiaal voor de zonegrens, die de scheiding vormt tussen deze toestanden. Binnen een zone is $E(k)$ weer continu, doch wijkt af van de parabolische relatie 1-1; men beschrijft deze afwijkingen wel met een effectieve massa $m^*(k)$. Per eenheidscel van het rooster bevat de Brillouinzone twee toestanden. Voor de éénwaardige metalen, die één atoom per eenheidscel hebben, is de eerste zone dus half gevuld. Twee- en meerwaardige metalen hebben steeds elektronen in hogere zones.

De trillingen van de N roosterpunten in een stuk materie kunnen worden beschreven als $3N$ - onafhankelijke - roostergolven met golfvector q en frequentie ω . De energie van deze golven is gequantiseerd in eenheden $\hbar\omega$, de fononen. In de limiet voor grote golflengten is er een zekere analogie met de golven in een isotroop elastisch continuüm. Hierin kunnen drie verschillende typen geluidsgolven zich voortplanten. Eén van deze golven is longitudinaal gepolariseerd, de beide andere transversaal. De elastische eigenschappen van een puntrooster zijn in het algemeen niet isotroop, waardoor de polarisatie-richting niet altijd loodrecht op of evenwijdig met de golfvector q is. Het is echter gebruikelijk, de takken van het fononenspectrum aan te duiden met de termen longitudinaal (voor de tak met de hoogste snelheid) of transversaal. De snelheid van de roostergolven wordt constant verondersteld; hierdoor sluit men effecten ten gevolge van dispersie en anisotropie op de transportgrootheden bij voorbaat uit. Het aantal toegestane waarden van q is zodanig, dat de eerste Brillouinzone geheel is gevuld. Om de sommatie over alle fononen te vereenvoudigen wordt deze zone vervangen door een bol met straal q_0 van gelijk volume. De energie van de fononen met golfvector q_0 is $\hbar\omega_D = k\theta$. De waarden van θ is voor de fononen van beide polarisaties in het algemeen verschillend, uit de soortelijke warmte wordt een waarde θ_D van θ bepaald, die een gemiddelde is van θ_l en θ_t .

Door het aanbrengen van een gradiënt van de elektrische potentiaal

of van de temperatuur geraken de systemen van elektronen en fononen uit evenwicht. Voor het elektronensysteem wordt de evenwichtstoestand beschreven met $f_0(k)$. Het aantal fononen in de toestand q is $N(q)$, de gemiddelde waarde van $N(q)$ in thermodynamisch evenwicht wordt gegeven door de bose-einsteinfunctie $N_0(q)$. Een aantal processen - botsingen - zal bevorderen, dat de afwijkingen weer verdwijnen als de krachten ten gevolge van de gradiënten worden weggenomen. Het evenwicht tussen de uitwerkingen van krachten en botsingen, in aanwezigheid van beide, bepaalt een stationaire toestand $f(k), N(q)$, die van de evenwichtstoestand afwijkt. De afwijkingen $g(k)$ en $n(q)$ worden berekend uit de boltzmannvergelijkingen, die bovengenoemd evenwicht uitdrukken, en bepalen de transportgrootheden voor elektriciteit en warmte.

1.3 Transport door elektronen in het restweerstandsgedebied

Indien de botsingsterm in de boltzmannvergelijking kan worden beschreven met een relaxatietijd $\tau_0(E)$, die niet afhangt van de afwijking $g(k)$ van de evenwichtsverdeling en van de plaats op het FO, is het oplossen van deze vergelijking tamelijk eenvoudig. Deze situatie kan zich voordoen als bijvoorbeeld de verstrooiing van elektronen wordt bepaald door statische onzuiverheden. De elektrische- en de warmtegeleiding worden berekend als*

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau_0}{m^*} \quad 1-2$$

en

$$\lambda_0 = \frac{\pi^2 k^2 n \tau_0}{3m^*} T. \quad 1-3$$

Hierin is n het aantal elektronen per volume-eenheid, e de lading van het elektron en k de constante van Boltzmann. Voor τ_0 en m^* moet de waarde van deze grootheden aan het FO worden gesubstitu-

* De index "0" geeft aan dat de geleiding wordt beperkt door onzuiverheden. Het omgekeerde van σ_0 en λ_0 wordt aangegeven als ρ_0 , de elektrische, resp. W_0 , de thermische weerstand. In dit hoofdstuk zal, voorzover dit voor de duidelijkheid wenselijk is, de thermospanning S_e worden aangegeven als $S_{e,0}$, indien deze grootheid door onzuiverheden wordt bepaald.

eerd. Het quotiënt van λ_0 en van σ_0 , gedeeld door de absolute temperatuur T is een constante, onafhankelijk van het beschouwde metaal

$$L_0 = \frac{\lambda_0}{\sigma_0 T} = \frac{\pi^2 k^2}{3e^2} \quad 1-4$$

Deze relatie is de wet van Wiedemann en Franz; L_0 is de lorenz-constante. De thermospanning van een metaal kan worden uitgedrukt als

$$S_e = \frac{\pi^2 k^2}{3e} T \left[\frac{1}{\sigma(E)} \frac{d\sigma(E)}{dE} \right]_{E_f}, \quad 1-5$$

waarin

$$\sigma(E) = \frac{2e^2}{(2\pi)^3} \int \frac{\tau_0(E) v^2}{|\text{grad}_k E|} dS. \quad 1-6$$

$\sigma(E)$ wordt dus bepaald door karakteristieke grootheden van verstrooiingsmechanisme en van elektronenverdeling in de k-ruimte. Door integratie over de energie verkrijgt men σ_0 met

$$\sigma_0 = - \int_0^\infty \sigma(E) \frac{df_0(k)}{dE} dE. \quad 1-7$$

De integratie van 1-6 wordt uitgevoerd over een oppervlak S van constante energie E. Omdat de botsingen van elektronen tegen onzuiverheden elastisch zijn, verplaatst het eindpunt van de k-vec-tor zich, ten gevolge van deze botsingen, over een oppervlak van constante energie. In 1-7 kan men zien dat $\sigma(E)$ dus de bijdrage is tot de totale geleiding door de elektronen met energie tussen E en E + dE.

Het teken van S_e wordt bepaald door het teken van e en van de term tussen haken. Voor een bolvormig oppervlak en een isotrope τ_0 volgt door integratie van 1-6, dat $\sigma(E)$ evenredig is met $\tau_0 k^2 dE/dk$. Nu is $\tau_0 dE/dk$ omgekeerd evenredig met de verstrooiingsdoorsnede van een onzuiverheidsatoom voor elektronen. Voor een eenvoudig model kan men verwachten dat deze doorsnede afneemt

met toenemende elektronenergie. Evenals de factor k^2 geeft $\tau_0 dE/dk$ dan een positieve bijdrage tot de term tussen haken in 1-5. De waarde van de thermospanning S_e hangt door $\tau_0 dE/dk$ af van de aard van de aanwezige onzuiverheden, doch niet van de concentratie hiervan.

Op dit punt, het eindpunt van de formele transporttheorie, kunnen enige opmerkingen worden gemaakt over de weergegeven resultaten. De berekening van σ_0 door integratie van $\sigma(E)$ over de energie (de warmtegeleiding wordt uit een soortgelijke integraal berekend) is eenvoudig uit te voeren als $\sigma(E)$ langzaam met E verandert. Door het delta-karakter van df_0/dE is σ_0 vrijwel gelijk aan $\sigma(E)$ voor $E = E_f$. De afhankelijkheid van $\sigma(E)$ van E binnen een band met een breedte van enkele malen kT leidt tot een correctieterm in σ_0 van de orde $(T/T_0)^2$. Deze afhankelijkheid echter bepaalt juist de thermospanning van een metaal. Het is dan ook niet verwonderlijk dat de thermospanning in hoge mate gevoelig is voor die mechanismen, die zich in de elektrische geleiding nauwelijks manifesteren. Dit geval doet zich bijvoorbeeld voor indien sporen ijzer of mangaan aanwezig zijn in koper, zilver of goud. Een duidelijk waarneembare, doch relatief geringe, anomale bijdrage tot de elektrische weerstand gaat vergezeld van thermospanningen, die enkele orden groter zijn dan de waarde van S_e , die met formule 1-5 voor een zuiver metaal wordt berekend.

De aanwezigheid van meer dan één type verontreiniging geeft aanleiding tot elektrische en thermische weerstanden ρ_0 en W_0 , die gelijk zijn aan de som van de partiële weerstanden veroorzaakt door de afzonderlijke verontreinigingen. Dit is een vorm van de regel van Matthiessen. Voor de thermospanning geldt niet de additiviteit van de afzonderlijke S_e 's, doch deze termen moeten worden gewogen met de relatieve bijdrage van elk type verontreiniging tot de totale verstrooiing, dus

$$S_e = \frac{1}{\rho_0} \sum_j (\rho_0 S_e)_j. \quad 1-8$$

Voor de geldigheid van de regel van Matthiessen zowel als voor de regel van Nordheim en Gorter 1-8 is vereist, dat de verontreinigingen onafhankelijk van elkaar werkzaam zijn en dat de relaxatietijd isotroop is over het FO. Kleine afwijkingen van beide

regels zijn te verwachten omdat door de toevoeging van onzuiverheden, het kristalrooster en de elektronenstructuur van het metaal worden veranderd.

1.4 Wisselwerking tussen elektronen en fononen

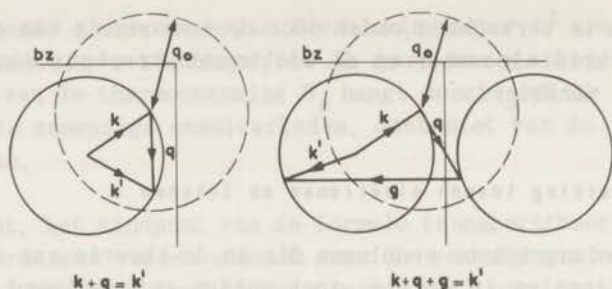
Eén van de belangrijkste problemen die in de theorie van de transportverschijnselen in metalen moet worden geformuleerd en opgelost, is de wederkerige beïnvloeding van elektronen en fononen. Ziman (1960) (zie ook Sham en Ziman 1963) heeft een overzicht gegeven van de diverse modellen, die leiden tot een aanvaardbare vorm van de matrixelementen voor de overgang van de toestand $f(k)$, $N(q)$ naar de toestand $f(k')$, $N(q')$. Indien de overgang van een elektron van k naar k' plaats vindt door absorptie van een fonon met golfgetal q , frequentie ω en polarisatie s , heeft dit matrixelement de vorm

$$M_{kk'} \sim N^{\frac{1}{2}} \omega^{-\frac{1}{2}} \delta(k + q + K, k') I_{qs}(kk'). \quad 1-9$$

Als bij de overgang een fonon wordt geëmitteerd, moet voor N de factor $(N + 1)$ worden geschreven; het argument van de delta-functie is dan $(k - q + K, k')$. Deze delta-functie geeft aan dat slechts die elektron-fononprocessen mogelijk zijn waarin de totale impuls, op een vector K na, behouden blijft. K is of nul - het proces heet dan een N (ormaal)-proces - of gelijk aan een reciproke roostervector g . In dit geval spreekt men van een U (mklapp)-proces. De geometrie van deze processen is in figuur 1-1 geschetst. Het reciproke rooster is kubisch getekend, het fononensysteem als bolvormige verdeling met maximale golfvector q_0 . Duidelijk is te zien dat een waarde van q bestaat, waaronder geen U -processen mogelijk zijn. Een deformatie van het FO in de richting van de zonegrens zal deze waarde van q lager maken, totdat in geval van contact tussen het FO en een zonegrens het formele onderscheid tussen de beide typen processen verloren gaat.

$I_{qs}(kk')$ is opgebouwd uit een drietal factoren: een polarisatiefactor, een energiefactor en een interferentiefactor. Speciaal de eerste en de laatste hiervan zijn van belang voor beschouwingen over de transportgrootheden.

De polarisatiefactor $e_{qs} \cdot (k' - k)$, waarin e_{qs} de eenheidsvector is



Figuur 1-1

Geometrie van elektron-fononprocessen: (a) N(ormaal)-proces en (b) U(mklapp)-proces.

in de polarisatierichting van het fonon (q, s), brengt tot uitdrukking dat in een N-proces slechts longitudinale fononen kunnen deelnemen. De hoekafhankelijkheid van het matricelement wordt in rekening gebracht door de interferentiefactor. Deze neemt sterk af voor grotere hoeken tussen k en k' , dus voor grote $|k - k'|$. De uitdrukkingen van de standaardtheorie, zoals ontwikkeld door Bloch, Bethe en anderen, zijn afgeleid in de veronderstelling dat deze interferentiefactor een constante is. De verstrooiing over grote hoeken, die belangrijk is bij hoge temperaturen, zal hierdoor sterk worden overschat. In deze uitdrukkingen zijn de constant veronderstelde factoren van M samengevat in een parameter C_s .

De achtergrond van de polarisatiefactor is ook van belang voor het transport van warmte door het rooster. De transversale fononen kunnen slechts in een U-proces door de elektronen worden verstrooid. Als gevolg hiervan zal hun bijdrage in de roostergeleiding bij zeer lage temperaturen, waar U-processen niet meer plaats hebben, van dezelfde orde van grootte zijn als die in niet-metallische vaste stoffen. Hierdoor zou de warmtegeleiding door het rooster in sommige zuivere metalen vergelijkbaar worden met die door elektronen. Dit wordt niet waargenomen. Het systeem van transversale fononen geraakt dus op één of andere manier in een stationaire toestand. Behalve U-processen - zie boven - kunnen ook processen tussen de fononen onderling bijdragen tot het beperken van de vrije weglengte van de transversale fononen. Bovendien moet men bedenken, dat de veronderstellingen van de theo-

rie voor de meeste metalen te grove benaderingen zijn. Het FO wijkt in vele metalen af van dat voor het vrije-elektronenmodel. Daarbij is de aanduiding "transversaal" misleidend; door elastische anisotropie is de polarisatie van roostergolven slechts voor enkele voortplantingsrichtingen werkelijk transversaal.

De transportgrootheden worden berekend uit de oplossingen van de boltzmannvergelijkingen voor elektronen en voor fononen. Voor een discussie van deze oplossingen kan worden volstaan met een verwijzing naar de reeds genoemde handboeken en overzichtsartikelen. Binnen het kader van dit hoofdstuk is het voldoende de uitkomsten slechts dan toe te lichten, indien dit in verband met de discussie in de volgende hoofdstukken wenselijk is. Bij hoge temperaturen ($T \gg \theta$) is de energie van de fononen, maximaal $\hbar\omega_D = k\theta$, klein ten opzichte van de breedte van de diffuse band om de fermi-energie E_f . De elektron-fononwisselwerking leidt dan tot een stationaire toestand op ongeveer gelijke wijze als beschreven werd voor onzuiverheidsstrooiing. Het gevolg hiervan is dat de wet van Wiedemann-Franz geldt voor de verhouding van elektrische weerstand en warmte weerstand. Indien de energie van de voornaamste fononen van dezelfde orde is als kT , hetgeen bij lage temperaturen het geval is, is deze relatie niet van toepassing. Dit wordt veroorzaakt door de verschillende manieren, waarop de elektrische en thermische weerstanden ten gevolge van elektron-fononwisselwerking tot stand komen. In het geval van de elektrische weerstand moet de richting van de impuls van het elektron sterk worden gewijzigd, in dat van de warmte weerstand moet de energie van het elektron worden verminderd. Onder invloed van een enkele botsing van een elektron met een fonon verandert bij lage temperaturen k van het elektron weinig omdat de impuls q van het fonon klein is ten opzichte van $|k|$; $|q|/|k|$ is van de orde van T/θ . Daarom is een groot aantal botsingen nodig om de richting van k voldoende te wijzigen. Het representatieve punt van het elektron diffundeert als het ware over het FO. De overdracht van energie in een elektron-fononproces is gelijk aan de energie van het fonon $\hbar\omega \simeq kT$. Dit is van de orde van grootte van de bijdrage $E - E_f$ van het elektron tot het warmtetransport. Hiervoor is derhalve de emissie van een fonon door een elektron ($k - q = k'$) een zeer effectieve wijze van verstrooiing, ofschoon de hoek tussen k en k' klein is. Men duidt deze wijzen van verstrooiing wel aan als "horizontaal" en "verticaal".

Het diffusieproces bij lage temperaturen geeft aanleiding tot een elektrische weerstand $\rho_1 \sim T^5$; bij hoge temperaturen gaat de afhankelijkheid over in $\rho_1 \sim T$. (De index i duidt op de "ideale" weerstand, de weerstand in een ideaal zuiver metaal). Voor een combinatie van de verstrooiing van elektronen door onzuiverheden en door het rooster geldt

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_1(T), \quad 1-10$$

de oorspronkelijke vorm van de regel van Matthiessen. Afwijkingen van deze regel worden, weer voor het eenvoudige model, veroorzaakt door de thermische expansie van het rooster, door veranderingen van de elastische eigenschappen van het rooster en door veranderingen van de elektronenstructuur. Zij zijn gediscuteerd door Friedel (1956). Bovendien zijn nog zeer geringe afwijkingen te verwachten als ρ_0 ongeveer gelijk is aan $\rho_1(T)$.

De ideale warmteweerstand die wordt veroorzaakt door de verticale verstrooiing, is

$$W_1(T) = p N_a^{2/3} \left(\frac{T}{\theta} \right)^2 W_1(\infty), \quad 1-11$$

waarin $W_1(\infty)$, de warmteweerstand als $T \gg \theta$, is gesubstitueerd om de onbekende wisselwerkingsparameter C_s te elimineren. N_a is, zoals gebruikelijk, het aantal valentie-elektronen per atoom. De parameter p beschrijft de afwijkingen van de regel van Matthiessen voor deze, bij lage temperaturen belangrijkste, bijdrage tot de ideale warmteweerstand. De waarde van p varieert volgens de theorie van 95,3 indien $W_0 \gg W_1$ tot 64,0 voor $W_0 \ll W_1$. Zoals reeds werd opgemerkt is voor deze term de wet van Wiedemann-Franz niet van toepassing. De warmteweerstand bij hoge temperaturen kan wel met deze wet worden berekend uit de ideale elektrische weerstand $\rho_1(\infty)$; $W_1(\infty)$ is onafhankelijk van de temperatuur.

Een formele berekening van de thermospanning door elektron-fonon-wisselwerking leidt tot

$$S_e = \frac{\pi^2 k^2}{aeE_f} T, \quad 1-12$$

waarin a gelijk is aan 1 als $T \gg \theta$ en ongeveer 3 als $T \ll \theta$.

Door aanwezigheid van onzuiverheden zal de thermospanning van een metaal in het temperatuurgebied, waar ρ_o en $\rho_i(T)$ van vergelijkbare grootte zijn, afwijken van formule 1-12. K o h l e r (1949) en B a i l y n (1960) hebben afgeleid dat de produkten van warmte weerstand en thermospanning ten gevolge van de verschillende verstrooiingsmechanismen additief zijn

$$S_e = \frac{W_i}{W} S_{e,i} + \frac{W_o}{W} S_{e,o}. \quad 1-13$$

W is hierin de totale warmte weerstand $W_o + W_i$, de S_e 's zijn de karakteristieke thermospanningen voor de verstrooiing door fononen en door onzuiverheden. $S_{e,o}$ kan worden bepaald met 1-8 als meerdere onzuiverheden bijdragen tot de weerstand.

Het is mogelijk de inhoud van uitdrukking 1-13 aanschouwelijk voor te stellen: indien de verstrooiingsmechanismen i en o onafhankelijk zijn, kan de invloed hiervan op het warmtetransport door de elektronen ook worden beschreven met een serieschakeling van warmte weerstanden W_i en W_o . De mechanismen i en o veroorzaken een karakteristieke thermospanning S_i en S_o . Het totale temperatuurverschil ΔT wordt verdeeld in fracties W_i/W en W_o/W . De totale thermoEMK van deze schakeling $S\Delta T$ kan uitgedrukt worden in de grootheden W_i , W_o , W en S_i en S_o ; dit leidt tot 1-13. Bij hoge temperaturen, waar de wet van Wiedemann-Franz geldt, is 1-13 identiek met 1-8.

Volgens de uitkomsten van de theorie is de thermospanning S_e in de drie beschouwde temperatuurgebieden steeds evenredig met de temperatuur. De helling van de kromme wordt bepaald door het dominerende verstrooiingsmechanisme. De grens tussen de gebieden ligt bij die temperaturen, waarvoor in de warmtegeleiding een verandering van de temperatuurafhankelijkheid optreedt. In § 1.3 werd er op gewezen dat S een tweede-orde effect is, het kan slechts uit de boltzmannvergelijking worden berekend als hierin termen van de orde T/T_o worden meegenomen. Daardoor is het geenszins zeker dat de uitdrukkingen 1-5 en 1-12, doch vooral deze laatste, een bruikbare schatting van de werkelijke thermospanning geven. Experimenteel is het hierboven geschetste verloop van S_e als functie van de temperatuur niet te verifiëren. Dit wordt verhinderd door een tweede bijdrage tot de thermospanning, de zoge-

naamde fonon-meesleepcomponent; deze wordt besproken in paragraaf 1.6.

1.5 De roostergeleiding

De wisselwerking van elektronen en fononen veroorzaakt niet alleen de ideale weerstand voor het transport van elektriciteit en warmte door elektronen, zij resulteert ook in een vermindering van de vrije weglengte van de fononen. De warmtegeleiding door het rooster is hierdoor aanzienlijk kleiner dan die, waargenomen in niet-metallische kristallen. De warmtegeleiding door de roostergolven kan worden berekend met

$$\lambda_g = \frac{1}{3} \sum_s \int C(\omega) v^2 \tau(\omega); \quad 1-14$$

hierin is $C(\omega)$ de bijdrage van de fononen met frequentie tussen ω en $\omega + d\omega$ tot de soortelijke warmte, v de geluidssnelheid en $\tau(\omega)$ de relaxatietijd van het fononensysteem, alle grootheden voor polarisatie s . De frequentie-afhankelijkheid van $\tau(\omega)$ bepaalt de temperatuurafhankelijkheid van λ_g . Voor lage frequenties ($\hbar\omega < kT$), is $C(\omega)$ evenredig met ω^2 . Daardoor divergeert de integrand als $\tau(\omega)$ verandert met ω^{-3} of sterker; een oneindige geleiding is dan het gevolg. In dit geval is het noodzakelijk de wisselwerking tussen de fononen onderling in de beschouwing te betrekken. De normale fonon-fononprocessen, waarbij de totale golfvector behouden blijft, dragen niet direct bij tot de weerstand. Doordat deze processen de vrije weglengte van de fononen met lage frequentie beperken, worden bovengenoemde divergentie-problemen voorkomen en blijft de warmtegeleiding door het rooster eindig. Dit probleem is bestudeerd door K l e m e n s (1958), C a l l a w a y (1959) en door S h e a r d en Z i m a n (zie B e r m a n en medewerkers 1959).

De wisselwerking tussen elektronen en fononen geeft aanleiding tot een relaxatietijd

$$\tau^{-1}(qs) \sim q C_s^2. \quad 1-15$$

De interactie-parameter C_s is hier gespecificeerd voor de polari-

satie van de betrokken fononen. Voor praktische doeleinden is het gewenst deze C_s te elimineren uit de uitdrukking voor λ_g , verkregen door substitutie van 1-15 in 1-14. K l e m e n s heeft erop gewezen dat het aanbeveling verdient de grootheid $W_i(T)$ uit 1-11 hiervoor te gebruiken, omdat zowel λ_g als $W_i(T)$ worden bepaald door processen van het zelfde type. Omdat de parameter C_s in λ_g in de vorm C_s^{-2} en in $W_i(T)$ in de vorm C_s^2 voorkomt, dient eerst een keuze gemaakt te worden voor de manier waarop de fononen van beide polarisaties zijn gekoppeld met de elektronen. Voor gelijke wisselwerking, het zgn. makinsonschema met $C_1 = C_t$, leidt de genoemde substitutie tot

$$\lambda_g = 313 \left(\frac{T}{\theta} \right)^4 N_a^{-4/3} \frac{1}{W_i(T)}, \quad 1-16$$

waarin de waarde van θ ongeveer overeen zal komen met die van θ_D uit soortelijke-warmtemetingen. B l o c h veronderstelde op grond van het vrije-elektronenmodel $C_t = 0$. De - noodzakelijke - beperking van de warmtegeleiding door de transversale fononen wordt in dit geval veroorzaakt door de koppeling tussen de fononen van beide polarisaties. Zeer sterke koppeling geeft volgens een berekening van D e V r o o m e n (1959) een reductie van λ_g met een factor 4 ten opzichte van 1-16. Als C_t niet nul is, doch wel kleiner dan C_1 en de fonon-processen relatief zwak zijn, wordt λ_g groter dan de waarde berekend met 1-16. Volgens K l e m e n s (1958) kan deze situatie zich voordoen bij voldoende lage temperaturen en aanleiding geven tot afwijkingen van de temperatuurafhankelijkheid als aangegeven in 1-16.

Een nadere beschouwing van de uitgangspunten van de theorie over de wisselwerking van elektronen en fononen (zie b.v. Z i m a n , Electrons en Phonons 5.12) doet vermoeden dat de uitkomsten voor de roostergeleiding slechts dan correct zijn, als de golflengte van de voornaamste fononen kleiner is dan de vrije weglengte van de elektronen, dus als $ql \gg 1$. Met een semi-klassieke methode heeft P i p p a r d (1955) de absorptie van ultrageluid door elektronen berekend zonder enige restrictie voor de waarden van q en l . Zijn resultaten komen goed overeen met die van de quantummechanische transporttheorie voor $ql \gg 1$, voor zover het de wisselwerking met longitudinale golven betreft. Als belangrijke consequentie voor de roostergeleiding geeft P i p p a r d aan,

dat de evenredigheid van de roostergeleiding met T^2 , als q van de orde 1 wordt, zal overgaan in een evenredigheid met T .

1.8 Het fonon-meeslepeffect

In de vorige paragrafen is reeds enkele malen het bestaan genoemd van normale processen, waarbij de totale golfvector van de deelnemende "deeltjes" behouden blijft. De totale impuls van elektronen en fononen blijft onder invloed van deze processen constant en zal op een bepaalde manier over de beide systemen worden verdeeld. *P e i e r l s* (1930) heeft aangetoond dat onder deze omstandigheden de evenwichtstoestand niet alleen kan worden beschreven met $f_o(k)$ en $N_o(q)$, doch ook met de - algemenere - verdelingen

$$f_o(k, \lambda) = \frac{1}{\exp\{(E - E_f - \lambda \cdot k)/kT\} + 1}$$

en

$$N_o(q, \lambda) = \frac{1}{\exp\{(\hbar\omega - \lambda \cdot q)/kT\} - 1}$$

1-17

met een gelijke λ . De verdeling $f_o(k, \lambda)$ beschrijft een stroomdragende toestand, de elektrische stroom is voor kleine λ evenredig met deze parameter. Evenzo correspondeert met de verdeling $N_o(q, \lambda)$ een warmtestroom die evenredig is met λ . Uit de evenredigheid met λ van deze beide stromen heeft *K l e m e n s* (1954) geconcludeerd tot het bestaan van een peltiereffect en dus tot een thermospanning door de kelvinrelatie:

$$S_g = \frac{\pi g}{T}$$

1-18

Het resultaat van een eenvoudige berekening is

$$S_g = \frac{Ak}{eN_a} \left(\frac{T}{\theta}\right)^3$$

1-19

met een positieve numerieke factor A (≈ 78). Door het teken van e is ook deze bijdrage negatief. In bepaalde omstandigheden echter bestaan er fononenprocessen, waarin de impuls niet behouden blijft. Worden deze beschreven met een relaxatietijd τ_p , dan

is de uitdrukking van deze meesleepbijdrage tot de thermospanning

$$S_g = \frac{1}{3eN_a} \int_0^{\omega_D} C(\omega) \frac{\tau_p(\omega)}{\tau_p(\omega) + \tau_{pe}(\omega)} d\omega. \quad 1-20$$

Deze volledige uitdrukking voor S_g is door H a n n a en S o n d h e i m e r (1957) op formele wijze afgeleid uit de boltzmannvergelijkingen voor elektronen en fononen.

Het fonon-meesleepeffect heeft een belangrijke, doch door een aantal oorzaken nog niet geverifieerde, consequentie voor de ideale elektrische weerstand. Stelt men zich nogmaals voor dat de wisselwerking in en tussen de elektronen- en fononensystemen geheel wordt beschreven door N-processen. Deze systemen verkeren dan in quasi-evenwicht, beschreven door de verdelingen 1-17. Ten gevolge van een aangelegd elektrisch veld neemt de impuls van het elektronensysteem toe, door het karakter van de wisselwerking van elektronen en fononen wordt echter geen impuls afgevoerd. De stroom stijgt daardoor onbepaald: de ideale elektrische weerstand is nul. Dit wordt niet waargenomen, hetgeen wijst op de aanwezigheid van één of meer mechanismen, die dit gedrag voorkomen. Hiervoor komen alle processen in aanmerking, waarbij de totale impuls niet behouden blijft, zoals U-processen tussen fononen onderling of tussen elektronen en fononen. De situatie in reële metalen is nog geenszins duidelijk.

In het gebied van de restweerstand wordt de stationaire toestand van het elektronensysteem bepaald door onzuiverheidsverstrooiing, beschreven met een relaxatietijd τ_0 . De verdelingsfunctie voor deze toestand komt, indien het FO bolvormig is en τ_0 isotroop, qua vorm overeen met $f_0(k, \lambda)$. Als echter τ_0 varieert over het FO, of dit laatste afwijkt van de bolvorm, kan de stationaire verdeling niet meer worden beschreven met deze functie met een λ , die onafhankelijk is van k . De fononenverdeling zal daardoor ook niet overeenkomen met een verdeling van de vorm $N_0(q, \lambda)$. De meesleepbijdrage tot de thermospanning wordt als gevolg hiervan gevoelig voor de aard van de verontreiniging. D e V r o o m e n (1959) heeft opgemerkt dat in dit geval de elektron-fononwisselwerking aanleiding geeft tot een quasi-ideale weerstand.

Het optreden van U-processen tussen elektronen en fononen boven een bepaalde temperatuur veroorzaakt afwijkingen van het hier ge-

schetste beeld. Het is niet eenvoudig dit effect kwantitatief in rekening te brengen. Hier zij volstaan met enkele opmerkingen (zie ook hoofdstuk 3):

Elektronen U-processen dragen op zeer effectieve wijze bij tot het tot stand komen van een stationaire toestand. De hoekverandering van k is immers van de orde π , dit is (θ/T) groter dan die in een normaal proces. De emissie van een fonon in een richting, die tegengesteld is aan die voor een normaal proces, vermindert de fononenstroom. Deze vermindering is echter relatief gering, zij compenseert slechts de bijdrage van één enkel N-proces. De invloed van U-processen tussen elektronen en fononen is daarom voor de ideale elektrische weerstand veel groter - ongeveer $(\theta/T)^2$ -maal - dan voor de meesleepcomponent S_g . Toch kunnen deze processen, mits in voldoende aantallen voorkomend, de waarde van S_g aanzienlijk reduceren of zelfs het teken ervan doen wisselen.

1.7 Roosterfouten

Afwijkingen van de periodiciteit van het rooster, voor zover niet veroorzaakt voor de thermische beweging van de roosterpunten, worden aangeduid als roosterfouten. In de praktijk onderscheidt men chemische fouten - atomen van een ander element in het rooster ingebouwd - en fysische fouten, afwijkingen van een regelmatige stapeling van de atomen van het beschouwde metaal. De invloed van deze fouten op de transporteigenschappen maakt een indeling naar het ruimtelijke karakter van de defecten zinvol. In dit verband onderscheidt men: puntfouten, lijnfouten, vlakke fouten en ruimtelijke fouten. Tot de eerste categorie fouten behoren, behalve de reeds genoemde verontreinigingen, de vacatures en interstitiële atomen. Dislocaties worden gerekend tot de lijnfouten, als voorbeeld van een vlakke fout kan een stapelfout worden genoemd.

