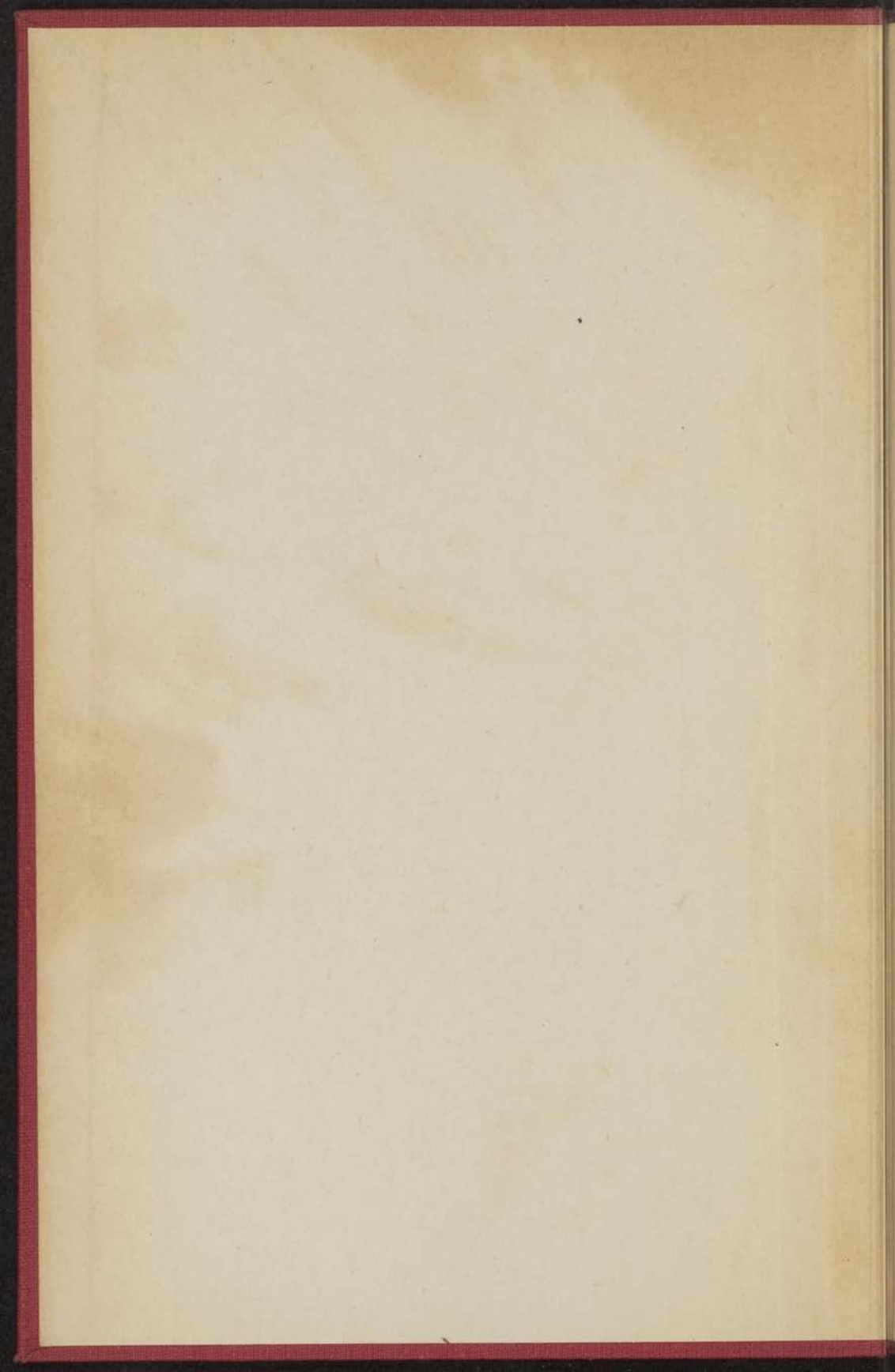
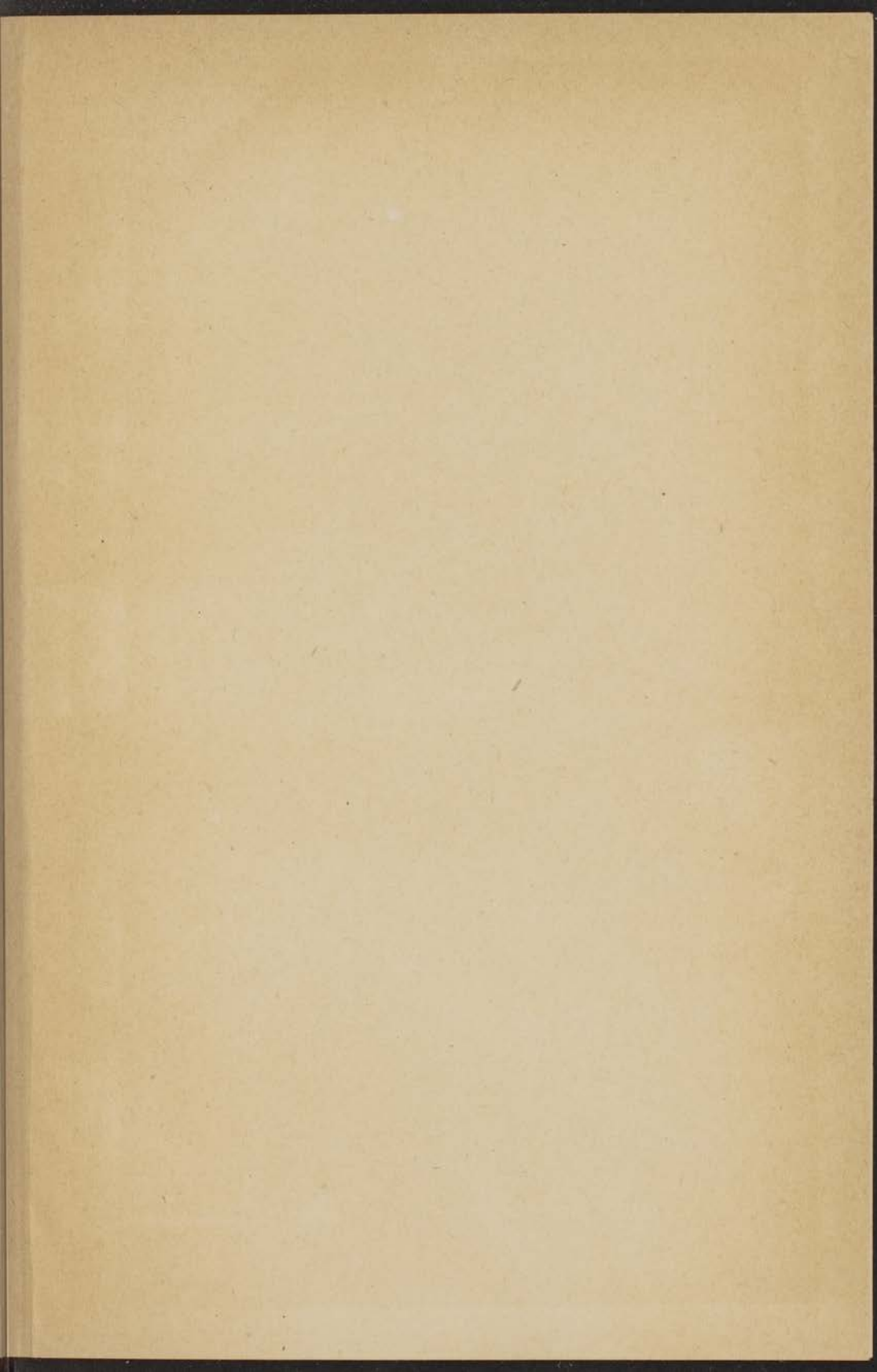


14 V
96

HET
GELEIDINGSMECHANISME IN DE
OXYDEKATHODE

H. J. VINK





Das geologische Jahrbuch in die
Österreichische

Het geleidingsmechanisme in de
Oxydekathode

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.

Het geleidingsmechanisme in de Oxydekathode

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN DE
WIS- EN NATUURKUNDE

AAN DE RIJSUNIVERSITEIT TE LEIDEN.

OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS Mr. J. C. VAN OVEN,
HOGLERAAR IN DE FACULTEIT DER RECHTSGELEERDHEID,

VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE,

TE VERDEDIGEN OP WOENSDAG 7 JULI 1948,

DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

HENDRIK JAN VINK,

GEBOREN TE DELFT



MCMXLVIII

ST LVCAS SOCIETY — LEIDEN

UNIVERSITEIT GEBROEDER LAMBERTUS
LEIDEN.

Promotor: Prof. Dr. A. E. van ARKEL.

Aan de nagedachtenis van mijn Moeder.

Aan mijn Vader.

I N H O U D.

Voorwoord	blz.	ix
Hoofdstuk I. Bereiding, activering, structuur en samenstelling van oxydekathoden		1
II. De betekenis van het vrije Ba voor de emissie van oxydekathoden		10
III. Het ionengeleidingsvermogen in vaste stoffen		23
IV. Het electronengeleidingsvermogen in vaste stoffen		31
V. Onderscheid tussen ionen- en electronengeleiding		42
VI. De thermische emissie van halfgeleiders		46
VII. Ionen- of electronengeleiding in de oxydekathode		48
VIII. Literatuuroverzicht van de onderzoekingen over de weerstand van oxydekathoden. Enkele theorieën		57
IX. Bespreking van de bij onze experimenten gebruikte meetopstellingen		86
X. De resultaten van onze onderzoekingen. Bespreking van deze resultaten en vergelijking met de in de literatuur vermelde		91
XI. Nadere beschouwing van onze resultaten		97

	blz.
Hoofdstuk XII. De hypothese van de geleiding in het in de porieën aanwezige electronengas	106
XIII. Experimenten om onze hypothese te toetsen	120
XIV. Quantitatieve uitwerking van de hypothese voor een eenvoudig geval	128
XV. Enkele mogelijke geleidingsmechanismen in de werkelijke oxydelaag	142
XVI. Verdere uitwerking van de hypothese. Opheffing van enkele oorspronkelijk ingevoerde vereenvoudigingen. De temperatuursafhankelijkheid van de geleiding in het electronengas en van de vorm van de I-V karakteristieken	150
XVII. Mogelijkheid van keuze tussen de voorgestelde mechanismen	163
Summary	167

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
PHYSICS DEPARTMENT
OFFICE OF THE DEAN
530 CHICAGO HALL
CHICAGO, ILL. 60637

MEMORANDUM

TO: THE UNIVERSITY OF CHICAGO
PHYSICS DEPARTMENT

FROM: [Illegible]

SUBJECT: [Illegible]

DATE: [Illegible]

[The remainder of the page contains several paragraphs of illegible text.]

V O O R W O O R D.

Aan de hand van enkele experimentele resultaten en theoretische beschouwingen zal, in dit proefschrift getracht worden een bijdrage te leveren om het inzicht in het geleidingsmechanisme van de oxydekathode enigszins te verdiepen.

Hiertoe worden allereerst de reeds gepubliceerde onderzoekingen over dit onderwerp aan een critische bespreking onderworpen.

Om dit evenwel grondig te kunnen doen, worden in enkele voorafgaande hoofdstukken enige algemene inzichten omtrent bereiding, samenstelling en emissie-eigenschappen van de oxydekathode besproken en zo mogelijk kritisch gewaardeerd, waarna enkele punten van de theorie der electronen- en ionengeleiding in de vaste stof ter oriëntering even aangestipt worden.

Bij deze bespreking zal blijken dat geen enkele der tot nu toe voorgestelde verklaringen steekhoudend is.

De resultaten van mijn eigen experimenten worden vervolgens besproken.

Bij een beschouwing van deze resultaten valt het op dat de, schijnbaar met elkaar in strijd zijnde, resultaten van de andere onderzoekingen tezamen een goede bevestiging leveren van mijn waarnemingen.

Het gehele complex van verschijnselen, dat als functie van de temperatuur en activeringsgraad is waargenomen, kan, zoals aangetoond wordt, moeilijk verklaard worden door uitsluitend de

geleidingstheorieën van de vaste stof toe te passen.

De in dit proefschrift voorgestelde hypothese, die van alle gevonden verschijnselen wel een ongedwongen verklaring meent te kunnen geven, gaat uit van de porositeit (50%) van de oxydel laag. De poriën en gangen in de oxydel laag zijn volgens deze hypothese gevuld met een electronengas, waarin geleiding kan optreden. De geleidings eigenschappen van dit electronengas kunnen, voor een eenvoudig geval, met enkele elementaire beschouwingen afgeleid worden. Alle op deze wijze afgeleide eigenschappen blijken nu kwalitatief en quantitatief overeen te komen met de experimenteel gevonden resultaten bij de werkelijke oxydekathode.

Gaarne wil ik van dit voorwoord gebruik maken om Prof. Dr. A. E. van Arkel mijn dank uit te spreken voor de wel zeer grote bereidwilligheid, waarmede hij mijn studie, ook tijdens de juist voor hem zo uiterst moeilijke bezettingsjaren, mogelijk gemaakt en bevorderd heeft.

Mijn collegae van het Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, in het bijzonder Dr. R. Loosjes en Dr. A. v. d. Ziel, wil ik ook op deze plaats bedanken voor de vele vruchtbare discussie's, die ik met hun over dit onderwerp mocht hebben.

De Heren A. v. Genuchten en H. v. d. Linden vergeet ik hier niet: hun uiterst zorgvuldig uitgevoerde metingen en constructies

hebben tot dit werk zeer wezenlijk bijgedragen.

Dr. E. J. Verwey en Prof. Dr. H. B. G. Casimir, directeuren van het Natuurkundig Laboratorium, in de prettige sfeer waarvan ik het genoegen heb te werken, wil ik hartelijk bedanken voor hun opbouwende critiek tijdens dit onderzoek en hun toestemming om de resultaten daarvan te publiceren.

Eindhoven, 24 Mei 1948.

Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

HOOFDSTUK I.

BEREIDING, ACTIVERING, STRUCTUUR EN SAMENSTELLING VAN OXYDEKATHODEN.

De oxydekathode bestaat uit een metalen onderlaag, waarop een laagje is aangebracht, meestal tussen 10 en 100 micron dik, van de oxyden der aardkalimetalen.

Voor de metalen onderlaag worden verschillende metalen, of metaallegeringen, gebruikt zoals Pt, Pt-10 % Ir, W, Cu, konel², maar meestal Ni, waaraan kleine hoeveelheden Al, Mg of Ti zijn toegevoegd.

Er bestaan verschillende methoden om deze metalen onderlaag met het oxyde of een mengsel van bovengenoemde oxyden te bedekken. We zullen er enkele bespreken.

Een van de tegenwoordig meest toegepaste is wel de spuitmethode. De carbonaten der aardkalimetalen, verkregen door hen uit een oplossing in water van de overeenkomstige nitraten of hydroxyden met Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ of CO_2 neer te

²) samenstelling van konel is : Ni 75% , CO 18% ,
Fe 5% , Ti 2%.

slaan, worden na uitgewassen en gedroogd te zijn in een kogelmolen gedurende vele uren tezamen met een oplossing van de z.g. binder gemalen.²

De aldus bereide melkwitte suspensie van de carbonaten, de z.g. spuitpap, wordt hierna door middel van speciale spuiten op de metalen onderlaag gespoten.

Het oplosmiddel van de binder verdampt zeer snel, zodat er op de metalen onderlaag een poreuze laag achterblijft van kleine carbonaat-deeltjes, die door de binder op de onderlaag en tegen elkaar aan gekit zijn. Vervolgens wordt de kathode in vacuum op 1100 - 1300 °K verhit, waarbij eerst de binder verkoolt en daarna het carbonaat in oxyde en koolzuur uiteenvalt. Het hierbij vrijkomende CO₂ oxydeert de van de binder achtergebleven koolstof tot CO. Alle gasvormige ontledingsproducten worden weggepompt. De oxydelaag sintert bij deze verhitting enigszins samen en hecht zich voldoende vast aan de onderlaag.

Dit ontleden van de carbonaatkristallen vereist veel zorg; het mag niet te snel en dus niet bij te hoge temperatuur gebeuren. Wordt hier niet op gelet, dan kan de laag geheel dichtsinteren, hetgeen fataal is voor de emissie. Alleen een poreuze laag geeft een goede emissie. Van de drie aardkalioxyden heeft BaO de beste emissie-eigenschappen. Oorspronkelijk met het doel om de

1) De binderoplossing kan zeer verschillend samengesteld zijn. Een goed bruikbare samenstelling is een oplossing van nitrocellulose in een mengsel van amylacetaat en diaethylcarbonaat waaraan dan eventueel toluen als versnijdingsmiddel is toegevoegd.

hechting op de onderlaag te verbeteren is men mengsels van BaO en SrO gaan toepassen. Achteraf bleken deze mengsels in bepaalde mengverhoudingen ook nog een betere emissie te geven dan BaO alleen. Bij deze wijze van aanbrengen reageren de oxyden nauwelijks met de onderlaag. Daarom werden deze kathoden vroeger "uncombined" kathoden genoemd, in tegenstelling met de toentertijd veel gebruikte "combined"¹ kathoden. Bij de bereidingswijze van deze "combined cathodes" worden de carbonaten in de lucht ontleed; hierbij worden aan het grensvlak oxydelaag - onderlaag chemische verbindingen gevormd door reactie van de oxyden met het metaal van de onderlaag², zoals platinaaten en wolframaten, die aan de kathode een donkere kleur geven.