De invloed van roosterfouten op het transport door elektronen werd beschreven in 1.3. Het verstrooiingseffect werd in die beschouwing uitgedrukt in de relaxatietijd τ_0 . In verband met de discussie van de resultaten in de hoofdstukken 3 en 4 is het nuttig hierover nog enige opmerkingen te maken. De puntfouten verstrooien de elektronen vooral als een verschil in valentie bestaat tussen de atomen van het moedermetaal en die van de defec-

ten. De - vaak grote - verschillen van de lokale potentiaal, die daardoor ontstaan worden echter verminderd door de afscherpende werking van geleidingselektronen. De sferisch symmetrisch veronderstelde potentiaal veroorzaakt fase-verschuivingen van de verschillende harmonischen, waarin de golf functie van de elektronen kan worden ontwikkeld. Zijn deze fase-verschuivingen bekend, dan kan de verstrooiingsdoorsnede van de roosterfout worden berekend en daarmee de weerstandstoename ρ_0 . De vorm van de potentiaal moet zodanig worden gekozen, dat de fase-verschuivingen voldoen aan de regel van Friedel (Friedel 1952). Door deze restrictie geven tamelijk uiteenlopende modellen, zoals bijvoorbeeld een rechthoekige put en een afgeschermd coulombpotentiaal, vrijwel identieke resultaten. Blatt (1955) heeft echter opgemerkt dat de keuze van de potentiaal de energie-afhankelijkheid van de verstrooiingsdoorsnede veel sterker kan beïnvloeden. De uitkomsten van een berekening van de thermospanning zijn daardoor, voor de genoemde potentialen, minder goed met elkaar in overeenstemming.

De experimentele resultaten voor de afhankelijkheid van ρ_0 van het valentieverschil Z kunnen worden weergegeven met de regel van Linde

$$\rho_0 = a + bZ^2. \quad 1-21$$

In a weerspiegelt zich het "periode effect"; deze term is nul voor onzuiverheden uit dezelfde periode als het basismetaleel en heeft een kleine constante waarde voor elk der andere perioden. Blatt (1957) heeft deze term geïnterpreteerd als het gevolg van een verschuiving van de ladingen der omliggende ionen door het verschil in atomair volume van verontreiniging en van de matrix. Zijn berekening geeft betrekkelijk goede overeenstemming met de voorhanden zijnde gegevens.

De verstrooiing van fononen aan roosterfouten wordt beschreven met een relaxatietijd $\tau(\omega)$, waarvan de frequentie-afhankelijkheid wordt bepaald door het type van de defecten. In metalen zal dit mechanisme steeds tezamen met elektron-fononwisselwerking optreden. De effectieve relaxatietijd $\tau(\omega)$ wordt dan

$$\tau^{-1}(\omega) = \sum_i \tau_i^{-1}(\omega), \quad 1-22$$

waaruit met 1-14 de warmtegeleiding wordt verkregen. De berekening van de τ 's voor de verschillende roosterfouten is uitgevoerd door K l e m e n s (voor een overzicht zie 1958). In het kader van de onderzoeken die in dit proefschrift worden beschreven, zijn de resultaten voor puntfouten en voor dislocaties het belangrijkste.

a. Puntfouten geven aanleiding tot verstrooiing van fononen door hun afwijkende massa, door een verschil in de bindingen met de naastgelegen atomen of door de elastische spanning, die in het rooster om de onzuiverheid wordt veroorzaakt ten gevolge van een afwijkend atomair volume. Alleen voor de eerste mogelijkheid kan de relaxatietijd met enige zekerheid worden berekend:

$$\tau_p^{-1}(\omega) = c \frac{a^3}{47v^3} \left(\frac{\Delta M}{M} \right)^2 \omega^4. \quad 1-23$$

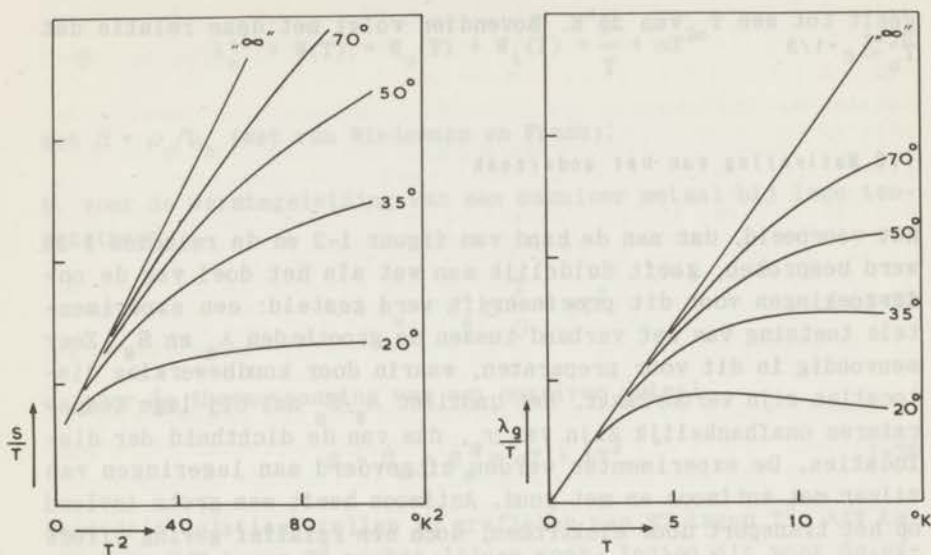
Hierin is c de concentratie van de onzuiverheid, a de roosterconstante en v de geluidssnelheid. Voor de andere mechanismen heeft de relaxatietijd dezelfde frequentie-afhankelijkheid.

b. De relaxatietijd voor de verstrooiing van fononen door willekeurig georiënteerde dislocaties is

$$\tau_p^{-1}(\omega) = 3 \times 10^{-2} N b^2 \gamma^2 \omega; \quad 1-24$$

N is hierin de dichtheid van dislocatielijnen, b de burgersvector en γ de grüneisenconstante. Deze relaxatietijd heeft betrekking op de elastische spanning in het rooster om de dislocatie, bij lage temperaturen is de invloed van de kern verwaarloosbaar.

De relaxatietijden ten gevolge van elektron-fononwisselwerking 1-15 en ten gevolge van dislocaties hangen op dezelfde manier van de fononfrequentie ω af. Noch de temperatuurafhankelijkheid van λ_g , noch die van S_g zal daarom door de introductie van dislocaties worden beïnvloed. De frequentie-afhankelijkheid van τ_p voor puntfouten veroorzaakt een sterke toename van de invloed van dit mechanisme bij verhoging van de temperatuur. In figuur 1-2 wordt dit op duidelijke wijze gedemonstreerd. De uitdrukkingen voor S_g/T en voor λ_g/T kunnen met $\tau_{pe} = a\omega^{-1}$ en $\tau_p = b\omega^{-4}$ als volgt worden geschreven



Figuur 1-2

Thermospansing en roostergeleiding van een onzuiver metaal in geval van verstrooiing van fononen door elektronen en door onzuiverheden. De parameter T_0 is een maat voor de concentratie van deze fouten ($T_0 \sim c^{-1/3}$).

$$S_g/T = AT^2 \int_0^{\theta/T} x^4 \left\{ 1 + \left(\frac{T}{T_0} \right)^3 x^3 \right\}^{-1} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

en

1-25

$$\lambda_g/T = BT \int_0^{\theta/T} x^3 \left\{ 1 + \left(\frac{T}{T_0} \right)^3 x^3 \right\}^{-1} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx,$$

waarin $x = \frac{\hbar\omega}{kT}$ en $T_0^3 = \frac{b}{a} \left(\frac{\hbar}{k} \right)^3$.

Voor een aantal waarden van de parameter T_0 , die de dimensie heeft van een temperatuur, zijn deze functies in figuur 1-2 getekend; de constanten A en B zijn hierbij willekeurig gekozen. Een indruk van de waarde van T_0 kan worden gegeven door met behulp van 1-22 te berekenen, dat 3 at.% goud in zilver aanleiding

geeft tot een T_0 van 25°K . Bovendien volgt met deze relatie dat $T_0 \sim c^{-1/3}$.

1.8 Motivering van het onderzoek

Het voorbeeld, dat aan de hand van figuur 1-2 en de relaties 1-25 werd besproken, geeft duidelijk aan wat als het doel van de onderzoeken voor dit proefschrift werd gesteld: een experimentele toetsing van het verband tussen de grootheden λ_g en S_g . Zeer eenvoudig is dit voor preparaten, waarin door koudbewerking dislocaties zijn veroorzaakt. Het quotiënt λ_g/S_g zal bij lage temperaturen onafhankelijk zijn van τ_p , dus van de dichtheid der dislocaties. De experimenten werden uitgevoerd aan legeringen van zilver met antimoon en met goud. Antimoon heeft een grote invloed op het transport door elektronen, doch een relatief gering effect op de roostergeleiding door het kleine verschil in massa van antimoon en zilver; voor goud in zilver zijn deze karakteristieken juist omgekeerd. In enkele van deze legeringen werden door koudbewerking dislocaties ingevoerd. De resultaten van deze proeven zullen worden besproken in hoofdstuk 3.

Het onderzoek dat werd verricht aan tin-indium éénkristallen is te beschouwen als een voortzetting, onder beter bepaalde omstandigheden, van het werk van De Vroomen (1959). Met name werd een nadere bestudering van de anisotropie tot doel gesteld. In hoofdstuk 4 worden de resultaten van dit onderzoek vermeld en gediscuteerd.

1.9 Analyse van de resultaten

Indien men de analyse van de experimentele resultaten aanpast aan de vorm van de in dit hoofdstuk vermelde uitdrukkingen voor de transportgrootheden, wordt de discussie in de hoofdstukken 3 en 4 vereenvoudigd. Men schrijft deze uitdrukkingen in het algemeen als volgt:

a. voor de warmtegeleiding door de elektronen in een zuiver metaal

$$\lambda_e^{-1} = W(T) = W_o(T) + W_i(T) = \frac{\beta}{T} + \alpha T^2 \quad 1-26$$

met $\beta = \rho_o/L_o$ (wet van Wiedemann en Franz);

b. voor de warmtegeleiding van een onzuiver metaal bij lage temperaturen

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_g \simeq \frac{T}{\beta} + \gamma T^2; \quad 1-27$$

c. voor de thermospanning van een onzuiver metaal

$$S = S_e + S_g = aT + bT^3. \quad 1-28$$

Deze drie relaties stellen in grafieken van WT tegen T^3 , λ/T tegen T en S/T tegen T^2 rechte lijnen voor. Indien dit voor de experimentele resultaten het geval is, kunnen de constanten op eenvoudige wijze met voldoende nauwkeurigheid hieruit worden bepaald.

HOOFDSTUK 2

EXPERIMENTELE METHODEN

2.1 Inleiding

De gevoeligheid van de thermospanning van een metaal voor de condities, waarin dit tijdens het experiment verkeert, is de oorzaak ervan dat resultaten van metingen niet steeds kunnen worden beschouwd als karakteristiek voor het metaal, maar worden bepaald door fysische en chemische zuiverheid van het betreffende preparaat. Bij het bestuderen van de betrekkingen tussen thermospanning enerzijds en andere transportgrootheden anderzijds is het daarom aan te bevelen experimenten ter bepaling van deze grootheden te verrichten aan éénen hetzelfde preparaat. Het is zelfs wenselijk, de metingen gelijktijdig uit te voeren; hierdoor voorkomt men dat de resultaten van de studie worden beïnvloed door tussentijdse veranderingen in de hoeveelheid roosterfouten. In het verleden hebben vele onderzoekers bij het toetsen van het verband tussen het elektrisch- en het warmtegeleidingsvermogen - de wet van Wiedemann en Franz -, alhoewel met één preparaat werkend, met deze tijdsvoorwaarde geen rekening gehouden. Daar bij thermospanningsmetingen het voldoen aan de voorwaarden tot grote experimentele moeilijkheden leidt, en de noodzaak van een gelijktijdige bepaling als minder dringend werd gevoeld, is er op het gebied van bovengenoemde betrekkingen nog slechts weinig werk verricht. Eerst in de laatste jaren is een begin gemaakt met het onderzoek naar de geldigheid van de Nordheim-Gorter regel. Behalve deze regel werden in hoofdstuk 1 nog enige gevallen vermeld, waarvoor een directe vergelijking van de thermospanning met een andere transportgrootheid interessant is. Het verband tussen de meesleepterm van de thermospanning en de roostergeleiding is één van de centrale punten van dit proefschrift. Ook het optreden van zeer grote thermospanningen in legeringen, waarvan de elektrische weerstand bij lage temperaturen een anomaal gedrag ver-

toont - het befaamde weerstandsminimum of -maximum- is een voorbeeld van zulk een geval.

Dat voor het eerstgenoemde onderwerp het noodzakelijk is meetmethoden te ontwikkelen met groter gevoeligheid dan de bestaande, volgt uit de volgende overweging: een warmtestroom door een preparaat veroorzaakt een temperatuurverschil tussen twee punten daarvan. Voor de bepaling van het warmtegeleidingsvermogen bij lage temperaturen wordt de warmtestroom zo klein gekozen, dat dit temperatuurverschil enkele honderdsten tot tienden van graden bedraagt. De elektromotorische kracht tussen deze twee punten is daardoor van de orde van nanovolts. Het standaardinstrument, de galvanometer, is voor dit experiment niet bruikbaar; de maximale gevoeligheid van dit instrument wordt bereikt met behulp van foto-elektrische versterking en is dan ongeveer een nanovolt.

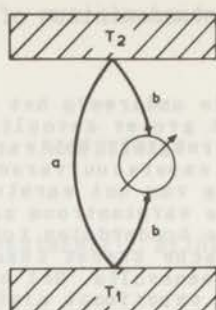
2.2 De absolute thermospanning

De directe bepaling van de thermospanning S is in het algemeen niet mogelijk. Dit kan men als volgt inzien. Een homogene geleider a vormt, elektrisch geïsoleerd opgesteld, de verbinding tussen twee reservoirs met de temperaturen T_1 en T_2 . Tussen de eindpunten van a bestaat nu een potentiaalverschil

$$V_a = \int_{T_1}^{T_2} S_a(T) dT, \quad 2-1$$

waarin $S_a(T)$ de thermospanning van het metaal a per graad temperatuurverschil, de zogenaamde "absolute" thermospanning*, is. Zulk een verschil zou gemeten moeten worden met behulp van een elektrostatische voltmeter waarvan de bovenste en de onderste plaat op de temperaturen T_2 en T_1 worden gehouden. In de praktijk is dit experimenteel niet uitvoerbaar wegens de te geringe gevoeligheid van dit instrument. Daarom verbindt men de beide uiteinden van a , via de draad b , met een meetinstrument van voldoende grote gevoeligheid en een zo grote inwendige weerstand, dat men $j = 0$ mag stellen. Vervaardigt men de draad b en de meter van hetzelfde materiaal als a - of leidt een draad van het materiaal

* Dit is de grootte, die in de theoretische beschouwingen van hoofdstuk 1 werd genoemd. Waar in dit proefschrift wordt gesproken van de thermospanning - S -, wordt steeds de absolute thermospanning bedoeld. De toevoeging "per graad" zal worden weggelaten. (Naar angelsaksische gewoonte wordt deze grootte ook wel aangeduid als "thermokracht"). Een geïntegreerd effect, zoals uitgedrukt in formule 2-1, wordt aangegeven als thermoEMK.



Figuur 2-1

Thermokoppel a-b.

a naar een isotherme opstelling van de meter (van een materiaal c) - dan geldt langs deze verbinding

$$V_b = \int_{T_2}^{T_1} S_a(T) dT \quad 2-2$$

Het te meten potentiaalverschil $V_a + V_b$ is derhalve nul. De keuze van een ander materiaal voor b introduceert de karakteristieke S voor dit tweede materiaal

$$V = V_a + V_b = \int_{T_1}^{T_2} \{S_a(T) - S_b(T)\} dT. \quad 2-3$$

Met een koppel bestaande uit de metalen a en b wordt daarom het verschil van de twee thermospanningen S_a en S_b , ook aan te duiden als de relatieve thermospanning S_{ab} van a ten opzichte van b, gemeten. Gegevens over de absolute thermospanning van een metaal zijn dus te verkrijgen door de experimenten te verrichten aan een koppel, waarvan één der metalen een verwaarloosbaar kleine thermospanning heeft of waarvan de thermospanning als functie van de temperatuur met voldoende nauwkeurigheid bekend is. De eerste situatie doet zich voor bij lage temperaturen; men heeft redenen om aan te nemen dat de thermospanning van supergeleiders onmeetbaar klein is. Voor het tweede geval bepaalt men de thermospanning van een metaal, verder te gebruiken als referentiemateriaal, door een directe meting van de thomsoncoëfficiënt μ_a als functie van de temperatuur en een integratie volgens de relatie

$$S_a(T) = \int_0^T \frac{\mu_a}{T} dT. \quad 2-4$$

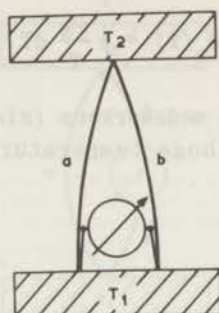
Door B o r e l i u s en medewerkers (zie b.v. 1932) is de thermospanning bij relatief hoge temperaturen van vele metalen op deze wijze bepaald.

2.3 Storende invloeden

De experimentele opstelling, waartoe de overwegingen van de vorige paragraaf leiden, is geschetst in figuur 2-2. De temperatuur van het meetinstrument zal in het algemeen niet gelijk zijn aan T_1 of T_2 en de benodigde verbindingen worden gevormd door draden van een metaal c. De potentiaalverschillen langs deze draden zullen in het ideale geval geen bijdrage leveren tot de EMK van het koppel a-b. Inhomogeniteit van de draden kan aanleiding geven tot storende potentiaalverschillen die niet slechts worden bepaald door de temperaturen van de uiteinden van de draden, doch ook door het verloop van de temperatuurgradiënt langs de draad. In het bijzonder als bij de experimenten gebruik wordt gemaakt van koeling door een vloeistofbad, veroorzaakt de daling van het vloeistofniveau door verdamping van de vloeistof grote veranderingen van deze gradiënt.

Ter illustratie van de invloed van deze storende potentiaalverschillen werden de EMK's tussen 76°K en 273°K vergeleken van een serie draden van spectrografisch zuiver koper (Johnson, Matthey and Co. Ltd.) en van een aantal draden van elektrolytisch koper (N.V. Pope). De gemiddelde EMK van de eerste serie draden onderling bedroeg 0,6 microvolt, die van de tweede serie 1,5 microvolt. Een koppel van twee draden, uit elke serie één, gaf een EMK van 8,5 microvolt. De variaties door de hoogte van het niveau van de vloeibare stikstof bedroegen 10 tot 20% van de totale spanning.

De invloed van deze foutenbron kan op betrekkelijk eenvoudige wijze worden beperkt door het elimineren van de verandering van de spanning ten gevolge van de daling van de vloeistofspiegel. De draden worden hiertoe door een geëvacueerde buis vanaf kamertemperatuur tot in het vloeistofbad geleid. De temperatuurverdeling langs de draad wordt nu bepaald door de eigenschappen van de draad en door de temperaturen van begin- en eindpunt. De veranderingen van de spanning van een op deze wijze opgesteld koppel worden veroorzaakt door temperatuurfluctuaties van het vloeistof-



Figuur 2-2

Thermokoppel a-b, door draden c verbonden met meetinstrument. bad en van de contacten in het gedeelte van de apparatuur, dat zich op kamertemperatuur bevindt. Experimenteel werd vastgesteld dat de EMK van een koppel zilver-palladium draden over een tijdsinterval van enige uren, waarin het heliumniveau aanzienlijk daalde, minder veranderde dan 10^{-8} volt bij een totale EMK van ongeveer 10^{-6} volt. Zilver-palladium met een Pd-concentratie van ongeveer 1,5 at% wordt hiervoor gekozen, omdat de thermospanning van zulk een legering volgens Taylor en Coles (1956) over een groot temperatuurgebied zeer klein is.

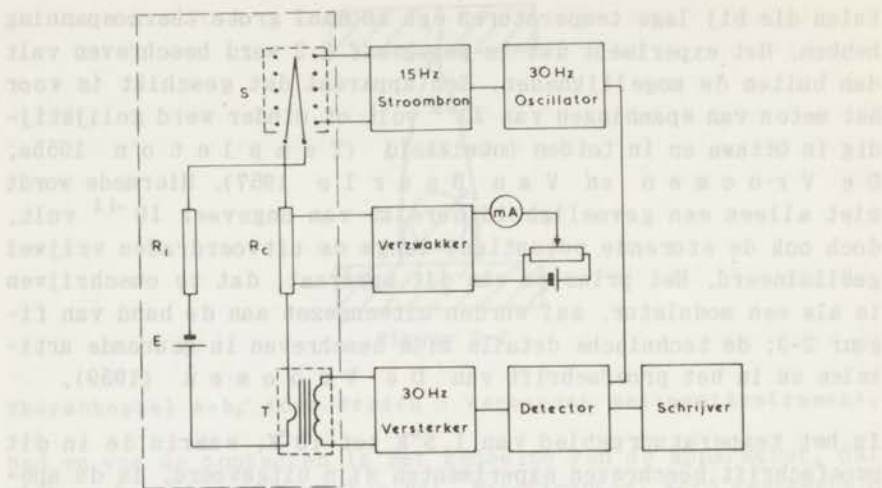
Worden de metingen uitgevoerd in vloeibaar helium, dan kan een door Templeton (1955) ontwikkelde spanningscommutator worden gebruikt. Deze commutator verandert de polariteit van de te meten EMK doch niet van de storende potentialen langs de uitvoerdraden.

2.4 De supergeleidende modulator

De boven geschetste oplossingen voor het probleem van de storende EMK's kunnen aanzienlijk bijdragen tot een grotere nauwkeurigheid bij de bepaling van thermospanningen. De gevoeligheid van de beschikbare spanningsmeters (een galvanometerversterker of een elektronische gelijkspanningsversterker) kan namelijk volledig worden benut. Deze gevoeligheid is voor de genoemde apparaten van de orde van 10^{-9} volt. Daardoor is het gebruik beperkt tot metingen in het hoge temperatuurgebied, waar de thermospanning meestal van de orde van 10^{-6} volt is, of tot experimenten aan me-

talen die bij lage temperaturen een anomaal grote thermospanning hebben. Het experiment dat in paragraaf 2.2 werd beschreven valt dan buiten de mogelijkheden. Een apparaat dat geschikt is voor het meten van spanningen van 10^{-9} volt of minder werd gelijktijdig in Ottawa en in Leiden ontwikkeld (Templeton 1955a; De Vroomen en Van Baarle 1957). Hiermede wordt niet alleen een gevoeligheid bereikt van ongeveer 10^{-11} volt, doch ook de storende potentiaal langs de uitvoerdraden vrijwel geëlimineerd. Het principe van dit apparaat, dat te omschrijven is als een modulator, zal worden uiteengezet aan de hand van figuur 2-3; de technische details zijn beschreven in genoemde artikelen en in het proefschrift van De Vroomen (1959).

In het temperatuurgebied van $1,5^{\circ}\text{K}$ tot 10°K , waarin de in dit proefschrift beschreven experimenten zijn uitgevoerd, is de specifieke weerstand van zuivere metalen en van legeringen met geringe concentratie van toegevoegde metalen gewoonlijk zeer laag. Hierdoor is het mogelijk een thermokoppel te construeren met een inwendige weerstand van 10^{-5} ohm, dat in experimenteel opzicht hanteerbaar blijft. Door deze lage weerstand zou de elektrische energie, die het thermokoppel ook bij geringe temperatuurverschillen levert, voldoende zijn om met de beschikbare meetsystemen te worden gedetecteerd indien aanpassing van de laagohmige spanningsbron aan de - meestal - veel hogere weerstand van deze systemen verwezenlijkt kon worden. Voor wisselstromen is het overbruggen van een zo groot verschil in impedantie met behulp van transformatoren op tamelijk eenvoudige wijze verliesvrij tot stand te brengen. De stroom die de aanwezige spanningsbron - het thermokoppel - levert, moet dus worden veranderd in een wisselstroom. In de genoemde modulatoren wordt dit gerealiseerd door een supergeleidend draadje S, in serie met de bron geschakeld, door middel van een magneetveld periodiek in de normale toestand te brengen. De hierdoor verkregen wisselstroombron wordt met de transformator T, die in het heliumbad is geplaatst, aangepast aan de impedantie van de apparatuur buiten de cryostaat. Deze apparatuur bestaat uit een selectieve versterker, een fase-gevoelige detector en een registratie-apparaat. De storende thermoEMK langs de uitvoerdraden is hierdoor geëlimineerd, uitgezonderd evenwel de component van de langzaam veranderende spanning, die overeenkomt met de frequentie van de selectieve versterker. Deze component is klein ten opzichte van andere storende invloeden. Het ruisniveau



Figuur 2-3

De supergeleidende modulator.

van de versterker, met een tijdconstante van ongeveer 4 seconden en een ingangsimpedantie van één ohm, is ongeveer 10^{-10} volt. Een goede aanpassing van het primaire circuit door middel van de transformator T met een windingenverhouding van 1 op 100 leidt theoretisch tot een gevoeligheid van 10^{-12} volt. Deze gevoeligheid wordt in de praktijk niet gerealiseerd. Bij de metingen werd als beste resultaat een gevoeligheid drie- tot vijfmaal kleiner dan deze waarde behaald. Het gestelde doel, nauwkeurigheid in de spanningsmeting van ongeveer 10^{-11} volt, is onder normale omstandigheden steeds te bereiken. Welke factoren leiden tot een zo groot verschil tussen de theoretisch bereikbare en de praktisch gerealiseerde nauwkeurigheid is ondanks vele experimenten nog niet geheel duidelijk. Het is wel mogelijk een aantal storingsbronnen aan te wijzen, maar de invloed van elk van deze bronnen is moeilijk te schatten. De overgang van de supergeleidende naar de normale toestand van de draad S geschiedt onder invloed van een periodiek longitudinaal magneetveld H. Dit veld induceert in het primaire circuit een spanning waarvan de grootte afhangt van een aantal geometrische factoren. Experimenteel blijkt dat deze inductiespanning niet veel kleiner gemaakt kan worden dan 10^{-7} volt. Scheiding van deze spanning van het meestal veel kleinere

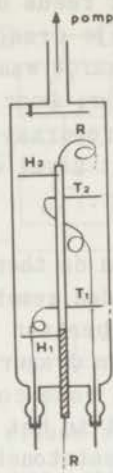
meetsignaal is mogelijk omdat de overgang van de elektrische weerstand van supergeleiders in een magneetveld niet afhangt van de richting van dit veld. De gelijkspanning wordt daardoor gemoduleerd met een frequentie die het dubbele is van die van het magneetveld. De selectiviteit van de versterker is zodanig, dat discriminatie van de geïnduceerde spanning tot op 10^{-11} volt mogelijk is. Daarbij kan slechts de variatie van de amplitude van deze spanning invloed hebben op het meetresultaat. Nog op andere wijze echter kan deze geïnduceerde spanning aanleiding geven tot storingen. Ten gevolge van het magneetveld bevindt het draadje S zich gedurende een fractie ϵ van de periode in de normale toestand. De grootte van ϵ wordt bepaald door de vorm van het magneetveld als functie van de tijd en door de hoogte van het benodigde veld, het drempelveld H_c . Fluctuatie van ϵ door incorrecte werking van de veldstroomgenerator of door uitwendige invloeden geeft aanleiding tot modulatie van de geïnduceerde spanning, waardoor een component ontstaat met de dubbele frequentie. Anders en Nielsen (1964) hebben de grootte van dit effect berekend op een duizendste van de geïnduceerde spanning voor een variatie van ϵ met één procent. Experimenteel blijkt dat de meeste storende invloeden optreden als het veld in de spoel de drempelwaarde overschrijdt. Beneden deze grens is de ruis van het apparaat inderdaad van de orde 10^{-12} volt. Er is echter nooit een direct verband geconstateerd tussen de grootte van de geïnduceerde spanning, met eerdergenoemde waarde tussen 10^{-8} en 10^{-7} volt, en de optredende stoorspanningen. Het blijkt zelfs dat deze stoorspanningen, na het bereiken van een grote waarde bij het overschrijden van het drempelveld, bij verder toenemen van het uitwendige veld eerst afnemen en na door een minimum te zijn gegaan weer toenemen. Het minimum wordt meestal bereikt voor een uitwendig veld, ongeveer anderhalf maal zo hoog als H_c . Om de variaties van ϵ door veranderingen van de temperatuur van het heliumbad te beperken en om over een zo groot mogelijk temperatuurinterval metingen te kunnen verrichten werd de temperatuur van het bad steeds zo laag mogelijk gekozen. De waarde van H_c is dan ongeveer gelijk aan H_0 , het drempelveld bij 0°K . De experimenten die zijn uitgevoerd om de invloed van de verschillende factoren op een juiste werking van de modulator te onderzoeken, werden gedaan met de "zachte" supergeleiders tin, indium en thallium. De H_0 voor deze metalen bedraagt respectievelijk 306, 283 en 162 gauss. De weerstand van het draadje dient ongeveer 10^{-3} ohm te

zijn om een voldoende rendement te verkrijgen bij de omzetting van de gelijkstroom in wisselstroom. Deze weerstand wordt bereikt met een draadje van zuiver metaal, ongeveer 2 cm lang en met een diameter van 20 micron. Toevoeging van onzuiverheden maakt het mogelijk de diameter groter te kiezen; wordt bijvoorbeeld 0,5% indium aan tin toegevoegd dan wordt dezelfde weerstand verkregen met een draadje van 100 micron, de hanteerbaarheid wordt hierdoor zeer verhoogd. Het is echter wel bekend dat de wijze waarop de elektrische weerstand door een magnetisch veld wordt hersteld, afhankelijk is van de aanwezigheid van onzuiverheden. Door het beproeven van een groot aantal draadjes met verschillende onzuiverheden in variërende concentraties kon worden geconcludeerd dat deze overgang in belangrijke mate de storende invloeden op de werking van de modulator bepaalt. De beste resultaten werden steeds verkregen met dunne draadjes van zuiver tin, hoewel dit van de genoemde metalen het hoogste drempelveld heeft.

2.5 Meetmethode

De bepaling van de drie transportgrootheden die het onderwerp van dit proefschrift vormen, vereist - behalve de meting van de EMK - het meten van een elektrische stroom en van een warmtestroom, van een temperatuurverschil en van de absolute temperatuur. Gelijkijdigheid van de meting wordt, zoals in de inleiding van dit hoofdstuk is besproken, hierbij vooropgesteld. Bij de bespreking van de experimentele methode kan worden voorbijgegaan aan mogelijkheden of oplossingen die door andere onderzoekers zijn aangeduid of gekozen en die vaak samenhangen met plaatselijke omstandigheden en gewoonten. De ontwikkeling van de toestellen voor het meten van warmtegeleiding is door De Nobel in zijn proefschrift (1954) geschetst; De Vroomen bespreekt in zijn proefschrift (1959) de eigenschappen van diverse typen thermometers en verwarmingselementen, die in het temperatuurgebied tussen 1,5°K en 30°K kunnen worden gebruikt in experimenten als hier beschreven. Thans zij de beschrijving beperkt tot de gebezigde meetmethode.

In figuur 2-4 is schematisch weergegeven hoe een preparaat in een vacuümruimte is gemonteerd. Het preparaat, dat is vervaardigd in de vorm van een staafje, wordt gesoldeerd aan een stukje koper-



Figuur 2-4

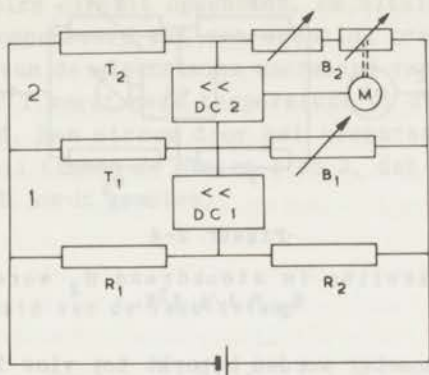
Opstelling van het preparaat in de vacuümruimte.
 H: stoekelementen, T: thermometers, R: stroomtoevoerdraden.

draad dat door de wand van het toestel is doorgevoerd en zorg draagt voor het warmtecontact met het vloeistofbad. Het koperdraadje dient bij de experimenten ook als warmteweerstand en maakt het mogelijk zonder al te grote warmtetoevoer metingen uit te voeren bij temperaturen boven die van het bad. De afmetingen van het preparaat worden bepaald door de toelaatbare elektrische weerstand van het circuit en door de wens geen excessieve verdamping te veroorzaken bij het opwekken van een voldoende groot temperatuurverschil. De geometrische verhoudingen - de vormfactor voor de berekening van de specifieke geleidingsgrootheden - worden zo goed mogelijk vastgelegd door het aanlassen van strips van het zuivere basismetaal of van de legering. Hieraan worden zowel de thermometers als de elektrische potentiaalafkappingen bevestigd. Voor de potentiaaldraden was aanvankelijk slechts niobium (met een sprongpunttemperatuur T_c van ongeveer 9°K) beschikbaar. In een later stadium werden de metingen uitgevoerd ten opzichte van een niobium-25% zirconium legering, die tot ongeveer 11°K supergeleidend is. Deze sprongpunten bepalen de bovengrens van het temperatuurgebied, waarin de thermo-elektrische metingen verricht kunnen worden. Niet alleen is de thermospanning van deze beide materialen boven T_c niet bekend, ook is het elektrisch geleidings-

vermogen ervan zo gering dat reeds de overgang naar de normale toestand van een klein stukje draad de circuitweerstand doet stijgen boven 10^{-4} ohm, de waarde waarvoor dit circuit is aangepast aan de overige apparatuur. Door de koperen warmteweerstand kan de temperatuur van het preparaat aanzienlijk hoger zijn dan die van het bad, vooral in het geval van zeer zuivere metalen. De ondergrens is dan 2°K of hoger.