Een met aardkalioxyde bedekte metalen onderlaag is echter nog niet in een geschikte toestand om een hoge electronenemissie te leveren. Hiervoor moet de oxydekathode eerst nog "geactiveerd" worden. Dit activeren heeft als volgt plaats. De kathode wordt gegloeid op 1100 - 1250° K, terwijl aan de anode een positieve spanning t.o.v. de kathode wordt aangelegd. De emissiestroom, die, direct na het aanleggen van de spanning, zeer gering is, neemt eerst langzaam en daarna steeds sneller toe. Tenslotte moet men de temperatuur van de kathode en de anodespanning gaan verminderen om het optreden van hoge emissiestromen te -

1) J.A. Becker, Phys. Rev. 34, 1323, 1929.

2) H.D. Arnold, Phys. Rev. 18, 70, 1920.

gen te gaan, die, blijkens de ervaring een nadelige invloed uitoefenen. Na ongeveer 5 minuten is de toestand stationnair geworden en hebben we een volledig geactiveerde kathode gekregen, die bij kortdurende stroomtijden (10^{-4} sec) verzadigingsstromen van 2,5 - 10 A/cm² kan geven bij 1000° K, de meest gebruikte "werktemperatuur".

Hoewel emissiestromen dikwijls noodzakelijk zijn voor een goede activering, is het soms mogelijk te activeren zonder een anodespanning aan te leggen. Er zijn kathoden, waarbij het namelijk mogelijk is een volledige activering te bereiken alleen door hen op iets verhoogde temperatuur (1100-1250° K) te gloeien. 1.2.3.4.5.6

Waarin onderscheidt zich nu de geactiveerde oxydelaag van de nog niet geactiveerde?

Het verschil bestaat hierin, dat de geactiveerde kathode vrij Ba bevat.

Dit is op vele manieren bewezen. Zo kunnen de van een gloeiende geactiveerde oxydekathode verdampende Ba-atomen spektroskopisch zichtbaar gemaakt worden. 7.0

- 1) E.F.Lowry, Phys.Rev. 35, 1367, 1930.
- 2) L.K.Koller, Phys.Rev. 22, 671, 1925.
- 3) B.Hodgson, L.S.Harley, O.S.Pratt, J.Inst.Elec. Eng. 67, 767, 1929.
- 4) A.S.Maddock, Phil.Mag. 19, 422, 1935.
- 5) W.Heinze en S.wagener, Z.techn.Phys. 17, 645, 1936.
- 6) M.S.Glass, Phys.Rev. 28, 521, 1926.
- 7) A.Gehrts, Z.f.techn.Phys. 11, 246, 1930.
Naturwissenschaften 20, 732, 1932.
- 8) K.Siebertz, Z.f.Phys. 68, 516, 1931.

H a r r i s² kon na activering vrij Ba en Sr in de onderlaag aantonen.

B e c k e r⁴ toonde indirect aan, dat van een geactiveerde kathode metallisch Ba afdamp, door dit afdampende Ba op een W-draad op te vangen, welke draad daarna kwalitatief en quantitief alle eigenschappen van een [W]-Ba kathode vertoonde.

Dit vrije Ba ontstaat door de activering, zoals uit een nadere beschouwing van het activeringsproces afgeleid kan worden.

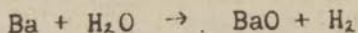
Het blijkt namelijk aan de ene kant dat de reeds genoemde thermische activering slechts optreedt, als de metalen onderlaag reducerend materiaal bevat, zoals Ti en Mg^{2, 3, 4}, terwijl aan de andere kant kathoden met onderlagen van spectroscopisch zuiver Pt₅ en de "combined cathodes", waarbij tijdens de bereiding alle reducerende stoffen weggeoxydeerd zijn, niet uitsluitend thermisch geactiveerd kunnen worden⁶.

Tijdens de activering met stroomtrekken vindt gasontwikkeling plaats. ^{6.7.8.9.10.}

- 1) aangehaald in J. n. Becker, Phys. Rev. 34, 1323, 1929.
- 2) K. Benjamin, Phil. Mag. 20, 1, 1935.
- 3) E. F. Lowry, Phys. Rev. 35, 1367, 1930.
- 4) M. Benjamin, C. W. Cosgrove, G. W. Warren, J. Inst. Electr. Engr. 80, 401, 1937.
- 5) G. L. Tawney, aangehaald bij J. P. Blewett, J. Appl. Phys. 10, 668, 831, 1939.
- 6) T. P. Berdennikowa, Phys. Z. Sowjetunion, 2, 77, 1932.
- 7) F. Horton, Phil. Mag. 11, 505, 1906; 28, 24, 1924.
- 8) H. Rothe, Z. f. Phys. 36, 737, 1926.
- 9) W. Espe, Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Conv. 5, III, 29, 46, 1927.
- 10) H. Isensee, Z. f. Phys. Chem. (B) 35, 309, 1937.

De t e l s² pompte dit, tijdens de activering vrij komendē gas in een G e i s s l e r - buis. Door in deze buis een gasontlading op te wekken kon hij spectroscopisch zuurstof vaststellen. We kunnen dit begrijpen door aan te nemen dat door de stroom een electrolyse van de laag plaatsvindt waarbij O₂ vrijkomt en het ontstane Ba voor het grootste deel in de oxydelaag achterblijft en de kathode activeert. Bij de thermische activering wordt, door reductie van het BaO, Ba gevormd. Immers, zoals reeds is medegedeeld, kan dit alleen gebeuren bij kathoden die in de onderlaag- een of meer reducerende bestanddelen bevatten. Ook is het soms mogelijk dat er door het verkolen van de binder koolstof of reducerende koolstof-verbindingen ontstaan, die voldoende BaO tot Ba kunnen reduceren om een complete activering te bewerkstelligen¹.

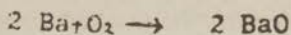
Er zijn quantitative bepalingen verricht om de hoeveelheid vrij Ba in een geactiveerde oxyde-kathode na te gaan. C l a u s i n g² heeft op twee manieren de hoeveelheid vrij Ba in een geactiveerde kathode bepaald. Namelijk 1^o. door de volgens



vrijkomende hoeveelheid waterstof te meten en 2^o door de grootte van de zuurstofopname in een buis

- 1) F. Detels, Jb. drahtl. Telegraf. 30, 10, 52, 1927.
- 2) P. Clausing, niet gepubl., aangehaald bij J. H. de Boer, Elektronen Emission und Adsorptionser-scheinungen, J. A. Barth, Leipzig 1937, blz. 287.

met een geactiveerde kathode



vast te stellen.

Beide methoden onderscheiden natuurlijk niet tussen Ba in de oxydelaag en elders in de lamp aanwezig, terwijl zij bovendien niet specifiek voor Ba zijn.

C l a u s i n g kreeg op beide manieren hetzelfde resultaat, namelijk dat de geactiveerde oxydelaag ongeveer 0,25 atoomprocenten Ba bevat.

I s e n s e e¹ mat de hoeveelheid zuurstof die tijdens de activering vrijkomt. Na volledige activering berekende hij uit de dan in totaal vrijgekomen hoeveelheid zuurstof een Ba percentage van ongeveer 0,2 - 0,25 % atoomprocenten. Ook bij deze methode staat niet vast dat de aldus bepaalde hoeveelheid vrij Ba zich werkelijk in de oxydelaag bevindt en bovendien is ook deze methode niet specifiek voor zuurstof. Het is evenwel opmerkelijk dat deze resultaten goed met elkaar overeenstemmen. F r i t z² paste een methode toe die het mogelijk maakte inderdaad uitsluitend de hoeveelheid vrij Ba in de kathode te bepalen. Hiertoe werd de buis waarin zich de geactiveerde oxydekathode bevond gevuld met zuivere N₂. Werd nu de kathode gegloeid dan werd het vrije Ba in de oxydelaag gefixeerd volgens :



De aldus behandelde kathode werd dan in water gebracht en het ontstane NH₃ met Na₂CO₃ oplossing o-

1) H. Isensee, Z.f. physikal. Chem. (B) 35, 309, 1937.

2) H. Fritz, Mikrochem. 17, 191, 1935.

vergedestilleerd om een N e s s l e r- bepaling te kunnen uitvoeren. Hij vond ongeveer 12γ Ba per kathode, maar daar hij niet de hoeveelheid BaO op de kathode aangeeft kan hier niet het percentage vrij Ba uit berekend worden.

Weten wij dus dat zich in een geactiveerde kathode Ba bevindt, dan rijst de vraag in welke vorm dit Ba zich in de oxydelaag bevindt.

Het is direct duidelijk dat dit zich niet in de vorm van een aparte Ba-metaal phase kan bevinden. Bij de in een electronenbuis heersende temperaturen en drukken zou dit Ba-metaal onmiddellijk verdampt zijn, ook al wordt door oplossen van BaO in Ba de dampspanning verlaagd.¹

K o l l e r² en E s p e³ namen daarom aan dat het Ba aan de oppervlakte geadsorbeerd zou zijn.

Nu is naar de metingen van W o o t e n en B r o w n⁴ het totale oppervlak van een oxydekathode 10 cm^2 per mg BaO, dat wil dus zeggen: $4 \cdot 10^{17}$ BaO moleculen per cm^2 . Nemen we aan, dat al het vrije Ba op de oppervlakte zit, dan komen we dus op 0,25 % van $4 \cdot 10^{17} = 10^{15}$ vrije Ba atomen per cm^2 , dat wil zeggen een laag van 5 - 10 atomen dik. Een dergelijke dikke oppervlakte-laag

1) M. Schriël, Z. anorg. und allg. Chemie, 231, (4), 313, 1937.

2) L. R. Koller, Phys. Rev. 25, 671, 1925.

3) W. Espe, Wiss. Veröff. a. d. Siemens. Konz. 5. (III) 29, 46, 1^o 27.

4) L. A. Wooten en C. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 65, 113, 1943.

zou snel verdampt zijn. Een adsorptie krachtig genoeg om verdamping van Ba tegen te gaan, kunnen we alleen maar verwachten bij een geadsorbeerde laag van hoogstens 1 à 2 atomen dik. De rest van het aanwezige Ba moet zich dan in de oxydekristalletjes bevinden, waar het atomair en colloïdaal in het rooster is opgenomen.

HOOFDSTUK II.

DE BETEKENIS VAN HET VRIJE Ba VOOR DE EMISSIE VAN OXYDEKATHODEN.

Nu komt de vraag aan de orde: Is dit vrije Ba, dat tijdens de activering gevormd wordt, en in de geactiveerde kathode aanwezig is, noodzakelijk voor de goede emissie van de oxydekathoden? Dit is inderdaad het geval. Het blijkt namelijk dat een kathode "vergiftigd" kan worden, d.w.z. volledig zijn emissievermogen kan verliezen, door deze in contact te brengen met O_2 , H_2O ^{1 2 3 4} ^{5 6 7}, Cl_2 , C_2H_2 , welke gassen alle zeer sterk met vrij Ba reageren, terwijl H de activiteit niet of nauwelijks beïnvloedt.

Volkomen desactivering is ook mogelijk door

- 1) L.R.Koller, Phys.Rev., 25, 671, 1925.
- 2) A.L.Reimann, R.Murgoci, Phil.Mag., 440, 1930.
- 3) M.Benjamin en H.R.Rooksby, Phil.Mag., 15, 810, 1933.
- 4) W.Heinze en S.Wagener, Z.techn.Physik 20, 16, 1939.
- 5) H.Isensee, Z.f. physikal.Chem. (B) 35, 309, 1937.
- 6) W.Espe, Wiss.Veröff.a.d.Siem.Conz. 5, III, 10, 52 1927.
- 7) H.D.Arnold, Phys.Rev. 16, 70, 1920.

verhitting van de kathode op hoge temperaturen.

2. 2. 3. 4. Daar er door deze verhitting nauwelijks verlies aan BaO is opgetreden, kan de desactivering slechts aan het verdampen van het vrije Ba worden toegeschreven.

Zen positief bewijs voerden Beckers⁵ en Sears⁶ en Nishibori en Kawamura⁷ aan. Zij brachten Ba op de kathode en vonden dat daardoor de emissie van een niet geactiveerde kathode soms zelfs zeer aanzienlijk verbeterd kon worden.

Twee methoden zijn hiervoor gebruikt. De een^{5 6 7} bestond eenvoudig uit het opdampen van Ba op een kathode vanaf een gloeiende Ba-bron. De andere methode^{6 7} (minder direct en daarom niet zo overtuigend) maakte gebruik van de electrolyse die in een oxydekathode kan optreden, zoals we reeds gezien hebben. Door een electronenstroom vanuit het vacuum in de oxydel laag te zenden, onderging deze laag een electrolyse; het hierbij vrijgekomen Ba activeerde de kathode.

Emissie is tenslotte een oppervlakte verschijnsel. Welke oppervlakken zijn voor de emissie van de oxydekathoden verantwoordelijk? We hebben te

- 1) L.R. Koller, Phys. Rev. 25, 671, 1925.
- 2) M.S. Glass, Phys. Rev. 28, 521, 1926.
- 3) H. Rothe, Zs.f. Phys. 36, 737, 1926.
- 4) W. Espe, Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Ges., III, 29, 40, 1927.
- 5) J.A. Becker, Phys. Rev. 34, 1323, 1929.
- 6) J.A. Becker en R.W. Sears, Phys. Rev. 38, 2193, 1931.
- 7) E. Nishibori en H. Kawamura, Phys. Math. Soc. Japan Proceedings, Vol. 22, 378, 1941.

maken 1^o. met het oppervlak van de metalen onderlaag, voor zover dit niet in contact is met de oxydekorrels; 2^o. met het oppervlak van de oxydekorrels, die zich in de laag bevinden en 3^o. met het naar buiten gekeerde oppervlak van de oxydekorrels, die aan de buitenkant van de oxydelaag liggen.

Lowry¹, uitgaande van het feit dat in de onderlaag van gedurende lange tijd gebruikte kathoden Ba voorkomt en dat de emissie van een oxydekathode merkbaar door de onderlaag (konel.) beïnvloed wordt, kwam tot de conclusie dat het gedeelte van het oppervlak van de metalen onderlaag dat niet in contact is met de oxydekorrels en bedekt is met een monomoleculaire laag Ba of Ba en O de enige plaats is, waarvandaan de electronen geëmitteerd zouden worden. De geëmitteerde electronen zouden dan door de poriën in de oxydelaag naar buiten moeten diffunderen.

Reimann met Murgoci en Treloar^{2,3} waren eveneens van mening, dat de electronen door emissie vanuit de onderlaag in de oxydelaag zouden komen. In de oxydelaag zelf zou dan het electriciteitstransport plaats vinden door (volgens hen electrolytische) geleiding in de korrels en door emissie van korrel tot korrel; tot dat de electronen tenslotte vanaf de buitenste korrel in het vacuum geëmitteerd worden.

1) E.F. Lowry, Phys. Rev. 35, 1367, 1930.

2) A.L. Reimann, H. Murgoci, Phil. Mag. 2, 440, 1930.

3) A.L. Reimann, L.R.G. Treloar, Phil. Mag. 12, 1073, 1931.

Het feitenmateriaal, betrekking hebbende op de vraag of de onderlaag volgens Lowry en Reimann inderdaad voldoende kan emitteren om de waargenomen emissiestromen te leveren, is tegenstrijdig. Volgens Ryde en Harris¹ is de emissie van monomoleculaire lagen van Ba op W en van Ba en O op W van dezelfde orde van grootte als die van gewone oxydekathoden. Becker en Sears echter delen een proef mede² waarin zij door een mechanische schok de oxydelaag van de onderlaag geheel konden verwijderen. Als onderlaag was gebruik gemaakt van kornel, dat juist volgens Lowry zo goed moest emitteren. Nadat de kathode geactiveerd was door gloeien op 1050°K, werd de emissie gemeten vóór en ná het geheel verwijderen van de laag.