Het temperatuurverschil tussen de thermometers T_2 en T_1 en de absolute temperatuur van T_2 worden gemeten met koolthermometers van het "De Vroomen-type". Deze bestaan uit een dunne laag van een mengsel uit kool en lak op een drager van geïsoleerd koperdraad. De thermische insteltijd van deze constructie is zeer kort. De waarde van de weerstand wordt in het meetgebied zo hoog, dat de meting kan geschieden met wheatstonebruggen, doch is anderzijds niet zo hoog dat lekweerstand - voornamelijk veroorzaakt door condensatie van vocht op de kap van de cryostaat - de nauwkeurigheid kunnen beïnvloeden. Door op een nog nader te beschrijven wijze gebruik te maken van de stoekelementen H_1 en H_2 kan één punt van het preparaat gedurende de gehele meting op een constante temperatuur worden gehouden. Het temperatuurverschil en de gemiddelde temperatuur tijdens de meting worden derhalve bepaald uit een tweetal metingen van de weerstandswaarde van één thermometer. De onzekerheid die wordt geïntroduceerd door het meten van een temperatuurverschil met twee thermometers kan hierdoor worden vermeden. Voor het herleiden van de gemeten weerstandswaarden tot temperaturen en temperatuurverschillen wordt gebruik gemaakt van de omstandigheid dat de weerstanden van thermometers van dit type onderling een vrijwel identieke temperatuurafhankelijkheid hebben. Het is daardoor mogelijk de calibratie van een willekeurige thermometer te vergelijken met die van een standaardthermometer. Op eenvoudige wijze kunnen hieruit de gewenste gegevens worden verkregen over de afhankelijkheid van de temperatuur van de weerstand en van de temperatuurcoëfficiënt. De procedure is nader beschreven door De Vroomen (1958, 1959). Het overeenkomstige gedrag van de thermometers maakt een gunstig gebruik van een differentiaal geschakelde wheatstonebrug mogelijk; in figuur 2-5 is deze brug schematisch weergegeven.

Veranderingen van de temperatuur van de onderste contactplaats, ten gevolge van fluctuaties of verlopen van de temperatuur van



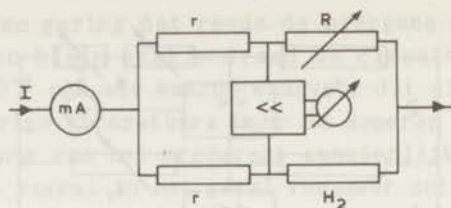
Figuur 2-5

Dubbele wheatstonebrug voor het meten van temperatuur en temperatuurverschil.

het vloeistofbad, beïnvloeden het evenwicht van de differentiaalbrug 2 slechts in geringe mate, mits de detectoren van de brug een voldoende hoge weerstand hebben. Door het gebruik van gelijkspanningsversterkers kan aan deze conditie worden voldaan; de gevoeligheid van deze versterkers is ongeveer 10^{-6} volt. De versterker van brug 2 is zodanig geconstrueerd dat compensatie van de brug ten dele automatisch wordt verricht door de servomotor M.

De weerstandswaarde van de stookelementen H_1 en H_2 is tamelijk hoog gekozen, ongeveer 1000 ohm. De warmte-ontwikkeling in de stookdraad H_2 - en daarmee de warmtestroom door de staaf - kan hierdoor op eenvoudige wijze worden bepaald. H_2 wordt daartoe als tak opgenomen in een wheatstonebrug, waarvan de andere takken worden gevormd door een weerstandsbank R en door twee gelijke weerstanden r. Deze opstelling is geschetst in figuur 2-6.

Een beschrijving van de gang van zaken bij het meten van thermospanningen geeft waarschijnlijk op de duidelijkste manier een inzicht in de meetmethode. De koolthermometers worden gecalibreerd met de temperatuur van het vloeistofbad, die uit de dampspanning wordt afgeleid. Daar de weerstandswaarde bij lage temperatuur na een opwarming van het apparaat tot kamertemperatuur veranderd is, moet vóór elke meting opnieuw een calibratie uitgevoerd worden. Het aantal calibratiepunten kan door gebruik van de gegevens van



Figuur 2-6

De warmte-ontwikkeling in stookdraad H_2 wordt berekend met $Q_2 = 1/4 I^2 R$.

de standaardthermomometer worden beperkt tot vier in het gebied van vloeibare waterstof en vijf in het heliumgebied. De relatie tussen de waarde van weerstandsbank B_1 en de temperatuur, die uit deze calibratie wordt verkregen, kan worden gebruikt om de temperatuur van het preparaat met behulp van het stookelement H_1 en brug 1 op een gewenste waarde in te stellen. Uit de weerstandswaarde van bank B_2 volgt de temperatuur van de bovenste contactplaats.

De aanwijzing van B_2 geeft niet de waarde van T_2 voor een temperatuurverschil nul. De temperatuur van T_1 kan tijdens de metingen zover boven de temperatuur van het omringende bad stijgen, dat een warmtestroom door de staaf en de draden aan de top van deze staaf een merkbaar temperatuurverschil veroorzaakt tussen T_1 en T_2 . Dit heeft echter geen invloed op de meting van de transportgrootheden λ en S daar deze worden bepaald door de temperatuurrespectievelijk spanningsverandering van punt 2 ten gevolge van de warmtestroom Q_2 uit H_2 of van de temperatuurverandering van punt 2 door Q_2 , indien T_1 daarbij op een constante temperatuur blijft. De waarde van B_2 geeft dus veeleer de temperatuur van punt 2 voor een warmte-ontwikkeling nul in H_2 .

Het inschakelen van de stookstroom door H_2 heeft tot gevolg dat zowel de temperatuur van T_1 als die van T_2 verandert. Door vermindering van de ontwikkelde warmte in H_1 kan de temperatuur van T_1 weer op de oorspronkelijke waarde worden teruggebracht (brug 1 in evenwicht). Uit de verandering van de waarde van B_2 ten gevolge van het stoken in H_2 kan de temperatuurstijging van T_2 worden berekend. Het potentiaalverschil tussen de punten 1 en 2, of formeel gezien de toename van dit potentiaalverschil, ten gevolge van deze temperatuurstijging wordt door de schrijver geregistreerd. Daar de totale versterking van de modulator van een aantal toevallige factoren afhankelijk is, wordt het apparaat als nul-instrument gebruikt. Hiertoe is een gecalibreerde weerstand

R_c in het primaire circuit opgenomen. De uitslag op de schrijver kan worden gecompenseerd met een spanning over deze weerstand. Voor het meten van de elektrische weerstand van het preparaat bij een temperatuur T wordt deze temperatuur op de reeds beschreven wijze ingesteld. Een stroom door het preparaat veroorzaakt een spanningsverschil tussen de punten 1 en 2, dat op dezelfde manier als de thermoEMK wordt gemeten.

2.6 Nauwkeurigheid van de resultaten

Het is niet eenvoudig in een enkel getal de verwachte nauwkeurigheid van de resultaten van de metingen weer te geven, omdat te veel factoren hierbij zijn betrokken. In deze paragraaf zal de onzekerheid in elk van de gemeten grootheden worden geschat. Als aanvulling op de uiteenzetting in de vorige paragraaf wordt tevens aangegeven op welke wijze systematische onzekerheden zijn voorkomen.

De nauwkeurigheid, waarmee de weerstandswaarde van H_2 kan worden bepaald, is zoals uit figuur 2-6 blijkt afhankelijk van de grootte van de stroom I . Door het opstellen van een eenvoudige gelijkspanningsversterker (fabrikaat Knick, type 1a) kan een nauwkeurigheid van de weerstandsmeting worden bereikt van 0,1% voor alle gebruikte stroomsterkten. Door de hoge weerstand van het stookelement H_2 is de warmte die in de toevoerdraden wordt ontwikkeld slechts een fractie - ongeveer 0,7% - van de totale warmte-ontwikkeling. De veronderstelling dat de helft van deze ontwikkelde warmte naar het preparaat, de andere helft naar het bad afgevoerd wordt moge slechts gedeeltelijk waar zijn (zie b.v. De Vroomen 1959), de fout in Q_2 hierdoor zal zeker niet groter zijn dan 0,3%. I wordt afgelezen op een mA-meter (Marek, klasse 0,2) waarvan de juistheid van de aanwijzing regelmatig wordt gecontroleerd. Door de dimensionering van de draden aan de top van het preparaat kan het warmtelek worden beperkt tot een fractie van Q_2 . Een toevallige fout van 0,4% en een mogelijke systematische fout van gelijke grootte geven een redelijke schatting van de onzekerheid in Q_2 . Tijdens het meten van de elektrische weerstand wordt de stroom door het preparaat afgelezen op de reeds genoemde mA-meter. Thermospansingen kunnen optreden door

warmte-ontwikkeling in de toevoerdraden voor de stroom; door commuteren worden zij geëlimineerd.

De nauwkeurigheid van de waarde van B_2 wordt bepaald door het ruisniveau van de versterker DC 2, dat kan worden gesteld op 1 tot 2 microvolt. De spanning over de thermometer T_2 is steeds 0,15 volt, de bovengenoemde nauwkeurigheid is dan 1 op 10^5 . De precisie van het geautomatiseerde deel van B_2 - te stellen op 1 ohm - beperkt de nauwkeurigheid in de meting van B_2 voor lage weerstandswaarden tot deze grens. Voor het herleiden van weerstandswaarden tot temperaturen en temperatuurverschillen wordt gebruik gemaakt van de getabelleerde waarden van de standaardthermometer. De fouten in B_2 en in de tabellen en de onzekerheid, die door de calibratie wordt geïntroduceerd, leiden tot een onnauwkeurigheid in de bepaling van de temperatuur van 0,2% en in die van het temperatuurverschil, vanaf de laagste temperaturen tot ongeveer 20°K , van ongeveer 1%. Deze waarde stijgt daarna geleidelijk tot 1,5% bij 30°K .

Tijdens het calibreren van de thermometers wordt een differentiaal-dampspanningsmanometer gebruikt ten einde te corrigeren voor het hoogteverschil tussen het apparaat en het vloeistofniveau. Deze manometer kan ook worden gebruikt om de onzekerheid over de omzettingsgraad van normale naar evenwichts-waterstof te beperken. Hiertoe wordt hij voor de aanvang van de calibratie gevuld met een weinig normale waterstof. De temperaturen van de vloeistofbaden worden afgeleid uit getabelleerde p-T relaties. Voor waterstof is dit een tabel die uit de gegevens van H o g e en A r n o l d (1951) door V a r e k a m p werd berekend. De tabellen met de karakteristieken van de standaardthermometer werden opgesteld aan de hand van de L55 helium-temperatuurschaal. Deze wijkt maximaal slechts 2 milligraad af van de later aangenomen T58-schaal. De absolute temperatuur van de meetpunten zou derhalve met dit bedrag moeten worden gecorrigeerd, de temperatuurverschillen met $dT(58)/dT(55)$. Deze grootte is in het gebied tussen $4,2^\circ\text{K}$ en $1,5^\circ\text{K}$ slechts 0,1 tot 0,2%. Bij de berekeningen is afgezien van het uitvoeren van deze correcties, daar de onzekerheid in de eindresultaten een orde groter is.

Experimenten in het temperatuurgebied boven 20°K worden bemoeilijkt door de lange insteltijden van het temperatuurevenwicht,

die veroorzaakt worden door de relatief grote soortelijke warmte ende slechtere warmtegeleiding van metalen bij deze temperaturen. Het voordeel van de differentiaalschakeling wordt hierdoor sterk verminderd. De absolute nauwkeurigheid van de spanningsmeting wordt steeds bepaald door het niveau van 10^{-11} volt, dat bij de bespreking van de modulator is genoemd. De toename van de thermospanning - na soms aanvankelijk een verlaging in verband met een wisseling van teken - en het instellen van grotere temperatuurverschillen doen de relatieve nauwkeurigheid bij stijgende temperatuur snel toenemen. In deze (gunstiger) omstandigheden kan een nauwkeurigheid van 1% worden bereikt.

Deze discussie toont aan dat de experimenteel gevonden spreiding in de meetpunten voor de meeste preparaten van 1 tot 1,5% voor het warmtegeleidingsvermogen en van 1 tot 2% voor de thermospanning in overeenstemming is met de geschatte onnauwkeurigheden. Het vergelijken van de resultaten van de verschillende preparaten onderling maakt het noodzakelijk de specifieke waarden van de gemeten grootheden te berekenen. Door de vorm van de preparaten is het niet steeds mogelijk de vormfactor met een voldoende grote nauwkeurigheid uit de geometrie te bepalen. De afmetingen van de potentiaalstrips zijn namelijk niet steeds klein ten opzichte van de lengte van de staafjes en, met name bij de tin-indium preparaten, is de dwarsdoorsnede onregelmatig en niet constant langs de lengte van het preparaat. Ook om nader uiteen te zetten redenen is een elektrische bepaling van de vormfactor de aangewezen methode. De aldus bepaalde vormfactor wijkt in de meeste gevallen niet meer dan 5 tot 8% af van die, welke uit de geometrische verhoudingen wordt berekend. Deze onnauwkeurigheid beïnvloedt niet de vergelijking van grootheden die aan één enkel preparaat worden bepaald, zoals met de wet van Wiedemann en Franz geschiedt.

2.7 De preparaten

De preparaten zijn vervaardigd van spectrografisch zuivere metalen; de bereidingswijze is steeds zodanig gekozen dat de kans op introductie van ongewenste verontreinigingen zo klein mogelijk is. Dit is in het bijzonder van belang voor de experimenten met zilver en zilverlegeringen in verband met de grote invloed die verontreiniging door sporen overgangsmetaal kan hebben op sommige

transporteigenschappen. Voor tin of tinlegeringen is een dergelijke invloed nooit aangetoond.

De anisotropie van tin maakt het wenselijk te beschikken over éénkristallen; voor het isotrope zilver is dit, voor de in dit proefschrift beschreven onderzoekingen, niet noodzakelijk. De bereidingswijzen van de beide groepen kunnen daardoor verschillend zijn; ze worden afzonderlijk besproken. Voor alle preparaten is het een vereiste dat de als onzuiverheid toegevoegde atomen homogeen door de legering verspreid worden. In technisch opzicht kan dit tot moeilijkheden leiden. De legering moet zeer snel van de vloeibare in de vaste fase overgaan om uitscheiding van de opgeloste onzuiverheid te voorkomen. Voor het doen groeien van éénkristallen echter is een langzame vorming van het kristalrooster noodzakelijk. Het is duidelijk dat hier een compromis moet worden gevonden. De samenstelling van de bestudeerde legeringen is steeds zo gekozen dat, volgens de bestaande gegevens - in het algemeen is gerefereerd aan H a n s e n (1958) -, de vorming van een homogene fase waarschijnlijk geacht moet worden. Dit sluit echter de mogelijkheid niet uit dat een deel van het opgeloste metaal nog in groepjes, zogenaamde clusters, bijeen is. Een chemische of spectrografische analyse geeft onder deze omstandigheden een hogere concentratie aan dan overeenkomt met het aantal centra voor de verstrooiing van elektronen of fononen. Een effectieve maat voor de concentratie kan worden verkregen door de verandering van de elektrische weerstand ten gevolge van de verontreiniging te analyseren. Het is niet a priori zeker dat dit criterium ook wat betreft de verstrooiing van de fononen een juiste waarde van de concentratie zal opleveren. Met de beschikbare methoden is het echter niet mogelijk een betere maat voor de concentratie in te voeren.

2.7-1 De zilverlegeringen

De zilverlegeringen werden gemaakt door in een vacuümstralingsoven, zoals door G e r r i t s e n , L o s e n V a n d e r A a (1957) werd beschreven, de samenstellende componenten in een kwartskroes te smelten. Het vloeibare metaal wordt met behulp van helium- of argongas van ongeveer atmosferische druk in een kwartsbuisje geperst. Tijdens dit persen wordt de energietoevoer naar de oven afgezet. De warmte-overdracht door het gas aan de - gekoelde - wand van de oven zorgt voor een snelle afkoeling van de

legering. Het is niet eenvoudig na te gaan hoe effectief deze wijze van afschrikken is. In enkele gevallen werd tussen de concentraties van proefstukjes, die van de uiteinden van een preparaat waren genomen, een verschil gevonden dat niet te verklaren was uit de nauwkeurigheid van de concentratiebepaling. Voor deze bepaling werd gebruik gemaakt van de gegevens over de soortelijke weerstand en de temperatuurcoëfficiënt van zilverlegeringen, die door *L i n d e* (1939) zijn gepubliceerd. De methode van en de mogelijke foutenbronnen in de bepaling van de concentratie zijn beschreven en gediscussieerd door *K n o o k* (1962). Voor de in dit hoofdstuk opgegeven concentraties kan op grond van deze discussie besloten worden tot een relatieve fout van enkele procenten met een toenemende nauwkeurigheid voor hogere concentraties.

Na de bereiding zijn de preparaten vrijwel in de vorm, die wordt gewenst voor het onderzoek. Op onderlinge afstand van enkele centimeters worden strips van zuiver zilver elektrisch eraan gelast ter bevestiging van potentiaaldraden en thermometers. Vóór de definitieve montage worden de staafjes nog aan een warmtebehandeling onderworpen. De temperatuur waarbij deze behandeling plaats vindt moet zo hoog zijn dat eventueel aanwezige dislocaties kunnen bewegen. Anderzijds moet voor de legeringen de temperatuur weer niet zo hoog zijn dat de opgeloste metaal-atomen gaan uitscheiden, terwijl voor het zuivere metaal hoge temperaturen niet voordelig zijn omdat de evenwichtsconcentratie van vacatures bij temperaturen vlak onder het smeltpunt tamelijk hoog is. Bij afkoeling worden deze fysische puntfouten "ingevroren" en geven zij aanleiding tot verhoging van de restweerstand (zie ook *D e J o n g* en *K o e h l e r* 1963). Deze overwegingen hebben geleid tot een - algemeen gebruikelijke - tempering gedurende 24 uur bij temperaturen tussen 500 en 600°C. Na deze algemene opmerkingen, die voor alle preparaten van toepassing zijn, worden hieronder de zilverlegeringen nader beschreven. De concentratie van het toegevoegde metaal volgens de elektrische bepaling is opgegeven in atoomprocenten, de oorspronkelijke verontreinigingen in de metalen in aantallen per miljoen (pm). De legeringen worden aangeduid met de symbolen van de samenstellende elementen en met een getal dat de concentratie, afgerond, aangeeft.

a. zilver. Deze preparaten zijn op dezelfde wijze vervaardigd als de legeringen. Het smelten in de vacuümoven is noodzakelijk om

opgelost gas, voornamelijk zuurstof, te verwijderen. Het preparaat Ag 2* is na het rekken - het staafje Ag 2 werd hierbij door saffieren trekstenen getrokken - gedurende twee uur getemperd op 95°C om de invloed van ongecontroleerd herstel tijdens de montage te verminderen. De stookdraden en de potentiaalstrips werden in dit geval bevestigd met Wood's metaal.

Tabel 2-1

preparaat	bron	ρ_0 $10^{-9} \Omega \text{cm}$	$\rho_{77^\circ \text{K}}$ $10^{-7} \Omega \text{cm}$	behandeling
Ag 1	HPM 735	0,81	--	24 uur op 550°C
Ag 2	HPM 735	0,88	2,945	24 uur op 530°C
Ag 2*	Ag 2	14,0	3,085	rek 26%; 2 uur op 95°C

Voor zover niet expliciet anders wordt vermeld, werd het zilver voor de zilverpreparaten in de vorm van gegoten staven geleverd door "The Consolidated Mining and Smelting Company of Canada" onder de benaming "Tadanac High Purity Metal". Bij de eerste leveranties werd slechts de zuiverheid van het metaal - 99,9999% - opgegeven, latere leveringen van soortgelijk metaal waren vergezeld van een spectrografisch analyse-rapport met als voornaamste verontreinigingen: Fe 0,1 pm, Si ongeveer 1 pm en Ca en Mg beide minder dan 0,1 pm.

b. *zilver-antimoon*. Antimoon lost op in zilver onder vorming van een homogene fase tot een hoeveelheid van ongeveer 5,5%. De roosterparameter bij kamertemperatuur verandert door de toevoeging van antimoon tot deze concentratie slechts weinig. Ondanks herhaalde pogingen bleek het niet mogelijk in de vacuümoven een preparaat van de legering AgSb 3 te maken van een voldoende homogeniteit. Een - mislukt - preparaat werd daarom gedurende veertien dagen op een temperatuur van 850°C gehouden. Een controle aan proefstukjes van de uiteinden gaf daarna een overeenkomst in de concentraties van 2%.

Het spectrografisch analyse-rapport vermeldt voor het antimoon JM 5809 de volgende verontreinigingen: Fe 1 pm, andere metalen als Ag, Ca, Cu, Mg en Si alle minder dan 1 pm.

Tabel 2-2

preparaat	bron	conc.	ρ_o $10^{-6} \Omega_{cm}$	behandeling
AgSb 0,03	HPM 1197	0,029	0,210	24 uur op 550°C
AgSb 0,03*	AgSb 0,03	0,029	0,221	10% rek
AgSb 0,1	HPM 2176	0,069	0,461	24 uur op 550°C
AgSb 0,3	HPM 2176	0,30	1,70	24 uur op 475°C
AgSb 0,3*	AgSb 0,3	0,30	1,72	10% rek
AgSb 1	HPM 2176	0,95	6,80	24 uur op 450°C
AgSb 3	HPM 2176	3,04	18,67	14 dagen op 850°C; 24 uur op 550°C

c. *zilver-goud*. Het fase-diagram toont een oplosbaarheid van zilver en goud in alle verhoudingen. De onderlinge ligging van smelt- en stolkromme is zodanig, dat aanzienlijke concentratie-gradiënten kunnen optreden indien het stolproces niet snel genoeg plaats vindt.

Tabel 2-3

preparaat	bron	conc.	ρ_o $10^{-6} \Omega_{cm}$	behandeling
AgAu 0,3	HPM 2176	0,41	0,140	24 uur op 550°C
AgAu 1	HPM 735	1,26	0,408	48 uur op 575°C
AgAu 3	HPM 735	2,92	0,97	48 uur op 575°C
AgAu 3*	AgAu 3	2,92	0,99	10% rek

Het spectrografisch analyse-rapport vermeldt voor het goud JM 2769 de volgende verontreinigingen: waarschijnlijk 5 pm Fe naast sporen van de elementen Ag, Cu, Mg en Si.

d. *zilver-palladium*. Evenals met goud vormt zilver met palladium in alle verhoudingen een homogene vaste fase. In nog sterkere mate dan bij de goud-legeringen bestaat de mogelijkheid van concentratie-gradiënten.

Tabel 2-4

preparaat	bron	conc.	ρ_o $10^{-6} \Omega \text{cm}$	behandeling
AgPd 1	HPM 735	1,19	0,469	24 uur op 550°C
AgPd 1*	AgPd 1	1,19	0,465	20% rek

Het spectrografisch analyse-rapport vermeldt voor het palladium JM 9401 de volgende verontreinigingen: Cu 2 pm; Ag, Ca, Fe, Mg, Na en Si alle minder dan 1 pm.

e. zilver-ijzer. Over de oplosbaarheid van ijzer in zilver zijn de gegevens schaars. Bij langzame afkoeling vanaf 1600°C werd een oplosbaarheid van 6 pm gevonden.*De spectrografische analyse van een hoeveelheid zilver, geleverd door Johnson, Matthey en Co. onder laboratoriumnummer JM 6877, toonde een hoeveelheid van 10 pm aan. Deze hoeveelheid behoeft echter niet geheel in vaste oplossing te zijn geweest. Een concentratie-bepaling met de elektrische methode gaf voor AgFe een concentratie Fe van 25 pm. Het is mogelijk dat bij de gebruikelijke tempering deze hoeveelheid ijzer sterk is gereduceerd door afscheiding aan de korrelgrenzen. Uit de restweerstand kan worden geconcludeerd tot een concentratie van slechts 8 pm. Het uitgangsmateriaal voor AgSbFe bevatte volgens de leverancier 5 pm ijzer.

Tabel 2-5

preparaat	bron	conc.	ρ_o $10^{-6} \Omega \text{cm}$	behandeling
AgFe	JM 12137	0,0008*	0,0063*	24 uur op 550°C
AgSbFe	JM 3096	Sb 0,077 Fe 0,0005	0,53	24 uur op 550°C

* onzeker door het optreden van een minimum in de elektrische weerstand; deze waarde werd gemeten bij 7,8°K.

Het spectrografisch analyse-rapport vermeldt de volgende verontreinigingen in het gebruikte zilver Ag JM 3096 - Fe 5 pm; Al, Ca, Na en Pb ieder 1 pm; Cd, Cu, Mg, Mn en Si ieder minder dan 1 pm; Ag JM 12137 - Fe 2 pm; Cu, Na, Pb en Si ieder 1 pm; Ca en Mg ieder minder dan 1 pm.

2.7-2 De tin-indium éénkristallen

Tin en indium vormen, aan de tinrijke kant van het systeem, tot een concentratie van ongeveer 7% indium een homogene fase. Van zuiver tin of van tin met weinig indium kunnen op eenvoudige wijze éénkristallen worden gemaakt. Het is een opmerkelijk verschijnsel dat éénkristallen met een indium-concentratie boven 2,5% niet goed meer kunnen worden verkregen. De literatuur vermeldt hierover het werk van P i p p a r d (1955a) - langzame stolling in een glasbuis - en van S h i f f m a n (1958), die de staafjes liet rekristalliseren in een temperatuurgradiënt. Hieraan kunnen worden toegevoegd de voor dit onderzoek gedane - doch mislukte - pogingen om met de czochralski-methode éénkristallen met hoge indium-concentratie te verkrijgen. Het is mogelijk dat de relatief ongunstige ligging van de smeltlijn ten opzichte van de stolllijn - de verhouding van de evenwichtsconcentraties in de vloeibare en in de vaste fase is bij lage indiumconcentraties groter dan 3 - en de diffusie-snelheid van indium in vloeibaar tin hiervan de oorzaak zijn. De apparatuur voor het trekken van éénkristallen uit de smelt was van eenvoudige uitvoering, zo was het niet mogelijk door draaiing van het entkristal enige roering in de gesmolten legering te veroorzaken. Door de snelheid van het omhoogtrekken zo laag mogelijk te kiezen en de hoeveelheid vloeibaar metaal groot, is getracht de kwaliteit van de verkregen kristallen voldoende hoog te maken. Een indruk van de homogeniteit kan worden verkregen door vergelijking van de resultaten van preparaten 3 en 4, die de uiteinden waren van een kristal van ongeveer 30 cm lang. De overeenstemming in de restweerstand en in de andere transportgrootheden is bijzonder goed en geeft enig vertrouwen ten aanzien van de overige kristallen. In de inleiding tot deze paragraaf werd gewezen op het belang dat toegekend moet worden aan de verdeling van het opgeloste metaal. D o i d g e (1954) heeft opgemerkt dat de overgang van de supergeleidende naar de normale toestand aanzienlijk scherper wordt door temperen. P i p p a r d heeft de preparaten voor experimenten over de ingevangen magnetische flux een zeer langdurige warmtebehandeling doen ondergaan. Deze grootte verandert voor een preparaat met een indium-concentratie van 2,3%, ook na een

tempering van 34 dagen op 205°C, nog door een voortgezette warmtebehandeling. Uit de in hoofdstuk 4 beschreven resultaten valt te concluderen dat roosterfouten, die door deformatie veroorzaakt zijn, reeds bij kamertemperatuur op effectieve wijze worden verwijderd. Warmtebehandeling bij temperaturen hoger dan kamertemperatuur zal echter een belangrijke invloed hebben op de homogene verdeling van de indium atomen. Uit een schatting van P i p p a r d kan worden afgeleid dat de gemiddelde verplaatsing van een indium atoom door een warmtebehandeling op 200°C gedurende 24 uur van de orde van 10^{-3} cm is, dit zijn 2×10^4 roosterafstanden. Dit lijkt voldoende om op microscopische schaal homogeniteit te verkrijgen.

Tabel 2-6

preparaat	bron	conc.	kristaltoestand* $\cos^2\phi$	bereiding	behandeling
1	JM 9074	0,99	ek 0,00	Czochralski	24 uur op 180°C
2	JM 9074	0,87	ek 0,17	Czochralski	niet getemperd
3	JM 9074	0,51	ek 0,41	Czochralski	24 uur op 180°C
4	JM 9074	0,51	ek 0,41	Czochralski	niet getemperd
5	JM 9074	0,50	ek 0,87	Czochralski	niet getemperd
6	JM 11151	0,12	ek 0,93	Czochralski	niet getemperd
7	JM 9074	0,52	ek 0,99	Czochralski	48 uur op 205°C
8	JM 11151	0,58	ekk 0,00	glasbuis	24 uur op 180°C
9	JM 11151	2,30	ekk 0,03	glasbuis	24 uur op 180°C
I	JM 9074	3,27	fpk 0,33	glasbuis	7 dagen op 190°C
II	JM 9074	2,87	fpk 0,33	glasbuis	niet getemperd
II ^a	SnIn II	2,87	fpk 0,33	--	10% rek
II ^b	SnIn II ^a	2,87	fpk 0,33	--	180° getordeerd
II ^c	SnIn II ^b	2,87	fpk 0,33	--	7 dagen op 190°C

* de kristaltoestand is aangegeven met "ek" voor éénkristallen, "ekk" voor éénkristallen met enkele kristallieten op het oppervlak en met "fpk" voor polykristallen met zeer fijne kristalverdeling.

Ten einde de onderzoeken tot hogere concentraties te kunnen voortzetten, zijn enkele preparaten vervaardigd door langzame of snelle afkoeling van een vloeibare legering in een glazen buis. Op deze manier werden twee éénkristalstaafjes en twee polykris-

tallijne staafjes verkregen. Preparaten, die met de czochralski-methode worden vervaardigd, hebben in het algemeen een weinig constante doorsnede. De vormfactor is daarom afgeleid uit de gemeten weerstanden in het heliumgebied en bij kamertemperatuur. Hierbij moet de afwijking van de regel van Matthiessen, die door P i p p a r d (1955a) en door A l l e y en S e r i n (1959) werd bepaald op 12%, in rekening worden gebracht. De concentratie van het indium is berekend uit een door P i p p a r d gegeven relatie tussen weerstand en concentratie. De kristalrichtingen van de preparaten zijn bepaald met een optische goniometer. De nauwkeurigheid van deze methode bedraagt 2 tot 3 graden. De waarde van $\cos^2\phi$ voor de polykristallijne preparaten is berekend voor een willekeurige verdeling van de kristallieten. De tin-indium legeringen worden weer aangeduid door een combinatie van de chemische symbolen, gevolgd door een nummer. Dit laatste heeft geen betekenis als concentratie-index. De legeringen werden samengesteld uit spectrografisch zuiver tin van Johnson, Matthey and Co. Ltd. te Londen en indium ("High purity brand Tadanac") van de "Consolidated Mining and Smelting Company of Canada".