Het bleek hun dat na het verwijderen de emissie een factor 6000 gezakt was. Zij vermelden geen temperaturen, maar uit hun fig. 4 is op te maken dat dit over een uitgebreid temperatuurgebied gemeten is. Uit een vergelijking met soortgelijke figuren in het artikel van Becker³ is misschien op te maken, dat de hoogste meettemperatuur ongeveer 1000°K is geweest. Veenemans⁴ vond echter dat bij een dergelijke proef, maar nu

- 1) Ryde en Harris niet gepubliceerd aangehaald in A.L.Reimann en R.Murgoci, Phil. Mag. 2, 440, 1930.
- 2) J.A.Becker en R.W.Sears, Physic.Rev. 38, 2193, 1931.
- 3) J.A.Becker, Physic.Rev. 34, 1323, 1929.
- 4) C.F.Veenemans, niet gepubliceerd aangehaald in J.H.de Boer, Elektronen Emission und Adsorptionserscheinungen, J.A.Barth, Leipzig 1937, blz. 281. 5^o voetnoot.

met W als onderlaag, ook na het afvallen der oxydelaag de emissie onder bepaalde omstandigheden nog hoog was. Met deze schaarse gegevens is het niet mogelijk bijv. te concluderen dat W met Ba en O bedekt een goede emissie heeft en konel niet. Het al of niet emitteren van de naakte onderlaag kan nog wel geheel andere, bij deze proeven niet controleerbare, oorzaken gehad hebben. Zijn we dus, uitgaande van dit feitenmateriaal, in het onzekere of bij een oxydekathode de onderlaag kan emitteren of niet, een volgende proef van Becker en Sears laat zien, dat de mening van Reimann en medewerkers als zou de emissie van een oxydekathode door de thermische emissie van de onderlaag beperkt en daardoor bepaald worden, althans bij lage temperaturen ($< 700^{\circ}\text{K}$) onjuist is. Bij deze proef varieerden Becker en Sears namelijk het effectieve oppervlak van de (bij deze proef nikkel) onderlaag, zonder dat hierbij het buitenste oppervlak van de oxydelaag een verandering onderging. Zij hadden daarvoor op ongeveer 100 cm afstand van de cilindervormige onderlaag in de 250 μ dikke oxydelaag een spiraalvormig gewonden Ni-sonde aangebracht (25 x 127 μ). De oppervlakte hiervan naar de buitenkant toe was ongeveer $\frac{3}{5}$ van die van de onderlaag. Het bleek hun, dat de emissie (bij 545, 643, en 711 $^{\circ}\text{K}$) evengroot was, onafhankelijk of onderlaag, sonde, of beiden op kathodepotentiaal waren gebracht.

We kunnen hieruit dus concluderen dat, bij dergelijk lage temperaturen althans, of de electronen door geleiding vanuit de onderlaag in de

oxydelaag komen en naar het oppervlak worden gebracht, vanwaar zij geëmitteerd worden, of de emissie van de onderlaag zo groot is, dat deze niet als emissie-bepalend oppervlak optreedt, zodat in ieder geval de mening van Reimann en medewerkers als zou de onderlaag behalve emitterend ook emissie-beperkend werken zeker niet altijd juist is.

Het bewijs dat Reimann en medewerkers voor dit idee gaven, berust hoofdzakelijk op de volgende redeneringen. Uit proeven van Davissón¹ en Germer blijkt dat de uit-treearbeid van de oxydekathode, berekend uit de helling van de Richardson²-rechte, gelijk is aan die berekend uit de latente verdampingswarmte der electronen. Nu geeft de methode van Richardson de uit-treearbeid van dat proces, dat het slechtste emitteert en daardoor bepalend is voor de emissie, terwijl de methode van de latente verdampingswarmte, daar de oxydelaag volgens het beeld van Reimann zelf evenveel electronen opvangt als uitzendt, na correctie voor de Joule-warmte, de uit-treear-

- 1) C. Davisson, L.H. Germer, Phys. Rev. 21, 208, 1923 en 24, 666, 1924.
- 2) Zoals bekend is kan de temperatuursafhankelijkheid van de verzadigingdemissiestroom I_s bij metalen worden voorgesteld door de vergelijking van Richardson $I_s = A.T^2.e^{-\frac{\phi}{kT}}$. Hierin is A een universele constante en ϕ de uit-treearbeid van φ electronenvolt. Voor oxydekathoden geldt een dergelijke betrekking. (Zie Hoofdstuk VI). Zet men $\log I_s$ uit tegen $1/T$ dan komt er, als ϕ onafhankelijk van de temperatuur is, een rechte lijn, de Richardson-lijn, uit de helling waarvan φ berekend kan worden.

arbeid van de onderlaag oplevert. Nemen we dus met K e i m a n n aan dat, door het slechte contact, de electronen alleen door e m i s s i e uit de onderlaag in de oxydelaag kunnen komen, dan moeten we inderdaad uit deze feiten de conclusie trekken dat de onderlaag bovendien nog emissiebepalend is, in strijd met de zoeven medegedeelde onderzoekingen van B e c k e r e n S e a r s. Als we aan de andere kant aannemen, dat de electronen door geleiding uit de onderlaag in de oxydelaag komen, dan kan uit de waarnemingen van D a v i s s o n e n G e r m e r, zoals vanzelf spreekt, niets anders geconcludeerd worden, dan dat de buitenkant van de kathode emitteert. Dit zou dus weer kloppen met de proeven van B e c k e r, zodat hieruit de conclusie getrokken zou kunnen worden, dat inderdaad de electronen door geleiding in de oxydelaag komen.

Dit behoeft echter nog niet zo te zijn, als we letten op het feit, dat de onderzoekingen van B e c k e r e n S e a r s aan de ene kant en de onderzoekingen van D a v i s s o n e n G e r m e r aan de andere kant in geheel andere temperatuurgebieden zijn verricht. (resp. 700 en 1000° K.), zodat het nog best kan zijn dat de electronen door emissie uit de onderlaag komen, welke emissie bij lage temperatuur niet en bij hogere temperatuur wél beperkend is.

Een andere mogelijkheid is nog dat de electronen bij lage temperatuur door geleiding en bij hogere temperatuur door emissie uit de onderlaag komen.

Het heeft geen zin verder op deze mogelijk-

heden in te gaan, daar we bovendien niet weten hoe een en ander een functie is van de active-ringstoestand van de oxydelaag.

Een ander bewijs dat het buitenoppervlak van de oxydekathode bij lage temperaturen (hier ongeveer $500 - 600^{\circ} \text{K}$) bepalend is voor de emissie hiervan, leverden B e c k e r en S e a r s door hun reeds gedeeltelijk medegedeelde experimenten waarbij zij door electrolyse of verdamping Ba op de kathode brachten. We zullen deze experimenten daarom wat uitvoeriger bespreken. Op een "combined cathode" op een onderlaag van Pt - 5% Ni, en bestaande uit BaO en SrO, werd door verdamping of electrolyse Ba aangebracht. De kathode bevond zich tijdens deze bewerking op kamertemperatuur, zodat we kunnen aannemen dat de aangebrachte Ba-atomen zich uitsluitend op het buitenste oppervlak van de oxydelaag hebben bevonden. Afhankelijk van de hoeveelheid opgebracht Ba werd de emissie van de kathode gemeten bij een vaste lage temperatuur. Fig. 1 en 2 geven voorbeelden van een dergelijke afhankelijkheid, zoals B e c k e r en S e a r s er verschillende van hebben gegeven. We zien hieruit, dat evenals bij een met een monomoleculaire Ba-laag bedekte W-draad, de afhankelijkheid van de emissie van de bedekingsgraad ook hier door een optimum gaat. Werd hierna de kathode op 800°K of op andere hoge temperaturen gegloeid, dan kan men veronderstellen dat het Ba door diffusie in de laag of verdamping in het vacuum van het oppervlak zal verdwijnen; inderdaad verbeterde dan ook de emis-

sie weer tijdens het gloeien en ging na verloop van tijd vrijwel door hetzelfde optimum.

Hetzelfde gedrag vertoonde een "uncombined-cathode" op een konel onderlaag.

Hoewel deze proeven bewijzen dat, althans bij deze lage temperaturen, het oppervlak van de oxydelaag bepalend voor de emissie is, en dat de emissie in wijde grenzen gevarieerd kan worden door de bedekkingsgraad van dit oppervlak met vrij Ba te variëren, is dit alleen het geval als de bedekkingsgraad van het oppervlak veranderd wordt, bij gelijkblijvende fysische en chemische samenstelling van de meer naar binnen gelegen oxydemassa. Was dit namelijk niet zo dan zou de activiteit van alle oxydekathodes, die een bepaalde optimale Ba-bezetting van het oppervlak hebben, dezelfde zijn. En uit de experimenten blijkt dit niet het geval te zijn. Bij de optimale bezetting van het oppervlak met Ba vond B e c k e r voor kathoden, die in verschillende stadia van het activeringsproces verkeerden, emissiewaarden die een factor 500 uiteenliepen.

Dit ziet men duidelijk uit het volgende onderzoek van B e c k e r en S e a r s. Een oxydekathode op konel werd zo lang op 1040° K gegloeid, dat zijn activiteit bij 500° K een constante en reproduceerbare waarde had verkregen. Daarna werd gedurende een gemeten tijd een gemeten electronenstroom in de koude kathode gezonden vanuit een andere gloeikathode. Als functie van de hoeveelheid op het oppervlak van de oxydelaag door electrolyse afgezet Ba, die evenredig is met de doorgestroomde mA-minuten, werd tel-

kens de emissie bij 500°K bepaald. Zoals we reeds van andere dergelijke onderzoeken beschreven, vonden zij ook hier dat de activiteit toenam, door een optimum ging en weer afnam. Daarna werd de kathode op 1040°K gegloeid. Tijdens dit gloeien werd weer telkens de emissie bij 500°K gemeten: zoals we konden verwachten, nam de activiteit tijdens dit gloeien eerst toe, ging door een „optimum dat weinig van het eerste verschilde en nam daarna weer af tot een constante waarde. Het bleek B e c k e r en S e a r s nu echter, dat deze constante waarde groter was dan bij het begin van het experiment na het tot constantheid gloeien op 1040°K . Deze gehele cyclus werd vele malen herhaald. Fig.3 laat de resultaten zien. Hierin zijn afgezet de emissies (500°K , bij optimale Ba-bedekkingen (curve 1) en de emissies (500°K) van de reproduceerbare toestand na het gloeien op 1040°K (curve 2) als een functie van het totale aantal mA-minuten van de doorgezonden stroom. Uit deze curven zien we duidelijk, dat de concentratie van Ba op het oppervlak niet de enige factor is die de emissie bepaalt.

Volgens B e c k e r en S e a r s interpreteren we dit experiment door aan te nemen, dat ook het Ba aanwezig in de laag bepalend is voor de emissie. Na het eerste gloeien op 1040°K hadden de concentraties van het Ba in het oxyde en op het oppervlak, constante en onderling in evenwicht zijnde waarden bereikt bij die temperatuur. Als nu de concentratie van het Ba op het oppervlak toeneemt, wordt hier na verloop van tijd de bedekking voor de optimale stroom bereikt en weer

overschreden. Wordt daarna weer op 1040° K gegloeid, dan heeft het oppervlak een voor deze temperatuur te grote concentratie aan Ba atomen; deze diffunderen daarom naar binnen, waardoor de concentratie van het Ba in het oxyde toeneemt. Na elke behandeling werd de concentratie van het Ba in het oxyde groter en dit is de reden waarom de twee curven van fig. 3 stijgen bij toenemend aantal mA-minuten.

Bij deze redenering is gebruik gemaakt vande onderstelling, dat Ba bij niet te lage temperaturen door de laag heen kan diffunderen. Dat dit zo moet zijn, zien we al direct daaruit dat het Ba, dat bij de thermische of electrolytische activering aan de onderlaag vrijkomt, het oppervlak moet bereiken om deze zijn gunstige emissieeigenschappen te verlenen. Deze diffusie kan door de kristallen van het oxyde heen of meer waarschijnlijk langs de oppervlakken daarvan plaats vinden.

Een ander argument voor deze diffusie werd door B e c k e r gegeven. Deze redenering gaat als volgt: Is het aan de ene kant mogelijk de emissie met bijv. een factor 30000 te verhogen door bedamping van het oppervlak met Ba, aan de andere kant kan men van een goed geactiveerde oxydekathode zeer veel Ba afdampen, zonder dat de emissie hierdoor meer dan een factor 10 afneemt. De hoeveelheid hierbij verdampt Ba is zo groot, dat dit zeker niet allemaal op de oppervlakte heeft kunnen zitten. Dit verdampende Ba moet dus uit het inwendige van het oxyde door diffusie aan het oppervlak gekomen zijn.

Het beeld, dat we dus nu van de oxydekathode hebben, is als volgt :

Het tijdens de activering door electrolyse of reductie gevormde vrije Ba, dat zich door diffusie door de oxydelaag kan verspreiden, is essentieel voor goede emissie. Zowel het gehalte aan vrij Ba van het buitenste oppervlak, als van het inwendige van de oxydelaag, beïnvloeden de emissie. Bij een bepaald Ba gehalte van het inwendige van de oxydelaag wordt de emissie (bij temperaturen $< 700^{\circ}\text{K}$) bepaald door de toestand waarin dit buitenste oppervlak verkeert. Door de concentratie aan vrij Ba op dit oppervlak te variëren, kan namelijk de emissie zeer belangrijk worden beïnvloed. Bij een ander Ba gehalte van het inwendige van de oxydelaag krijgen we andere emissiewaarden, die echter ook nu weer door het gehalte aan vrij Ba van het oppervlak aanzienlijk beïnvloed kunnen worden. In hoeverre het gehalte aan vrij Ba van het inwendige van de oxydelaag alleen maar van invloed is op de emissie der electronen, of ook op het transport daarvan door de oxydelaag, is een vraag waar we ons tot nu toe nog maar zijdelings mede bezig hebben gehouden. In het volgende zullen we nu juist in het bijzonder dit probleem van het transport der electriciteit door de laag heen aan een nauwkeurige analyse onderwerpen. Zeer in het kort willen we op dit moment alleen nog maar opmerken dat hierover verschillende inzichten bestaan of bestaan hebben. Zo meent Lowry, zoals we al opgemerkt hebben, dat de electronen door diffusie door de poriën naar buiten komen, maar hij laat zich er niet over uit

hoe hij zich dit precies voorstelt. R e i m a n n en medewerkers menen dat de electronen van het ene naar het andere kristal in de poreuze oxydemassa door emissie getransporteerd worden, en in de kristallen zelf door geleiding. Tegenwoordig is de algemeen geldende opvatting¹ dat de electronen door geleiding in de "overmaat halfgeleider" BaO-SrO van de onderlaag naar de oppervlakte van de kathode komen. Met de porositeit wordt vrijwel geen rekening gehouden.

We zullen in dit proefschrift een hypothese ontwikkelen, die op ongedwongen wijze alle door anderen en door ons gevonden verschijnselen kan verklaren, die in hun totaliteit niet door de huidige opvatting verklaard kunnen worden. De porositeit van de laag speelt hierin juist een belangrijke rol.

Voordat we echter de onderzoeken van anderen en van onszelf over dit transportprobleem bespreken, zullen we eerst het probleem van de electriciteitsgeleiding door de vaste stof van een algemeen standpunt bezien.

1) G.Hermann und S.Wagener, Die Oxydkathode.
2 dln. J.A.Barth. Leipzig. 1943 en 1944 .

HOOFDSTUK III.

HET IONENGELEIDINGSVERMOGEN IN VASTE STOFFEN.

Het geleidingsvermogen bij vaste stoffen kan, zoals de ervaring leert, geschieden door ionen en/of electronen. We zullen eerst het ionen- of electrolytisch geleidingsvermogen kort bespreken¹.

Noodzakelijk voor de geleiding is het optreden van een zeker aantal lege plaatsen in het rooster of ionen op tussenroosterplaatsen; we zullen beide stoornplaatsen noemen. Deze stoornplaatsen kunnen ontstaan door thermische beweging, door zekere onzuiverheden, of door afwijking van de stoechiometrie. Ook zijn er nog stoffen bekend, waarvan de kristalstructuur zodanig is dat het ene ion een gewoon rooster vormt, terwijl de andere ionen willekeurig verdeeld zijn over een aantal mogelijke plaatsen, groter in aantal dan deze ionen, zodat er op deze wijze lege plaatsen in het rooster aanwezig zijn.

1) M.F. Wanning, M.E. Bell, Rev. Mod. Phys. 12, 215, 1940.

a. Door thermische beweging kunnen bij stoichiometrische kristallen op 4 manieren stoorplaatsen ontstaan :

- 1^o. lege anionplaatsen, tezamen met de op tussenroosterplaatsen zittende overeenkomstige anionen.
- 2^o. lege kationplaatsen, tezamen met de op tussenroosterplaatsen zittende overeenkomstige kationen. Deze beide typen worden *F r e n k e l* - stoorplaatsen genoemd.
- 3^o. lege roosterplaatsen in gelijk aantal voor anionen en kationen, die vanuit het ideale rooster ontstaan gedacht kunnen worden door overbrenging van de overeenkomstige anionen en kationen naar het oppervlak. Dit zijn de z.g. *S c h o t t k y* - stoorplaatsen.
- 4^o. gelijke aantallen kationen en anionen op tussenroosterplaatsen zonder gelijktijdige aanwezigheid van lege plaatsen.

Ook combinaties hiervan kunnen voorkomen, maar meestal liggen de energieën voor de verschillende gevallen zo uiteen, dat in een bepaald kristal slechts een type voorkomt. Van het 4de type is overigens nog geen voorbeeld gevonden.

b. Door onzuiverheden kunnen lege plaatsen op de volgende manier ontstaan: een kristal van AgCl dat met enkele procenten CdCl_2 mengkristallen kan vormen in het AgCl rooster, bevat lege plaatsen in het kationenrooster in aantal gelijk aan de helft van het aantal toegevoegde Cd^{++} ionen. Door de tweewaardigheid van de Cd^{++} ionen immers worden de Cl^- ionen slechts door half zoveel Cd^{++} io-

nen geneutraliseerd als Ag^+ ionen.

c. Afwijkingen van de stoechiometrie kunnen lege plaatsen veroorzaken, doordat bijv. bij overmaat van de electronengatieve component de ionen daarvan zich bevinden op de normale anionenplaatsen, terwijl een gelijk aantal kationen - plaatsen onbezet zijn. (zie hiervoor verder hoofdstuk IV).

Bij een bepaalde temperatuur wordt volgens de thermodynamica in ionenroosters het aantal door de thermische beweging veroorzaakte stoorplaatsen (n) gegeven door:

$$\eta = Ne^{-\frac{E}{2kT}} \quad 1)$$

als $N \gg n$ het aantal roosterpunten is en E de energie nodig om een ion van een roosterplaats naar een stoorplaats te brengen. De energie E kan soms berekend of geschat worden, waarbij dan rekening gehouden moet worden met de Coulomb-aantrekking der ionen, de Bern-afstoting, de aantrekking volgens v. d. Waals en de polarisatie, veroorzaakt door de lege plaats of het ion op de tussenroosterplaats, in zijn omgeving met bepaalde dielectriciteitsconstante.

De factor $\frac{1}{2}$ in de e -macht van form. 1 wordt bij de Frankel-stoorplaatsen veroorzaakt doordat er hier altijd gelijktijdig een lege plaats en een tussenroosterplaats gevormd worden, en bij de Schottky-stoorplaatsen doordat in een ionenrooster er altijd gelijktijdig een anion- en een kationgat moet ontstaan om in het

inwendige van het kristal de neutraliteit te handhaven.

Uit berekeningen en metingen blijkt dat bij stoffen als AgCl en AgBr de typen 1 en 2 zullen voorkomen en bij NaCl, KCl type 3 waarschijnlijk is.

Nu zal in het algemeen tussen twee tussenroosterplaatsen of tussen een roosterplaats en een lege plaats een potentiaalberg aanwezig zijn, waarover het ion onder invloed van de electrolytische geleiding, door de thermische energie heen geholpen moet worden. Als we de hoogte hiervan de activeringsenergie U noemen, wordt het geleidingsvermogen σ gegeven door

$$\sigma = ae^{-\frac{U+E/2}{kT}} \quad 2)$$

Daar in principe de geleiding zowel door middel van anionen als door kationen kan plaats vinden, kunnen we zowel bij tussenroosterplaatsengeleiding als ook bij gatengeleiding telkens twee activeringsenergieën verwachten.

De berekening van de energie U is moeilijk en geeft onbetrouwbare resultaten.

Uit deze berekeningen blijkt echter dat bij de typen 1 en 2 zowel E als U groter zijn voor grote ionen, zodat we voor dit type geleiding, de Frenkel-Jost geleiding, bijna altijd unipolaire geleiding moeten verwachten. D.w.z. bij stoffen zoals AgCl en AgBr zal slechts één ion en wel het Ag-ion als electriciteitsdrager optreden, wat ook inderdaad gevonden is.

Bij type 3, het Schottky-type, is E

voor anion en kation ongeveer van dezelfde grootte, maar ook hier is U groter voor grote ionen, zodat we begrijpen dat bij NaCl en KCl de anionen eerst bij veel hogere temperatuur aan de electriciteitsgeleiding gaan deelnemen.

Bekijken we nu de experimentele gegevens over de temperatuursafhankelijkheid van het ionengeleidingsvermogen. Als we $\log \sigma$ tegen $1/T$ uitzetten zien we overeenkomstig form. 2 inderdaad soms wel eens een rechte lijn, zoals in fig. 4. voor PbCl_2 . Meestal echter neemt de $\log \sigma - 1/T$ lijn, als we het temperatuursgebied maar groot genoeg nemen, een min of meer gebogen vorm aan, zodanig dat het alle schijn heeft dat in verschillende temperatuursgebieden verschillende activeringsenergieën een rol spelen en het geleidingsvermogen als volgt voorgesteld kan worden :

$$\sigma = A_1 e^{-\frac{B_1}{T}} + A_2 e^{-\frac{B_2}{T}}$$

3)

Bij het PbI_2 (fig. 4) krijgen we deze twee activeringsenergieën doordat zowel het kation als het anion aan de stroomgeleiding deelnemen, daar uit metingen van transportgetallen gebleken is, dat we hier inderdaad met bipolaire geleiding te doen hebben.

In de meeste gevallen waar een bocht in de $\log \sigma - 1/T$ curve voorkomt, hebben we echter met unipolaire geleiding te maken, zoals bijv. bij AgCl , terwijl bij zouten zoals NaCl en NaF bij lagere temperatuur unipolaire kationengeleiding aanwezig is met een bocht in de $\log \sigma - 1/T$ curve,

(zoals bij AgCl) en eerst bij veel hogere temperatuur het mede optreden van anionen geleiding merkbaar wordt.

Het optreden van de lage temperatuurtak, die een kleinere activeringsenergie heeft, kan op verschillende manieren verklaard worden.

Experimenteel blijkt dat de ligging (niet de helling) van deze tak in de $\log \sigma - 1/T$ grafiek van de voorbehandeling en zuiverheid van de stof afhangt. Kristallen bijv. die, na een tijd lang op een temperatuur dicht onder het smeltpunt te zijn gehouden, plotseling worden afgekoeld, of die betrekkelijk onzuiver zijn, vertonen in het lage temperatuurgebied een groter geleidingsvermogen dan kristallen die langzaam zijn afgekoeld of gezuiverd zijn. Daarom wordt de lage temperatuurtak ook wel het "structuregevoelige" geleidingsvermogen genoemd, in tegenstelling met het "structureonvoelige" geleidingsvermogen van de hoge temperatuurtak, daar dit niet door de zoeven genoemde behandelingen beïnvloed wordt.

Smekal¹ verklaart de kleinere activeringsenergie en de structuregevoeligheid van de lage temperatuurtak door aan te nemen, dat dit geleidingsvermogen veroorzaakt wordt door ionengeleiding langs poriën, scheuren (Lockerstellen) of korrelgrenzen, in het kristal.

Jost² en Wagner³ echter gaan er

1) A. Smekal, Handbuch der Physik, J. Springer, Berlin 1933, 24/2 bldz 878.

2) W. Jost, Z.f.Chem. B7, 234, 1930.

3) C. Wagner " " " B22, 181, 1933.

van uit, dat bij afkoeling van een kristal vanaf de smelt bij elke temperatuur een andere concentratie aan stoorplaatsen de evenwichtsconcentratie is. Deze evenwichtsconcentratie kan zich slechts door diffusie instellen. Nu is diffusie een langzaam proces, zodat bij afkoeling bij voldoende lage temperaturen de concentratie aan stoorplaatsen door onvoldoende diffusie hoger zal zijn dan de evenwichtsconcentratie bij deze lage temperatuur, terwijl enkele honderden graden beneden het smeltpunt de diffusie zo langzaam is geworden, dat we het aantal stoorplaatsen als onafhankelijk van temperatuur en tijd kunnen beschouwen. Dat de activeringsenergie bij lage temperatuur meestal ongeveer de helft is van de activeringsenergie bij hoge temperatuur, dat er tussen de constanten A_1 en A_2 een verhouding van ongeveer 10^6 bestaat, dat de lage-temperatuurlijn niet zo goed reproduceerbaar is als de tak bij hoge temperatuur en beïnvloed wordt door de voorgeschiedenis en het gehalte aan onzuiverheden, kan allemaal door deze theorie verklaard worden.

De wet van F a r a d a y moet natuurlijk evenzo goed gelden voor electrolytische geleiding in vaste stoffen als voor gesmolten zouten en oplossingen in water. De toepassing van deze wet bij vaste stoffen voert evenwel soms tot moeilijkheden, vooral doordat de electrolyse producten zich niet in een samenhangende laag op de elektrode afzetten maar in de vorm van sterk vertakte dendrieten, die niet van het materiaal gescheiden kunnen worden. T u b a n d t en medewerkers

hebben echter methoden ontwikkeld, waarbij deze moeilijkheden omzeild worden. Het blijkt nu dat bij sommige stoffen de wet van F a r a d a y niet op gaat, omdat slechts een gedeelte van de stroom door ionen wordt vervoerd. Het andere gedeelte wordt dan blijkbaar door electronen getransporteerd. Ook zijn er stoffen gevonden waarbij de stroom geheel door electronen gedragen wordt. In tegenstelling met de electronengeleiding in metalen, neemt bij deze stoffen het electronengeleidingsvermogen met de temperatuur toe, en wel exponentieel.

H O O F D S T U K IV.

HET ELECTRONENGELEIDINGSVERMOGEN IN VASTE STOFFEN.

W i l s o n¹ was de eerste die een theorie opstelde welke de exponentiele afhankelijkheid van het geleidingsvermogen van de temperatuur bij halfgeleiders verklaarde. Hij ging van de quantum mechanische opvatting uit, volgens welke alle electronen zich vrij in het periodieke veld van het rooster kunnen voortbewegen. In een dergelijk veld kunnen de electronen echter niet alle mogelijke energieën bezitten. Integendeel, de energieniveaux kunnen we verdelen in banden van toegestane energieniveaux. Als de hoogste band van toegestane energieniveaux bij $T = 0^{\circ} K$ slechts gedeeltelijk gevuld is, zal er bij alle temperaturen elektrische geleiding plaats kunnen vinden, omdat de electronen in het elektrische veld, waardoor de geleiding tot stand komt, energie kunnen opnemen, daar er in de slechts gedeeltelijk gevulde band nog onbezette hogere energieniveaux

1) A.H. Wilson, Proc. Roy. Soc. A 133, 458, 1931.

zijn die slechts zeer weinig in 'energie met de bovenste bezette energieniveaux verschillen. Metalen zijn stoffen waarbij dit het geval is. Indien echter de electronen bij $T = 0^{\circ} K$ juist een band van toegestane energieniveaux opvullen, kunnen de electronen in het aangelegde elektrische veld de hierin verkrijgbare energie niet opnemen, daar deze energie, behalve bij extreem hoge velden, niet voldoende is om de energieniveaux in de eerst volgende lege band te bezetten. In de geheel gevulde band zelf is dit vanwege het P a u l i - verbod uitgesloten. Een dergelijke stof is een isolator.

W i l s o n veronderstelde nu, dat een "intrinsieke" halfgeleider een stof is, waarbij de bovenste gevulde band en de onderste lege band veel dichter bij elkaar liggen op de energieschaal dan bij een isolator, zodat er bij voldoende hoge temperatuur, door middel van thermische excitatie, een zodanig aantal electronen energieniveaux in de onderste "lege" band (de geleidingsband) heeft ingenomen dat merkbare geleiding kan optreden.

G u d d e n¹ vroeg zich af of dergelijke halfgeleiders inderdaad zouden bestaan. Het was hem namelijk opgevallen dat de bekende halfgeleiders hun geleidingsvermogen te danken hebben aan de aanwezigheid van "onzuiverheden" in vaste op-

1) B.Gudden, Ber.Phys.Soc.Erlangen 62, 28, 1931.

lossing en dat de waarde van het geleidingsvermogen zeer gevoelig is voor de concentratie van deze "onzuiverheden". Inderdaad kan gezegd worden dat tot nu toe slechts zelden halfgeleiding bij zuivere stoffen, z.g. "intrinsieke" halfgeleiding, gevonden is.

Deze "onzuiverheden" kunnen zijn vreemde atomen, zoals bijv. Cu in ZnS, phosphoren, of ook wel een overmaat van een van de samenstellende elementen van de verbinding boven de stoechiometrisch vereiste hoeveelheid. Zo hangt bijv. het geleidingsvermogen van Cu_xO af van de hoeveelheid overmaat zuurstof; het geleidingsvermogen van ZnO hangt daarentegen af van de hoeveelheid overmaat Zn in de verbinding.

Wilson breidde daarom zijn theorie uit om ook deze stoffen in zijn beschouwingen te kunnen betrekken. Bij halfgeleiders met "onzuiverheden" of "stooratomen", z.g. "extrinsieke" halfgeleiders, kunnen de electronen van de stooratomen zich niet vrij door het rooster bewegen, tenzij door thermische excitatie of anderszins zoveel energie toegevoerd wordt dat hun energie nu in de lege band van de zuivere stof ligt. (fig. 5) Het hangt van de afstand van de stoorniveaux en van de volle band tot de lege band, tezamen met de concentratie van de stoorniveaux, af, of de electronen in de geleidingsband bij een bepaalde temperatuur voor het grootste gedeelte geleverd worden door de stooratomen, of uit de volle band.

1) A.H. Wilson, Proc. Roy. Soc. A134, 277, 1931.

van het rooster van de zuivere stof komen. Extrinsicke halfgeleiders, zoals we zoeven geschetst hebben, waarbij dus de stroom gedragen wordt door electronen die door excitatie uit, bij lage temperatuur gewoonlijk bezette, stoorniveaux in de geleidingsband geworpen zijn, worden normale extrinsicke halfgeleiders genoemd, of ook wel overmaat- of reductiehalfgeleiders. In een ander soort halfgeleider wordt het geleidingsvermogen veroorzaakt door de aanwezigheid van lege stoorniveaux even boven de bovenste volle band liggend, als bij deze halfgeleiders bijv. door thermische energie de electronen uit de volle band over de kleine energieafstand heen naar deze stoorniveaux worden geëxciteerd, blijven er in de volle band "positieve gaten" achter, die nu voor de stroomgeleiding zorg kunnen dragen. (fig. 6) Dergelijke stoffen heten abnormale, ondermaat- of oxydatiehalfgeleiders.

Uit het overzicht dat we bij de bespreking van de ionengeleiding gegeven hebben, zal het duidelijk zijn dat er bij halfgeleiders verschillende typen stoorplaatsen zijn voor te stellen van niet stoechiometrische samenstelling.

Beschouwen we eerst de normale halfgeleiders, dan is wel het belangrijkste type hiervan dat, waarin metaalatomen (bijv. vreemde atomen zoals Cu in ZnS fosphoren, of overmaat Zn atomen in ZnO) op tussenroosterplaatsen zitten.

Het bezwaar dat men hiertegen aan kan voeren, namelijk dat een atoom meestal te groot is om een tussenroosterplaats in te nemen, wordt voor een

groot deel weggenomen door het feit, dat men het ook kan beschouwen als een positief ion op een tussenroosterplaats dat een electron gevangen ("trapped") heeft. De energie die nodig is om het electron uit het veld van het ion naar de geleidingsband te brengen, is veel minder dan de ionisatiepotentiaal van het atoom, daar dit proces zich afspeelt in een medium met betrekkelijk hoge dielectriciteitsconstante. Om dezelfde reden is ook de straal van de baan, waarin het gevangen electron zich beweegt, veel groter dan in het vrije atoom. Het is mogelijk dat deze tot 4 of 5 maal groter is dan bij vrije atomen¹.

De tweede manier waarop overmaat metaal in een ionenkristal opgenomen kan worden is deze, dat het kristal meer lege roosterpunten (Schottky-defecten) van negatieve ionen bevat dan lege roosterpunten die ontstaan zijn door verwijdering van positieve ionen. Om aan de electroneutraliteit te voldoen, moeten nu aan het kristal een voldoende aantal electronen worden toegevoegd, die gaan zitten op de roosterpunten waar een negatief ion ontbreekt. Het electron wordt in het veld dat ontstaan is door de verwijdering van het negatieve ion op dezelfde manier gevangen als we boven reeds beschreven, zodat zijn baan de omringende positieve ionen zal omvatten.

Het schijnt echter zo te zijn, dat deze laatste soort stoorplaatsen slechts aanleiding geeft tot een merkbare electronengeleiding, als de tem-

1) N.F.Moot and R.W.Gurney, Electronic processes in ionic crystals, Oxford, 1940.

peratuur zo hoog is dat ook al electrolytische geleiding optreedt. (gekleurd KCl en NaCl)²

Bij de abnormale, extrinsieke halfgeleiders is het juist het type dat met het laatstgenoemde overeenkomt, dat het enig voorkomende blijkt te zijn.

Hierbij hebben we te maken met roosterpunten waar een positief ion ontbreekt. Het veld dat hierdoor ontstaat zal tengevolge hebben, dat van een van de negatieve ionen die aan het gat grenzen een electron zal ontbreken. Ook dit "positieve gat" kan verdeeld zijn over verschillende aangrenzende negatieve ionen. Bij dit type komt het atoom op de tussenrooster-plaats als stoorniveau niet voor. Dit is begrijpelijk, het gaat hier niet om ionen die een electron vangen, maar om electronegatieve atomen (zuurstof of zwavel), die uit de volle band een electron opnemen. Hier geldt het bezwaar, dat het moeilijk voor te stellen is hoe een atoom op een tussenroosterplaats gebracht kan worden, wel degelijk.

Abnormale halfgeleiders bevatten dus altijd een ondermaat aan metaal.