Het spectrografisch analyse-rapport vermeldt de volgende verontreinigingen in het gebruikte tin:

Sn JM 9074 - Fe 10 pm; Cu 3 pm; Pb minder dan 2 pm en Bi 1 pm.
Sn JM 11151 - Fe 10 pm; Hg minder dan 10 pm; Cu 3 pm; Si 2 pm en Pb 1 pm.

De zuiverheid van het indium werd opgegeven als 99,999%.

HOOFDSTUK 3

ONDERZOEKINGEN AAN ZILVER EN ZILVERLEGERINGEN

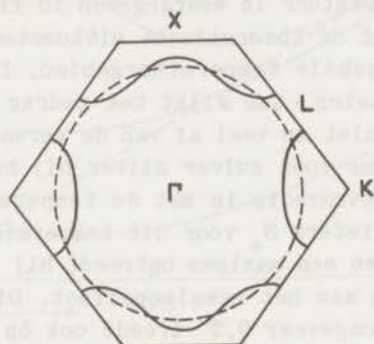
3.1 Inleiding

Het is vanzelfsprekend dat voor het toetsen van uitkomsten van de transporttheorie men bij voorkeur de éénwaardige metalen kiest, waarvoor mogelijkwerwijs het model van een vrij-elektronengas het dichtst benaderd wordt. De alkalimetalen, in het bijzonder natrium en kalium, blijken inderdaad aan deze verwachting te voldoen voor zoverre het de vorm van het FO betreft. De afwijking van de bolvorm is volgens *S h o e n b e r g* en *S t i l e s* (1964) bij deze metalen van de orde van enige tienden van procenten. Een grote anisotropie in de elastische eigenschappen echter is nog bij zeer lage temperaturen oorzaak van het optreden van U-procesen, waardoor de transportgrootheden, met name de elektrische weerstand, sterk worden beïnvloed.

Overwegingen van experimentele aard hebben het onderzoek in het merendeel der gevallen gericht op de edele metalen. Reeds in 1954 concludeerde *K l e m e n s* uit het verschil tussen experimenteel bepaalde transportcoëfficiënten en de theoretische uitkomsten hiervoor, dat in deze metalen het FO contact maakt met de grens van de eerste brillouinzone. Verdere onderzoekingen, voornamelijk met methoden die direct gegevens over het FO verschaffen (zie b.v. *H a r r i s o n* en *W e b b* 1960), hebben dit inmiddels bevestigd.

Besluit men desondanks tot het uitvoeren van thermospanningsmetingen aan één van de edele metalen, dan wordt de keuze van zilver bepaald door de relatief grote zuiverheid, vooral ten aanzien van ijzer of andere overgangsmetalen, van het commercieel beschikbare metaal. Bij vele onderzoekingen werd voor de thermospanning van één der edele metalen in "zuivere" toestand bij lage temperaturen een waarde gevonden van $10^{-6} \text{ V}^\circ\text{K}^{-1}$ of meer. Resultaten voor koper,

die beoordeeld naar orde van grootte voor een zuiver metaal karakteristiek kunnen worden geacht, zijn alleen verkregen door Gold en medewerkers (1960) met een natuurlijk kristal; Anders en Nielsen (1963) hebben in goud thermospanningen van normale waarde gevonden na een warmtebehandeling in een zuurstofatmosfeer.



Figuur 3-1

Doorsnede van de Brillouinzone en van het Fermi-oppervlak van zilver.

In figuur 3-1 is een doorsnede getekend van de Brillouinzone en het FO van zilver met een 110-vlak. De resultaten van verschillende methoden stemmen naar vorm en afmetingen van het FO goed overeen. Het contact van het FO van zilver met de zonegrens komt tot stand door zgn. nekken in de 111-richtingen. Deze nekken hebben een ongeveer cirkelvormige doorsnede met een diameter op de zonegrens van 0,13 van de afstand van Γ tot L; gemeten in dezelfde grootte zijn de afstanden van Γ tot het FO in de 100-richting - X - en in de 110-richting - K - respectievelijk 0,93 en 0,87. De bol, waarvan het volume juist gelijk is aan de helft van het volume van de Brillouinzone, heeft een straal $0,90\Gamma L$. Recentere onderzoeken van Joseph en Thorsen (1964) wijzen misschien op een geringe mate van overlapping, waardoor een aantal elektronen toestanden in de tweede zone bezetten.

De thermospanning van zilver, voor zover bestudeerd, wijkt sterk af van de voorspellingen van de theorie in de standaardvorm. Volgens vele onderzoekers moet dit worden toegeschreven aan de grote

afwijkingen van het FO van de bolvorm. In paragraaf 3.2 zal van deze beschouwingen een kort overzicht worden gegeven.

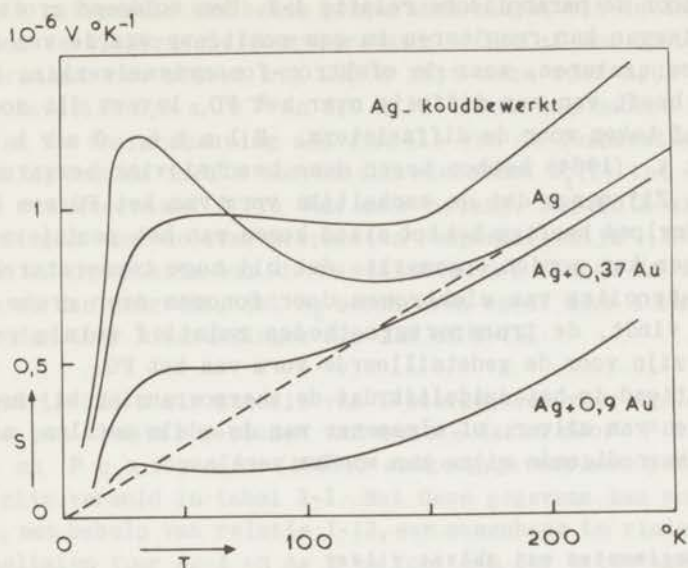
3.2 Thermospanning van zilver tussen 10°K en 250°K

De thermospanning van zilver en van enkele zilverlegeringen als functie van de temperatuur is weergegeven in figuur 3-2.

In tegenstelling tot de theoretische uitkomsten is het teken van S positief in het gehele temperatuurgebied. Laat men het teken even buiten beschouwing, dan wijkt het gedrag van S als functie van de temperatuur niet zo veel af van de verwachting. Men onderscheidt aan de kromme voor zuiver zilver bij hogere temperaturen een deel dat recht evenredig is met de temperatuur, geïdentificeerd als de diffusie-term S_e voor dit temperatuurgebied, terwijl bij lage temperaturen een maximum optreedt bij ongeveer 35°K , dat wordt toegeschreven aan het meesleepeffect. Dit maximum bij een waarde van T/θ van ongeveer 0,2 treedt ook op in de thermospanning van koper en van goud. Het gedrag van S bij nog hogere temperaturen doet twijfel rijzen aan de juistheid van de interpretatie der diffusie-term (Z i m a n 1961).

Het maximum in de thermospanning wordt beïnvloed door toevoeging van onzuiverheden, zoals in figuur 3-2 wordt gedemonstreerd voor het geval van AgAu legeringen. Uit experimenten van B l a t t en K r o p s c h o t (1960) blijkt dat de invloed van het toevoegen van atomen met een groot massaverschil ten opzichte van die van het basismetaal aanzienlijk groter is dan van atomen met een vrijwel gelijke massa doch met een groot verschil in valentie. Het lijkt dus wel verantwoord de verlaging van de beschouwde bijdrage tot de thermospanning te interpreteren als verstrooiing van fononen door puntfouten, zoals werd besproken in § 1.7. Het positieve teken van de meesleepcomponent wijst erop dat de fononenstroom ten gevolge van U-processen tussen elektronen en fononen groter is dan die door N-processen.

Men zou kunnen veronderstellen, dat U-processen ook het positieve teken van S_e bij hogere temperaturen veroorzaken. Het is eenvoudig in te zien dat de thermospanning volgens een uitdrukking als formule 1-5, voor verstrooiing van elektronen door fononen in een U-proces een positief teken heeft. Door vergroting van de straal van de fermibol - verhoging van de energie - nadert het FO tot de



Figuur 3-2

Thermospanning van zilver en zilverlegeringen tussen 10°K en 250°K (Pearson 1960).

zonegrens en dus tot zijn spiegelbeeld (zie figuur 1-1b). Daardoor neemt de kans op een U-proces toe, de geleiding echter af. De factor $[1/\sigma(E) d\sigma(E)/dE]$ krijgt hierdoor voor U-processen een negatieve waarde. Toch is dit mechanisme alleen niet voldoende om tot een positieve thermospanning bij hoge temperaturen te leiden. Ook in alkalimetalen en wel speciaal in Rb en Cs, waarvan het FO ook afwijkt van de bolvorm, zou dan een positieve thermospanning verwacht kunnen worden. Dit is in strijd met de waarnemingen. Berekeningen van Taylor (1963) tonen aan, dat vervormingen van het FO zelfs kunnen leiden tot een grotere negatieve waarde van S_e bij hoge temperaturen. Suggesties van Blatt (1963) en van Taylor (1963a), die eveneens zijn gebaseerd op vervormingen van het FO, zijn nog niet kwantitatief uitgewerkt; zij zouden ook de oorzaak kunnen zijn dat S_e positief wordt. Tsuji (1958) en Brossen Hacker (1961) hebben de thermospanning voor elektron-fononwisselwerking berekend voor een bolvormig oppervlak, waarbij echter de afhankelijkheid van E van de golfvector k niet meer kan worden voorge-

steld door de parabolische relatie 1-1. Een voldoende grote afwijking hiervan kan resulteren in een positieve waarde van S_e . Bij lage temperaturen, waar de elektron-fononwisselwerking het karakter heeft van een diffusie over het FO, levert dit model een negatief teken voor de diffusie-term. Blatt, Garber en Scott (1964) hebben tegen deze beschrijving bezwaren ingebracht. Zij menen dat de werkelijke vorm van het FO een belangrijke invloed heeft op het tot stand komen van het positieve teken. Hiertegen kan worden opgemerkt dat bij hoge temperaturen, waar de verstrooiing van elektronen door fononen over grote hoeken plaats vindt, de transportgrootheden relatief weinig gevoelig zullen zijn voor de gedetailleerde vorm van het FO. Samenvattend is het duidelijk dat de thermospanning bij hoge temperaturen van zilver, of algemener van de edele metalen, nog niet op een bevredigende wijze kan worden verklaard.

3.3 Experimenten met zuiver zilver

De thermospanning van zuiver zilver werd gemeten aan een tweetal preparaten, Ag 1 en Ag 2. De warmtegeleiding van het preparaat Ag 1 was door grote zuiverheid en ongunstige vormfactor zo hoog, dat bij de laagste temperaturen slechts zeer kleine temperatuurverschillen konden worden ingesteld. De nauwkeurigheid van de meting werd daardoor ongunstig beïnvloed. De vormfactor van preparaat Ag 2 werd daarom wat gunstiger gekozen, de restweerstand van dit preparaat was ook iets hoger dan die van het eerste.

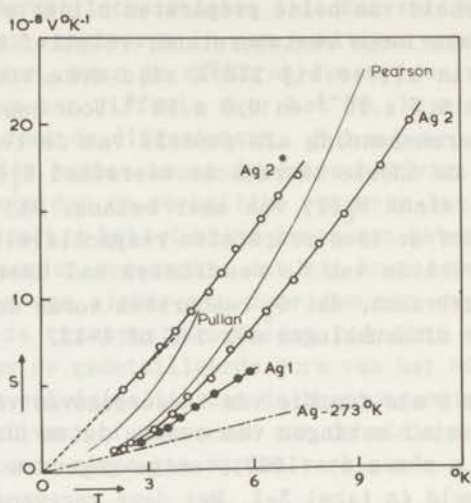
Tabel 3-1

Enkele gegevens van de zilverpreparaten in figuur 3-3.

Preparaat	R_o/R_{273}	Bewerking
Ag 1	$5,5 \times 10^{-4}$	getemperd 550°C, 24 uur
Ag 2	6,0	getemperd 530°C, 24 uur
Pullan	7,5	getemperd "helder rood", 5 uur
Pearson	42	getemperd 520°C
Ag 2*	95	rek ongeveer 26%, daarna 2 uur 95°C

De grote zuiverheid van beide preparaten blijkt uit de lage waarden voor de elektrische restweerstand; relatief ten opzichte van de weerstand van zilver bij 273°K zijn deze voor Ag 1 en Ag 2 respectievelijk $5,5 \times 10^{-4}$ en $6,0 \times 10^{-4}$. Voor een nadere beschouwing van de thermospanning als functie van de temperatuur is de verhouding van de ideale thermische weerstand $W_1(T)$ tot de thermische restweerstand $W_0(T)$ van meer belang. Bij 10°K zijn deze verhoudingen voor de twee preparaten respectievelijk 1,27 en 1,16. Bij de interpretatie van de resultaten zal daarom in rekening moeten worden gebracht, dat S_e beschreven wordt door formule 1-13 eerder dan door uitdrukkingen als 1-5 of 1-12.

In figuur 3-3 is S als functie van T weergegeven voor Ag 1 en Ag 2 en voor een tweetal metingen van oudere datum door P u l l a n (1953) en P e a r s o n (1960); enige gegevens van deze preparaten zijn vermeld in tabel 3-1. Met deze gegevens kan worden getracht, met behulp van relatie 1-13, een samenhang te vinden tussen de resultaten voor Ag 1 en Ag 2 en voor één der beide andere preparaten. Hierbij moet worden verondersteld dat in deze goed getemperde preparaten de meesleepbijdragen niet worden beïnvloed door de geringe hoeveelheden verontreiniging, die de verschillen in restweerstand veroorzaken. Dit lijkt verantwoord mits de aanwezige verontreinigingen van hetzelfde type zijn. Een dergelijke analyse levert echter geen consistente resultaten. De verdere bespreking moet daardoor tot enkele kwalitatieve opmerkingen beperkt blijven. Het uitgangspunt hiervoor blijft echter dat S is samengesteld uit twee bijdragen, S_e en S_g . De resultaten bij de laagste temperaturen wijzen op een ongeveer gelijk gedrag van de thermospanning voor alle preparaten beneden 1°K . Dit wordt bepaald door de diffusie-term S_e indien het meesleepeffect een sterkere afhankelijkheid van de temperatuur heeft dan evenredig met T . Volgens de theorie wordt S_e door de aard, doch niet door de hoeveelheid van de verontreinigingen bepaald, zodat de verschillen in restweerstand van de preparaten voor deze interpretatie geen beletsel behoeven te vormen. Men kan echter opmerken dat het toevallig zou zijn dat preparaten van zo verschillende oorsprong, verontreinigingen van hetzelfde type bevatten. Het aantal typen verontreiniging, waarvan bekend is dat zij een positieve thermospanning in zilver veroorzaken, is zeer klein. Hierover zijn echter weinig gegevens. Verontreiniging met atomen van andere elementen geeft in de meeste gevallen een negatieve bijdrage. De thermospanning van vacatures of



Figuur 3-3

Thermospanning van de zilverpreparaten*.

interstitiële atomen in zilver is niet bekend. Berekeningen van Blatt (1955) wijzen op een negatieve waarde van de bijdragen van deze roosterfouten in koper; experimentele resultaten van Huebener (1964), Kedves en De Chatel (1964) en Polak (1963, 1964) geven een negatieve waarde voor de partiële thermospanning van vacatures in goud. Koudbewerking verhoogt de absolute waarde van de thermospanning bij hoge temperaturen, zoals door Van Ooijen (1957) en door Pearson (1960) (zie figuur 3-2) experimenteel werd aangetoond. Deze resultaten zijn in overeenstemming met die voor het preparaat Ag 2*. Het is mogelijk dat de restweerstand van de - goed getemperde - preparaten voornamelijk wordt bepaald door nog aanwezige dislocaties.

Een definitieve uitspraak hierover kan echter slechts worden gedaan na intensief onderzoek in deze richting.

De resultaten voor het reeds genoemde preparaat Ag 2* tonen de grote invloed van deformatie op de thermospanning van zeer zuive-

* In figuren van de hoofdstukken 3 en 4 waarin meetresultaten worden weergegeven, zijn voor de overzichtelijkheid slechts enkele meetpunten getekend.

re metalen. De ideale warmteweerstand bij 10°K bedraagt nu slechts 7% van $W_0(T)$. De diffusie-term wordt daardoor vermoedelijk geheel bepaald door roosterfouten. Men moet verwachten dat de relaxatietijd τ_D voor de fononen in dit preparaat van zodanige grootte is, dat de meesleep-term sterk is verminderd. Een controle hierop door middel van de roostergeleiding is echter niet mogelijk; deze bijdrage is in vergelijking met het warmtetransport door elektronen te klein. Met enige zekerheid kan voor dit preparaat de waarde van de - constant veronderstelde - coëfficiënt a van de diffusie-term worden geschat (stippellijn). De meesleepcomponent is dan het verschil tussen de experimentele kromme en deze lijn. Beschouwt men het verschil tussen de resultaten voor de preparaten Ag 1 en 2 en de lijn Ag 273°K als een maat voor S_g van deze preparaten, dan is deze grootte door koudbewerking inderdaad sterk gereduceerd. Het behoeft nauwelijks betoog dat deze interpretatie een speculatief karakter draagt. De grote waarde, die uit de analyse van Ag 2* volgt voor de diffusie-term ten gevolge van dislocaties, behoeft niet als abnormaal te worden aangemerkt. Uit de metingen van Van Ooijen kan de karakteristieke thermospanning voor deze roosterfouten worden berekend op $3,2 \times 10^{-8} T \text{ V}^{\circ}\text{K}^{-1}$, de in figuur 3-3 getekende lijn heeft een helling van $2,1 \times 10^{-8} \text{ V}^{\circ}\text{K}^{-2}$. De energie-afhankelijkheid van verstrooiing van elektronen door dislocaties is niet bekend.

Stilzwijgend werd in deze paragraaf aangenomen dat de meesleep-term S_g voor zilver tot de laagste temperatuur, ongeveer $1,5^{\circ}\text{K}$, positief is. Andere aanwijzingen dan weergegeven in de figuren 3-2 en 3-3 zijn hiervoor niet. Bovenstaande interpretatie van figuur 3-2 is daardoor misschien plausibel, doch zeker niet evident. Men mag nauwelijks verwachten dat verfijning van de theorie extra steun zal kunnen geven aan de analyse van experimentele resultaten. Dit wordt duidelijk door de berekeningen van Collins (1961) en van Collins en Ziman (1961). Voor het speciale geval van de alkalimetalen hebben deze onderzoekers de elektron-fononwisselwerking nauwkeuriger bestudeerd. De juiste vorm van het FO en de symmetrie van de golffuncties van de elektronentoe-standen dicht bij een zonegrens hebben grote invloed op de waarde van de matrixelementen (1-9). Collins en Ziman hebben de transportgrootheden berekend als functie van deze beide, door parameters te karakteriseren eigenschappen. De uitkomsten voor de elektrische en de thermische geleiding wijken duidelijk

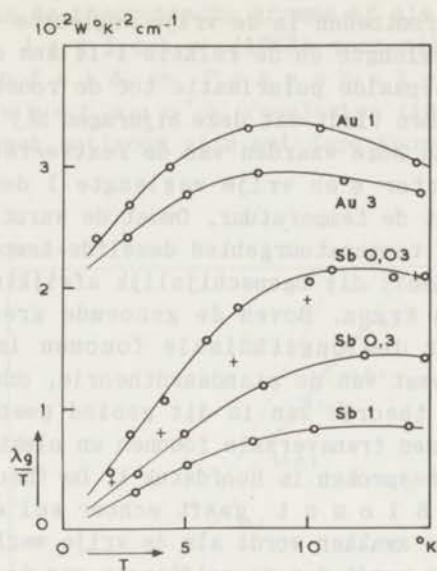
af van die van de transporttheorie in de standaardvorm. Zeer drastisch echter zijn de effecten voor de meesleepcomponent van de thermospanning. Een afwijking van de bolvorm van het FO zoals deze mogelijkwijs in de zwaardere alkalimetalen optreedt, leidt tot zeer grote positieve waarden van S_g door het aandeel van U-processen van elektronen en fononen. B a i l y n (1960) heeft aangetoond dat ook door anisotropie van het fononenspectrum dergelijke afwijkingen voor S_g van de uitkomsten van de standaardtheorie kunnen worden veroorzaakt. In werkelijkheid zullen waarschijnlijk beide factoren werkzaam zijn.

Voor de edele metalen is een berekening als boven beschreven nog niet uitgevoerd. In grote trekken komt de situatie in deze metalen wel overeen met die in de alkalimetalen. Het belangrijkste verschil wordt veroorzaakt door het contact van het FO met de zonegrens. In de alkali's zullen de U-processen bij voldoende lage temperaturen geen bijdrage meer leveren tot het meesleepeffect, in de edele metalen kunnen overgangen over de zonegrens heen nog tot zeer lage temperaturen plaats vinden. Het onderscheid tussen N- en U-processen is voor deze metalen wat kunstmatig; beter kan men spreken van positieve dan wel negatieve processen, afhankelijk van het teken van hun bijdrage tot de fononenstroom. Deze stroom wordt dan voor het vrije-elektronenmodel positief genoemd.

Een belangrijk gevolg van het contact van het FO met de zonegrens voor de beschouwingen in dit proefschrift, is dat S_g bij zeer lage temperaturen recht evenredig met T^3 zal zijn. Door het optreden van U-processen verwacht men voor alkalimetalen in S_g een term met een exponentiële temperatuurafhankelijkheid. Over het teken van S_g kan vooralsnog geen voorspelling worden gedaan.

3.4 Warmtegeleiding van de legeringen met goud en antimoon

Meting van de warmtegeleiding van legeringen is belangrijk omdat, door de vermindering van de elektronenbijdrage λ_e , die van de roostergeleiding λ_g relatief groter is en daardoor kan worden bepaald. In het kader van een onderzoek naar de geldigheid van relatie 1-16 en het koppelingsschema tussen elektronen en fononen is onder andere de roostergeleiding van zilver, gelegeerd met vele elementen, uitgebreid bestudeerd. Bepaalde facetten van deze studie worden vermeld in artikelen van K e m p en K l e m e n s (1960), van W h i t e (1960) en van T a i n s h en W h i t e (1962).



Figuur 3-4

Roostergeleiding gedeeld door de temperatuur als functie van de temperatuur voor enige zilverlegeringen tussen 2°K en 15°K . De krommen voor de legeringen met goud zijn in verticale richting verschoven over $2 \times 10^{-2} \text{ W}^{\circ}\text{K}^{-2}\text{cm}^{-1}$. De kruisjes (+) geven de roostergeleiding voor een tweetal zilverlegeringen met tin volgens White, Woods en Elford (1959) weer.

Men beschrijft in het algemeen de roostergeleiding bij lage temperaturen met de uitdrukking γT^2 (formule 1-27). De resultaten voor de legeringen van zilver met antimoon en goud, waarvan enkele zijn weergegeven in figuur 3-4, zijn hiermede in overeenstemming. De coëfficiënt γ blijkt een functie te zijn van de concentratie der onzuiverheden of algemener, zoals door Lind en Pennebaker (1962) is aangetoond, van de elektrische restweerstand van de legering. Deze onderzoekers hebben dit toegeschreven aan de verandering van de elektron-fononwisselwerking met de vrije weglengte van de elektronen. De theorie hiervan is ontwikkeld door Pippard (1955) voor de absorptie van ultrageluid in metalen; een uitgebreidere behandeling is gegeven door Blount (1959).

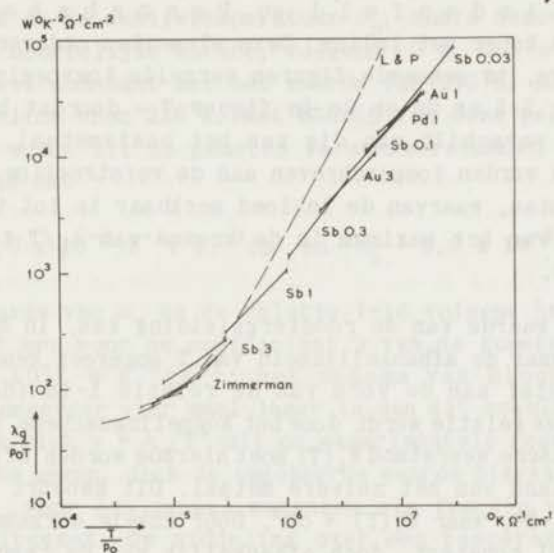
De afname van de energie van longitudinale en transversale geluidsgolven ten gevolge van verstrooiing door elektronen wordt, in deze theorie, uitgedrukt in absorptiecoëfficiënten; het omge-

keerde van deze grootheden is de vrije weglengte van de fononen. Met deze vrije weglengte en de relatie 1-14 kan de bijdrage van fononen van een bepaalde polarisatie tot de roostergeleiding λ_g worden berekend. Men vindt dat deze bijdragen bij zulke lage temperaturen of zulke hoge waarden van de restweerstand dat $ql < 1$ (met fonongolfvector q en vrije weglengte l der elektronen), evenredig zijn met de temperatuur. Omdat de warmtegeleiding door elektronen in dit temperatuurgebied dezelfde temperatuurafhankelijkheid heeft, geeft dit ogenschijnlijk afwijkingen van de wet van Wiedemann en Franz. Boven de genoemde grens is de warmtegeleiding door de longitudinale fononen in overeenstemming met de uitkomst van de standaardtheorie, dus evenredig met T^2 . Volgens deze theorie kan in dit gebied geen wisselwerking plaats hebben tussen transversale fononen en elektronen. Dit probleem werd reeds besproken in hoofdstuk 1. De theorie van P i p p a r d en van B l o u n t geeft echter wel een zekere mate van koppeling, die zwakker wordt als de vrije weglengte der elektronen veel groter wordt dan de golflengte van de fononen: in een zuiver metaal bestaat tussen transversale fononen en elektronen geen wisselwerking. Volgens de berekening van L i n d e n f e l d en P e n n e b a k e r neemt het transport van warmte door deze fononen sterk toe. Voor $ql < 1$ is de bijdrage van longitudinale fononen vergelijkbaar met die van transversale fononen; bij hogere waarde van ql is de laatste het belangrijkste. Dit is voor zilver in figuur 3-5 weergegeven met de kromme L en P. In deze figuur is $\lambda_g/\rho_0 T$ tegen T/ρ_0 uitgezet; door de factor $1/\rho_0$ in $\lambda_g/\rho_0 T$ wordt de roostergeleiding betrokken op die van een preparaat met een bepaalde vrije weglengte der elektronen. T/ρ_0 is een maat voor ql ; voor fononen met energie kT is ql in zilver gelijk aan 1 als $T/\rho_0 = 2 \times 10^4 \text{ } ^\circ\text{K}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

De experimenteel gevonden roostergeleiding, weergegeven als λ_g/T tegen T , zal dus niet voor alle preparaten door een rechte lijn kunnen worden voorgesteld. Door de geringe omvang van het temperatuurgebied en de beperkte nauwkeurigheid van de resultaten kan dit niet worden geconstateerd in figuur 3-4. Voor alle preparaten, waarvan λ_g met enige nauwkeurigheid kon worden bepaald (dit sluit AgAu 0,3 uit), zijn de resultaten verzameld in figuur 3-5*. Bij lage waarden van T/ρ_0 wijken ze op de-

* Een analoge figuur voor zilver is geconstrueerd door J e r i c h o (1963).

zelfde wijze van de theoretische kromme af als de experimentele resultaten van J e r i c h o (1963) voor zilverlegeringen en van L i n d e n f e l d en P e n n e b a k e r voor koperlegeringen. Z i m m e r m a n ' s resultaten (1959) voor legeringen van zilver met antimoon zijn met deze kromme beter in overeenstemming.



Figuur 3-5

Roostergeleiding van de zilverlegeringen in de vorm van $\lambda_g/\rho_0 T$ tegen T/ρ_0 . De kromme L en P is voor zilver berekend uit de gegevens van Lindenfeld en Pennebaker (1962).

Bij hoge waarden van T/ρ_0 is het verschil tussen de uitkomsten van de metingen en van de theorie veel belangrijker. Te beginnen met het preparaat AgSb 0,3 is de exponent van de temperatuurafhankelijkheid ongeveer constant en slechts weinig hoger dan 2. De reden hiervan is dat de behandeling door Lindenfeld en Pennebaker beperkt is tot elektron-fononwisselwerking en een bolvormig FO (Pippard's model). Door fonon-fononwisselwerking of door de verstrooiing van transversale fononen door elektronen ten gevolge van de afwijking van het vrije-elektronenmodel in zilver wordt de vrije weglengte van deze fononen beperkt. Een nauwkeurige bepaling van de exponent van de tempe-

ratuurafhankelijkheid van λ_g kan belangrijke informatie verschaffen over het betrokken mechanisme.

Dat echter enige voorzichtigheid in de analyse is geboden, blijkt uit de resultaten voor de zilverlegeringen met goud. Voor deze is de helling in figuur 3-5 kleiner dan voor de andere legeringen. Een overeenkomstig effect is waarneembaar in figuur 7 in het artikel van *L i n d e n f e l d* en *P e n n e b a k e r* voor een legering van koper met indium. Deze elementen onderscheiden zich van de andere, in genoemde figuren vermelde toevoegingen - Sb en Pd in figuur 3-5 en Ga en Ge in figuur 7 - doordat hun atomaire massa sterk verschilt van die van het basismetaal. Het effect moet dan ook worden toegeschreven aan de verstrooiing van fononen door puntfouten, waarvan de invloed merkbaar is tot temperaturen beneden die van het maximum in de kromme van λ_g/T tegen T (zie figuur 1-2b).

De absolute waarde van de roostergeleiding kan, in het temperatuurgebied waar de afhankelijkheid van T ongeveer kwadratisch is, worden getoetst aan de vorm van de relatie 1-16 (de numerieke factor van deze relatie wordt door het koppelingsschema bepaald). De ideale thermische weerstand $W_1(T)$ moethiertoe worden afgeleid uit de warmte weerstand van het zuivere metaal. Dit gebeurt meestal met de relatie 1-26, waar $W_1(T) = \alpha T^2$. Door enkele oorzaken is echter α niet geheel constant, doch afhankelijk van de temperatuur. In de eerste plaats door de factor p en ten tweede door θ (zie 1-11). p verandert, volgens de theoretische uitkomst, van 95,3 als $W_0 \gg W_1$ naar 64,0 als $W_0 \ll W_1$. De dispersie van de roostergolven veroorzaakt een temperatuurafhankelijkheid van de debijetemperatuur θ . Eris nog een derde reden waarom α geen constante waarde heeft. Op een FO alsdat van zilver is het proces van de horizontale verstrooiing (zie blz. 15) aanzienlijk effectiever dan op een bolvormig FO, omdat de diffusie van een elektron over dit oppervlak ten dele kan worden "kortgesloten" door een U-proces. *K l e m e n s* en *J a c k s o n* (1964) hebben geschat, dat de ideale elektrische weerstand ρ_1 en daarmee ook de ideale thermische weerstand ten gevolge van de horizontale verstrooiing, door het contact met de zonegrenzen een factor 3 hoger wordt. Deze bijdrage tot $W_1(T)$ is evenredig met T^4 . De totale ideale warmte weerstand kan derhalve geschreven worden als

$$W_1(T) = \alpha_v T^2 + \alpha_h T^4. \quad 3-1$$

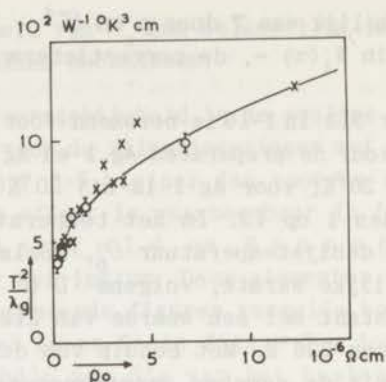
Hierin is α_v afhankelijk van T door p en θ^{-4} - in 1-12 is een factor θ^{-2} opgenomen in $W_i(\infty)$ -, de correctieterm α_h wordt constant verondersteld.