Hoewel in principe elk oxyde, sulfide of halogenide zowel een overmaat - als een ondermaat-halfgeleider kan zijn, is bij een bepaalde verbinding meestal slechts één type van halfgeleiding mogelijk. Volgens een door Meyer¹ opgestelde regel die in zeer vele gevallen opgaat, zijn verbindingen, waarin het metaal in zijn hoogste waardigheid voorkomt, normale, en verbindin-

1) W. Meyer, Z. Physik 85, 278, 1933.

2) N.F. Mott and R.W. Gurney, Electronic processes in ionic crystals, Oxford, 1940.

gen, waarin het metaal in zijn laagste waardigheid voorkomt, abnormale extrinsieke halfgeleiders.

Als N het aantal bij $T=0^{\circ}\text{K}$ door electronen bezette stoorplaatsen is, waarvan de energieniveaux tot de onderste lege band een afstand E hebben, dan is het aantal electronen, dat bij de temperatuur T door thermische excitatie in die onderste geleidingsband aanwezig is:

$$n = 2 \cdot N^{1/2} \left(\frac{2 \pi m k T}{h^2} \right)^{3/4} e^{-\frac{E}{2kT}} \quad 4)$$

welke formule we ook als volgt kunnen schrijven:

$$n = 2 \left(\frac{2 \pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{1/2 E + 1/2 k T \ln \left(\frac{2 \pi m k T}{h^2 N^{2/3}} \right)^{3/2}}{kT}} \quad 5)$$

In deze laatste formule die de universele constante $\left[\frac{2 \pi m k T}{h^2} \right]^{3/2}$ voor de e -macht heeft staan, komt dus in de exponent van de e -macht de thermodynamische potentiaal ζ van de electronen in de vaste stof voor

$$\zeta = 1/2 E + 1/2 k T \ln \frac{1}{h^3 N} \left(2 \pi m k T \right)^{3/2} \quad 6)$$

die blijkens de formule afhankelijk is van de temperatuur en het aantal stoorplaatsen.

In een energieniveauschema kunnen we dus de volgende niveaux tekenen (fig. 17).

Uit het aantal electronen per volumeneenheid (n), dat zich in de geleidingsband bevindt, berekenen we met de formule

$$\sigma = e.v.n.$$

7)

het geleidingsvermogen. Hierin stelt v de beweeglijkheid der electronen voor die slechts weinig met de temperatuur varieert en e de lading van een electron. Het geleidingsvermogen zal dus op de zelfde wijze als het aantal electronen in de geleidingsband exponentieel met de temperatuur variëren. Zetten we nu $\log \sigma$ tegen $1/T$ uit, (zie fig.8) dan vinden we op de bekende manier uit de helling van de rechte dat deel van de in exponent voorkomende energie, dat niet afhankelijk is van de temperatuur. D.w.z. we vinden dus niet de thermodynamische potentiaal, maar het energieverval E (althans het energieverval tussen stoorniveau en lege band bij $T = 0^\circ \text{K}$, indien ook dit energieverval van de temperatuur afhankelijk mocht zijn).

Het blijkt echter experimenteel, dat dit energieverval E nog weer van de concentratie van de stoorplaatsen afhankelijk is, zoals bij WO_3 ¹, Al_2O_3 en Ta_2O_5 ² en TiO_2 ³, ZnO ⁴, Fe_2O_3 ⁵ is aangetoond. Fig. (9) laat bijv. zien hoe bij ZnO met toenemend aantal stoorplaatsen het geleidingsvermogen groter en de helling in de $\log \sigma - 1/T$ curve kleiner wordt.

Dit verschijnsel is nog niet voldoende ver-

- 1) W.Meyer, Z.Physik. 85, 278, 1933.
- 2) W.Hartmann, Z.Physik, 102, 709, 1936.
- 3) W.Meyer, Z.techn.Physik. 16, 355, 1935.
- 4) O.Fritsch, Ann.Phys. 22, 375, 1935.
- 5) W.Meyer, H.Neldel, Z.techn.Physik, 18, 588, 1937.

klaard. Het is evenwel duidelijk dat hiervoor wel enigerlei interactie tussen de stoorplaatsen moet worden aangenomen. Uit de geciteerde metingen volgt, dat deze interactie begint bij een stoorplaatsenconcentratie van ongeveer 0.1 %. Men kan hieruit concluderen dat deze stoorplaatsen een straal hebben van ongeveer vijf maal de atoomafstand in het kristal. Zoals we reeds gezien hebben is dit niet onmogelijk.

Hebben we te maken met twee soorten stoomniveaux met verschillende afstanden tot de lege band of met een intrinsieke halfgeleider die stoorplaatsen bevat, dan blijkt uit berekening dat het geleidingsvermogen voorgesteld kan worden als de som van twee e-machten

$$\sigma = A_1 e^{-E_1/kT} + A_2 e^{-E_2/kT}$$

8)

waarin E_1 en E_2 de halve energiever verschillen zijn tussen de twee soorten stoomniveaux en de lege band of tussen het stoomniveau resp. de bovenste volle band met de lege band.

Zetten we nu $\log \sigma$ tegen $1/T$ uit, dan vinden we fig. 10.

Bij de afleiding van form. 4 is onder meer aangenomen, dat bij $T=0^\circ\text{K}$ alle N stoorplaatsen door electronen bezet zouden zijn. Dit behoeft echter niet altijd het geval te zijn.^{1,2.}

Misschien doet dit geval zich nog het zuiverst

- 1) B.R.A. Nyboer, Proc. Phys. Soc. 51, 575, 1939.
- 2) J.H. de Boer en W.C.v. Geel, Physica, 2, 286, 1935.

voor bij stoorplaatsen gevormd door vreemde atomen in een geheel in temperatuursevenwicht zich bevindend kristal.

Zoals we reeds bij de ionengeleiding gezien hebben, zijn er in elk kristal stoichiometrisch of niet, als temperatuur maar hoog genoeg is, een zeker aantal stoorplaatsen aanwezig. Bij vele halfgeleiders is de temperatuur waarop ze gemaakt worden zo hoog, dat de concentratie van deze stoorplaatsen vrij groot kan zijn. We beschouwen op het ogenblik uitsluitend halfgeleiders bij temperaturen, waarop de ionengeleiding verwaarloosbaar is. Bij het afkoelen van de stoffen zal, daar de diffusie van deze stoorplaatsen even snel als de ionengeleiding naar nul gaat, een zeker aantal van deze stoorplaatsen ingevroren worden. Dus in een werkelijk kristal van een niet-stoichiometrische halfgeleider kunnen we, behalve de n_1 stooratomen (die de niet-stoichiometrische samenstelling veroorzaken) ook nog n_2 stoorionen verwachten. We hebben dan $n_1 + n_2$ niveaus waarin de electronen gevangen kunnen worden en slechts n_1 beschikbare electronen. Voor het aantal n van de electronen dat onder deze omstandigheden bij een temperatuur T in de geleidingsband voorkomt, hebben we de formule (als $n \ll n$)¹

$$n = \frac{n_1}{n_2} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-E/kT} \quad 9)$$

1) N.F.Mott en R.W.Gurney, *Electronic processes in ionic crystals*, Oxford, 1940, blz. 159.

zolang $n \ll n_2$.

Bij hogere temperaturen echter wordt het aantal geëxciteerde electronen steeds groter, zodat bij stoffen waar $n_1 \gg n_2$ we dan het andere grensgeval $n \gg n_2$ krijgen. Hiervoor geldt :

$$n = n_1 \cdot \frac{1/2 \cdot 2\pi m k T^{3/4}}{h^2} e^{-\frac{E}{2kT}} \quad 10)$$

Voor deze stoffen ($n_1 \gg n_2$) is er een kritische temperatuur T_c , waarbij de ene temperatuursafhankelijkheid in de andere overgaat. Zetten we bij deze stoffen $\log \sigma$ tegen $1/T$ uit dan vinden we fig. 11.

We kunnen dus uit een bepaald gedeelte van de $\log \sigma - 1/T$ kromme nooit met zekerheid de active - ringsenergie bepalen, de helling kan E of $E/2$ geven.

Zoals we zien, is de bocht in deze $\log \sigma - 1/T$ curve (fig. 11) net andersom als die bij het optreden van twee verschillende soorten stoorplaatsen voorkomt. Het gedeelte met geringe helling treedt daar bij lage temperatuur op. Hier vinden we het gedeelte met kleine helling juist bij hoge temperatuur.

Met al deze mogelijkheden in gedachten wordt het zeer onzeker, uit $\log \sigma - 1/T$ curven, vooral als deze slechts over een beperkt temperatuursgebied zijn bepaald, activeringsenergieën te berekenen.

H O O F D S T U K V.

ONDERSCHIED TUSSEN IONEN- EN ELECTRONENGELEIDING.

Hoewel in principe beide soorten hun bijdrage zullen leveren, zal toch voor een gegeven stof in een bepaald temperatuurgebied, een soort overheerssen.

Er zijn een aantal verschijnselen, die ionengeleiding begeleiden. Polarisation is er een van. Hierdoor wordt bij constant gehouden aangelegd potentiaalverschil de stroom met de tijd geringer. Dit kan bij kamertemperatuur soms uren duren, waar bij de stroom dan tot 0,001 of lager van zijn beginwaarde kan dalen. Worden nu de elektroden kortgesloten, dan gaat er in het circuit een stroom in tegengestelde richting als de oorspronkelijke lopen. Ook deze ontladingsstroom wordt met de tijd steeds kleiner en tenslotte nul. Om deze verschijnselen te verklaren wordt algemeen aangenomen, dat de vermindering van de stroom met de tijd veroorzaakt wordt doordat er in het kristal een tegen e.m.k. wordt opgebouwd, welke tegenpotentiaal na kortsluiting de ontladingsstroom doet lopen.

H o c h b e r g en J o f f é¹ onderzochten de afhankelijkheid van de polarisatie e.m.k., nadat de stroom constant was geworden, voor verschillende temperaturen en aangelegde potentiaalverschillen. Uit fig. 12 zien we dat de polarisatie e.m.k. bij stijgende temperatuur snel afneemt. Ook bleek hun dat de constante toestand bij hogere temperatuur sneller bereikt wordt. Bij voldoende hoge temperatuur kon geen polarisatie gevonden worden.

Een van de beste methoden om te onderscheiden tussen ionen- en electronengeleiding is een onderzoek naar het H a l l -effect. Als loodrecht op een electronenstroom een magnetisch veld wordt aangelegd, ontstaat een potentiaalverschil loodrecht op het vlak van de stroom en het magnetisch veld. Hoewel soms ook voor een niet electrolytische geleider het H a l l -effect over een bepaald temperatuurgebied nul kan zijn, is het voor electrolytische geleiding altijd nul.

Een ander verschijnsel dat electrolyse meestal met zekerheid laat vaststellen, is het werkelijk verschijnen van materiaal aan de electrode. Als bij een kleine stroomsterkte slechts geringe hoeveelheden stof aan de elektroden worden afgezet, bestaat echter het gevaar dat veel hiervan door verdamping of diffusie aan de waarneming onttrokken wordt.

In vele gevallen, we hebben het er al over gehad, vormt een metaal, dat wordt afgezet, niet

1) B. Hochberg en V. Joffé, Zeits. f. Physik, 66, 172, 1930.

een gladde film op de electrode maar plaatselijke afzettingen. Daar op deze punten de veldsterkte dan groter wordt, wordt hier steeds meer metaal afgezet, meestal in den vorm van sterk vertakte z.g. metaalbomen. Soms overbruggen deze bomen de gehele kathode-anode afstand; de stroom gaat dan geheel door deze "bruggen" en er is geen verdere electrolyse meer. Het gehele proces van boom- en tenslotte soms brugvorming gaat met stroomtoename gepaard.

De afscheiding van electrolyseproducten kan met behulp van de wet van F a r a d a y gebruikt worden om vast te stellen, welk gedeelte van de stroom, bij een bepaalde stof, door electronen en welk gedeelte door ionen vervoerd wordt. Zoals we reeds hebben opgemerkt ondervindt deze methode moeilijkheden door het optreden van dendritisch vertakte afzetting van de electrolyseproducten, die niet van het materiaal gescheiden kunnen worden. De methoden die T u b a n d t hiervoor ontwikkeld heeft omzeilen in vele gevallen deze moeilijkheid en laten zelfs toe uit te maken welk gedeelte van de electrolytische geleiding door het anion en welk gedeelte door het kation verzorgd wordt. Toch kan ook hier de diffusie van de electrolyseproducten zelfs bij kamertemperatuur veroorzaken, dat men tot geheel foutieve conclusies komt.¹

Het is duidelijk, dat men, met het oog op het

1) C. Wagner, Z.f. Physik. Chem. B21, 42, 1933.

ontstaan van halfgeleiding in isolatoren, wanneer deze een afwijking van de stoechiometrie vertonen tezamen met de activeringsverschijnselen bij de oxydekathode, die met een optreden van een overmaat vrij Ba in het BaO samenhangen, al weldra tot de gedachte kwam dat de geactiveerde oxydekathode een overmaat halfgeleider zou zijn, waarbij het transport van electronen naar het emitterende oppervlak toe hoofdzakelijk door electronengeleiding zou plaatsvinden.

Voordat we nu, mede in dit licht, de resultaten van verschillende onderzoekingen over het geleidingsmechanisme zullen bespreken, willen we eerst de resultaten van de theorie van W i l - s o n voor de thermische emissie van dergelijke halfgeleiders mededelen.

HOOFDSTUK VI.

DE THERMISCHE EMISSIE VAN HALFGELEIDERS.

Hiertoe beschouwen we nogmaals het energieschema van een overmaat (reductie) halfgeleider en nu speciaal het oppervlak daarvan, waar zich namelijk een potentiaaldrempel bevindt. (fig.7) Hoe deze potentiaaldrempel tot stand komt, zullen we hier niet behandelen, al is het zeer waarschijnlijk, gezien de proeven van Becke r, dat aan de oppervlakte geadsorbeerd Ba de hoogte van deze potentiaaldrempel kan beïnvloeden. Om geëmitteerd te worden, moeten de electronen door thermische excitatie vanuit de stoorplaatsen in de geleidingsband gebracht worden en daarbij zoveel energie verkrijgen, dat ze in staat zijn over de potentiaaldrempel heen in het vacuum te komen.

De theorie geeft voor de verzadigingsstroom per oppervlakte eenheid :

$$I_s = 2e \left(\frac{(2m)^{1/2} k^{5/2}}{h^3} \right)^{1/2} N^{1/2} T^{5/4} e^{-\frac{1/2 E + V}{kT}} \quad 11)$$

waarin e de lading der electronen,

N het aantal stoorplaatsen per volume eenheid

T de temperatuur

en E en V de in fig. 7 aangeduide energiever- schillen zijn.

E de "inwendige uittreepotentiaal" is de energie die ook in de formule voor het geleidingsvermogen voorkomt. V wordt de uitwendige uittreepotentiaal genoemd.

We kunnen de formule voor de verzadigings- stroom ook anders schrijven. Door eenvoudige om- vorming krijgen we namelijk :

$$I_s = e \frac{4\pi m k^2 T^2}{h^3} \cdot e^{-\frac{1/2 E + 1/2 k T \ln \left(\frac{2\pi m k T}{h^2 N^{2/3}} \right)^{3/2} + V}{k T}} \quad 12)$$

$$I_s = A T^2 \cdot e^{-\frac{1/2 E + 1/2 k T \ln \left(\frac{2\pi m k T}{h^2 N^{2/3}} \right)^{3/2} + \psi}{k T}} \quad 13)$$

zodat we de emissieformule voor metalen volgens R i c h a r d s o n krijgen met de T^2 -factor en de universele factor A. De uittreearbeid, die hier in de e-macht voorkomt, is principieel afhan- kelijk van de temperatuur. Zetten we een R i c h a r d s o n -lijn uit, dan vinden we uit de helling daarvan slechts het deel van de expo- nent dat onafhankelijk van de temperatuur is.

H O O F D S T U K VII.

IONEN - OF ELECTRONENGELEIDING IN DE OXYDEKATHODE.

Bij het probleem van het transport van de electriciteit door de oxydelaag heen doet zich onmiddellijk de vraag voor of dit transport door ionengeleiding, door electronengeleiding of wel door een mengsel van beide plaats vindt. Zoals we reeds gezien hebben dwingen de verschijnselen van Ba- en O₂- ontwikkeling, die optreden bij de activering met behulp van emissiestromen, ons om aan te nemen dat er electrolytische geleiding aanwezig is. Ook bij de hieronder nog uitvoeriger te bespreken onderzoekingen over de weerstand van oxydekathoden, zijn herhaaldelijk verschijnselen van ionengeleiding waargenomen.

H a l l - effecten zijn nooit bepaald.

Wél zijn er onderzoekers geweest die de wet van F a r a d a y toepassend het percentage ionengeleiding hebben willen bepalen.

Zo onderzocht B e r d e n n i k o w a¹ bij het reeds genoemd onderzoek "combined cathodes"

1) T. P. Berdennikowa, Phys. Z. Sowjet Union, 2, 77, 1932.

bestaande uit een mengsel van bij 1150° C uit de carbonaten gevormde Ba, Sr en Ca-oxyden, dat aangebracht was op een Pt - 5% Ir onderlaag. Zoals we reeds elders opmerkten laten "combined cathodes" zich niet thermisch activeren. Bij deze kathoden vond zij dat, berekend uit de aange-troffen hoeveelheid vrij Ba, bij 1000° C en 100 mA/cm^2 emissie, de ionenstroom ongeveer 0.005% van de totale stroom was. Dit percentage bleek enigszins afhankelijk te zijn van de activerings-grad, in dien zin dat gedurende de eerste minu-ten van de activering een wat hogere waarde ge-vonden werd. Na 5 min. activering evenwel, als er ongeveer 150 coulomb/cm^2 stroom gelopen heeft, is het percentage constant (0.005%) geworden, om binnen de tijdsduur waarover de proeven van B e r d e n n i k o w a zich uitstrekten (20 min. of 600 Coulomb/cm^2) niet meer te veranderen.

I s e n s e e¹ bepaalde het percentage elec-trolytische geleiding uit de ontwikkelde zuurstof en de doorgegangene hoeveelheid electriciteit tij-dens de activering. Hij onderzocht kathoden ("un-combined cathodes") die bestonden uit 50% BaO, 30% SrO en 20% CaO op Pt bij 1030° C uit de carbona-ten gevormd. Het activeren vond plaats met behulp van emissiestromen, waarbij de temperatuur zo laag ($930 - 970^{\circ}$ C) gehouden werd dat er - zoals proefondervindelijk bewezen werd - geen ther-mische activering kon optreden.

I s e n s e e vond hiermee dat bij het begin van de activering er ongeveer 0,2% ionenstroom

1) H. Isensee, Z.f. Phys. Chem. (B) 35, 309, 1937.

is, welk percentage echter eerst snel, later langzamer afneemt (fig. 13), totdat tenslotte geen meetbare zuurstofontwikkeling meer optreedt (ionenstroom $< 0,001 \%$). De kathoden bevatten dan volgens hem $0,20 - 0,25 \%$ vrij Ba. Met zuiver BaO vond I s e n s e e een ionengeleiding die, onafhankelijk van de activeringstoestand, $0,05 \%$ van de totale geleiding uitmaakte en niet verder afnam, terwijl SrO in het geheel geen ionengeleiding vertoonde. Hoewel de resultaten van B e r d e n n i k o w a en I s e n s e e wat betreft de afhankelijkheid van het percentage ionengeleiding van de activeringsgraad tegenstrijdig zijn, kloppen de waarnemingen der beide auteurs in zoverre dat beiden vinden dat in ieder geval bij de geactiveerde kathode electrolytische geleiding, zoals deze berekend wordt uit ontwikkeld vrij Ba of O_2 , te verwaarlozen is en dat ook bij het begin der activering onmiddellijk na het ontleden van de carbonaten reeds $99,8 \%$ van de stroom niet electrolytisch geleid wordt; op basis van de halfgeleidertheorie zou dit betekenen dat reeds bij het ontleden van de carbonaten Ba gevormd moet worden.

Het is echter de vraag in hoeverre de door B e r d e n n i k o w a gevolgde methode, die het noodzakelijk maakte om voor ieder punt op de kromme van het Ba-gehalte, als functie van de activeringstijd, een andere kathode te onderzoeken, voldoende reproduceerbaar was. Hierbij komt nog dat de reactie $Ba + H_2O \rightarrow BaO + H_2$ na de eerste 20 minuten slechts zeer langzaam verliep en vrij willekeurig na 140 - 150 min. als beëindigd

beschouwd werd, hoewel bij enkele gevallen gebleken was dat dit einde pas na ongeveer 30 uur bereikt kon worden. We doen daarom goed de proeven van B e r d e n n i k o w a als niet meer dan een allereerste poging te beschouwen om de grootte orde van de verhouding ionen- en electro-nengeleiding te bepalen.

Een berekening² leert trouwens dat het resultaat van B e r d e n n i k o w a, n.l. dat de ionenstroom constant 0,005 % van de totale stroom uitmaakt, zeker niet kan gelden voor de gehele levensduur van de oxydekathode. Het is namelijk een feit dat oxydekathoden, na bijvoorbeeld gedurende twee jaar (15000 uur) een stroom van 20 mA/cm² geleverd te hebben, er nog onveranderd uitzien. Als echter de Ba-ontwikkeling, zoals de onderzoekingen van B e r d e n n i k o w a geïnterpreteerd zouden kunnen worden, constant de door haar opgegeven waarde had, zou, zoals een kleine berekening leert, in die twee jaar 80 mg Ba ontwikkeld zijn; zeer veel meer dan het gewicht aan BaO per cm² op een normale oxydekathode.

Het resultaat van het onderzoek van I s e n s e e is waarschijnlijker. Ten eerste is de door hem gevolgde methode, waarbij het onderzoek gedurende de gehele activeringsduur aan dezelfde kathode plaatsvindt, waarschijnlijk meer reproduceerbaar, maar ten tweede - wat belangrijker is - de door hem gevonden afname van de zuurstofontwikkeling tijdens het stroomtrekken is in overeenstemming met de levensduur van de oxydekathode.

1) J. A. Becker, Phys. Rev. 34, 1323, 1929.

Op basis van de halfgeleidertheorie met overmaat Ba-atomen als stoorniveaux is voor deze afnemende zuurstofontwikkeling een aannemelijke verklaring te vinden. De concentratie aan vrij Ba en daarmee de concentratie aan stoorplaatsen in het BaO wordt door de voortdurende toevoer van, door electrolyse vrijgemaakt, Ba steeds hoger. Hierdoor wordt het electronengeleidingsvermogen steeds hoger, zodat bij gelijkblijvende stroomdichtheid een steeds geringer deel van de stroom electrolytisch vervoerd zal worden en dus steeds minder electrolyseproducten zullen worden ontwikkeld.

Afgezien echter van de juistheid van de door B e r d e e n n i k o w a en I s e n s e e opgegeven waarden voor Ba- resp. O₂- ontwikkeling is het echter de vraag of de omrekening van deze gegevens met behulp van de wet van F a r a d a y op het percentage van de ionengeleiding, welke zij beiden toepassen, verantwoord is. De twijfel hieraan duikt namelijk op als we de mogelijkheid van diffusie van vrij Ba langs of door de kristallen in het oog vatten. Als namelijk, we hebben er reeds eerder op gewezen, een of beide producten van de electrolyse in staat is of zijn door de laag heen te diffunderen in een richting tegengesteld aan die van de overeenkomstige ionen, zonder dat bij deze diffusie een merkbare verdamping optreedt, kan door recombinate van de electrolyse producten weer BaO gevormd worden. Nu hebben we al vermeld, dat uit activeringsverschijnselen en uit enkele proeven van

B e c k e r en S e a r s afgeleid kan worden dat in ieder geval het vrije Ba langs of door de oxydekristallen kan diffunderen, zodat recombina- tie mogelijk is. Nemen we echter de mogelijkheid van recombina- tie aan dan is het niet meer doen- lijk met B e r d e n n i k o w a en I s e n - s e e, uit de Ba- en O₂-ontwikkeling, percentages ionengeleiding te berekenen. De aldus gevonden percentages kunnen dan slechts minimumwaarden zijn.

Uitgaande van de mogelijkheid van recombina- tie waren R e i m a n n en medewerkers¹ in staat, ook zelfs bij een 100 % electrolytische geleiding, de door I s e n s e e quantitatief be- paalde, maar ook door vroegere onderzoekers reeds kwalitatief aangetoonde, vermindering van de zuur- stofontwikkeling te verklaren.

Tegen deze voorstelling van Ba-diffusie en -circulatie is, zolang het tegendeel niet bewezen is, misschien alleen dit aan te merken dat het , althans bij betrekkelijk grote percentages ionen- geleiding, moeilijk te begrijpen is dat dit pro- ces bij alle voorkomende temperaturen en stroom- dichtheden stabiel kan zijn.

Nu is het duidelijk dat, als de temperatuur maar laag genoeg is, de diffusie van het Ba niet meer plaats kan vinden. Het percentage ionengele- ding dat we dan uit het vrije Ba berekenen heeft inderdaad betekenis. B e c k e r heeft dit voor kamertemperatuur op een enigszins indirecte ma- nier gedaan. Hij zond namelijk, zoals we reeds

1) A.L.Reimann, R.Murgoci, Phil.Mag. 9, 444, 1930.

eerder vermeld hebben, stroom in een oxydekathode op kamertemperatuur, doordat van een andere kathode electronen geëmitteerd werden en de te onderzoeken kathode als anode geschakeld was. Het geheel was (Becker en Sears) zo opgesteld dat geen Ba tijdens deze emissie op de te onderzoeken kathode kon dampen. De emissie van deze kathode (bij lage temperatuur $< 700^{\circ} \text{K}$) bleek als functie van de hoeveelheid doorgegangene electriciteit eerst toe te nemen, een maximum te doorlopen en daarna af te nemen. Werd nu met het stroomdoorvoeren gestopt en de kathode gegloeid dan steeg de emissie weer, ging door ongeveer het zelfde maximum en daalde vervolgens. Het gehele verloop is dus volkomen analoog aan het verloop van de emissie als op de kathode Ba gedampt wordt. Ook nu is het dus waarschijnlijk dat tijdens het stroomdoorzenden de concentratie aan vrij Ba op het oppervlak toeneemt. Dit Ba kan dan wel niet anders dan door electrolyse ontstaan zijn. Bij deze proeven bleek, dat, onafhankelijk van de sterkte van de doorgezonden stroom en van de snelheid waarmee de electronen in de kathoden treden, het maximum van de emissie steeds bij eenzelfde hoeveelheid doorgestroomde coulombs overtrad. Dit past dus bij de opvatting dat het Ba op het oppervlak door electrolyse wordt afgezet. Uit de metingen van Becker vinden we onder zekere veronderstellingen (n.l. dat de bedekkingsgraad γ met Ba voor optimale emissie van het BaO-SrO tussen 0,1 en 1 ligt en dat de werkelijke oppervlakte van de kathode gelijk is aan de geometrische oppervlakte voor de ionengeleiding een

percentage liggende tussen 0,05 en 0,5 %. Gezien de zeer indirecte wijze waarop deze cijfers ten slotte verkregen zijn kan hieraan slechts geringe waarde worden toegekend.

Dit spreekt nog meer als we letten op het feit dat uit de onderzoeken van B e c k e r steeds ongeveer dezelfde percentages ionengeleiding kunnen worden berekend, zowel voor geactiveerde als ook voor nog niet geheel geactiveerde kathoden, bij kamertemperatuur en bij 300° C. Maar het is waarschijnlijk toch verantwoord om uit de metingen van B e c k e r te concluderen dat, bij kamertemperatuur of iets daarboven de electrolytische geleiding vrijwel ten opzichte van de electronengeleiding te verwaarlozen is.

We weten niet hoe het percentage ionengeleiding bij toenemende temperatuur zal veranderen. Bij enigszins gevorderde activering, als de activeringsenergie van de electronengeleiding niet al te hoog meer zal zijn, zal - daar de activeringsenergie van de ionengeleiding waarschijnlijk wel hoog zal zijn - dit percentage toenemen.

Gezien echter de lage waarde van het percentage ionengeleiding bij kamertemperatuur, zal bij de "werktemperaturen" van de oxydekathode (omstreeks 1000° K) de ionengeleiding nog geen belangrijk deel uitmaken van de totale geleiding. De electrolyseproducten zullen dan voor een zeer groot deel door diffusie en recombinitie weer BaO vormen.

Samenvattend kunnen we toch wel zeggen dat zeer waarschijnlijk bij alle temperaturen de ionengeleiding bij goed geactiveerde kathoden ten

opzichte van de electronengeleiding te verwaarlozen is en dat ook bij nog niet geactiveerde kathoden, onmiddellijk na het ontleden van de carbonaten, al ongeveer 99,5 % van de stroom electronenstroom is.

H O O F D S T U K VIII.

LITERATUUROVERZICHT VAN DE ONDERZOEKINGEN OVER DE WEERSTAND VAN OXYDEKATHODEN. ENKELE THEORIEN.

Vele onderzoekers hebben, bij hun pogingen om het probleem van het transport van de electronen door de laag te leren begrijpen, de afhankelijkheid van de weerstand van de temperatuur bestudeerd. Meestal werd aan deze onderzoekingen een onderzoek naar de vorm van de stroomspanningskarakteristiek gekoppeld.

Reimann en Murgoci¹ zijn de eersten geweest die een dergelijk onderzoek publiceerden.

Zij construeerden hiertoe dioden waarvan de kathoden bestonden uit twee draden (meestal Ni, soms Pt-10% Rh), 0,04 mm. dik, welke, na met een aequimoleculair mengsel van BaCO₃-SrCO₃ bedekt te zijn, over een afstand van een halve centimeter in elkaar gedraaid werden, waarna de draden nog eens met BaCO₃ - SrCO₃ bedekt werden. Om het middelste gedeelte werd als anode een Ni-cylin-

1) A.L. Reimann, R. Murgoci, Phil. Mag. 2, 444, 1930.

der van 0,3 cm hoogte en 1 cm diameter aangebracht. Deze opstelling werd in een glazen ballon ingesmolten, die daarna bij 400° C gepompt werd. Vervolgens werd de kathode, helder rood gloeiend, ontleed en de anode hoogfrequent ontgast. Tenslotte werd een Mg-gasbinder aangebracht.

Als nu in vacuum een stroom door de parallel geschakelde draden liep, bleek, volgens de auteurs, het middelste in elkaar gedraaide en met oxyde voorziene gedeelte een zeer gelijkmatige temperatuur te hebben.

Een speciale schakeling was ontworpen ten-einde 50 of 100 keer per sec. afwisselend door de draden een verwarmingsstroom te kunnen sturen of, na onderbreking van deze verwarmingsstroom, het geleidingsvermogen van de oxydemassa, tussen en om de draden gelegen te kunnen meten.

Met deze opstelling bleek dat met het toeneemen van de emissie tijdens de activering (die hoofdzakelijk door electrolyse geschiedde) ook het geleidingsvermogen sterk toeneemt. (een factor 1000).

Door contact van de koude kathode met zuurstof werden geleidingsvermogen en emissie gelijktijdig "vergiftigd". Het geleidingsvermogen gaven zij aan door het quotient I/V bij kleine V .

Om na te gaan of het geleidingsvermogen voldoet aan een vergelijking van de soort

$$\sigma = a e^{-\beta/T}$$

14)

moeten we de logaritmme van het geleidingsvermogen tegen $1/T$ uitzetten. R e i m a n n e n

M u r g o c i maten de temperatuur niet direct, maar indirect door de verzadigingsstroom :

$$I_s = A e^{\frac{-e\varphi}{kT}}$$

of

$$\log I_s = \log A - B \cdot 1/T$$

15,

Uit (14) en (15) zien we dat als we $\log \sigma$ tegen $\log I_s$ (beiden telkens bij dezelfde onbekende temperatuur) uitzetten, het optreden van een rechte eveneens een indicatie is voor een temperatuurafhankelijkheid volgens (14).

In het algemeen kregen zij zodoende profielen van de volgende soort (fig. 14), waaruit we zien dat over een zeker temperatuurgebied er inderdaad een exponentiele samenhang tussen geleidingsvermogen en temperatuur bestaat. Bij lagere temperaturen evenwel gaat (soms) een geleidingsmechanisme met een andere (kleinere) activeringsenergie optreden.

Daar R e i m a n n en M u r g o c i niet in staat waren temperaturen te meten, is het niet mogelijk uit de helling van de rechte in fig. 14 een activeringsenergie te berekenen.

Omdat deze helling gemiddeld ongeveer 1 is (variërend tussen 0,8 en 1,2) kunnen we echter wel zeggen, dat in het hoge temperatuurgebied de activeringsenergie ongeveer gelijk is aan de uit-treearbeid.

Dit is evenwel een feit, dat we met de tot nu toe gegeven mogelijkheden van electronengelei-

dingsvermogen in vaste stoffen nauwelijks hadden kunnen verwachten. Volgens de theorie (form. 12 of 13 en fig. 7) zal de uittreearbeid de activeringsenergie met het bedrag V , de "uitwendige uittreearbeid", overtreffen. Het is natuurlijk mogelijk dat in een enkel geval $V = 0$, maar dit moet toch onwaarschijnlijk geacht worden.

De door ons in dit proefschrift opgestelde hypothese meent een verklaring van de gelijkheid van deze (zoals we zullen zien, schijnbare,) activeringsenergie en uittreearbeid te kunnen geven.

De I-V karakteristieken, die zij bepaalden, waren soms recht soms gekromd (naar de volt-as) : fig. 15.

Uit deze figuur is niet op te maken bij welke kathode, activeringsgraad of temperatuur de afgebeelde curven behoren.

Nemen we, als het meest voor de hand liggend, aan dat de daarop voorkomende curven bij eenzelfde kathode en activeringsgraad behoren, dan zou hieruit zijn op te maken dat bij lage temperatuur de I-V karakteristieken lineair zijn en bij hogere temperatuur gekromd.

Ook dit verschijnsel (indien we althans de figuur zo mogen interpreteren) is niet direct uit de theorie van de halfgeleiders te begrijpen. Deze geeft namelijk altijd lineaire stroomspanningskarakteristieken.