De numerieke factor 313 in 1-16 is berekend voor $W_0 \ll W_1$ (dus met $p = 64,0$). Dit is voor de preparaten Ag 1 en Ag 2 zeker het geval als T hoger is dan 20°K ; voor Ag 1 is bij 20°K de verhouding van deze twee grootheden 1 op 12. In het temperatuurgebied tussen 20°K en 30°K is de debijetemperatuur θ_D , zoals deze wordt afgeleid uit de soortelijke warmte, volgens *D u C h a t e n i e r* (1964) vrijwel constant met een waarde van 212°K . Bij 0°K is θ_D volgens dezelfde bron 226°K . Met behulp van deze gegevens en de formule 3-1 wordt uit de gemeten warmteweerstanden van Ag 1 en Ag 2 afgeleid dat

$$\alpha_v(0^\circ\text{K}) = 3,0 \times 10^{-5} \text{ W}^{-1}(\text{K})^{-1}\text{cm} \quad \text{en} \quad \alpha_h = 3,0 \times 10^{-8} \text{ W}^{-1}(\text{K})^{-3}\text{cm}.$$

Met deze waarde van α_v en de relatie 1-16 volgens het makinson-schema vindt men voor de coëfficiënt γ van de roostergeleiding: $\gamma_M = 3,6 \times 10^{-3} \text{ W}^\circ\text{K}^{-3}\text{cm}^{-1}$; het schema van Bloch geeft een waarde, die ongeveer vier maal lager is dan dit resultaat. Het is gebruikelijk niet $\gamma = \lambda_g/T^2$ uit de experimentele resultaten grafisch weer te geven, doch de omgekeerde waarde hiervan. In figuur 3-6 is T^2/λ_g voor een aantal metingen als functie van de restweerstand uitgezet. Om middeling over een temperatuurafhankelijke T^2/λ_g te vermijden, is de waarde van deze grootheid gekozen bij 3°K . Met kruisjes zijn waarden van T^2/λ_g aangegeven, die zijn ontleend aan *T a i n s h e n* en *W h i t e* (1962), *Z i m m e r m a n* (1959), *D e V r o o m e n* (1959) en *W h i t e*, *W o o d s* en *E l f o r d* (1959). Een drietal legeringen met Pd of Pt als onzuiverheid, wijken duidelijk af van de kromme door de overige punten.

De kromme in figuur 3-6 geeft, op een andere wijze dan in figuur 3-5 werd voorgesteld, de afhankelijkheid van λ_g van de vrije weglengte van de elektronen weer. De extrapolatie van de kromme naar $\rho_0 = 0$ geeft de mogelijkheid een keuze te doen uit de bovengenoemde koppelingsschema's van transversale fononen met elektronen in het zuivere metaal. De waarde van T^2/λ_g voor het schema van Makinson $\gamma_M^{-1} = 280$, voor dat van Bloch met zeer sterke fonon-fononkoppeling is γ_B^{-1} ongeveer 1000. Het is duidelijk dat de resultaten van figuur 3-6 wijzen op het eerste geval, ofschoon



Figuur 3-6

Roostergeleiding van de zilverlegeringen in de vorm van T^2/λ_g tegen ρ_0 . De cirkels geven de resultaten aan van dit onderzoek, de kruisjes (x) die van andere onderzoekers.

de mogelijkheid van een geringere wisselwerking en zwakke fonon-fononprocessen (zie § 1.5) niet kan worden uitgesloten. Ondanks enig verschil in de waarden van de gebruikte grootheden, is deze conclusie gelijk aan die van K l e m e n s (1954a).

De roostergeleiding van een vijftal legeringen is in figuur 3-4 weergegeven tot 15°K ; voor drie van deze, AgSb 0,03 en 0,3 en Ag-Au 3, is het temperatuurgebied uitgebreid tot 30°K in figuur 3-7. Voor de overzichtelijkheid zijn in beide figuren de krommen voor de legeringen met goud in verticale richting verschoven.

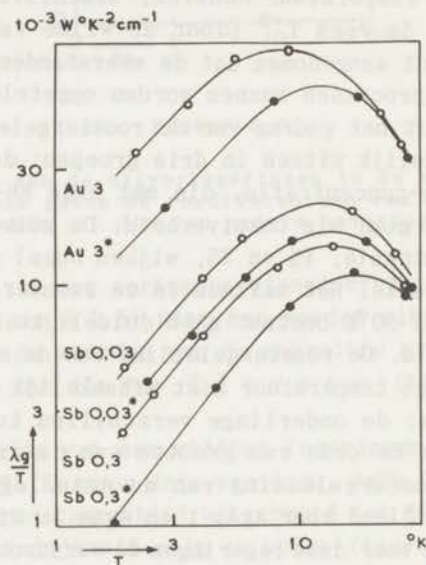
De temperatuurafhankelijkheid van λ_g/T boven het maximum is voor geen van de preparaten met een eenvoudige functie te beschrijven. Er is een zekere tendens waar te nemen tot evenredigheid met T^{-2} . Deze temperatuurafhankelijkheid kan bij hoge temperaturen worden veroorzaakt door twee mechanismen, de verstrooiing van fononen door puntfouten en de onderlinge wisselwerking van fononen in U-processen. Deze beide mechanismen beïnvloeden voornamelijk de vrije weglengte van de fononen met hoge frequentie. De invloed van N-processen is in metalen bij lage temperatuur echter gering door de sterke verstrooiing van de laagfrequente fononen door elektronen en door dislocaties.

De roostergeleiding bij temperaturen rond en boven de debijetemperatuur θ , beperkt door puntfoutverstrooiing en fononenprocessen

van beide typen, is geanalyseerd door K l e m e n s, W h i t e en T a i n s h (1962). Zij berekenen dat de combinatie van verstrooiingsmechanismen leidt tot een temperatuurafhankelijkheid, die afhangt van de onderlinge verhouding van de processen. Omdat de warmtegeleiding van de hier beschreven preparaten slechts bepaald is beneden 30°K, zal een beschouwing van de resultaten beperkt moeten blijven tot een poging tot identificatie van de werkzame mechanismen en een schatting van hun invloed. Hierbij wordt verondersteld dat de asymptoten, tot welke de experimentele krommen bij hoge temperatuur naderen, beschreven kunnen worden met functies van de vorm T^{-2} (door de wijze van weergeven als λ_g/T). Verder wordt aangenomen dat de weerstanden ten gevolge van de afzonderlijke processen kunnen worden opgeteld. De legeringen vallen, wat betreft het gedrag van de roostergeleiding bij hogere temperaturen duidelijk uiteen in drie groepen: de legeringen met Pd en met lage Sb-concentratie, die met hoge Sb-concentratie en de legeringen met goud als onzuiverheid. De zilverlegeringen met de hoge Sb-concentratie, 1% en 3%, wijken nogal sterk af van die met lage concentratie. Het maximum in de roostergeleiding is tamelijk vlak en bij 30°K bestaat geen duidelijke tendens naar een T^{-2} afhankelijkheid. De roostergeleiding van de eerste groep preparaten is bij hoge temperatuur niet afhankelijk van de onzuiverheidsconcentratie; de onderlinge verschillen tussen de krommen bij 30°K zijn van de orde van grootte van de experimentele onzekerheid. De roostergeleiding van de AgAu legeringen is veel kleiner en verschillend voor AgAu 1 en AgAu 3. Hieruit kan worden geconcludeerd, dat voor deze legeringen de verstrooiing van fononen aan puntfouten een belangrijke rol speelt. Dit mechanisme is verwaarloosbaar in de legeringen van de eerste groep, waar de roostergeleiding waarschijnlijk beperkt wordt door U-processen. Dit is in overeenstemming met wat men moet verwachten voor het verstrooiend vermogen van puntfouten op grond van het massaverschil van Pd, Sb en Au ten opzichte van Ag. De weerstand ten gevolge van het verschil in atomair volume of in elastische bindingen (zie § 1.7) is moeilijk te schatten. De eerstgenoemde factor is voor genoemde verontreinigingen klein, voor Au is zij zelfs geheel te verwaarlozen. De grootte van het laatstgenoemde verschil kan op grond van metallurgische gegevens gering worden verondersteld.

De asymptoot voor de antimoon- en palladiumlegeringen wordt voorgesteld door de functie $\lambda_g/T = 9/T^2$. Dit is in goede overeenstem-

ming met De Vroomen's resultaat (1959) voor een Ag + 3,5% Pd legering en lijkt ook overeen te stemmen met het resultaat aan een legering van 2% Pd in zilver van Kemp, Klemens, Sreedhar en White (1954). Er is echter een aanzienlijk verschil met $\lambda_g/T = 14/T^2$, het resultaat van White, Woods en Elford (1959). De oorzaak van dit verschil is niet duidelijk; het is niet waarschijnlijk dat een zo grote fout kon ontstaan door de extrapolatie van de krommen in figuur 3-7 naar hoge temperaturen.



Figuur 3-7

Roostergeleiding van AgSb 0,03 en 0,3 en AgAu 3 in onbewerkte en in bewerkte toestand tussen 2°K en 30°K. De krommen voor AgAu 3 zijn in verticale richting verschoven over een decade.

De weerstand ten gevolge van goud atomen, voor zover deze wordt bepaald door massaverschil, kan met formule 1-23 worden berekend. Samenstelling van deze weerstand met die ten gevolge van U-processen geeft als resultaat, dat de roostergeleiding van de AgAu preparaten bij hoge temperaturen kan worden geschreven als:

$$\text{AgAu 1: } \lambda_g/T = 5/T^2 \text{ W}^{\circ}\text{K}^{-2}\text{cm}^{-1}$$

en
$$\text{AgAu 3: } \lambda_g/T = 3/T^2 \text{ W}^{\circ}\text{K}^{-2}\text{cm}^{-1}.$$

Uit de experimentele resultaten volgt:

$$\text{AgAu 1: } \lambda_g/T = 3,5/T^2 \text{ W}^\circ\text{K}^{-2}\text{cm}^{-1}$$

en

$$\text{AgAu 3: } \lambda_g/T = 2,6/T^2 \text{ W}^\circ\text{K}^{-2}\text{cm}^{-1}.$$

De nauwkeurigheid van de waarde voor AgAu 1 is niet groot omdat de punten boven 25°K tamelijk onbetrouwbaar zijn. De overeenstemming tussen berekende en experimentele resultaten is overigens redelijk. Reeds eerder is opgemerkt (K l e m e n s 1958) dat de verstrooiing van fononen door puntfouten volgens formule 1-23 wordt onderschat. In het huidige geval is deze onderschatting ongeveer een factor 1,5.

In § 1.9 werd de methode aangegeven om λ_g uit de waarnemingen te berekenen. Voor legeringen met lage restweerstand kan echter λ_e bij hoge temperaturen niet meer worden benaderd met T/β , doch moet een correctie worden toegepast voor de ideale thermische weerstand. In het geval van AgSb 0,03 bijvoorbeeld is deze correctie bij 25°K even groot als de roostergeleiding zelf, doch zij is slechts 10% van de waarde van T/β (formule 1-26). Uit deze laatste verhouding volgt dat de ideale thermische weerstand zoals deze wordt bepaald uit een meting aan een zuiver metaal, door de afwijking van de regel van Matthiessen, een slechte benadering zal zijn voor die in het onzuivere metaal. De onzekerheid hierdoor in de afgeleide waarde van λ_g kan bij 25°K worden geschat op 15 tot 20%, bij hogere temperaturen wordt deze onzekerheid misschien nog iets groter. De berekening voor de zilverpreparaten is uitgevoerd met $\alpha = 6,0 \times 10^{-5} \text{ W}^{-1} (\text{°K})^{-1} \text{ cm}$, de waarde van de coëfficiënt van de ideale thermische weerstand in zuiver zilver bij lage temperaturen. Het is mogelijk dat het verschil tussen de experimenteel bepaalde waarden van de geleiding bij hoge temperaturen, dat hiervoor werd signaleerd, door de keuze van α wordt veroorzaakt.

Het vlakke maximum in de krommen van λ_g/T tegen T voor de legeringen met hoge antimoon-concentratie wijst op een mechanisme waardoor λ_g evenredig is met T . De relaxatietijd van zo'n mechanisme is, volgens 1-14, van de frequentie ω van de fononen afhankelijk als ω^{-2} . Dit is bijvoorbeeld het geval voor vlakke roosterfouten. Het aantal van deze fouten moet dan echter toenemen met de concentratie van onzuiverheden, omdat eerst voor hoge waarden hiervan de invloed op de roostergeleiding merkbaar wordt. Een verklaring, die een rechtstreeks verband met de concentratie geeft, is de verstrooiing van fononen door elektronen onder invloed van onzuiverheden. De grootte van dit effect is door K l e m e n s (1963) berekend naar aanleiding van een suggestie van K o s h i n o (1960).

De potentiaal V_0 van een onzuiverheids-ion wordt, door de relatieve verplaatsing van de roosterpunten ten gevolge van de thermische beweging, gemoduleerd*. Behalve de verstrooiing van de elektronen door V_0 is er dus een verstrooiing door een term $\epsilon dV_0/de$ waarin ϵ de elastische spanning ter plaatse van de onzuiverheid ten gevolge van een fonon voorstelt. Deze elektron-fononwisselwerking is door ϵ afhankelijk van de temperatuur, door het aantal verstrooiingscentra echter ook van de restweerstand. Zij resulteert dus in een afwijking van de regel van Matthiessen, die experimenteel werd gevonden door *D a m o n* (1964). Voor fononen geeft dit proces een extra verstrooiing door elektronen en leidt daardoor tot een verlaging van de roostergeleiding bij lage temperaturen.

De verhouding van de relaxatietijden voor de normale wisselwerking en deze "Koshino"-wisselwerking tussen elektronen en fononen is

$$\tau_{pe}/\tau_K = a \frac{\hbar\omega}{E_f \omega_D \tau_0}, \quad 3-2$$

waarin a een constante is van de grootte 1 of 2, ω_D de debijfrequentie en τ_0 de relaxatietijd van de elektronen ten gevolge van de onzuiverheden. De roostergeleiding λ_g wordt hierdoor gereduceerd tot λ_g^* ; deze grootte kan worden geschat (met $\hbar\omega = kT$) volgens

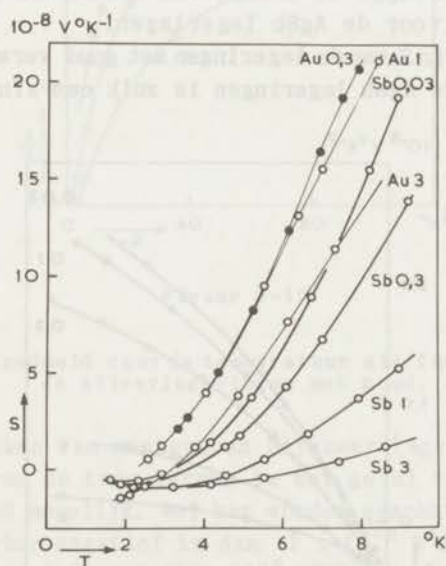
$$\lambda_g^*/T = \lambda_g/T \frac{1}{1 + \tau_{pe}/\tau_K} = \lambda_g/T \frac{1}{1 + \delta T}. \quad 3-3$$

Door de factor $1/(1 + \delta T)$ wordt de temperatuurafhankelijkheid van λ_g/T in de goede richting beïnvloed. De relaxatietijd τ_0 wordt berekend uit de restweerstand ρ_0 . Kiest men verder $a \approx 2$, dan heeft δ voor AgSb 1% en AgSb 3% de waarde 0,01 respectievelijk $0,03^\circ K^{-1}$. De reductie van λ_g/T bij $10^\circ K$ voor deze beide preparaten is daardoor 10%, respectievelijk 30%. De invloed van het Koshino-effect is dus groot genoeg om een sterke verbreding van het maximum in de krommen van λ_g/T tegen T te veroorzaken bij volgend hoge restweerstand van de legeringen.

* In de oorspronkelijke berekening beschouwde *K o s h i n o* niet de relatieve verplaatsing ten opzichte van de buren, doch de absolute verplaatsing. *T a y l o r* (1962, 1964) heeft erop gewezen dat het effect in dat geval verwaarloosbaar is.

3.5 Thermospanning van de legeringen met goud en antimoon

De meesleepbijdrage tot de thermospanning van een metaal is, volgens de uitkomsten van de standaardtheorie, niet afhankelijk van de wisselwerking tussen elektronen en fononen indien bij de wisselwerking van elektronen en van fononen onderling en met elkaar de totale impuls behouden blijft. De vraag of de elektronen direct, dan wel via de longitudinale fononen gekoppeld zijn met de transversale fononen, is alleen dan belangrijk, als ook andere dan normale processen plaats vinden. De bespreking van de thermospanning van zuiver zilver heeft echter aangetoond dat in dit metaal de thermospanning zeker niet kan worden beschreven met uitdrukkingen, afgeleid voor het vrije-elektronenmodel. De resultaten van de metingen aan de zilverlegeringen met goud en antimoon als onzuiverheden bevestigen dit. Op dit punt zal een analyse van de resultaten daarom geen opheldering kunnen verschaffen.



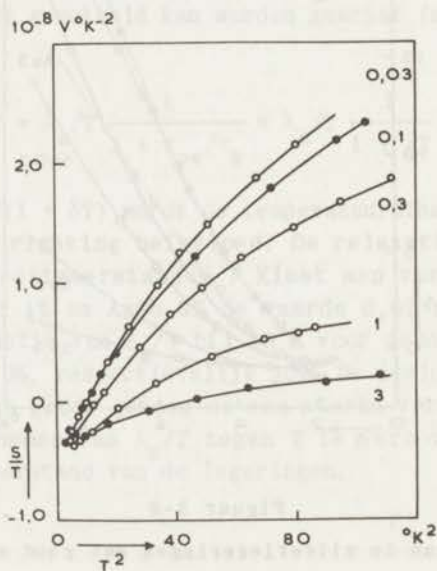
Figuur 3-8

Thermospanning van de zilverlegeringen met goud en met antimoon.

De thermospanning van de AgAu en AgSb legeringen is weergegeven in figuur 3-8. In tegenstelling tot de thermospanning van zuiver zil-

ver is S van de legeringen bij de laagste temperaturen kennelijk negatief. De restweerstand van alle legeringen is zo hoog dat de verstrooiing van elektronen door roostergolven in het temperatuurgebied tussen $1,5^{\circ}\text{K}$ en 10°K verwaarloosbaar is. Onder deze omstandigheden wordt de diffusieterm S_e alleen bepaald door onzuiverheden en is a (formule 1-28) een constante. Hierdoor wordt de scheiding van S_e en S_g éénduidig mogelijk, mits S_g afhankelijk van de temperatuur is met een macht groter dan één. Volgens de beschouwing aan het slot van § 1.3 is dit waarschijnlijk het geval. De analyse van de resultaten zal op de mogelijkheid van deze scheiding zijn gebaseerd. In de figuren 3-9 en 3-10 is S/T als functie van T^2 weergegeven. Beschouwing van figuur 3-8 of vergelijking van de figuren 3-9 en 3-10 geeft aanleiding tot de volgende opmerkingen:

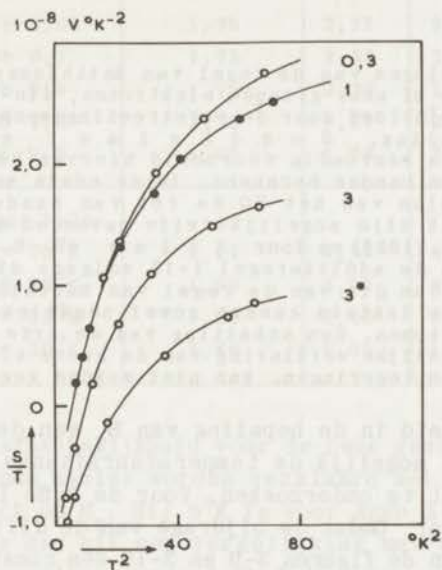
- De thermospanning is afhankelijk van de concentratie der onzuiverheden.
- Aanvankelijk stijgt de kromme van S voor de AgAu legeringen sneller dan die voor de AgSb legeringen.
- De stijging van S van de legeringen met goud vermindert duidelijk boven 6°K , voor de AgSb legeringen is zulk een afname niet te constateren.



Figuur 3-9

Thermospanning gedeeld door de temperatuur als functie van T^2 voor de zilverlegeringen met antimoon.

De scheiding van de twee bijdragen tot de thermospanning van deze laatste groep legeringen is tamelijk nauwkeurig uit te voeren, hoewel de grafieken (figuur 3-9) alleen bij de laagste temperaturen door rechte lijnen zijn weer te geven. Het is bevredigend dat de coëfficiënt a onafhankelijk van de concentratie blijkt te zijn, in overeenstemming met de relatie 1-5.



Figuur 3-10

Thermospanning gedeeld door de temperatuur als functie van T^2 voor de zilverlegeringen met goud.

Door het ontbreken van meetpunten bij zeer lage temperaturen is een scheiding van de twee termen in het geval van de AgAu legeringen niet goed mogelijk. Wel kan worden geschat dat a voor deze legeringen sterker negatief is dan $-1 \times 10^{-8} \text{ V}^\circ\text{K}^{-2}$, voor de AgSb legeringen is a $(-0,50 \pm 0,02) \times 10^{-8} \text{ V}^\circ\text{K}^{-2}$. Deze resultaten kunnen worden vergeleken met de karakteristieke thermospanningen die met de additieregels 1-13 uit de thermospanningen bij kamertemperatuur van legeringen met goud en antimoon worden afgeleid. Uit de metingen van *S e d s t r ö m* (1919) vindt men voor S_{Au}/T een waarde van $-0,54 \times 10^{-8} \text{ V}^\circ\text{K}^{-2}$, voor S_{Sb}/T uit de metingen van *J o h n e n E v a n s* (1936) een waarde van $-0,41 \times 10^{-8} \text{ V}^\circ\text{K}^{-2}$.

De overeenstemming van deze laatste waarde met de boven bepaalde waarde van a is goed, hoewel dit, gelet op het grote verschil voor de zilver-goud legeringen, misschien toevallig is. Verschillen tussen de waarden van de karakteristieke thermospanning bij hoge en bij lage temperatuur kunnen worden veroorzaakt door dezelfde mechanismen, die aanleiding geven tot de afwijkingen van de regel van Matthiessen. Een aantal hiervan werd in § 1.3 opgesomd.

Positieve afwijkingen van de regel van Matthiessen moet men verwachten als twee of meer groepen elektronen, die op verschillende manier worden beïnvloed door de verstrooiingsmechanismen, bijdragen tot de geleiding. S o n d h e i m e r en W i l l s o n (1947) hebben als eenvoudig voorbeeld hiervan het geval van geleiding door twee banden berekend. In de edele metalen spelen de verschillende delen van het FO de rol van banden. Afwijkingen door deze oorzaak zijn mogelijkterwijs gevonden door K r a u t z en S c h u l z (1957) en door A l l e y en S e r i n (1959). De afwijking van de additieregels 1-13 volgens dit model is veel gecompliceerder dan die van de regel van Matthiessen; in tegenstelling tot deze laatste kunnen zowel negatieve als positieve afwijkingen voorkomen. Een schatting van de orde van grootte, en daarmee een mogelijke verklaring van de grote afwijkingen in het geval van de AgAu legeringen, kan niet worden gegeven.

Door de onzekerheid in de bepaling van S_0 van de legeringen met goud is het niet mogelijk de temperatuurafhankelijkheid van de meesleepcomponent te onderzoeken. Voor de AgSb legeringen is de situatie gunstiger. Omdat de bijdrage van de diffusie-term van de thermospanning in de figuren 3-9 en 3-10 een constante is, kunnen de punten a, b en c worden toegeschreven aan de meesleepbijdrage.

De discussie van de roostergeleiding voor de AgSb preparaten maakt het onwaarschijnlijk, ondanks de ogenschijnlijke overeenkomst van de figuren 3-9 en 1-2a, dat de kromming van de grafieken en de concentratie-afhankelijkheid kan worden toegeschreven aan verstrooiing van fononen door puntfouten. Een belangrijk verschil tussen beide figuren is echter dat alle krommen in figuur 1-2a bij lage temperaturen samenvallen; dit is zeker niet het geval bij de krommen in figuur 3-9. Bovendien is de kromming, met uitzondering van die voor de preparaten AgSb 1 en 3, onafhankelijk van de concentratie. Dit volgt uit de waarden van $b = S_g/T^3$ bij een drietal temperaturen, gedeeld door de waarde van b bij $T^2 = 20^\circ\text{K}^2$, die zijn vermeld in tabel 3-2. Ter vergelijking zijn in deze tabel ook de waarden van dit quotiënt voor de krommen van figuur 1-2a opgenomen.

Tabel 3-2

Afhankelijkheid van S_g/T^3 van de temperatuur.

	$T^2 = 40^\circ K^2$	$60^\circ K^2$	$80^\circ K^2$
AgSb 0,03	1,75	2,31	2,73
AgSb 0,1	1,73	2,23	2,64
AgSb 0,3	1,75	2,29	2,69
AgSb 1,0	1,72	2,21	2,51
AgSb 3,0	1,46	1,76	2,04
figuur 1-2a			
$T_o = 70^\circ K$	2,11	3,43	4,14
$T_o = 50^\circ K$	1,99	3,02	3,50
$T_o = 35^\circ K$	1,80	2,45	2,72
$T_o = 20^\circ K$	1,44	1,69	1,78

De concentratie-afhankelijkheid voor de twee genoemde legeringen kan op bevredigende manier worden verklaard met de invloed van het koschino-effect op S_g . Bij $9^\circ K$ is voor AgSb 3 de meesleepbijdrage 25% kleiner dan uit een vergelijking met S_g voor de lage concentraties zou volgen, voor AgSb 1 is deze reductie 8%. Deze getallen kunnen worden vergeleken met die, welke werden afgeleid voor de roostergeleiding. Het koschino-proces is een elektron-fononwisselwerking zonder behoud van impuls en kan worden geïdentificeerd met de relaxatietijd τ_p . De overeenstemming is bevredigend. Omdat een afhankelijkheid van de concentratie der onzuiverheden ontbreekt, is de afwijking van een evenredigheid met T^3 kenmerkend een intrinsieke eigenschap van zilver. Dat de thermospanning van zuiver zilver, op dezelfde wijze weergegeven als in de figuren 3-9 en 3-10, een gelijkvormig verloop heeft mag als argument voor deze conclusie gelden, door de onzekerheid over de temperatuurafhankelijkheid van S_g heeft dit echter geringe bewijskracht. De afwijkingen van de - denkbeeldige - rechte lijnen zijn voor de krommen in figuur 3-10 relatief groter dan voor de AgSb legeringen. Dit moet worden toegeschreven aan de verstrooiing van fononen door puntfouten. Een kwantitatieve bepaling van deze afwijkingen is om meer genoemde redenen niet mogelijk.

Van de punten a, b en c kon in de voorgaande discussie op basis van de eenvoudige theorie alleen punt c, en dan nog slechts op kwalitatieve wijze, worden verklaard. Het lijkt echter voorlopig niet mogelijk een kwantitatieve theorie voor het meesleepeffect in de edele metalen te ontwikkelen zonder een groot aantal parameters in te voeren. Daarom kan slechts een uitgebreid experimenteel onderzoek voldoende gegevens verschaffen over de in deze paragraaf genoemde punten van het meesleepeffect. Dit onderzoek behoeft zich niet te beperken tot de thermo-elektrische effecten, doch zou aangevuld kunnen worden door b.v. meting van de hallconstante. Het is namelijk mogelijk een, zij het enigszins speculatief, verband te leggen tussen deze beide grootheden, waardoor op punt b nieuw licht zou worden geworpen. Bij de bespreking van het fonon-meesleepeffect in hoofdstuk 1 werd opgemerkt dat een variatie van de relaxatietijd van de elektronen of van de grootheid dE/dk over het FO een afhankelijkheid van S_g van de aard van de verontreiniging - niet van de hoeveelheid - tot gevolg kan hebben. Speciaal in die metalen waarvoor de meesleepcomponent is samengesteld uit twee bijdragen met tegengesteld teken, die mogelijk van dezelfde orde van grootte zijn, kan dit aanleiding geven tot zeer markante effecten. Het is nu opmerkelijk dat de verandering van de hallconstante van zilver ten gevolge van toevoeging van onzuiverheden, kan worden verklaard met een anisotropie van τ_0 van zodanig teken dat ook het verschil in S_g voor de legeringen met antimoon en met goud aannemelijk wordt.

Deze analyse van het halleffect, door Z i m a n (1961, 1961a) naar aanleiding van suggesties van C o l e s (1956) en C o o p e r en R a i m e s (1959) uitgewerkt, wordt hier in het kort geschetst. Ter inleiding worden eerst enige experimentele resultaten weergegeven. De hallconstante van zuiver zilver is ongeveer 20% lager dan uit de formule van de standaardtheorie

$$R = \frac{1}{nec} \quad 3-4$$

wordt afgeleid. In deze formule is n het aantal elektronen per volume-eenheid, e en c hebben de gewone betekenis van lading van het elektron en lichtsnelheid. Afwijkingen van deze formule worden gewoonlijk uitgedrukt in $n^* = 1/Rnec$. Voor zuiver zilver heeft n^* de waarde 1,3; door toevoeging van cadmium, tin en antimoon

wordt n^* kleiner en nadert, in deze volgorde, dichter tot de waarde 1. Toevoeging van goud maakt n^* groter. Hieruit concludeert Z i m a n dat de relaxatietijd van de elektronen, in aanwezigheid van de genoemde meerwaardige onzuiverheden, op de nekken van het FO korter is dan op het bolvormige deel. De bijdrage tot de elektrische geleiding van de nekken is door deze kortere relaxatietijd gering en het oppervlak lijkt daarom voor het transport door elektronen bolvormiger. Voor de verstrooiing door goud atomen zou echter de relaxatietijd op de nekken langer zijn dan die op de overige delen van het FO en dus een effect in tegengestelde richting veroorzaken. De typische verschillen in de verstrooiing van elektronen met golf functies van een bepaalde symmetrie door genoemde onzuiverheden zijn verantwoordelijk voor deze anisotropie.

Het verband met de meesleepcomponent S_g is nu als volgt. De gemiddelde verblijftijd van een elektron in een toestand op het FO is τ_0 . Gedurende deze tijd, die wordt bepaald door de onzuiverheden, is er een kans evenredig met τ_0 op een elektron-fononproces. Voor de "bol"-elektronen geschiedt dit overwegend in de vorm van een positief proces, voor de nek-elektronen zijn processen van beide tekens mogelijk. Door de anisotropie van de relaxatietijd is de bijdrage van de nek-elektronen in de legeringen met goud hoger dan in die met antimoon. Dit leidt tot een hogere positieve waarde van S_g .

Waarschijnlijk vindt een belangrijk deel van de elektron-fononprocessen van de nek-elektronen plaats met transversale fononen. Het is daarom niet onmogelijk, dat de concentratie-afhankelijkheid van S_g dezelfde oorzaak heeft als die van λ_g , doch dat door het samengestelde karakter van het meesleepeffect de gevolgen hiervan in S_g duidelijker merkbaar zijn. Het relatief geringe verschil tussen de meesleepbijdrage van AgSb 0,03 en AgSb 0,1 vormt hiervoor mogelijkwijs een aanwijzing.

De voorgaande discussie van de thermospanning van legeringen van zilver met antimoon en met goud is zonder twijfel op een aantal plaatsen zeer speculatief. Doch, behalve dat deze overwegingen een mogelijke verklaring inhouden, geven ze ook de richting aan waarin het onderzoek zou kunnen worden voortgezet; mede daarom zijn ze hier opgenomen. De weergegeven resultaten moeten vooral worden gezien als een eerste, oriënterende studie van de thermospanning van zilver bij lage temperaturen.

3.6 De invloed van koudbewerking

Als eenvoudigste methode om het verband tussen roostergeleiding en meesleepcomponent van de thermospanning te bestuderen werd in hoofdstuk 1 het onderzoek aan koudbewerkte preparaten genoemd. In de vorige paragrafen werd opgemerkt dat het gedrag als functie van de temperatuur van λ_g en S_g niet zo eenvoudig is als in de standaardtheorie wordt gesuggereerd. De invloed van dislocaties op deze grootheden zal daarom mogelijk slechts kwalitatief overkomen met de verwachtingen.