Het zal blijken uit de nog te bespreken onderzoeken van anderen en van onszelf dat Reimann en Murgoci, wat betreft de waarde van de "activeringsenergie" en het lineair en gekromd zijn der I-V karakteristieken,

juiste waarnemingen hebben verricht, die met nog andere niet door hen gevonden verschijnselen essentieel blijken te zijn voor het geleidingsmechanisme in de oxydekathode. Deze verschijnselen zijn niet met de eenvoudige theorie van electronengeleiding in vaste stoffen te verklaren. Het is echter mogelijk met een enkele hypothese al deze verschijnselen kwalitatief en quantitatief te voorspellen en te beschrijven. We zullen hierop later uitvoerig terugkomen.

R e i m a n n en T r e l o a r¹ zetten dit onderzoek voort en richtten het daartoe zo in dat nu ook de temperatuur gemeten kon worden. Hier toe werd dezelfde opstelling als die van R e i m a n n en M u r g o c i gebruikt, alleen was nu de anode 6 cm lang en bestond uit twee concentrische Ni-cylinders, waartussen W verhittingsdraden waren aangebracht. De anode was dus gelijktijdig een oven, waarvan de temperatuur nauwkeurig ingesteld en gemeten kon worden. Het geheel, in een glazen ballon ingesmolten, werd gedurende een half uur op 400° C gepompt, waarna afwisselend de anode-oven op 1100° K gegloeid en de kathoden geactiveerd werden. Blijkbaar leverde de activering van de kathoden nogal moeilijkheden op in deze opstelling. Dit is ook te zien aan de emissie die met 10 mA/cm² bij 1000° K slecht te noemen is en aan de specifieke weerstand van de oxydelaag die bij 1000° K, uit de geometrische gegevens ruw berekend, een waarde

1) A.L.Reimann, L.R.G.Treloar, Phil.Mag. 12, 1073, 1931.

gehad moet hebben van 1000 Ohm - cm, hetgeen een factor 10 hoger is dan bij goed geactiveerde kathoden.

De stroom die door de oxydemassa liep bij 0,1 Volt potentiaalverschil tussen de draden, beschouwden zij als maat voor het geleidingsvermogen. Zij onderzochten niet de afhankelijkheid van het geleidingsvermogen van de activering.

Evenals Reimann en Murgoci vinden ook zij een hoge "activeringsenergie" bij hoge temperaturen, al was deze bij de hier onderzochte kathoden wel kleiner dan de uittreearbeid. De "activeringsenergie" schommelde hier tussen 0,8 en 1,1 electronen-Volt, terwijl de uittreearbeid van de onderzochte kathoden tussen 1,0 en 1,2 lag.

De in dit proefschrift ontwikkelde hypothese hoopt aannemelijk te maken dat de "activeringsenergie" in een bepaald temperatuurgebied gelijk is aan de uittreearbeid, maar dat door andere verschijnselen dikwijls een schijnbare activeringsenergie gemeten wordt, die soms veel kleiner kan zijn dan de uittreearbeid.

Bij lage temperaturen (dat wil zeggen beneden 700° K) waren, volgens Reimann en Treloar, de metingen niet reproduceerbaar, zodat zij voor temperaturen $< 700^{\circ}$ K geen waarden voor het geleidingsvermogen opgeven. We kunnen daarom niet nagaan, of ook bij dit onderzoek in de $\log \sigma - 1/T$ grafiek eenzelfde afwijking van de rechte bij lage temperaturen optrad als bij sommige proeven van Reimann en Murgoci. Reimann en Treloar zijn

wat dieper op de I-V, karakteristieken ingegaan. Allereerst merkten zij op dat, bij hun oxydemassa, bij lage temperaturen ($< 793^{\circ} \text{K}$) bij spanningen $> 0,1$ Volt tijdseffecten optraden, zodanig dat bij stijgende spanning de stroom sterker dan lineair toenam, blijkbaar doordat er tijdens en door het lopen van stroom een weerstandsvermindering optrad (fig. 16 bij 793° en 652°K). Dit is duidelijk te zien uit fig. 17. Verminderden zij namelijk de spanning plotseling van 4 volt op 0,5 volt, dan liep er een veel grotere stroom (B) dan er eerst bij 0,5 volt gelopen had (A).

R e i m a n n en T r e l o a r concludeerden uit hun proeven dat, als het mogelijk zou zijn de stromen slechts gedurende een zeer korte tijd te meten, bij lage temperaturen ($< 793^{\circ} \text{K}$) lineaire I-V karakteristieken gevonden zouden worden. Bij hogere temperaturen vinden zij een beginnende verzadiging van de I-V karakteristiek (fig. 16). Hier traden geen merkbare tijdseffecten op. Deze waren dus bij die temperaturen of afwezig of zo snel dat zij zich aan de waarneming onttrokken. Echter als zulke effecten inderdaad, onbemerkt zouden optreden, en in dezelfde richting gewerkt zouden hebben als bij lage temperatuur, dan zou de vorm der waargenomen I-V karakteristieken bij deze hogere temperaturen, n.l. gebogen naar de volt-as, zich niet essentieel van de initiale karakteristieken onderscheiden hebben. Integendeel, de werkelijke karakteristieken (vrij van tijdseffecten) zouden nog meer naar de volt-as omgebogen zijn dan de waargenomen krommen.

Ook hierin zijn dus de metingen van R e i m a n n en M u r g o c i bevestigd.

B e c k e r¹ bepaalde het geleidingsvermogen van een mengsel van Ba-en Sr-oxyden opgebracht op een indirect verhitte onderlaag. Het geleidingsvermogen hiervan werd als functie van de temperatuur bepaald door, bij kleine spanning, stroom en spanning te meten tussen de onderlaag en een in de oxydelaag aangebrachte sonde waarvan het oppervlak (naar één kant toe) ongeveer 1/3 was van dat van de onderlaag.

Fig. 18 toont zijn resultaten die als volgt in formule gebracht kunnen worden :

$$\sigma_{\text{spec}} = 1,71 \cdot 10^4 e^{-\frac{1,73 \cdot 10^4}{T}} + 5,55 \cdot 10^{-3} e^{-\frac{0,6210^4}{T}} \quad \text{A/Vcm}$$

waaruit we als activeringsenergieën berekenen 1,49 eV en 0,53 eV voor resp. het hoge en lage temperatuurgedeelte.

De grafiek van fig. 18 vertoont dus eenzelfde soort richtingsverandering als R e i m a n n en M u r g o c i in enkele gevallen gevonden hebben. De overgang ligt bij ongeveer 700° K, dezelfde temperatuur, waar beneden R e i m a n n en T r e l o a r geen reproduceerbare resultaten konden verkrijgen.

B e c k e r geeft geen verklaring voor de twee takken in de $\log \sigma - I/T$ curve in fig. 18.

1) J. A. Becker, Trans. Am. Chem. Soc. 59, 207, 1931.

Het zal echter blijken dat ook dit een van de essentiële verschijnselen is bij het geleidingsmechanisme van de oxydekathode.

Zelf merkt B e c k e r nog op dat het mischien belangrijk is dat de uittreearbeid van de electronenemissie van dezelfde kathode ongeveer gelijk was aan de activeringsenergie van het hoge-temperatuurgedeelte van de $\log \sigma - I/T$ curve, n.l. 1,3 eV.; een resultaat dat soms ook door R e i m a n n gevonden is, zoals we gezien hebben.

Uit de door B e c k e r gegeven formule berekenen we voor 1000° K een spec. weerstand van $10^3 \Omega$ bij 1000° K, wat dus (evenals de betrekkelijk hoge uittreearbeid) op een relatief slechte activeringstoestand zou wijzen.

B e c k e r en B e c k e r en S e a r s¹ hebben in deze buis ook I-V karakteristieken opgenomen tussen onderlaag en sonde. Zij vonden daarbij dezelfde verschijnselen als R e i m a n n en T r e l o a r bij lage temperaturen gevonden hebben, nl. een sterker dan lineair oplopen van de stroom als de spanning toeneemt. Ook deze verschijnselen bleken door tijdseffecten veroorzaakt te zijn, die optraden als de spanning groter dan 1 Volt was. (fig. 19). Als de spanning tussen onderlaag en sonde groter was dan ongeveer 1 Volt nam, zoals uit de fig. te zien is, de stroom met de tijd toe; in het begin snel, later langzamer, totdat een constante waarde bereikt was. Nadat de stroom 5. minuten gelopen had, kon de kathode

1) J.A.Becker, R.W.Sears, Phys.Rev. 38, 2193, 1931.

weer in zijn oorspronkelijke toestand gebracht worden, door deze bij dezelfde temperatuur (555°K) gedurende 10 minuten te gloeien.

Dit, bij niet te lage spanningen, met de tijd toenemen van de stroom kan zeer waarschijnlijk niet alleen worden verklaard door aan te nemen dat de, door de electrolyse ontwikkelde, vrije Ba-atomen in het oxyde zouden diffunderen en zodoende, door verhoging van het aantal stoorplaatsen, het electronengeleidingsvermogen zouden vergroten. We zouden dan namelijk (zie fig. 19 voor 8 Volt), om de stroomtoename van ongeveer 100% te verklaren, moeten aannemen dat in deze 5 minuten stroomtrekken de stoorplaatsenconcentratie verviervoudigd was (aannemende dat de inwendige uittreearbeid gelijk gebleven was). Het daarop volgende gloeien zonder stroomtrekken zou bij de toegepaste lage temperatuur (555°K) niet voldoende zijn geweest, om deze stooratomen weer te verwijderen.

We moeten dus waarschijnlijk aannemen dat het toenemen van de geleiding voor het grootste deel veroorzaakt werd door de vorming van Ba-bomen en -bruggen. Door het gloeien na het stroomtrekken diffundeerde het Ba van deze bruggen door de gehele laag en verhoogde blijkbaar de concentratie aan stoorplaatsen zo weinig dat het niet in het geleidingsvermogen merkbaar werd. De proef is daarom nog interessant omdat we eruit zien dat reeds bij 555°K de diffusie van Ba-atomen zo snel is dat na 10 min. alle Ba-bomen en -bruggen verdwenen zijn.

Uit fig. 20 ziet men dat evenals bij Reiman en Treloar bij lage temperatuur

de gebogen I-V karakteristiek lineair wordt als we in plaats van de evenwichtswaarden van de stroom de beginwaarden uitzetten, die hier door extrapolatie van de krommen van fig.19 verkregen werden.

In tegenstelling met Reimann en Treelooar echter vonden Becker en Sears ook nog bij 1000° K tijdseffecten van geheel dezelfde soort als bij lage temperatuur. Misschien ligt de reden hiervan in een veel slechtere activeringstoestand van de kathode van Becker. Uit de grafiek (fig.21), die zij van de stroomspanningscurve bij deze temperatuur geven, zien we dat inderdaad ook bij 1000° K de stroom sterker dan lineair met de spanning toenam.

Uit de punten 1, 2, 3, 4, die de spanning van de sonde aanduiden resp. 5, 25, 80 en 300 sec nadat de stroom plotseling van een lage waarde tot 4,3 mA was verhoogd, zien we duidelijk dat ook hier tijdseffecten een rol speelden. Ongetwijfeld is de I-V karakteristiek van 0-0,07 Volt lineair; het is echter uit de door Becker en Sears medegedeelde gegevens niet geoorloofd aan te nemen, zoals zij deden, dat ook bij hogere spanning de I-V karakteristiek nog lineair zou zijn. Uit de door Becker en Sears verrichte onderzoeken laat zich niets over de vorm van de I-V karakteristiek voor hogere spanningen bij temperaturen van omstreeks $900 - 1000^{\circ}$ K afleiden.

In een niet gepubliceerd onderzoek van Clau-

s i n g, dat d e B o e r¹ gedeeltelijk aanhaalt, werd voor een Bao-SrO oxydekathode van ongeveer 55% porositeit op een W-onderlaag, met behulp van twee 10 μ dikke W-draden als sondes, ingebed op 30 en 75 μ dikte van een in totaal 125 μ dikke onderlaag, de weerstand tussen deze sondes en tussen de onderlaag en de eerste sonde als functie van de temperatuur gemeten.

Uit de opgegeven emissiewaarden (ongeveer 500mA/cm² bij 1100° K) is op te maken, dat de kathoden goed waren geactiveerd.

C l a u s i n g vond voor de activeringsenergie van het geleidingsvermogen, in het temperatuurgebied van 800° - 1100° K, waarden van 0,8 - 0,9 eVolt. Met een ander stel buizen vond C l a u s i n g tussen 574° en 757° K een activeringse-nergie van ongeveer 0,26 Volt en een uittreear-heid van 1,26 Volt.

C l a u s i n g heeft in dit onderzoek I - V karakteristieken gemeten. Zijn resultaten zijn als volgt samen te vatten.

Boven ongeveer 950° K zijn de I-V karakteristieken lineair. Beneden deze temperatuur werd tot 633° K toe steeds een naar de volt-as toegebogen I-V karakteristiek waargenomen, vrijwel in over- eenstemming met de metingen van R e i m a n n. Dit weer lineair worden der I-V karakteristieken bij hoge temperaturen is een ander verschijnsel van het geleidingsmechanisme, waar de in deze dissertatie voorgestelde hypothese een ongedwon-

1) J.H.de Boer, Elektronen Emission und Adsorptions-erscheinungen, J.A.Barth, Leipzig 1937, blz 287.

gen verklaring van kan geven.

Meyer en Schmidt¹ publiceerden in 1932 een onderzoek van het geleidingsvermogen van BaO. Zij wilden daarbij uitgaan van volkomen ongeactiveerd BaO. Dit, in een sterk porreuze toestand aanwezige, BaO bevond zich als een dun laagje tussen twee holle Ni-blokjes van 6x8 mm, die verend tegen elkaar drukten. Door voorafgaand langdurig gloeien op 1000 - 1100°C in vochtige waterstof, waren deze blokjes althans oppervlakkig van reducerende bijmengsels bevrijd (zoals C, Al, Mg). In de holten van deze Ni-blokjes bevonden zich verhittingsspiralen van W, waardoor de Ni-blokjes en dus ook het daartussen geklemd BaO verhit konden worden. De temperatuurmeting van de Ni-blokjes werd pyrometrisch verricht, waarbij voor de emissie van Ni bij λ 0,65 μ gecorrigeerd werd.

Het BaO werd op de volgende manier gemaakt: Spectroscopisch zuiver BaCO₃ werd met celloidine-oplossing als binder op een schone glasplaat uitgegoten. Na verdampen van het oplosmiddel bleef er een ongeveer 100 μ dik huidje BaCO₃ + celloidine over, dat voor 95% uit BaCO₃ bestond en gemakkelijk van het glas afgetrokken kon worden.

Twee of drie van dergelijke huidjes werden tussen de Ni-blokjes geklemd. Als anode fungeerden twee Ni-draden, die op 1 mm afstand van de spleet tussen de Ni-blokjes, waarin zich het BaO bevond, gemonteerd waren. Dit geheel werd inge-

1932.
W.Meyer, A.Schmidt, Ztschr.f.techn.Phys. 13,137,

smolten en op 400° C gepompt. Daarna werden de Ni-blokjes op $1000-1100^{\circ}$ C uitgestookt (ongeveer 2 uur lang), waarbij tegelijkertijd het $BaCO_3$ ontleed werd. Het BaO was hierdoor enigszins geactiveerd, waarschijnlijk door reductie door de binder, wat aan de lage weerstand en de hoge emissie duidelijk te zien was.

Het BaO werd nu gedurende één uur met zuivere zuurstof (waarschijnlijk van 1 atmosfeer) behandeld, bij kamertemperatuur, waarna in vacuum de Ni-blokjes en de anode op $700^{\circ}-800^{\circ}$ C verhit werden. Tenslotte werd een Mg-gasbinder verdampt. De emissie was dan gezakt van ongeveer 15 tot $0,25 \text{ mA/cm}^2$ bij 1000° C. Het is de vraag (I s e n s e e, B e r d e n n i k o w a) of door deze behandeling al het vrije Ba weer geoxydeerd kan worden. Volgens I s e n s e e blijft er vooral na de behandeling bij kamertemperatuur nogal wat Ba in de oxydemassa achter.

Voordat de buizen werden onderzocht, werd het BaO nog gedurende circa 60 uur op ongeveer 1000° C gegloeid, gedurende de laatste 30 uur hiervan had de met wisselstroom gemeten weerstand, na een vrij snelle daling in de eerste uren, een constante waarde aangenomen van ongeveer 1200Ω , cm. bij 1000° C.

De weerstand werd gemeten als functie van de temperatuur bij voortschrijdende activering.

Bij deze bereidingswijze van het BaO bleek thermische activering niet mogelijk; het activeren vond plaats door, bij 1050° C, 100 mA gelijkstroom door het BaO te zenden. De weerstand zakte hierbij tot ongeveer $1/10 - 1/100$ van de oor-

spronkelijke waarde en bleef dan constant. Fig. 22 geeft de $\log R - I/T$ karakteristiek vóór en ná de activering. Voor tussenliggende activeringsstadia liggen de overeenkomstige curven tussen deze twee uitersten in; hun helling verandert continu bij voortschrijdende activering. Zoals we zien, maten Meyer en Schmidt uitsluitend bij zeer hoge temperaturen ($> 1050^\circ\text{K}$).