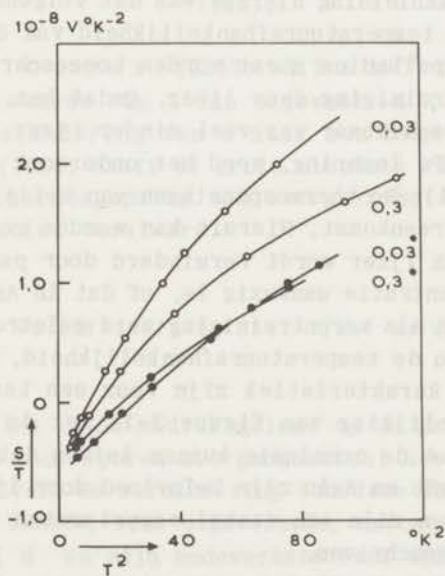
In figuur 3-7 zijn de resultaten voor de roostergeleiding van de koudbewerkte preparaten weergegeven. De invloed van koudbewerking is slechts waarneembaar in de waarde van λ_g bij lage temperaturen, een verandering in de temperatuurafhankelijkheid is ten gevolge van de spreiding van de punten niet merkbaar. Toch wordt ook deze factor door dislocaties beïnvloed als λ_g niet precies evenredig is met T^2 . De reductie van λ_g is voor AgAu 3 50% en voor de AgSb legeringen 0,03 en 0,3 respectievelijk 40% en 50%. De absolute waarde van de verstrooiingsdoorsnede van een dislocatie voor fononen is moeilijk te berekenen. K l e m e n s (1958) vermoedt, dat de relaxatietijd uit formule 1-23 de verstrooiing gemakkelijk een factor 20 kan overschatten. Door K e m p e n K l e m e n s (1960) is opgegeven dat N dislocatielijnen per cm^2 in zilver een weerstand veroorzaken van ongeveer $9 \times 10^{-9} N T^{-2} \text{ W}^{-1} (\text{°K}) \text{ cm}$. Hiermede kan worden berekend dat door een rek van 10% in de legeringen AgAu 3, AgSb 0,03 en AgSb 0,3 respectievelijk 7×10^{10} , 3×10^{10} en 7×10^{10} lijnen per cm^2 worden geïntroduceerd. Een rek van 20% introduceert in AgPd 1 eveneens 7×10^{10} lijnen per cm^3 . Deze uitkomsten zijn samengevat in tabel 3-3. Het verband tussen de hoeveelheid verontreiniging, het eventuele herstel bij kamertemperatuur vóór de meting en het uiteindelijk aantal lijnen is niet verder bestudeerd.

De roostergeleiding bij hogere temperaturen wordt door koudbewerking nauwelijks beïnvloed. Het aantal puntfouten is dus niet belangrijk toegenomen. De geringe verandering van de restweerstand is hiermede in overeenstemming; voor AgSb 0,03 is deze verandering door de lage antimoon-concentratie relatief het grootst en bedraagt 5%.

Tabel 3-3

Dichtheid van dislocaties in de koudbewerkte legeringen.

Preparaat	ρ_0	$(\lambda_g/T^2)_{3^\circ K}$	$(T^2/\lambda_g)_{3^\circ K}$	$W_d T^2$	N aantal/cm ²
	$10^{-6} \Omega \text{cm}$	$10^{-3} \text{ W}^\circ \text{K}^{-3} \text{ cm}^{-1}$	$\text{W}^{-1} (\text{K}^\circ)^3 \text{ cm}$		
AgSb 0,03	0,210	2,55	392	244	3×10^{10}
AgSb 0,03*	0,221	1,57	636		
AgSb 0,3	1,70	2,48	675	690	7
AgSb 0,3*	1,72	0,73	1365		
AgAu 3	0,97	1,60	624	681	7
AgAu 3*	0,99	0,77	1305		
AgPd 1	0,469	2,13	465	666	7
AgPd 1*	0,465	0,88	1131		



Figuur 3-11

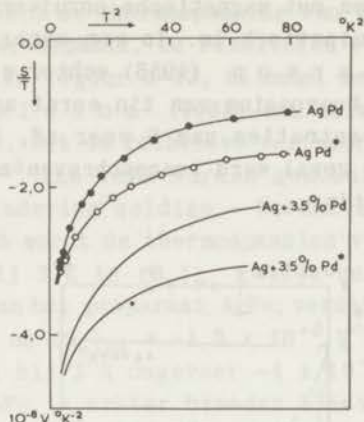
Thermospanning gedeeld door de temperatuur als functie van T^2 voor een tweetal zilverlegeringen met antimoon in onbewerkte en in bewerkte toestand.

De meesleepbijdrage van de thermospanning, die voor de koudbewerkte legeringen is weergegeven in figuur 3-10 en in figuur 3-11, wordt sterk gereduceerd door koudbewerking. Een kwantitatieve bepaling van deze vermindering kan alleen voor de AgSb legeringen (figuur 3-11) met enige nauwkeurigheid geschieden. De verandering van de helling van de krommen bij lage temperaturen bedraagt voor AgSb 0,03 en AgSb 0,3 respectievelijk 60% en 40%. Hoewel de overeenstemming tussen deze getallen en de vermindering van λ_g minder goed is dan op grond van de nauwkeurigheid van de verschillende bepalingen verwacht kan worden, mag toch worden besloten dat het parallelisme tussen de twee beschouwde grootheden experimenteel wordt bevestigd.

3.7 Experimenten aan zilver-palladium

Chronologisch bezien zijnde metingen aan zilver-palladium de eerste, die in het kader van dit onderzoek aan zilverlegeringen werden verricht. De aanleiding hiertoe was dat volgens De Vroomen (1959) de temperatuurafhankelijkheid van S_g voor een preparaat met 3,5% palladium moest worden toegeschreven aan de invloed van verontreiniging door ijzer. Omdat het zilver dat voor dit onderzoek beschikbaar was veel minder ijzer bevatte dan dat voor de Ag + 3,5Pd legering, werd het onderzoek aangevat met Ag met 1% Pd (AgPd 1). De thermospanningen van beide legeringen vertonen sterke overeenkomst. Hieruit kan worden geconcludeerd dat of de invloed van ijzer wordt verminderd door palladium, dat in veel hogere concentratie aanwezig is, of dat in AgPd 1 tijdens de behandeling ijzer als verontreiniging werd geïntroduceerd. In dit laatste geval zou de temperatuurafhankelijkheid, als weergegeven in figuur 3-12, karakteristiek zijn voor een ternaire legering met ijzer. Vergelijking van figuur 3-12 met de figuren 3-9 en 3-10 zou zelfs tot de conclusie kunnen leiden dat ook de thermospanningen van AgSb en AgAu zijn beïnvloed door ijzer. Om dit nader te onderzoeken zijn een aantal experimenten uitgevoerd, die in § 3.8 worden beschreven.

Als hierde analyse wordt gebaseerd op dezelfde veronderstellingen als in § 3.5, dan blijkt dat Pd in zilver aanleiding geeft tot een zeer hoge absolute waarde van de coëfficiënt a . De karakteristieke thermospanning van palladium in zilver bij kamertempera-



Figuur 3-12

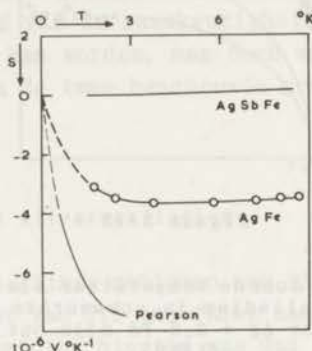
Thermospanning gedeeld doorde temperatuur als functie van T^2 voor zilverlegeringen met palladium in onbewerkte en in bewerkte toestand. De resultaten voor Ag + 3,5 Pd zijn ontleend aan De Vroomen (1959).

tuur is volgens O t t e r (1957) $-2,3 \times 10^{-8} \text{ V}^\circ\text{K}^{-2}$; uit figuur 3-12 volgt een waarde van a van ongeveer $-4 \times 10^{-8} \text{ V}^\circ\text{K}^{-2}$. Ook hier dus een verandering van a naar een negatievere waarde. F r i e d e l (1956) heeft de grote absolute waarden van de karakteristieke thermospanning van overgangsmetalen in de edele metalen kwalitatief verklaard.

3.8 Invloed van verontreiniging door ijzer op de thermospanning van metalen

Reeds enkele malen is de nadruk gelegd op de grote invloed, die verontreiniging door sporen overgangsmetaal heeft op de thermospanning van zilver. De vermindering van deze invloed bij aanwezigheid van een tweede, niet magnetische, verontreiniging is door M a c D o n a l d en zijn medewerkers voor enkele gevallen bestudeerd. De thermospanning van met ijzer verontreinigd goud wordt gereduceerd door de toevoeging van tin of koper (M a c D o n a l d, P e a r s o n en T e m p l e t o n 1962). Het is enigszins verwonderlijk dat deze reductie kwantitatief kan worden beschreven met de regel van Nordheim en Gorter, daar de wissel-

werking van elektronen met magnetische onzuiverheden voor een belangrijk deel niet elastisch is. In een experiment van M a c D o n a l d en P e a r s o n (1955) echter werd de thermospanning van koper door toevoeging van tin eerst aanzienlijk groter, bij hogere tin-concentraties nam S weer af. De toename van de thermospanning in dit geval werd toegeschreven aan de reductie van ijzeroxide door het tin.



Figuur 3-13

De invloed van verontreiniging door ijzer op de thermospanning van zilver en van een zilverlegering.

De anomale bijdrage tengevolge van ijzer tot de elektrische weerstand van koper wordt volgens K n o o k (1962) groter door toevoeging van tin. Deze toename kan niet worden verklaard uit de reductie van eventueel aanwezig ijzeroxide. De elektrische weerstand van het systeem Au-Sn-Fe voldoet echter volgens V a n R o n g e n, K n o o k en V a n d e n B e r g (nog niet gepubliceerd) binnen de nauwkeurigheid van de meting aan de regel van Matthiessen. De situatie wordt nog gecompliceerder door de resultaten van C o l l i n g s, H e d g c o c k, M u i r en M u t o (1964); zij vinden dat de invloed van mangaan in magnesium wordt verminderd door de toevoeging van aluminium.

Uit de literatuur kan geen duidelijk beeld worden verkregen over de invloed van verontreiniging met sporen ijzer. Het leek daarom met het oog op de interpretatie van de overige resultaten nuttig, de thermospanning van een AgSb legering met 5 pm ijzer te vergelijken met die van een AgSb legering met gelijke antimoonconcentratie waaraan geen ijzer, althans niet opzettelijk, was toege-

voegd. Bovendien werd de thermospanning van een AgFe legering met ongeveer 8 pm ijzer bepaald. De resultaten van deze experimenten zijn weergegeven in figuur 3-13, te zamen met die van P e a r s o n e n T e m p l e t o n (1961) aan zilver met een onbekende ijzer-concentratie. Uit de relatieve restweerstand van dit preparaat van 76×10^{-3} kan deze worden geschat op 150 pm. Met de - slechts bij benadering geldige - Nordheim-Gorter regel en de gegevens uit § 3.5 wordt de thermospanning van de ternaire legering berekend. Bij 3°K is $(S_e)_{\text{Fe}}$ gelijk gekozen aan de waarde $-3,5 \times 10^{-6} \text{ V}^\circ\text{K}^{-1}$ van het preparaat AgFe; verder $\rho_{\text{Sb}} = 7,6 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$, $\rho_{\text{Fe}} \approx 8 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ en $(S_e)_{\text{Sb}} = -1,5 \times 10^{-8} \text{ V}^\circ\text{K}^{-1}$. De diffusie-term van AgSbFe is dan bij 3°K ongeveer $-4 \times 10^{-8} \text{ V}^\circ\text{K}^{-1}$. De thermospanning van AgSbFe is echter beneden 5°K vrijwel identiek met die van AgSb 0,1; d.w.z. bij 3°K gelijk aan $-1,5 \times 10^{-8} \text{ V}^\circ\text{K}^{-1}$. Het is mogelijk dat dit verschil wordt veroorzaakt door de afwijkingen van genoemde regel. Ook kunnen de metallurgische eigenschappen van een ternair systeem een rol spelen bij de reductie van de invloed van ijzer. Hoe dit zij, met enige zekerheid kan uit dit experiment worden geconcludeerd dat de resultaten van de onderzoekingen aan de zilverlegeringen met goud en met antimoon mogen worden aangemerkt als karakteristiek voor deze toevoegingen.

HOOFDSTUK 4

ONDERZOEKINGEN AAN ENIGE TIN-INDIUM LEGERINGEN

4.1 Inleiding

Het bestuderen van transportverschijnselen brengt voor het geval van wit tin enige complicaties met zich mee, die zich niet voordoen in dat van zilver. Deze zijn van theoretische aard indien de vierwaardigheid van het metaal wordt beschouwd; de anisotropie van tin veroorzaakt zowel in theoretisch als in experimenteel opzicht enige verwickelingen. Dit heeft echter niet verhinderd, dat de transportgrootheden van tin veelvuldig experimenteel zijn onderzocht. De resultaten van deze studies stemmen echter niet steeds op bevredigende manier overeen. Door analyse van de omstandigheden, waaronder de onderzoeken zijn uitgevoerd, is in sommige gevallen de oorzaak van deze discrepanties aan te wijzen. Zo heeft het werk van *G u é n a u l t* (1961) duidelijk gemaakt dat de onderling verschillende resultaten van *H u l m* (1950), *R o s e n b e r g* (1955) en *D e V r o o m e n* (1959) kunnen zijn veroorzaakt door aanzienlijke afwijkingen van de regel van *Matthiessen*.

De thermo-elektrische eigenschappen van tin éénkristallen bij lage temperaturen zijn bestudeerd door *P u l l a n* (1953) en door *D e V r o o m e n* (1959). Beiden hebben hun onderzoeken beperkt tot éénkristallen van het zuivere metaal. Zoals reeds eerder is opgemerkt, kan de scheiding van de componenten van de thermospanning dan niet steeds ondubbelzinnig worden uitgevoerd. De bijdrage van de ideale warmteweerstand tot de totale weerstand is relatief te groot. Het doel van de experimenten, die in dit hoofdstuk beschreven zullen worden, was de anisotropie van de thermospanning en van haar componenten nader te bestuderen. Hiertoe heeft men de keuze uit een tweetal mogelijkheden. Men

onderzoekt het zuivere metaal bij zo lage temperaturen, dat de "natuurlijke" restweerstand overheerst (het temperatuurgebied is dan wel zeer beperkt). Ofwel men voegt zoveel onzuiverheden aan het metaal toe dat in een veel groter temperatuurgebied de verstrooiing van de elektronen wordt bepaald door deze onzuiverheden. In beide gevallen zullen de resultaten karakteristiek zijn voor de aard van de onzuiverheden, die in het geval van de "natuurlijke" restweerstand uiteraard slecht vastgelegd is.

De bereidingswijze, samenstelling en kristalrichting van de tin-indium preparaten werden vermeld in hoofdstuk 2 van dit proefschrift. De resultaten van de warmtegeleidingsmetingen zullen worden gebruikt, evenals dit het geval was bij de experimenten aan zilver, bij de interpretatie van de thermospanningsmetingen. Te zamen met enkele aspecten, die om andere redenen interessant zijn, worden zij vermeld en besproken in paragraaf 4.3. De resultaten en de discussie van de thermospanningsmetingen volgen daarna in de paragrafen 4.4, 4.5 en 4.6. In de eerstvolgende paragraaf zal in het kort worden ingegaan op de punten die in de aanhef van deze inleiding werden gekenschetst als complicaties bij het bestuderen van tin.

4.2 Anisotropie en meerwaardigheid van tin

Wit tin kristalliseert in het tetragonale stelsel met de roosterparameters $a = b = 5,82 \text{ \AA}$ en $c = 3,18 \text{ \AA}$ bij 25°C . De atomen bevinden zich op de roosterplaatsen (000), $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}0\frac{1}{4})$ en $(0\frac{1}{2}\frac{1}{4})$. Het toevoegen van indium aan tin in geringe hoeveelheden - de vaste oplosbaarheid bij kamertemperatuur is ongeveer 6% (Hansen 1958) - beïnvloedt de c-parameter nauwelijks; de verandering van de a-parameter is volgens Lee and Raynor (1954) $-1,2 \times 10^{-4}$ per procent indium.

De transportgroottheden van metalen die in het tetragonale stelsel kristalliseren worden gekarakteriseerd door twee componenten, die aangeduid worden als de evenwijdige component - in de richting van de tetragonale as - en de loodrechte component. Zij X_ϕ het resultaat van een meting van de grootheid X, gemeten in een richting die een hoek ϕ maakt met de tetragonale as, dan wordt het verband tussen X_ϕ en de bovengenoemde componenten X_{\parallel} en X_{\perp}

Tabel 4-1

Anisotropie van enkele transportgrootheden van tin

	temperatuur of temp.-gebied	X_{\parallel}/X_{\perp}	auteur
elektrische weerstand	0 °C	1,45	Bridgman (1925)
	ideale weerst. $T \ll \theta$	1,56	Zernov en Sharvin (1959)
	restweerstand	1,15	Pippard (1955a)
warmteweerstand	ideale weerst. $T \ll \theta$		
	$W_1 > W_0$	ong. 2	} Guénault (1961)
	$W_1 < W_0$	1,5	
	restweerstand	1,15	
thermospanning	0 °C	0,5	Bridgman (1929)

beschreven door de zogenoemde wet van Voigt

$$X_{\phi} = X_{\parallel} \cos^2 \phi + X_{\perp} \sin^2 \phi. \quad 4-1$$

Deze uitdrukking geeft op bevredigende manier een beschrijving van de richtingsafhankelijkheid van de elektrische en de thermische weerstand, de resultaten van thermospanningsmetingen van Bridgman (1929) wijken echter aanzienlijk af van een \cos^2 -afhankelijkheid. Deze afwijkingen zijn verklaard door Kohler (1941); zij vinden hun oorsprong in de adiabatische omstandigheden waaronder de experimenten worden uitgevoerd. De warmtestroom door het preparaat veroorzaakt niet alleen een temperatuurgradiënt in de lengterichting hiervan, doch ook door anisotropie in de warmtegeleiding een transversale temperatuurgradiënt. Het is deze laatste gradiënt die door anisotropie van de thermospanning tot een meetresultaat leidt, dat afwijkt van de eenvoudige \cos^2 -wet. Het resultaat van Kohler voor de adiabatische thermospanning

$$(S_{\phi})_{ad} W_{\phi} = S_{\parallel} W_{\parallel} \cos^2 \phi + S_{\perp} W_{\perp} \sin^2 \phi \quad 4-2$$

kan worden vergeleken met de, in dezelfde vorm geschreven, vergelijking 4-1 voor de "isotherme" thermospanning*

$$(S_{\phi})_{is} W_{\phi} = S_{\parallel} W_{\parallel} \cos^2 \phi + S_{\perp} W_{\perp} \sin^2 \phi + \\ -(W_{\parallel} - W_{\perp}) (S_{\parallel} - S_{\perp}) \sin^2 \phi \cos^2 \phi. \quad 4-3$$

In deze betrekkingen is W^{-1} de totale warmtegeleiding van het metaal.

De toetsing van relatie 4-2 was één van de redenen waarom het onderzoek aan de in dit hoofdstuk beschreven preparaten werd aangevat.

De grote afwijking van het FO van de bolvorm in de - éénwaardige - edele metalen doet de vraag rijzen, hoe sterk de elektro-nenverdeling van meerwaardige metalen beïnvloed wordt door de doorsnijding van het FO met één of meer zonegrenzen. Dit vraagstuk heeft de laatste tijd veel de aandacht getrokken. In een kort overzicht zullen enkele punten uit de beschouwingen worden vermeld.

In de eerste plaats moet het positieve resultaat worden genoemd van de interpretatie op basis van het vrije-elektronenmodel, van gegevens over het De Haas-Van Alphen effect in lood en aluminium door Gold (1958) en Harrison (1959). Dit kan slechts worden verklaard als aangenomen wordt, dat de vervorming van het FO bij de zonegrenzen relatief gering is. Dit lijkt erop te wijzen, dat de fouriercomponenten van de periodieke potentiaal $V(r)$ (§ 1.2) voor deze grenzen kleiner zijn dan wordt verwacht voor een afgeschermd coulomb-potentiaal van een meervoudig geïoniseerd atoom. Dit blijkt inderdaad het geval te zijn. De theoretische fundering van deze theorie (Harrison 1963)

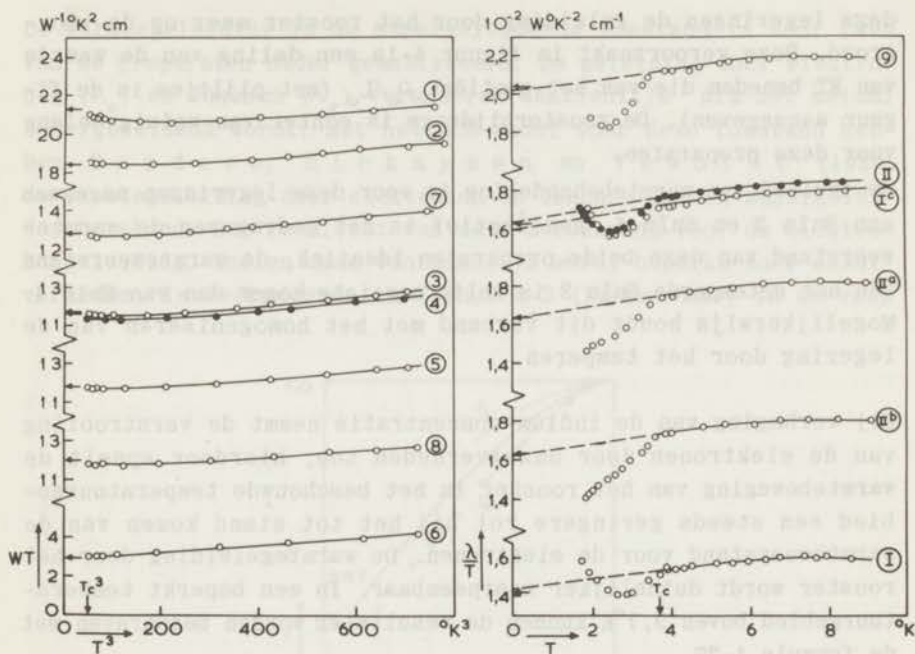
* De condities voor de adiabatiscbe en isotherme experimentele omstandigheden laten zich als volgt omschrijven: Zij z de richting van de staafas, waarlangs de thermospanning wordt bepaald, dan geldt voor het adiabatiscbe geval: $Q_x = Q_y = 0$. De isotherme thermospanning wordt gemeten als $dT/dx = dT/dy = 0$.

wordt geleverd door het werk van P h i l l i p s en K l e i n m a n (1959). Zij werd verder ontwikkeld door C o h e n en H e i n e (1961) en door A u s t i n, H e i n e en S h a m (1962). De argumenten kunnen als volgt worden samengevat: De golf functies van de elektronen zijn niet eenvoudig door vlakke golven voor te stellen ofschoon deze beschrijving in de ruimte tussen de ionen, waar $V(r)$ langzaam verandert, mogelijk een goede benadering is. Binnen de potentiaalput van het ion echter heeft de golf functie de vorm van die van een gebonden elektron. De werkelijke golf functie zal daarom in een eenvoudig geval bestaan uit een vlakke golf plus een combinatie van golf functies van baan-elektronen. De snelle oscillaties van de "baan" golf functies zijn op te vatten als een - grote - kinetische energie. Men kan nu aantonen dat de absolute waarde van deze positieve energieterm en van de grote - negatieve - potentiële energie van het elektron binnen het ion in het algemeen vrijwel gelijk zijn. Het elektron, voorgesteld door een vlakke golf, ondervindt daardoor ter plaatse van het ion slechts de invloed van een betrekkelijk geringe effectieve potentiaal; de fouriercomponenten van deze effectieve potentiaal zijn dan ook veel kleiner dan die van de oorspronkelijke potentiaal $V(r)$. Het vrije-elektronenmodel kan daardoor als een goede eerste benadering van de elektronenverdeling voor het geval van vele meerwaardige metalen worden beschouwd.

4.3 Warmtegeleiding van de tin-indium legeringen

In het eerste deel van deze paragraaf wordt de warmte weerstand van de preparaten tussen het sprongpunt, $3,7^{\circ}\text{K}$ en 10°K besproken. De gegevens die hieruit worden verkregen kunnen van belang zijn voor de discussie van de thermospanningsresultaten. Achtereenvolgens zullen daarna de invloed van de supergeleidende fase op de componenten van de warmtegeleiding en het gedrag van de roostergeleiding bij temperaturen boven 8°K worden vermeld en geanalyseerd.

In figuur 4-1 zijn de resultaten van de metingen weergegeven als grafieken van WT tegen T^3 voor de legeringen met lage In-concentratie en van λ/T tegen T voor die legeringen, waarin de elektro-nengeleiding ten gevolge van onzuiverheden zoveel is verminderd,



Figuur 4-1

Warmtegeleiding van de SnIn legeringen.

- a. WT tegen T^3 voor preparaten met lage In-concentratie.
- b. λ/T tegen T voor de overige preparaten.

dat de roostergeleiding van belang wordt. De resultaten in figuur 4-1a laten zien dat de warmteweerstand van de preparaten van de eerste groep door onzuiverheidsverstrooiing wordt bepaald ($W_0 T = \rho_0 / L_0$). In preparaat 6 met de laagste In-concentratie, dus relatief hoogste ideale warmteweerstand W_1 , neemt deze toe tot 30% van de totale weerstand bij $9^{\circ}K$. Voor dit preparaat is het vanaf $6^{\circ}K$ mogelijk deze bijdrage tot de warmteweerstand te scheiden van de restweerstand. In overeenstemming met de resultaten van De Vroomen (1959) en Rosenberg (1957) is de coëfficiënt α (zie 1-26) afhankelijk van de temperatuur. Deze afhankelijkheid is het gevolg van de dispersie van de roostergolven. Een scheiding als boven uitgevoerd voor SnIn 6 is niet mogelijk voor de legeringen met hogere In-concentratie door de relatief geringere bijdrage van de ideale weerstand. Bovendien treedt in

deze legeringen de geleiding door het rooster meer op de voorgrond. Deze veroorzaakt in figuur 4-1a een daling van de waarde van WT beneden die van het quotiënt ρ_0/L_0 (met pijltjes in de figuur aangegeven). De roosterbijdrage is echter van weinig belang voor deze preparaten.

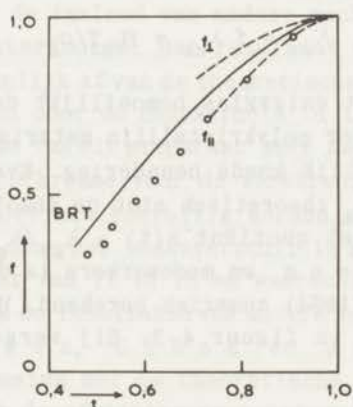
De invloed van warmtebehandeling is voor deze legeringen nagegaan aan SnIn 3 en SnIn 4. Kwalitatief is het gedrag van de warmteweerstand van deze beide preparaten identiek, de warmteweerstand van het getemperde SnIn 3 is zelfs nog iets hoger dan van SnIn 4. Mogelijkerwijs houdt dit verband met het homogeniseren van de legering door het temperen.

Bij verhoging van de indium-concentratie neemt de verstrooiing van de elektronen door onzuiverheden toe; hierdoor speelt de warmtebeweging van het rooster in het beschouwde temperatuurgebied een steeds geringere rol bij het tot stand komen van de warmteweerstand voor de elektronen. De warmtegeleiding door het rooster wordt duidelijker waarneembaar. In een beperkt temperatuurgebied boven $3,7^\circ K$ kunnen de resultaten worden beschreven met de formule 1-27

$$\frac{\lambda}{T} = \frac{1}{\beta} + \gamma T$$

De waarde van β^{-1} is binnen 2% gelijk aan de waarde van L_0/ρ_0 . Bewerking van SnIn II op een tweetal manieren leidt tot een geringe reductie (ongeveer 10%) van de roostergeleiding (tabel 4-2 op blz. 97). Door de onnauwkeurigheid in de bepaling van λ_g uit de grafieken kan aan deze conclusie geen grote waarde worden toegekend. Een betere schatting van de invloed van dislocaties kan worden verkregen uit de warmtegeleiding in de supergeleidende toestand. De waarde van λ_g voor de polykristallijne preparaten I en II is in goede overeenstemming met resultaten van andere onderzoekers (G a r f i n k e l en L i n d e n f e l d 1958; D e V r o o m e n 1959). De afwijkende waarde voor het éénkristal 9 suggereert een anisotrope roostergeleiding. De experimenten van L a r e d o (1955) wijzen echter, bij temperaturen onder T_c , niet op een anisotropie van 30% die zou volgen door vergelijking van de resultaten voor SnIn 9 met die van SnIn I en II. Door het kleine aantal beschikbare gegevens is dit getal niet te controleren.

De warmtegeleiding in de supergeleidende toestand is voor twee van de preparaten nader geanalyseerd. De geleiding door elektronen (λ_e) en fononen (λ_g) veranderen aanzienlijk als het metaal supergeleidend wordt. Met het BCS-model voor deze toestand hebben B a r d e e n, R i c k a y z e n en T e w o r d t (1959) de warmtegeleiding door elektronen en fononen in een supergeleider berekend. Het resultaat van deze berekening voor de elektronengeleiding, indien deze voornamelijk wordt beperkt door onzuiverheden, is weergegeven in figuur 4-2 (kromme BRT) in de vorm



Figuur 4-2

$$f = \lambda_{es} / \lambda_{en} \text{ als functie van } t$$

Theoretische kromme (BRT) en resultaten voor SnIn 6 en van Guénauld.

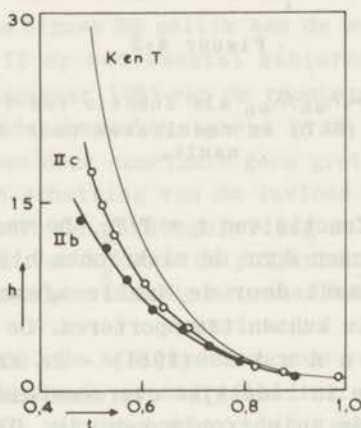
van $f = \lambda_{es} / \lambda_{en}$ als functie van $t = T/T_c$. De vermindering van het warmtegeleidingsvermogen door de elektronen bij dalende temperatuur, wordt veroorzaakt door de snelle afname van het aantal elektronen die energie kunnen transporteren. De experimentele resultaten van G u é n a u l t (1961) - de krommen f_{\perp} en f_{\parallel} - zijn met de berekende in redelijke overeenstemming, als rekening wordt gehouden met de anisotropie van tin. Dit geldt eveneens voor de gereduceerde geleiding van preparaat 6, in figuur 4-2 door een aantal meetpunten aangegeven. De roostergeleiding, die in de supergeleidende toestand toeneemt, is in SnIn 6 bij de laagste temperatuur slechts 10% van de totale warmtegeleiding. De

keuze van λ_{gs} , de roostergeleiding in de supergeleidende toestand, is daardoor niet al te kritisch; hiervoor is de waarde van SnIn II^c gebruikt.

Veel duidelijker dan in de normale toestand komen de gevolgen van het bewerken van de preparaten van serie II tot uiting in de warmtegeleiding in de supergeleidende toestand (figuur 4-1b). Voor deze preparaten is de roostergeleiding beneden T_c berekend door van de totale geleiding de - berekende - elektronengeleiding λ_{es} af te trekken. λ_{es} wordt verkregen met behulp van

$$\lambda_{es} = f \lambda_{en} = f L_0 T / \rho_0. \quad 4-4$$

De keuze van f wordt enigszins bemoeilijkt door de anisotropie van deze functie. Voor polykristallijn materiaal lijkt de kromme BRT echter een redelijk goede benadering. Evenals in het geval van λ_e is ook voor λ_g theoretisch niet de absolute waarde van λ_{gs} bepaald, doch van het quotiënt $h(t) = \lambda_{gs} / \lambda_{gn}$. De uitdrukking voor h van B a r d e e n en medewerkers is door K l e m e n s en T e w o r d t (1964) numeriek berekend. Het resultaat hiervan is weergegeven in figuur 4-3. Bij vergelijking van deze



Figuur 4-3

$h = \lambda_{gs} / \lambda_{gn}$ als functie van t
Theoretische kromme (K en T) en resultaten voor SnIn II^c en II^b.

kromme met experimentele resultaten moet men voor ogen houden dat in de berekening van h alleen de elektron-fononwisselwerking is beschouwd. Bij lage temperaturen is echter de energie van de meeste fononen kleiner dan de breedte van de energiespleet $2\Delta(T)$ in de elektronenverdeling ($\hbar\omega < kT_c$). Dientengevolge zullen slechts de fononen van hoge frequentie worden verstrooid aan de elektronenparen. Voor de overige is de wisselwerking beperkt tot de geëxciteerde elektronen, waarvan het aantal echter snel met de temperatuur afneemt. De vrije weglengte van de fononen - en vooral van die met lage frequentie - neemt daardoor bij temperatuurdaling toe totdat ze vrijwel onafhankelijk wordt van de elektron-fononwisselwerking door de invloed van andere mechanismen, zoals verstrooiing aan roosterfouten. Het resultaat voor SnIn II^c wijkt kwantitatief aanzienlijk af van de theoretische kromme; het verschil is niet te verklaren door de onzekerheid in λ_{gn} . Het feit, dat de experimentele kromme van dit preparaat zeer nauwkeurig overeenkomt met een theoretische kromme voor de verstrooiing van fononen aan 15% Tl in indium moet als toevallig worden aangemerkt. Het verstrooiend vermogen door het massaverschil is in geval van In in Sn veel kleiner dan dat van Tl in In en waarschijnlijk zelfs geheel te verwaarlozen. Ook de resultaten van andere onderzoekers (S l a d e k 1955, T o x e n, C h a n g e n J o n e s 1962) zijn niet in overeenstemming met de theoretische kromme. Het is niet waarschijnlijk, dat de afwijking voor het goed getemperde preparaat SnIn II^c kan worden toegeschreven aan dislocaties, gezien de tamelijk geringe verandering van h door een rek van 10%. Een verstrooiing van fononen aan de korrelgrenzen speelt waarschijnlijk in het beschouwde temperatuurgebied nog geen rol van betekenis. Uit de afmetingen van de kristallieten (ongeveer 0,01 cm) kan h bij $t = 0,5$ worden geschat op 45. Bij nog lagere temperaturen zal de invloed van dit mechanisme wel merkbaar worden, zoals ook is waargenomen door L a r e d o (1955).

Het quotiënt van λ_{gs} voor II^c en voor II^a of II^b kan worden geïnterpreteerd als

$$\left(\frac{\lambda_{gs}^{\text{II}^c}}{\lambda_{gs}^{\text{II}^b}} \right)_t = \frac{(W_d + W)_t}{(W)_t} \quad 4-5$$

Hierin is W_d de weerstand die door de dislocaties wordt veroorzaakt en W de weerstand in het getemperde preparaat. Uit de experimentele gegevens wordt berekend dat W_d gelijk is aan 2,5% van de weerstand λ_{gn}^{-1} in de normale toestand. Deze waarde is aanzienlijk nauwkeuriger dan die verkregen uit de reductie van λ_{gn} . Het geringe effect van een deformatie met 10% moet worden toegeschreven aan het herstel van het metaal bij kamertemperatuur, dat plaats heeft in de tijd tussen bewerking en meting. Resumerend mag worden gesteld dat de theorie op basis van het BCS-model kwalitatief een bevredigende beschrijving geeft voor de warmtegeleiding van de tin-indium legeringen.

De roostergeleiding in het temperatuurgebied boven 10°K van de preparaten SnIn I en SnIn II is berekend door de gemeten geleiding te verminderen met de elektronengeleiding. Deze laatste kan nu niet meer verkregen worden uit de elektrische restweerstand, zoals in formule 4-4, door de relatief grote invloed van de ideale weerstand. De keuze van de coëfficiënt α van deze ideale warmteweerstand is voor verdere analyse dan ook van veel belang; bij het vergelijken van de resultaten van deze analyse met door andere onderzoekers verkregen waarden moet hiermede zeker rekening worden gehouden. Shiffman (1958) kiest voor α tot 20°K een constante waarde van $6,0 \times 10^{-4} \text{ W}^{-1}(\text{°K})^{-1} \text{ cm}$ en verwaarloost daarmee de invloed van dispersie op α . De Vroomen (1959) ontleent aan eigen metingen de exceptioneel hoge waarde $13,5 \times 10^{-4} \text{ W}^{-1}(\text{°K})^{-1} \text{ cm}$ bij 0°K . Uit Guénaul't's resultaten voor een grote onzuiverheidsverstrooiing wordt voor een polykristallijn preparaat ($\cos^2\phi = 0,33$) voor α bij $3,7^\circ\text{K}$ een waarde $6,6 \times 10^{-4} \text{ W}^{-1}(\text{°K})^{-1} \text{ cm}$ berekend. De overeenkomst van deze waarde met die van De Vroomen's preparaat 3 maakt het mogelijk de temperatuurafhankelijkheid van α ten gevolge van dispersie in rekening te brengen. Door deze keuze wijkt de berekende roostergeleiding tamelijk sterk af van de resultaten van genoemde auteurs. Met name ontbreekt het door De Vroomen gesignaleerde vlakke maximum boven 12°K . Het verloop van λ_g als functie van de temperatuur toont enige overeenkomst met dat als getekend in figuur 1-2b. Echter, tin en indium hebben bijna gelijke atomaire massa en atomair volume; bovendien wijst de geringe verandering van de roosterparameter op een weinig verschillende binding tussen ionen van tin onderling en tussen die van tin en

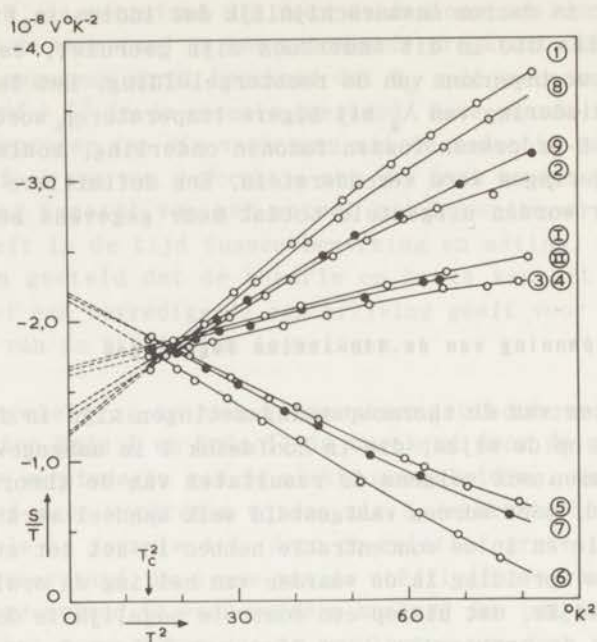
indium. Het is daarom onwaarschijnlijk dat indium in tin, tot de concentraties die in dit onderzoek zijn gebruikt, een rol kan spelen in het beperken van de roostergeleiding. Het is mogelijk dat de vermindering van λ_g bij hogere temperaturen wordt veroorzaakt door U-processen tussen fononen onderling, zoals ook voor de AgSb legeringen werd verondersteld. Een definitieve conclusie moet echter worden uitgesteld totdat meer gegevens beschikbaar zijn.

4.4 Thermospanning van de tin-indium legeringen

De resultaten van de thermospanningsmetingen zijn in figuur 4-4 weergegeven op de wijze, die in hoofdstuk 1 is aangegeven. Voor dat de krommen ook volgens de resultaten van de theorie worden geanalyseerd, moet worden vastgesteld welk aandeel verschillen in de oriëntatie en in de concentratie hebben in het tot stand komen van de grote spreiding in de waarden van helling en ordinaat. Uit tabel 2-6 blijkt, dat hierop een controle mogelijk is door vergelijking van de preparaten 1 en 8 en van 5,6 en 7. Ordinaat en helling, afgelezen uit figuur 4-4, zijn opgenomen in tabel 4-2 onder het hoofd *a* resp. *b*. De verandering van deze waarden met de concentratie blijkt van de orde te zijn van de nauwkeurigheid waarmee deze grootheden worden bepaald. De grote spreiding in de waarden van beide grootheden is daarom met enige zekerheid toe te schrijven aan anisotropie van de thermospanning. Het resultaat van de metingen bij temperaturen beneden 7°K kan worden voorgesteld door een relatie van de vorm

$$S = \alpha T + bT^3. \quad (\text{vgl. 1-28})$$

Reeds eerder werd deze formule voor meerwaardige metalen getoetst aan resultaten van thermospanningsmetingen. Voor zuiver tin (De Vroomen 1959), zuiver lood (Gold en Pearson 1961) en voor zuiver aluminium en aluminiumlegeringen (De Vroomen, Van Baarle en Cuelenaere 1961) wordt over een beperkt temperatuurinterval de uitdrukking 1-28 bevestigd gevonden. De problemen verbonden aan de analyse van experimenten aan zuivere metalen zijn reeds aangeduid. De overeenstemming tussen de relatie 1-28 en de thermospanning



Figuur 4-4

Thermospanning gedeeld door de temperatuur tegen T^2 voor de SnIn legeringen.

van de SnIn legeringen geeft vertrouwen in een identificatie van aT en bT^3 met respectievelijk de diffusieterm en de meesleepterm van de thermospanning. De verschillen tussen de resultaten van de preparaten van serie II zijn te gering om in figuur 4-4 tot uiting te komen. De gegevens in tabel 4-2 tonen echter dat de coëfficiënt b gereduceerd wordt door koudbewerking. De onnauwkeurigheid in de waarden van b is 5 tot 10%, afhankelijk van de grootte van het meesleepeffect. De reductie van de roostergeleiding door dislocaties met 2,5%, zoals in de vorige paragraaf werd berekend, is met de waargenomen vermindering van b niet inconsistent, doch van een bevestiging van het verband tussen λ_g en S_g kan hier toch niet worden gesproken. Eerst door introductie van grotere aantallen dislocaties zal dit op bevredigende wijze kunnen plaats vinden. Bewerking bij kamertemperatuur is echter niet de geschikte wijze om de vereiste hoeveelheden roosterfouten te brengen in zachte metalen als tin en lood, zoals uit de beschreven experimenten is gebleken (zie ook Montgomery 1958).

Tabel 4-2

Experimentele resultaten van de tin-indium legeringen

preparaat	ρ_0 $10^{-7} \Omega \text{ cm}$	$-a$ $10^{-8} \text{ V}^\circ \text{ K}^{-2}$	b $10^{-10} \text{ V}^\circ \text{ K}^{-4}$	γ $10^{-4} \text{ W}^\circ \text{ K}^{-3} \text{ cm}^{-1}$
1	5,21	1,21	-3,38	
2	4,44	1,32	-2,48	
3	2,86	1,62	-0,94	
4	2,84	1,62	-0,96	
5	2,89	2,19	+2,06	
6	0,72	2,15	+2,40	
7	3,10	2,22	+2,30	
8	2,94	1,18	-3,24	
9	12,0	1,36	-2,50	2,7
I	17,1	1,67	-1,06	3,0
II	15,0	1,64	-1,08	3,2
IIa	15,0	1,65	-1,00	3,0
IIb	14,9	1,64	-0,96	2,8
IIc	15,0	1,65	-1,06	3,1

4.5 Temperatuurafhankelijkheid van de thermospanning

Bij nadere beschouwing van de temperatuurafhankelijkheid van de resultaten moet men zich realiseren dat de fonon-meesleepcomponent van de thermospanning samenhangt met de vorm van het fononenspectrum, evenals dit het geval is voor de ideale warmteweerstand. De coëfficiënt b zal daarom, door de factor θ_D^{-3} (vergelijking 1-19), een functie zijn van de temperatuur. De verandering van θ_D , verkregen uit metingen van de soortelijke warmte (K e e s o m en P e a r l m a n 1956, C o r a k en S a t t e r t h w a i t e 1956), met 30% tussen 3,7°K en 9°K zou leiden tot een toename van de coëfficiënt b met een factor 2. Het is duidelijk, dat de resultaten wijzen op de aanwezigheid van een mechanisme,

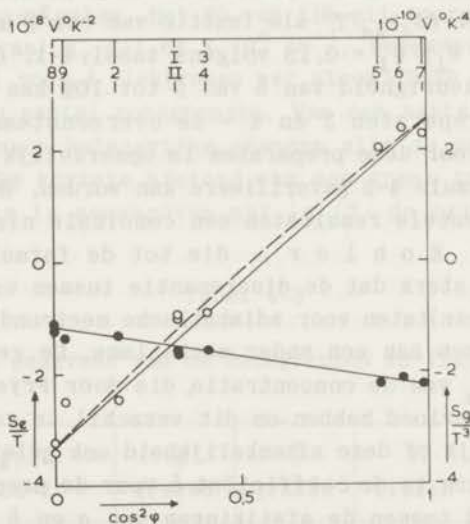
dat deze toename overcompenseert. Men moet echter bedenken dat de θ_D uit de soortelijke-warmtemeting een grootte is, waarbij over een eventuele anisotropie van het fononenspectrum is gemiddeld. De factor 2 geeft daarom slechts een orde van grootte aan.

Bij de bespreking van de warmtegeleiding van de preparaten in het gebied boven 10°K werd het vermoeden geopperd, dat de verstrooiing van fononen door puntfouten - i.c. indium atomen - niet van betekenis geacht moet worden. De thermospanningsmetingen wijzen eveneens in die richting, omdat een duidelijke concentratie-afhankelijkheid in de afwijkingen van de rechte lijnen in figuur 4-4 ontbreekt. Een uitzondering hierop vormt mogelijkwijs preparaat 6. Voor dit preparaat is echter niet a priori aan te nemen, in verband met de relatief belangrijke verstrooiing van de elektronen door fononen, dat de coëfficiënt α constant is. Bovenstaande conclusie is eigenlijk niet volledig geformuleerd, de eventuele overeenstemming van de resultaten voor λ_g en S_g toont slechts aan dat de verstrooiing van fononen door indium atomen te verwaarlozen is. Voor een metaal met een gecompliceerde elektronenstructuur als tin kan men echter verwachten, dat het meesleepeffect door de anisotropie van de relaxatietijd der elektronen zal worden beïnvloed. Een aanwijzing hiervoor zijn de resultaten van F r y e r voor de thermospanning in het temperatuurgebied van 10°K tot 280°K van zuiver tin en van tinlegeringen met 1% en 2% indium. Deze experimenten zijn verricht aan polykristallijn materiaal. Er is een tamelijk goede aansluiting aan de resultaten voor de preparaten SnIn I en II. De krommen voor de thermospanning van de legeringen van F r y e r gaan bij ongeveer 10°K door een minimum en bereiken dan een maximum bij 18°K , daarna neemt S snel af tot een waarde van ongeveer $-1 \times 10^{-6} \text{V}^\circ\text{K}^{-1}$ bij kamertemperatuur. Voor deze legeringen is S steeds negatief. Dit maximum is het overblijfsel van een maximum bij 30°K in de thermospanning van zuiver tin, met een waarde van ongeveer $+0,5 \times 10^{-6} \text{V}^\circ\text{K}^{-1}$. De aanwezigheid van indium atomen heeft dus, zoals boven werd gesuggereerd, een - tamelijk belangrijke - invloed op de meesleepcomponent. Een relatief gering verschil tussen de thermospanningen van de legeringen met 1% en met 2% indium heeft mogelijkwijs dezelfde oorsprong als de afhankelijkheid van de concentratie voor de zilverlegeringen.

Volgens een mededeling van S c h r o e d e r * zijn de resultaten voor een legering van tin met 1% antimoon en voor die met 1% indium vrijwel gelijk. Voortgezette bestudering van de meesleepcomponent van de thermospanning van tinlegeringen is nodig om deze voorlopige resultaten te bevestigen. In verband met de grote anisotropie van S_g is het wenselijk deze onderzoeken te verrichten aan éénkristallen, omdat de gemiddelde oriëntatie van de kristallieten in polykristallijn materiaal waarschijnlijk slecht is te reproduceren. Voorts is het gewenst het temperatuurgebied aanzienlijk uit te breiden boven 10°K , de bovengrens van de temperatuur voor de in dit proefschrift beschreven onderzoeken.

4.6 Hoekafhankelijkheid van de thermospanning

De resultaten van de grafische analyse van figuur 4-4, als ver-



Figuur 4-5

Hoekafhankelijkheid vande componenten van de thermospanning S_e/T :
 gesloten punten; S_g/T^3 : open punten.
 Onderbroken lijn volgens relatie 4-2 met $w_{\parallel}/w_{\perp} = 1,15$.

* Ik ben Dr. P.A. Schroeder (Michigan State University, East Lansing, Mich.) zeer erkentelijk voor de inlichtingen over het werk van Mr. Fryer.

meld in tabel 4-2, zijn in figuur 4-5 uitgezet als functie van $\cos^2\phi$.

De coëfficiënt a van de diffusieterm (S_e/T) is voor alle kristalrichtingen negatief, in overeenstemming met de ervaring dat onzuiverheden in een metaal meestal een negatieve partiële thermospanning veroorzaken. De spreiding van de punten, met uitzondering misschien van de resultaten voor SnIn 9, I en II, correspondeert met de onzekerheid van 3 tot 4% van de analyse. De te verwachten afwijkingen van een eenvoudige \cos^2 -wet ten gevolge van de adiabatiese condities kunnen worden berekend met de gevonden waarden van S_{\parallel} en S_{\perp} en de bekende waarde van de anisotropie in de warmteweerstand W . Deze afwijking bedraagt voor de preparaten 3 en 4 slechts 2%. Onder deze omstandigheden is het niet te verwachten dat de experimenteel bepaalde anisotropie van de coëfficiënt a het verschil tussen de formules 4-2 en 4-3 zal aantonen. Dit verschil is belangrijk groter voor de fonon-meeslepterm door de opvallend grote anisotropie hiervan. De gestreepte kromme in figuur 4-5 geeft $(S_{\phi})_{ad}/T^3$ als functie van $\cos^2\phi$ uit vergelijking 4-2, met $(W_{\parallel} - W_{\perp})/W_{\perp} = 0,15$ volgens tabel 4-1. Op grond van de geschatte nauwkeurigheid van b van 5 tot 10% kan men verwachten dat voor de preparaten 3 en 4 - de overeenstemming tussen de waarden van b voor deze preparaten is opmerkelijk goed - de geldigheid van formule 4-2 geverifieerd kan worden. Het is duidelijk dat de experimentele resultaten een conclusie niet toelaten. De argumenten van Kohlér, die tot de formule 4-2 leiden, zijn echter zo sterk dat de discrepantie tussen experimentele en theoretische resultaten voor adiabatiese meetcondities moet worden toegeschreven aan een ander mechanisme. De geringe afhankelijkheid van S_g van de concentratie, die door Fryer is gevonden, kan voldoende invloed hebben om dit verschil te veroorzaken. Het is niet duidelijk of deze afhankelijkheid ook geleid heeft tot de grote afwijkingen in de coëfficiënt b voor de preparaten 9, I en II. Het verband tussen de afwijkingen van a en b voor deze preparaten - a te groot en b te klein - kan ook wijzen op een foutieve interpretatie van de meetpunten. De helling van de S/T -kromme kan bij lagere temperaturen nog toenemen, waardoor b groter en a kleiner wordt. Dit maakt het ontbreken van concentratieafhankelijkheid van de afwijkingen van de rechte lijnen, als besproken in paragraaf 4.4, discutabel. Omdat de verstrooiing van fononen door puntfouten te gering geacht moet worden om een zo

groot effect te veroorzaken moet het gedrag van de thermospanning van de preparaten 9, I en II door het ontbreken van verdere gegevens worden toegeschreven aan een onbekend mechanisme.

Wellicht het meest opmerkelijke van figuur 4-5 is de zeer grote anisotropie in S_g en de daarbij optredende tekenwisseling. Het verschil in teken van de meesleepterm wijst erop, in termen van het peltiereffect, dat de wisselwerking tussen elektronen en fononen onder invloed van een elektrisch veld aanleiding geeft tot overwegend hetzij positieve of negatieve processen, afhankelijk van de richting van het veld ten opzichte van de kristalrichting. De verplaatsing van de elektronen is daarbij gemiddeld gericht naar de dichtstbijzijnde zonegrens. Het verschil in teken van de peltierstroom is volgens dit model toe te schrijven aan de geometrie van het FO en van de zonegrenzen. Dezelfde geometrische beschrijving moet ook van toepassing zijn op de elektrische geleiding, en anisotropie en absolute waarde van deze grootheid aannemelijk kunnen maken. Het FO van tin zij voorgesteld door een bol met een straal $k_f = 1,64 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$, berekend met het vrije elektronenmodel voor 4 elektronen per atoom. Deze bol wordt doorsneden door een aantal zonegrenzen. Van een aantal, voor de verdere beschouwingen belangrijke, grenzen zijn de gegevens vermeld in tabel 4-3. De kortste afstand van een grens tot de oorsprong van de k -ruimte is aangegeven met $|g|/2$, de oriëntatie van de

Tabel 4-3

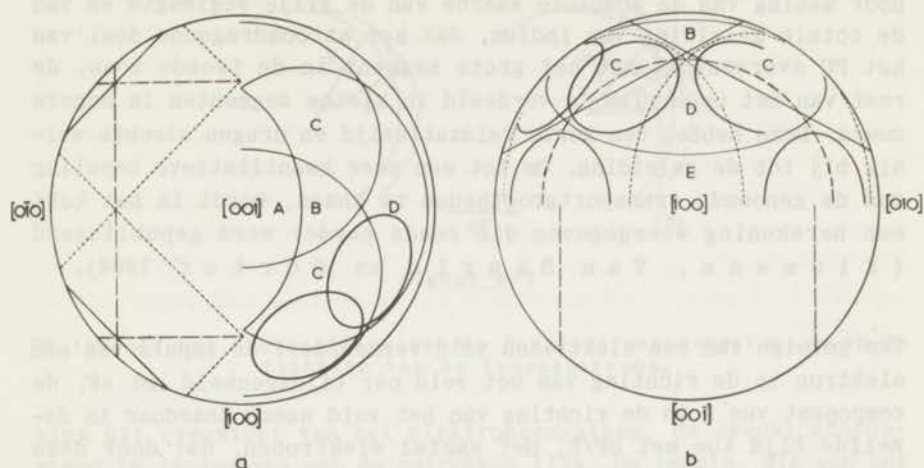
Enkele gegevens van de zonegrenzen in figuur 4-6

grens	$ g /2$ cm ⁻¹	ϕ graden	θ graden	Ω graden	aantal	F
{110}	$0,764 \times 10^8$	90	45	62,3	4	0
{101}	1,128	26,8	0	47	8	$2\sqrt{2}$
{200}	1,081	90	0	49	4	4
{220}	1,527	90	45	21,5	4	4
{211}	1,560	50	26,5	18	16	$2\sqrt{2}$
{112}	2,118	18	45	-	8	4

richting van $g(n_1 n_2 n_3)$ ten opzichte van $[001]$ en $[100]$ (respectievelijk de kristallografische c- en a-as) met de poolhoek φ en de azimuthhoek θ . Verder zijn het aantal gelijkwaardige grenzen, de halve openingshoek Ω van de doorsnijding van bol en vlak en de structuurfactor $F(n_1 n_2 n_3)$ in de tabel opgenomen. Het belang van de structuurfactor voor de invloed van zonegrenzen op de elektronenverdeling zal hier kort worden uiteengezet. De mate waarin een zonegrens $\{n_1 n_2 n_3\}^*$ de elektronentoestanden in de onmiddellijke nabijheid beïnvloedt, kan worden afgemeten aan de waarde van de fouriercomponent $V(n_1 n_2 n_3)$ van de - effectieve - periodieke potentiaal (zie § 4.2). In feite is de breedte van de energiesprong op de zonegrens ongeveer $2V(n_1 n_2 n_3)$. H a r r i s o n (1963) heeft aangetoond dat de fouriercomponent van de effectieve potentiaal de corresponderende structuurfactor als factor bevat. Indien dus het vrije-elektronenmodel als uitgangspunt wordt gekozen, leidt dit tot het verwaarlozen van de invloed van vlakken met structuurfactor nul op de elektronenverdeling. C h a m b e r s (1956) heeft erop gewezen dat het nul zijn van F niet altijd betekent dat de energiesprong over het gehele vlak nul is; dit is slechts zo in bepaalde symmetriepunten. Bovendien zijn voor tin de vlakken $\{110\}$ - met structuurfactor gelijk nul - essentieel voor het construeren van de eerste brillouinzone. In figuur 4-6 is in een tweetal projecties weergegeven hoe de fermibol door de doorsnijdingen met de zonegrenzen in segmenten van verschillende afmetingen wordt verdeeld. De verzameling grenzen uit tabel 4-3 wordt voorgesteld door de lijnen van linker- en rechterhelft of van de boven- en onderhelft van de figuur. De splitsing is niet slechts gemaakt ter wille van de overzichtelijkheid, doch ook om een nader toe te lichten reden.

Door de aanwezigheid van doorsnijdingen van zonegrenzen met het FO wordt de effectiviteit van verstrooiing over kleine hoeken sterk verhoogd. Een elektron in een toestand dicht bij een grens kan door een kleine verandering van de k-vector deze grens bereiken en - ten gevolge van een braggreflectie - over een grote hoek worden verstrooid. De elektronen in toestanden, gelegen binnen een relatief klein segment van de bol, zullen daardoor gemid-

* In deze beschouwing geeft het symbool $\{n_1 n_2 n_3\}$ een groep vlakken aan, die wordt verkregen door verwisseling van n_1 en n_2 .



Figuur 4-6

Verdeling van de fermibol in segmenten door doorsnijding met zonegrenzen.

- a. Projectie in $[001]$
 b. Projectie in $[100]$

De volgende zonegrenzen zijn weergegeven:

- a. linkerhelft: $\{110\}$, $\{200\}$, $\{220\}$; rechterhelft: $\{101\}$, $\{211\}$.
 b. bovenhelft: $\{110\}$, $\{101\}$, $\{211\}$, $\{220\}$; de grenzen (200) en $(\bar{2}00)$.
 onderhelft: (020) en $(0\bar{2}0)$.

deld een kortere tijd binnen dit segment verblijven dan die, welke een toestand in een groter segment bezetten. Anders gezegd, de relaxatietijd voor deze elektronen is korter. Bij lage temperaturen is de gemiddelde hoekverandering van de k-vector in een elektron-fononproces van de orde T/θ ; de hoekverandering in geval van onzuiverheidsverstrooiing is aanzienlijk groter, hoewel ook deze strooiing voornamelijk plaats vindt over kleine hoeken. Dit maakt het mogelijk de berekening aanzienlijk te vereenvoudigen. De bijdrage tot de geleiding van een klein segment met een korte relaxatietijd is gering vergeleken met de bijdrage door een groot segment met lange relaxatietijd. In eerste benadering kan men daarom de relaxatietijden voor deze segmenten gelijk aan nul respectievelijk τ_0 stellen. C o t t i (1963) vond experimenteel,

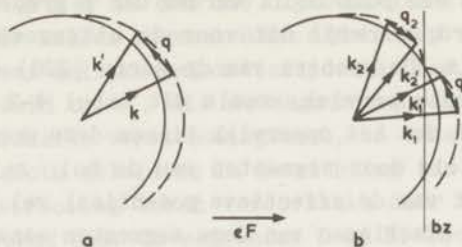
door meting van de absolute waarde van de vrije weglengte en van de totale geleiding van indium, dat het stroomdragende deel van het FO overeenkomt met het grote segment in de tweede zone, de rest van het oppervlak is verdeeld in kleine segmenten in hogere zones. Deze hebben een korte relaxatietijd en dragen slechts weinig bij tot de geleiding. Om tot een meer kwantitatieve bepaling van de genoemde transportgrootheden te komen, wordt in het kort een berekening weergegeven die reeds eerder werd gepubliceerd (K l e m e n s , V a n B a a r l e e n G o r t e r 1964).

Ten gevolge van een elektrisch veld vermeerderd de impuls van een elektron in de richting van het veld per tijdseenheid met eF , de component van k in de richting van het veld neemt daardoor in dezelfde tijd toe met eF/\hbar . Het aantal elektronen, dat door deze beweging per tijdseenheid in een element dS aan het oppervlak van de fermibol aankomt, is evenredig met $dS \cos \omega$, waarin ω de hoek is tussen normaal op dS en veldrichting. De gemiddelde verblijftijd van een elektron in een toestand aan het oppervlak zij τ , deze heeft de waarde nul of τ_0 . De bijdrage van het element dS tot de elektrische stroom onder invloed van het veld F kan worden geschreven als

$$dI = \tau \cos^2 \omega dS. \quad 4-6$$

De verdeling van de stroomdragende segmenten ($\tau = \tau_0$) over het oppervlak van de bol veroorzaakt, zoals blijkt uit 4-6, anisotropie van de elektrische geleiding.

Gedurende de tijd τ heeft een elektron een eindige kans, evenredig met τ , om met een fonon impuls uit te wisselen. De richting waarin de k -vector door deze wisselwerking zal veranderen, hangt af van het dichtstbijzijnde minimum van $g(k)$, de afwijking uit evenwicht van het elektronensysteem. Op een oppervlak dat niet door zonegrenzen wordt doorsneden is dit minimum op de equator van de fermibol gelegen. Indien echter deze bol door grenzen wordt doorsneden, heeft $g(k)$ ook een minimum op die doorsnijdingen waarvoor de reciproke roostervector een component in de richting van het veld heeft. Immers alleen dan draagt een U-proces bij tot het tot stand komen van de stationaire toestand. Deze situatie is schematisch weergegeven in figuur 4-7; de stippellijn geeft de afwij-



Figuur 4-7

De invloed van doorsnijding van de fermibol met zonegrenzen op de richting van de fononenstroom.

king uit evenwicht van het elektronensysteem, de evenwichtstoestand is aangegeven met de getrokken lijn. De impuls, die aan het fononensysteem wordt overgedragen, geeft aanleiding tot een stroom van fononen, een warmtestroom dus, die evenredig is met de elektrische stroom en dus tot een peltiereffect. Deze fononenstroom bestaat uit twee componenten; een deel heeft dezelfde richting als die, welke ontstaat voor een oppervlak als in figuur 4-7a, deze wordt aangeduid met positief. Het tweede deel is tegengesteld gericht aan deze eerste stroom. De grootte van de overgedragen impuls wordt berekend door

$$dJ = \pm \tau \cos\omega \sin\omega \, dS \quad 4-7$$

te sommeren over het gehele oppervlak, waarbij rekening moet worden gehouden met het teken van de overgedragen impuls. De factor $\sin\omega$ komt hierin voor omdat alleen de component van de overgedragen impuls in de veldrichting van belang is. Het is voor de berekening van de anisotropie doelmatig de veldrichtingen te kiezen langs [001] en [100] (dit zijn de richtingen waarin de verdeling van de fermibol in figuur 4-6 is geprojecteerd). De zonegrenzen die door deze keuze van de veldrichting niet effectief zijn, vindt men in deze figuur in de linker helft van a en in de onderhelft van b getekend. Alle overige doorsnijdingen zijn in mindere of meerdere mate werkzaam bij het tot stand komen van het evenwicht. Uit de segmenten van het boloppervlak zijn drie ervan gekozen, A, D en E, waarvoor de relaxatietijd gesteld kan worden op τ_0 , de afmetingen van de overige zijn aanzienlijk kleiner. Zo

is in segment B een punt nooit verder dan 5 graden van een zonegrens verwijderd, terwijl dit voor de uitgezochte gebieden 10 tot 20 graden is. De grenzen van de serie {220} en {211} raken bijna aan het boloppervlak, zoals uit tabel 4-3 blijkt. Het is onwaarschijnlijk dat het oppervlak binnen deze doorsnijdingen kan worden voorgesteld door segmenten van de bol; zelfs een geringe fouriercomponent van de effectieve potentiaal zal het FO voldoende vervormen om de afmetingen van deze segmenten aanzienlijk te verminderen. Door L e e en R a y n o r (1953) is verondersteld dat deze vlakken een rol spelen bij de stabiliteit van de kristalstructuur.

De sommatie van de uitdrukkingen 4-6 en 4-7 over het oppervlak van de segmenten A, D en E kan nu worden uitgevoerd. Voor de elektrische geleiding zijn de uitkomsten opgenomen in tabel 4-4; de waarden zijn berekend in verhouding tot de geleiding σ^0 van een systeem van vrije elektronen met dezelfde waarde van k_F . Uit

Tabel 4-4

Bijdragen van de segmenten tot de geleiding

segment	veld langs [001]		veld langs [100]	
	aantal	I_s	aantal	I_s
A	1	0,17	2	0,01
D	4	0,08 ⁵	2	0,12 ⁸
E	4	0,00 ⁸	2	0,19 ²
I ($=\sigma/\sigma^0$)		0,26		0,33

deze berekening volgt een anisotropie van 1,27, welke waarde moet worden vergeleken met de experimenteel door P i p p a r d (1955a) verkregen waarde van 1,15. Als de elektrische geleiding voornamelijk beperkt wordt door fononen stijgt de anisotropie tot 1,56. Dit is in te zien met het beschreven model. Er werd reeds opgemerkt dat de hoek, waarover de elektronen door onzuiverheden wor-

den verstrooid, groter is dan die bij een elektron-fononwisselwerking. Hierdoor zullen segmenten met afmetingen van enkele malen deze hoek ongeveer gelijke relaxatietijden hebben, in bovenstaande berekening gesteld op τ_0 . Als de segmenten echter veel groter zijn dan de gemiddelde verstrooiingshoek, is deze benadering niet meer juist. De grote geleiding in de richting van de a-as ingeval van ideale verstrooiing wordt veroorzaakt door de bijdrage van het gebied, gevormd door de segmenten D en E. Door de verwaarlozing van de $\{110\}$ -grenzen - stippellijn in figuur 4-6 - is dit gebied inderdaad aanzienlijk groter dan het segment A. De berekende waarde van de geleiding is in redelijk goede overeenstemming met de waarde 0,41 die door Fawcett werd afgeleid uit gegevens over het anomale skin-effect.

De totale fononenstroom is het verschil van de twee, tegengesteld gerichte, stromen; de nauwkeurigheid van de berekening wordt hierdoor ongunstig beïnvloed. Het resultaat is in tabel 4-5 weergegeven. De relatieve meesleepcomponent S_g (ook in tabel 4-5 is de berekening uitgevoerd ten opzichte van de vrije-elektronenwaarde S_g^0) voor de twee asrichtingen is +0,45 en -0,23: S_g is ne-

Tabel 4-5

Bijdragen van de segmenten tot de fononenstroom

segment	veld langs [001]		veld langs [100]	
	aantal	J_s	aantal	J_s
A	1	+0,04	2	+0,03 ⁸
D	4	-0,04 ³	2 } 2 }	+0,12 ⁵
E	4	-0,05 ⁶		
D aan equator		—	2	-0,01 ⁵
J		-0,06		+0,14 ⁸
I		0,26		0,33
S_g/S_g^0		-0,23		+0,45

gatief in de richting van de a-as en positief in de richting van de c-as. De berekening geeft dus op een belangrijk punt overeenstemming met de experimentele resultaten. De absolute waarden van anisotropie en van beide componenten van S_g worden veel minder goed voorspeld. De vergaande vereenvoudiging, die tot het beschouwde model heeft geleid, maakt deze discrepantie echter niet onaanvaardbaar. De anisotropie van het fononenspectrum kan bijvoorbeeld een belangrijke invloed hebben op de absolute waarde van de roosterstroom en dus op het eindresultaat. Het lijkt echter niet zeer zinvol om door aanpassing van een aantal grootheden de overeenstemming te verbeteren. Het oorspronkelijke model is daarvoor te weinig genuanceerd.

De anisotropie in de elektrische weerstand of in de fonon-mee-sleepbijdrage bij hogere temperaturen kan niet uit deze berekening worden afgeleid. Dit komt omdat de fononimpuls q klein is verondersteld ten opzichte van de afmetingen van de segmenten. Hieraan is in genoemd temperatuurgebied zeker niet meer voldaan.

Tabel 4-2

Berekening van de roosterstroom J_{rooster} en de fonon-mee-sleepbijdrage J_{fonon} bij verschillende temperaturen			
Temperatuur (K)	J_{rooster} (A/cm ²)	J_{fonon} (A/cm ²)	Totaal (A/cm ²)
300	1.2	0.8	2.0
400	1.5	1.2	2.7
500	1.8	1.6	3.4
600	2.1	2.0	4.1
700	2.4	2.4	4.8
800	2.7	2.8	5.5
900	3.0	3.2	6.2
1000	3.3	3.6	6.9

SLOTBESCHOUWING

In de voorafgaande hoofdstukken werden de resultaten van metingen van de thermospanning en van de warmtegeleiding aan zilver en legeringen van zilver en aan tin-indium éénkristallen uitgebreid besproken. Daarom kan hier worden volstaan met een korte samenvatting van de conclusies en met het aangeven van een aantal metingen, die tot een zinvolle voortzetting van de onderzoeken zouden kunnen dienen.

De discussie van de thermospanningsresultaten voor de legeringen is gebaseerd op de veronderstelling, dat de thermospanning samengesteld is uit twee componenten, waarvan de diffusie-term S_e evenredig is met de absolute temperatuur. Deze theoretische voorspelling kan met enig vertrouwen worden gehanteerd omdat de resultaten voor andere grootheden, zoals de elektrische en thermische weerstand en de combinatie hiervan in de wet van Wiedemann en Franz, in het gebied van de restweerstand in goede overeenstemming zijn met de uitkomsten van de theorie. Directe experimentele aanwijzingen voor de juistheid van deze regel zijn echter schaars. De resultaten voor de zilver-antimoon legeringen bij de laagste temperaturen (figuur 3-9) mogen in zekere zin als zodanig worden opgevat. Het raadsel der onbevredigende resultaten voor de legeringen van zilver met goud (zie figuur 3-10) kan slechts worden opgelost door uitbreiding van de metingen tot temperaturen beneden 1°K . De interpretatie van experimenten aan zilver (of aan één der andere edele metalen) wordt steeds onzeker gemaakt door de mogelijkheid van verontreiniging met overgangsmetalen. De overeenkomst van de resultaten voor AgPd 1 met die van De Vroomen's preparaat Ag + 3,5Pd (figuur 3-12), waarvan het zilver ongeveer 10 pm ijzer bevatte, kan tot de verdenking leiden dat ook voor de onderzoeken van dit proefschrift met de invloed hiervan rekening moet worden gehouden. De oorspronkelijke zuiverheid van het zilver en de uitkomst van een vergelijkend onderzoek van een binaire (AgSb) en een ternaire (AgSbFe) legering, geven echter enige zekerheid dat de resultaten van de onderzoeken toch bepaald zijn door de - bewust toegevoegde - onzuiverheden.

De voornaamste resultaten voor de zilverlegeringen wat betreft de meesleepbijdrage S_g van de thermospanning zijn:

- a. S_g voor de legeringen met antimoon is slechts bij de laagste temperaturen ($T < 3^\circ\text{K}$) evenredig met T^3 .
- b. De afwijkingen van deze T^3 -relatie zijn niet afhankelijk van de antimoon-concentratie als deze lager is dan 1%. De concentratie-afhankelijkheid dezer afwijkingen voor legeringen met hogere concentratie wordt toegeschreven aan, door puntfouten geïnduceerde, elektron-fononwisselwerking (Koshino-mechanisme). Het gedrag van de warmtegeleiding als functie van T (zie figuur 3-4) is hiermede in overeenstemming.
- c. De meesleepterm S_g is afhankelijk van de concentratie, zowel voor de legeringen met antimoon als met goud.
- d. Het meesleepeffect in zilver-goud is belangrijk groter dan in zilver-antimoon (zie figuren 3-9 en 3-10).

Een verklaring van de verschijnselen, die hier genoemd zijn onder b, c en d kan slechts een speculatief karakter dragen, omdat een theoretische berekening van het meesleepeffect in de edele metalen zelf slechts kwalitatief van aard kan zijn. De gevoeligheid van S_g voor de aard van de toegevoegde onzuiverheden (punt d) is waarschijnlijk het gevolg van anisotropie der relaxatietijd van de elektronen over het fermi-oppervlak. Dezelfde anisotropie kan ook invloed hebben op de waarde van de hallconstante en aanleiding geven tot afwijkingen van de regels van Matthiessen en van Nordheim en Gorter. Hoewel geen enkele transportgrootte onmiddellijke gegevens over de grootte der anisotropie kan verschaffen, lijkt het toch belangwekkend nadere onderzoekingen hierover te doen. Door vele onderzoekingen zijn of worden gegevens over de geometrie van het fermi-oppervlak van vele metalen bekend. Om echter transportgrootheden met enige nauwkeurigheid te kunnen berekenen, dient men een inzicht te hebben in de juiste vorm van de wisselwerking tussen elektronen en fononen en van deze met roosterfouten. Hiertoe kunnen genoemde onderzoekingen bijdragen. Een belangwekkend resultaat kon worden verkregen door het gelijktijdig bepalen van roostergeleiding en meesleepcomponent voor koudbewerkte preparaten. De vermindering van beide grootheden door deformatie, die ook kwantitatief overeenstemmen, geeft steun aan de identificatie van de meesleepcomponent.

Het onderzoek over de anisotropie van tin kon gedeeltelijk op be-

vredigende wijze worden afgesloten. De aanwijzing over een positieve meesleepcomponent voor zekere oriëntaties uit de metingen van Pullan, werd bevestigd. Op basis van een eenvoudig model kon aannemelijk worden gemaakt, dat het teken van de anisotropie wordt veroorzaakt door de doorsnijding van het fermi-oppervlak van tin met zonegrenzen. Door een soortgelijke analyse van de thermospanning van andere anisotrope metalen als Cd en Zn, zou de juistheid van deze interpretatie kunnen worden geverifieerd.

Ten aanzien vande afwijkingen van S_g van een \cos^2 -wet ten gevolge van de adiabatische meetcondities, werd geen positief resultaat bereikt (figuur 4-5). Een geringe concentratie-afhankelijkheid van S_g is wellicht verantwoordelijk hiervoor. De vereisten voor onderzoeken over beide verschijnselen stellen in praktisch opzicht tamelijk scherpe eisen. Zo kan een onderzoek van de $\cos^2\phi$ -afhankelijkheid van S_g slechts dan met succes worden verricht, als men beschikt over éénkristallen met verschillende oriëntatie, doch vrijwel gelijke concentratie van onzuiverheden. Een onderzoek over de concentratie-afhankelijkheid van S_g zou moeten geschieden aan éénkristallen van dezelfde kristalrichting (door de grote anisotropie weegt deze eis tamelijk zwaar). De vraag of het belang van het te verkrijgen resultaat tegen de benodigde inspanning opweegt, kan echter niet worden beantwoord.

SUMMARY

This thesis deals with the thermoelectric power of a number of alloys of silver and tin at low temperatures. The results of the experiments are discussed with reference to the theory of metals, based on the free electron approximation. This theory and its conclusions are reviewed in chapter 1. It is evident that one hardly may expect this approximation to give reliable results in the case of silver. A thrustworthy theoretical explanation of the TEP in this metal, however, appears difficult to be made.

The experimental procedure is described in chapter 2. In the last section of this chapter, the characteristics about composition and treatment of the specimens are listed.

The results of measurements on silver and silver alloys are presented and discussed in chapter 3. The TEP of pure silver appears to be extremely sensitive to impurity concentration (figure 3-3 and table 3-1). A separation of the conventional terms of the TEP, the diffusion term S_e and the phonon drag term S_g , cannot be made unambiguously because of the relatively important so-called ideal scattering of electrons.

The solute content in the alloys investigated is such that this ideal scattering is negligible in the temperature range of interest (between 1.5°K and 10°K). Under these circumstances one may expect S_e to be proportional to T , the coefficient being dependent on the type, but independent of the concentration of the solute. According to the theory the contribution due to the phonon drag effect is proportional to T^3 . It is argued that this is true in silver at low temperatures notwithstanding that its Fermi surface deviates strongly from a sphere.

The results for silver alloys with antimony as a solute seem to confirm this temperature dependence below about 3°K (figure 3-9). They may be summarized as follows:

a. At the lowest temperatures, the results can in fact be represented by $S = aT + bT^3$. The coefficient a is independent of the

antimony concentration; b however depends markedly on this quantity. It is suggested that this effect is correlated with the variation of the lattice heat conductivity with residual resistance, which is shown in figures 3-4, 3-5 and 3-6. In a metal with a multiply connected Fermi surface such as silver the heat current carried by the phonons is the difference between two currents of opposite direction, almost compensating each other. These currents arise from interactions between electrons and phonons, phonons being emitted in the direction of the electric current or opposite to it. A change of one of these currents, e.g. by a varying interaction of transverse waves with electrons due to mean free path effects, may be reflected in S_g more strongly than it is in the lattice heat conductivity.

b. At higher temperatures there are deviations from a T^3 -relation. These deviations are found to be independent of concentration for not too impure specimens. The origin of this phenomenon, which seems to be intrinsic, is not clear.

c. The TEP is reduced by cold working the specimens (figure 3-11). It seems reasonable to ascribe this effect to the scattering of phonons by the lattice defects introduced. The agreement, even in a quantitative manner, between the reduction of S_g and of the lattice heat conductivity λ_g (figure 3-7) supports this conclusion.

d. Comparison with the curves for the alloys with gold as a solute (figure 3-10) brings forward another feature of the phonon drag effect. S_g does not only depend on concentration, but also on the type of the solute atoms. A tentative explanation of this phenomenon is discussed in terms of anisotropy of the electron relaxation time at the Fermi surface.

The experimental results on single crystals of tin with indium in concentrations between 0.2 and 3 at% are discussed in chapter 4. The TEP of the alloys can be described by a relation of above mentioned form up to 7°K. Both coefficients a and b are found to be anisotropic (figure 4-5). At temperatures above 7°K again deviations are observed (figure 4-4). Introduction of dislocations by cold working results only in slight variations of lattice heat conductivity and phonon drag contribution. The reduction of the first can be estimated from measurements in the superconducting state (figure 4-3).

In the final section of this chapter, a model is described which

may give a qualitative explanation of the observed anisotropy and the change in sign of S_g . A Peltier picture is used for the calculations. The intersection of the Fermi surface, supposed to be spherical, by many zone boundaries gives rise to phonon currents both in the direction of the electric field and opposite to it. Only large segments are expected to contribute considerably to the electric current. The geometry of Fermi surface and zone boundaries results in a difference of sign of the phonon currents when the electric field is in the crystallographic c- or in the a-direction. The signs of S_g and of the anisotropy as predicted on the basis of this model, are in agreement with the experimental results. The absolute magnitude of these quantities, however, cannot be reproduced correctly.

The experimental results of chapter 4 as well as the calculations have been published before (*Physica* 30 (1964) 244 and *Physica* 30 (1964) 1470).

LITERATUUR

- Alley, P. en Serin, B. (1959) Phys. Rev. 116, 334.
- Andersen, H.H. en Nielsen, M. (1963) Physics Letters 6, 17.
- Andersen, H.H. en Nielsen, M. (1964) Risø Report No. 77, Danish Atomic Energy Commission.
- Austin, B.J., Heine, V. en Sham, L.J. (1962) Phys. Rev. 127, 276.
- Bailyn, M. (1960) Phys. Rev. 120, 381.
- Bardeen, J., Rickayzen, G. en Tewordt, L. (1959) Phys. Rev. 113, 982.
- Berman, R., Nettley, P.T., Sheard, F.W., Spencer, A.N., Stevenson, R.W.H. en Ziman, J.M. (1959) Proc. roy. Soc. A 253, 403.
- Blatt, F.J. (1955) Phys. Rev. 100, 666.
- Blatt, F.J. (1957) Phys. Rev. 108, 285.
- Blatt, F.J. (1964) Physics Letters 8, 235.
- Blatt, F.J., Garber, M. en Scott, B.W. (1964) Phys. Rev. 136, A 729.
- Blatt, F.J. en Kropschot, R.H. (1960) Phys. Rev. 118, 480.
- Blount, E. (1959) Phys. Rev. 114, 418.
- Borelius, G., Keesom, W.H., Johansson, C.H. en Linde, J.O. (1932) Versl. kon. Acad. Amsterdam 35, 15 en 25; Communications Kamerlingh Onnes Lab., Leiden, No. 217d en 217e.
- Bridgman, P.W. (1925) Proc. amer. Acad. Arts Sci. 60, 305.
- Bridgman, P.W. (1929) Proc. amer. Acad. Arts Sci. 63, 351.
- Bross, H. en Häcker, W. (1961) Z. Naturforsch. 16a, 632.
- Callaway, J. (1959) Phys. Rev. 113, 1046.
- Chambers, R.G. (1956) Canad. J. Phys. 34, 1395.
- Chatenier, F.J. du (1964) Proefschrift, Leiden.
- Cohen, M.H. en Heine, V. (1961) Phys. Rev. 122, 1821.
- Coles, B.R. (1956) Phys. Rev. 101, 1254.
- Collings, E.W., Hedgcock, F.T., Muir, W.B. en Muto, Y. (1964) Phil. Mag. 10, 159.
- Collins, J.G. (1961) Proc. roy. Soc. A 263, 531.
- Collins, J.G. en Ziman, J.M. (1961) Proc. roy. Soc. A 264, 60.
- Cooper, J.R.A. en Raimes, S. (1959) Phil. Mag. 4, 145.
- Corak, W.S. en Satterthwaite, C.B. (1956) Phys. Rev. 102, 662.

- Cotti, P. (1963) *Physics Letters* 4, 114; ook *Phys. kondens. Materie (Germany)* 3, 1964, 40.
- Damon, D.H. (1964) *Bull. am. phys. Soc.* 9, 96; ook Damon, D.H. en Klemens, P.G. (1964) *Westinghouse Res. Paper* 64-9FS-104-P1.
- Doidge, P.R. (1954) *Proefschrift*, Cambridge.
- Fawcett, E. (1955) *Proc. roy. Soc. A* 232, 519.
- Friedel, J. (1952) *Phil. Mag.* 43, 153.
- Friedel, J. (1956) *Canad. J. Phys.* 34, 1190.
- Garfinkel, M. en Lindenfeld, P. (1958) *Phys. Rev.* 110, 883.
- Gerritsen, A.N., Los, Mej. G.J. en Aa, J.M.L.C. van der (1957) *Appl. sci. Res. A* 8, 385; *Commun. No.* 306c.
- Gold, A.V. (1958) *Phil. Trans. roy. Soc. A* 251, 85.
- Gold, A.V., MacDonald, D.K.C., Pearson, W.B. en Templeton, I.M. (1960) *Phil. Mag.* 5, 765.
- Gold, A.V. en Pearson, W.B. (1961) *Canad. J. Phys.* 39, 445.
- Guénault, A.M. (1961) *Proc. roy. Soc. A* 282, 420.
- Gurevich, L. (1945) *J. Phys. USSR* 9, 477; ook 10, 1946, 67.
- Hanna, I.I. en Sondheimer, E.H. (1957) *Proc. roy. Soc. A* 239, 247.
- Hansen, M. (1958) *Constitution of binary alloys*, McGraw-Hill, New York.
- Harrison, W.A. (1959) *Phys. Rev.* 116, 555.
- Harrison, W.A. (1963) *Phys. Rev.* 129, 2503.
- Harrison, W.A. en Webb, M.B. (1960) *Proc. Cooperstown Conf.*, J. Wiley & Sons, New York.
- Hoge, H.J. en Arnold, R.D. (1951) *J. Res. nat. Bur. Stand.* 47, 63.
- Huebener, R.P. (1964) *Phys. Rev.* 135, A 1281.
- Hulm, J.K. (1950) *Proc. roy. Soc. A* 204, 98.
- Jericho, M.H. (1963) *Proefschrift*, Cambridge.
- John, W.G. en Evans, E.J. (1936) *Phil. Mag.* 22, 417.
- Jones, H. (1956) *Handbuch der Physik XVII*, Springer Verlag, Berlin.
- Jong, M. de en Koehler, J.S. (1963) *Phys. Rev.* 129, 49.
- Joseph, A.S. en Thorsen, A.C. (1964) *Phys. Rev. Letters* 13, 9.
- Kedves, F.J. en De Chatel, P. (1964) *Phys. Stat. Sol.* 4, 55.
- Keesom, P.H. en Pearlman, N. (1956) *Handbuch der Physik XIV*, Springer Verlag, Berlin.
- Kemp, W.R.G. en Klemens, P.G. (1960) *Austral. J. Phys.* 13, 247.
- Kemp, W.R.G., Klemens, P.G., Sreedhar, A.K. en White, G.K. (1954) *Proc. phys. Soc. A* 67, 728.
- Klemens, P.G. (1954) *Austral. J. Phys.* 7, 520.
- Klemens, P.G. (1954a) *Austral. J. Phys.* 7, 57.

- Klemens, P.G. (1956) Handbuch der Physik XIV, Springer Verlag, Berlin.
- Klemens, P.G. (1958) Solid State Physics 7, Academic Press, New York.
- Klemens, P.G. (1963) J. Phys. Soc. Japan 18, Suppl. II, 77.
- Klemens, P.G., Baarle, C. van en Gorter, F.W. (1964) Physica 30, 1470.
- Klemens, P.G. en Jackson, J.L. (1964) Physica 30, 2031.
- Klemens, P.G. en Tewordt, L. (1964) Rev. Mod. Phys. 36, 118.
- Klemens, P.G., White, G.K. en Tainsh, R.J. (1962) Phil. Mag. 7, 1323.
- Knook, B. (1962) Proefschrift, Leiden.
- Kohler, M. (1941) Ann. Phys. (Leipzig) 40, 196.
- Kohler, M. (1949) Z. Phys. 126, 481.
- Koshino, S. (1960) Progr. theor. Phys. 24, 484 en 1049.
- Krautz, E. en Schulz, H. (1957) Z. Naturforsch. 12a, 710.
- Laredo, S.J. (1955) Proc. roy. Soc. A 228, 473.
- Lee, J.A. en Raynor, G.V. (1954) Proc. phys. Soc. B 67, 737.
- Linde, J.O. (1939) Proefschrift, Stockholm.
- Lindenfeld, P. en Pennebaker, W.B. (1962) Phys. Rev. 127, 1881.
- MacDonald, D.K.C. (1962) Thermoelectricity, John Wiley & Sons, New York.
- MacDonald, D.K.C. en Pearson, W.B. (1955) Acta Met. 3, 392.
- MacDonald, D.K.C., Pearson, W.B. en Templeton, I.M. (1962) Proc. roy. Soc. A 286, 161.
- Montgomery, H. (1958) Proc. roy. Soc. A 244, 85.
- Nobel, J. de (1954) Proefschrift, Leiden.
- Ooijen, D.J. van (1957) Proefschrift, Delft.
- Otter, F.A. (1956) J. appl. Phys. 27, 197.
- Pearson, W.B. (1960) Canad. J. Phys. 38, 1048.
- Pearson, W.B. en Templeton, I.M. (1961) Canad. J. Phys. 39, 1084.
- Peierls, R.E. (1930) Ann. Phys. 4, 121.
- Phillips, J.C. en Kleinman, L. (1959) Phys. Rev. 116, 287.
- Pippard, A.B. (1955) Phil. Mag. 46, 1104.
- Pippard, A.B. (1955a) Phil. Trans. roy. Soc. A 248, 97.
- Polak, J. (1963) Czech. J. Phys. B 13, 616.
- Polak, J. (1964) Czech. J. Phys. B 14, 167.
- Pullan, G.T. (1953) Proc. roy. Soc. A 217, 280.
- Rosenberg, H.M. (1955) Phil. Trans. roy. Soc. A 247, 441.
- Rosenberg, H.M. (1957) Phil. Mag. 48, 541.
- Sedström, E. (1919) Ann. Phys. 59, 134.

- Sham, L.J. en Ziman, J.M. (1963) Solid State Physics 15, Academic Press, New York.
- Shiffman, C.A. (1958) Proc. phys. Soc. 71, 597.
- Shoenberg, D. en Stiles, P.J. (1964) Proc. roy. Soc. A 281, 62.
- Sladek, R.J. (1955) Phys. Rev. 97, 910.
- Sondheimer, E.H. en Wilson, A.H. (1947) Proc. roy. Soc. A 190, 435.
- Tainsh, R.J. en White, G.K. (1962) J. Phys. Chem. Solids 23, 1329.
- Taylor, J.C. en Coles, B.R. (1956) Phys. Rev. 102, 27.
- Taylor, P.L. (1962) Proc. phys. Soc. A 80, 755.
- Taylor, P.L. (1963) Proc. roy. Soc. A 275, 309.
- Taylor, P.L. (1963a), Physics Letters 3, 245.
- Taylor, P.L. (1964) Phys. Rev. 135, A 1333.
- Templeton, I.M. (1955) J. sci. Instr. 32, 172.
- Templeton, I.M. (1955a), J. sci. Instr. 32, 314.
- Toxen, A.M., Chang, G.K. en Jones, R.E. (1962) Phys. Rev. 126, 919.
- Tsuji, M. (1958) J. phys. Soc. Japan 13, 133.
- Vroomen, A.R. de (1958) Bull. Inst. int. Froid, Leuven, Annexe 1958-1, 137.
- Vroomen, A.R. de (1959) Proefschrift, Leiden.
- Vroomen, A.R. de en Baarle, C. van (1957) Physica 23, 785; Commun. No. 309a.
- Vroomen, A.R. de, Baarle, C. van en Cuelenaere, A.J. (1960) Physica 26, 19; Commun. No. 319d.
- White, G.K. (1960) Austral. J. Phys. 13, 255.
- White, G.K., Woods, S.B. en Elford, M.T. (1959) Phil. Mag. 4, 688.
- Wilson, A.H. (1954) The theory of metals, Cambridge University Press.
- Zernov, V.B. en Sharvin, Yu.V. (1959) Zh. eksper. teor. Fiz. 36, 1038; Soviet Physics JETP (New York) 36, 737.
- Ziman, J.M. (1960) Electrons en Phonons, Oxford University Press.
- Ziman, J.M. (1961) Phil. Mag. Suppl. 10, 1.
- Ziman, J.M. (1961a) Phys. Rev. 121, 1320.
- Zimmerman, J.E. (1959) J. Phys. Chem. Solids 11, 299.

Op verzoek van de faculteit der Wiskunde en Natuurwetenschappen volgt hier een overzicht van mijn studie:

Het onderwijs voor het diploma H.B.S. -B, in 1950 behaald, volgde ik aan de Dalton H.B.S. te 's-Gravenhage. In hetzelfde jaar begon ik mijn studie aan de Rijksuniversiteit te Leiden, waar ik in februari 1954 het candidaatsexamen C aflegde.

Mijn praktische opleiding genoot ik in het Kamerlingh Onnes Laboratorium. Aanvankelijk assisteerde ik de heren A.R. de Vroomen en F.J. Hooftman, later alleen eerstgenoemde, bij hun experimenten en metingen. In deze tijd werd de supergeleidende modulator ontwikkeld en gebruikt voor de meting van thermospanningen. De tentamens voor theoretische natuurkunde en mechanica heb ik afgelegd na het volgen van de voorbereidende colleges van prof. dr. S.R. de Groot, dr. P. Mazur, dr. J. van Kranendonk en dr. N.G. van Kampen. In maart 1957 deed ik doctoraal-examen natuurkunde, hoofdrichting experimentele natuurkunde.

Van 1957 tot 1959 was ik ter vervulling van mijn militaire dienstplicht als officier van speciale diensten geplaatst op het Koninklijk Instituut voor de Marine. Hier was ik belast met de organisatie van het natuurkundig practicum. Aan het contact met de hoofddocent natuurkunde prof. dr. G.C. Dibbetz bewaar ik een prettige en waardevolle herinnering.

Als wetenschappelijk medewerker van de Stichting F.O.M. zette ik vanaf 1959 het werk van dr. A.R. de Vroomen over de thermospanning van metalen voort. Dit onderzoek is een deel van het programma van de F.O.M.-T.N.O. werkgemeenschap voor metaalonderzoek, waarvan de Leidse werkgroep Mt IV onder leiding staat van prof. dr. C.J. Gorter; als adjunct-werkgroepopleider oefent dr. G.J. van den Berg het dagelijks toezicht uit. In de loop der jaren heb ik bij de werkzaamheden de hulp gehad van mevrouw M.K. Roest-Young en van de heren A.J. Cuelenaere, G.J. Roest, E.H. Meershoek, F.W. Gorter en P. Winsemius. Bij de bewerking van de resultaten voor dit proefschrift zijn de discussies met dr. P.G. Klemens, die op uitnodiging van de F.O.M. en met verlof van de Westinghouse Research Laboratories te Pittsburgh een jaar te Leiden doorbracht, voor mij van bijzonder veel nut geweest.

De goede medewerking van de administratieve- en technische staf van het Kamerlingh Onnes Laboratorium, in het bijzonder van de heren L. Neuteboom, H. Kuipers, K.I. Mechelse en J. Turenhout, dient zeker te worden vermeld.

Dr. J. de Nobel was zo vriendelijk mijn proefschrift te willen doorlezen en een aantal verbeteringen in de formulering voor te stellen.

[The following text is extremely faint and largely illegible. It appears to be a list of names and titles, possibly acknowledgments or a list of references. Discernible fragments include:]

Van de Kamerlingh Onnes Laboratorium, in het bijzonder van de heren L. Neuteboom, H. Kuipers, K.I. Mechelse en J. Turenhout, dient zeker te worden vermeld.

Dr. J. de Nobel was zo vriendelijk mijn proefschrift te willen doorlezen en een aantal verbeteringen in de formulering voor te stellen.

[Additional faint text follows, including names like 'Dr. J. de Nobel' and 'Kamerlingh Onnes Laboratorium'.]

STELLINGEN

1. Men mag van bestudering van de thermospanning van metalen door het verrichten van herstelmetingen na beschadiging door straling of deformatie vooralsnog geen belangwekkende resultaten verwachten.
2. Voor een voortgezette studie van de invloed van magnetische verontreinigingen in enkele metalen door metingen aan ternaire legeringen is het van belang niet slechts de concentratie van de niet-magnetische toevoeging te variëren, doch ook die van de magnetische.
3. Bij verdere bestudering van de, door Jericho bij temperaturen beneden 1°K gevonden, anomalieën in de warmtegeleiding van zilverlegeringen kan een bepaling van het fonon-meesleepeffect belangrijke informatie geven.
4. Men kan de door de spingolf-theorie voorspelde waarde van de onderroostermagnetisatie in een antiferromagneet verifiëren door met behulp van neutronen de magnetische ordening in $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ beneden $0,37^{\circ}\text{K}$ te bestuderen.
5. Met behulp van een verdelingsfunctie voor de inwendige velden kan aannemelijk worden gemaakt, waarom Du Chatenier e.a. in een lager temperatuurgebied dan Zimmerman e.a. de zogenaamde "lineaire term" in de soortelijke warmte van Cu-Mn legeringen hebben gevonden.

F.J. du Chatenier, Proefschrift, Leiden 1964.
J.E. Zimmerman en F.E. Hoare, J. Phys. Chem. Solids 17 (1960) 52.

6. Chapman en Cowling leidden uitdrukkingen af voor de warmtegeleiding en de viscositeit van een gas van "rough spherical molecules" door een benaderde oplossing van de boltzmannvergelijking. De vorm van de verdelingsfunctie voor de snelheden en de impulsmomenten, die zij gebruiken om deze grootheden te berekenen, is volgens hen de meest algemene. Dit is onjuist.

S. Chapman en T.G. Cowling, The Mathematical Theory of Non-uniform Gases, Cambridge University Press 1939.

7. De resultaten van Pickar over de paramagnetische absorptie van CrK-aluin in uitwendig veld nul wijzen op het optreden van een laagfrequente band bij 2,4 GHz.

A. Pickar, Phys. Rev. 133 (1964) A779.

8. Het zou van belang zijnde tijdsafhankelijkheid te meten van de anisotrope verdeling van door ^{54}Mn -kernen geëmitteerde gammastralen in antiferromagnetische kristallen met lage anisotropie-energie, zoals bijvoorbeeld XMnF_3 ($X = \text{Rb}, \text{Cs}$).
9. Goodenough stelt interstitiële atomen verantwoordelijk voor de variatie in de c/a-verhouding van verbindingen met de NiAs-structuur. De door hem hiervoor gegeven argumenten zijn niet overtuigend.

J. Goodenough, Magnetism and the Chemical Bond, John Wiley and Sons, New York 1963.

10. De efficiëntie van de opleiding voor het doctoraal-examen natuurkunde, hoofdrichting experimentele natuurkunde, kan worden verhoogd door de aandacht te richten op de fysische en technische aspecten van de moderne natuurkunde in het algemeen, voordat de student gaat deelnemen aan een gespecialiseerd onderzoek.
11. Bij het onderling vergelijken van de resultaten van onderzoeken aan proefdieren moet men er rekening mee houden dat dieren van één stam, doch van verschillende herkomst, een afwijkend reactiepatroon kunnen vertonen.

Stellingen behorende bij het
proefschrift van C. van Baarle