Voor de geactiveerde toestand vinden wij voor alle onderzochte kathoden (zij geven niet op hoeveel) een activeringsenergie van 0,30 Volt.

De $\log R - I/T$ krommen voor de niet geactiveerde toestand trachtten Meyer en Schmidt door:

$$W = ae^{\frac{e\mathcal{E}_1}{kT}} + Ae^{\frac{e\mathcal{E}_2}{kT}} \quad 16)$$

te beschrijven.

Uit een gegeven getallen voorbeeld:

$^\circ\text{C}$	spec. weerstand
1147	316 Ω cm
1062	575
977	1340
902	4160
837	23900
810	57500

berekenen zij de volgende formule, die deze waarden zo goed mogelijk benadert.

$$W_{\text{spec}} = 3,16 \cdot 10^{-2} e^{\frac{13050}{T}} + 10^{-13} \cdot e^{\frac{44190}{T}}$$

waaruit dus volgt $\xi_1 = 1,13$ en $\xi_2 = 3,82$ Volt. De bewering van Meyer en Schmidt dat de activeringsenergieën, ook van de niet geactiveerde kathoden, goed reproduceerbaar zouden zijn, lijkt aan twijfel onderhevig, en wel omdat uit de $\log R - I/T$ curve die zij geven, als voorbeeld voor de niet geactiveerde toestand, geheel andere activeringsenergieën berekend kunnen worden. Voor ξ_2 vinden we hier namelijk ongeveer 2 Volt.

Overigens lijkt het ook moeilijk voor te stellen dat de uitgangstoestand voor alle onderzochte kathoden zo volkomen gelijk zou zijn, dat hiervoor steeds dezelfde activeringsenergie berekend zou kunnen worden, daar deze, zoals Meyer en Schmidt zelf zeggen, juist zo sterk van de activeringsgraad afhangt.

Geheel onjuist is echter de bewering van Meyer en Schmidt dat een formule voor de weerstand van de door hen experimenteel gevonden vorm

$$W = ae^{\frac{e\xi_1}{kT}} + Ae^{\frac{e\xi_2}{kT}}$$

16) volgens Smekal¹⁾ zou duiden op een geleidingsvermogen met twee soorten electriciteitsdragers (onverschillig of dit nu ionen en/of electronen zijn) met verschillende activeringsenergie. In dit laatste geval kan wel, zoals Smekal trouwens zelf doet, en wij ook reeds

1) A. Smekal, Ztschr. f. techn. Phys. 8, 501, 1927.

eerder gezegd hebben, het geleidingsvermogen door middel van een som van twee e-machten voorgesteld worden :

$$\sigma = ae^{-\frac{e\epsilon_1}{kT}} + Ae^{-\frac{e\epsilon_2}{kT}}$$

8)

daar we immers dan de geleiding tot stand gebracht kunnen denken door het parallel schakelen van twee soorten stroomgeleiders. Een formule echter waarin, zoals Meyer en Schmidt uit hun proeven meenden te moeten opmaken, de weerstand als som van twee e-machten moet worden voorgesteld, kan alleen, als men persé wil vasthouden aan twee activeringsenergieën, beschouwd worden te zijn tot stand gebracht, door een serieschakeling van twee stroomgeleiders met verschillende activeringsenergieën en geeft dus geen aanleiding om te veronderstellen dat er twee soorten electriciteitsdragers (de beide ionen b.v., zoals Meyer en Schmidt veronderstelden) naast elkaar aanwezig zijn.

Het is natuurlijk ook best mogelijk en ons eigen werk hierover maakt dit waarschijnlijk dat het fysisch geen zin heeft om de kromming in de $\log R - I/T$ curve als som van twee e-machten te beschrijven, omdat verschijnselen die niets met het optreden van twee activeringsenergieën te maken hebben er de oorzaak van zijn.

We ontmoeten hierin een ander verschijnsel, dat essentieel blijkt te zijn voor het gedrag van oxydekathoden, namelijk dat bij hoge temperatu-

ren ($> 1000-1100^{\circ}$ K) de $\log \sigma - I/T$ grafiek weer een kleinere helling krijgt.

Ook dit verschijnsel is door ons eigen onderzoek volkomen bevestigd. De voorgestelde hypothese is in staat ook deze hellingsverandering van de $\log \sigma - I/T$ curve, die bij temperaturen 1000° K gaat optreden, te verklaren.

Wat betreft de I-V karakteristieken kunnen de resultaten van Meyer en Schmidt als volgt samengevat worden. Bij de nog niet geactiveerde BaO-lagen zijn zij zwak naar de voltas omgebogen (fig. 23) voor temperaturen beneden ongeveer 1300° K. Boven deze temperatuur zijn de karakteristieken recht, in kwalitatieve overeenstemming met de onderzoekingen van Clausing. De I-V karakteristieken van volledig doorgeactiveerde BaO-lagen zijn bij alle gemeten temperaturen (alle liggende boven 1000° K) lineair. (fig. 24).

Tenslotte willen we nog de onderzoekingen van Nishibori en Kawamura² bespreken, die de afhankelijkheid van de weerstand van de temperatuur en de activeringsgraad onderzochten, waarbij zij ook de verandering van de uit-treearbeid tijdens de activering nagingen.

Zij construeerden daartoe dioden met een cilindervormige anode van 4 mm diameter van Ni-gaas en een cilindervormige indirect verhitte Ni-kathode (1 mm diameter) waarop Ba-en/of Sr-carbonaat gespoten was. In deze laag bevond zich een spi-

1) E. Nishibori en H. Kawamura, Physical Mathematical Society of Japan, Proc. Vol 22, bldz 378, 1940.

raalvormig gewikkelde Ni-sonde. Slechts een klein gedeelte van de kathodelengte was bespoten, waarschijnlijk om een gelijke temperatuur over het gehele emitterende oppervlak te verkrijgen. Het emitterend oppervlak bedroeg $\approx 38 \text{ mm}^2$. Zij pompten op 400°C . De metalen onderdelen werden hoofdfrequent op 1000°C ontgast en het carboonaat ontleed. Voor de meting van het geleidingsvermogen werd een anodestroom I_p getrokken, door aan de anode (1,5 mm afstand) een potentiaalverschil van 3 Volt aan te leggen. Was dan het potentiaalverschil tussen kern en sonde E, dan werd E/I_p als de weerstand beschouwd. Ni s h i b o - r i en K a w a m u r a zeggen dat hun experimenten uitgevoerd zijn bij zulke lage spanningen dat de I-V karakteristiek recht was. Zij geven hier een voorbeeld van. Zij gaan hier tot ongeveer 0,5 Volt. Verder hebben zij de karakteristieken blijkbaar niet onderzocht. De verzadigingsstroom I_s van de emissie werd met een anodespanning van 100 Volt gemeten. Hoe de temperatuur gemeten werd, delen zij niet mede.

De activering vond plaats door van een, met BaO en/of SrO bedekte, tantaaldraad Ba en/of Sr te dampen. De emissie steeg tijdens deze activering gemiddeld slechts een factor 8 bij 1000°K . De maximaal waargenomen emissie bedroeg bij deze temperatuur ongeveer 15 mA/cm^2 . De kathoden waren dus slechts onvoldoende geactiveerd.

Voor en na deze activering werd nu tussen 1200°K en 700°K de activeringsenergie ζ van het geleidingsvermogen en de uittreearbeid γ bepaald. Zij vonden dat beiden met ongeveer 0,4 Volt kon-

den dalen maar dat hun verschil constant bleef (resp. 0,25 Volt voor BaO-SrO en 0,35 Volt voor SrO).

Representatieve waarden zijn :

	ψ	ζ	Δ	Em. 1000° K mA	
BaO-SrO -Ba	1,34	1,11	0,23	6×10^{-1}	vóór } act.
	1,28	1,03	0,25	3,8	na } act.
	1,05	0,80	0,25	3,3	vóór } act.
	0,91	0,68	0,23	16	na } act.

Uitgaande van de theorie van de overmaathalfgeleiders stelden zij nu :

$$\psi = \frac{1}{2} E + \frac{1}{2} kT \ln \frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3 N} + V \quad (\text{zie (12)})$$

en

$$\zeta = \frac{1}{2} E + \frac{1}{2} kT \ln \frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3 N} \quad (\text{zie (6)})$$

volgens fig. 7 en kwamen dus tot de conclusie dat onafhankelijk van de staat van activering de "uitwendige" uittreearbeid V altijd 0,25 Volt zou zijn. Wel zou de "inwendige" uittreearbeid

$$\frac{1}{2} E + \frac{1}{2} kT \ln \frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3 N}$$

veranderen, n.l. met een bedrag van 0,4 Volt. Dit zou volgens Nishibori en Kawamura veroorzaakt worden doordat tijdens de activering de concentratie N van de stoor-

plaatsen groter wordt, waardoor dus inderdaad volgens form. 6 de inwendige uittreearbeid kleiner wordt.

Deze verklaring is niet juist. Wel verandert inderdaad als N groter wordt de inwendige uittreearbeid volgens form. 6, als we tenminste veronderstellen dat E hierbij constant blijft. Maar Nishibori en Kawamura, die de logaritmen van emissiestroom en geleidingsvermogen tegen I/T hebben uitgezet, vinden uit de hellingen van de zo verkregen rechte niet ψ en ζ , zoals deze door form. 6 gegeven worden, maar dat deel van ψ en ζ dat onafhankelijk van de temperatuur is, d.w.z. $\frac{1}{2} E + V$ resp. $\frac{1}{2} E$, als we tenminste aannemen dat E en V onafhankelijk van de temperatuur zijn. Willen we ons dus houden aan de interpretatie van ζ als inwendige uittreepotentiaal, zoals Nishibori en Kawamura dat deden, dan zou de verandering daarvan, zoals zij die vonden uit de verandering van de helling van de $\log \sigma - I/T$ krommen door de activering, veroorzaakt moeten zijn door een verandering van E , wat zoals we gezien hebben best mogelijk is.

De interpretatie van de gevonden ζ als "inwendige" uittreearbeid, waartoe niet alleen Nishibori en Kawamura, maar ook Blewett¹ en Hermann en Wagener² in hun boek besluiten, moet echter nog

1) J.P. Blewett, J. Appl. Phys. 10, 668, 1939.

2) G. Hermann, S. Wagener, Die oxydkathode 2 dln. J.A. Barth, Leipzig, 1943, 1944.

bewezen worden. We zullen met onze eigen experimenten en de verklaring daarvan trachten aan te tonen, dat de door Nishibori gevonden ζ en de samenhang daarvan met ψ een geheel andere betekenis heeft dan Nishiboric.s. menen.

Nishibori, Kawamura en Hirano¹ dachten dit te kunnen bewijzen door van de oxydekathoden de photoelectrische uittreearbeid ψ_p te bepalen. Volgens hun redenering, waarbij zij op Fowler² en Blewett³ steunden, wordt de photoelectrische uittreearbeid ψ_p in fig. 8 gegeven door de afstand

$$\psi_p = E + V$$

17)
Immers het photoelectrische emissieproces, zal als typisch niet evenwichtsverschijnsel niet met de thermodynamische potentiaal te maken hebben. De geëmitteerde electronen zullen rechtstreeks uit de stoorplaatsen geëmitteerd worden.

Zij namen nu aan dat E en V niet afhankelijk zijn van de temperatuur, zodat uit de Richardso-n-rechte, zoals we gezien hebben

$$\psi = 1/2E + V$$

18)

- 1) E.Nishibori, H.Kawamura, K.Hirano, Physical Mathematical Society of Japan.
- 2) R.H.Fowler, Proc.Roy.Soc. A137, 503, 1932, Proceedings 23, 37-43, 1941.
- 3) J.P.Blewett, J.Appl.Phys. 10, 668, 1939.

berekend kan worden.

Zij vonden bij BaO-SrO voor ψ 1,66 eVolt. Daar, volgens de opvattingen van N i s h i b o r i en K a w a m u r a, V voor oxydekathoden altijd ongeveer 0,3 Volt zou zijn, kan men, volgens hun inzichten uit formules (17) en (18) de thermische ψ berekenen. Zij vonden zo

$$\psi = 0,98$$

hetgeen N i s h i b o r i c.s. een redelijke waarde achtten.

Daar zij echter deze thermische ψ niet voor deze zelfde kathode werkelijk bepaald hebben, kan deze "redelijkheid" niet als een argument beschouwd worden, vooral in het licht van het feit, dat zoals N i s h i b o r i c.s. zelf opmerkten, de ψ van oxydekathoden tijdens de activering sterk kan veranderen.

Het gaat echter helemaal niet aan, om zoals B l e w e t t¹ in zijn overzicht doet, door de waarde $\psi = 0,98$ te vergelijken met de waarde $\psi = 0,98$, die N i s h i b o r i c.s. bij hun reeds vermelde onderzoek over de activering der oxydekathoden bij een van hun andere experimenten gevonden hebben, de indruk te wekken dat dit gehele onderzoek aan eenzelfde kathode verricht werd.

De gehele redenering van N i s h i b o r i c.s. is echter aan twijfel onderhevig. Het is

1) J.P.Blewett, J.Appl.Phys. 17, 643, 1946.

meestal namelijk niet goed mogelijk optische en thermische activeringsenergieën met elkaar te vergelijken. Zowel voor optische als voor thermische processen kunnen we eenzelfde soort energie-schema tekenen met volle en lege banden en stoorniveaus, alleen hebben de energieniveaus niet dezelfde hoogten en verschillen. J. H. de Boer en W. Ch. v. Geel¹ hebben hierop het eerst gewezen. Volgens hen moeten de thermische energieafstanden altijd geringer zijn dan de optische. Hun redenering is als volgt: Als een electron uit een stoorniveau verwijderd wordt door de absorptie van een lichtquant, dan verplaatsen de omringende ionen gedurende de zeer korte duur van dit proces zich niet, in overeenstemming met het Frank - Condon - principe. De energie die voor het optisch verwijderen van een electron nodig is, is dus de energie welke nodig is voor het verwijderen van een electron, bij vastgehouden ionen.

Na het absorptieproces echter, als het zich in de geleidingsband bevindende vrij bewegende electron zich naar een verwijderd deel van het rooster verplaatst heeft, zijn de ionen, die de stoorniveaus omringen, niet meer in evenwicht, maar gaan nieuwe evenwichtstoestanden innemen waarbij de energie P vrijkomt.

Bij thermische aanslag aan de andere kant is de activeringsenergie E gelijk aan het energieverval tussen twee electronentoestanden van het kristal, waarin de ionen beide keren in even-

1) J. H. de Boer, W. Ch. v. Geel, Physica 2, 286, 1935.

wicht zijn. Er geldt dus

$$E = hv - P$$

19)

De afstanden in het energieschema zijn dus voor optische aanslag altijd groter dan de overeenkomstige afstanden voor thermische aanslag.

N i s h i b o r i - c. s. hebben daarom ongelijk door voor de thermische uittreearbeid ψ en de optische uittreearbeid ψ_p resp. te stellen :

$$\psi = 1/2 E + V \quad \text{en} \quad \psi_p = E + V$$

Dit moet zijn :

$$\psi = 1/2 E + V \quad \text{en} \quad \psi_p = E + V + P$$

20)

Daar P onbekend is, is dus zelfs als we met N i s h i b o r i c. s. zouden aannemen dat V uit hun metingen te berekenen zou zijn, ψ niet uit ψ_p te berekenen.

Empirisch blijkt dat, als we experimenteel voor de thermische aanslag, ψ , als activeringsenergie gevonden hebben, voor de optische afstand tussen stoorplaats en lege band dikwijls ongeveer de afstand $3/2 E$ gevonden wordt. (d.w.z. $P = 1/2 E$). Aannemende dat $V = 0,3$ Volt (zoals we reeds gezegd hebben kunnen we de metingen ook geheel anders interpreteren), berekenen we met $P = 1/2 E$ voor ψ de waarde 0,75 eVolt, wat helemaal niet meer "redelijk" is.

Samenvattend kunnen we dus over het onderzoek van N i s h i b o r i c. s. zeggen, dat het geen essentiële bijdrage tot de oplossing van het probleem heeft geleverd.

Er zijn enkele pogingen gedaan om de gekromde I-V karakteristieken te verklaren. Zo trachten F o w l e r en W i l s o n¹ de I-V curven van R e i m a n n en medewerkers te verklaren door gebruik te maken van W i l s o n's theorie van halfgeleiding onder de aanname dat bij hoge temperaturen de geleiding hoofdzakelijk door electronen, bij lage temperaturen echter hoofdzakelijk door ionen plaats zou vinden.

Tegen deze verklaring zijn verschillende bezwaren in te brengen. Zoals we aannemelijk gemaakt hebben is bij een geactiveerde kathode de electrolytische geleiding zeer waarschijnlijk t.o.v. de electronengeleiding geheel te verwaarlozen. Verder zal, daarmede electrolytische geleiding waarschijnlijk een hogere activeringsenergie zal hebben dan de electronengeleiding (zeker bij een geactiveerde kathode), de temperatuursafhankelijkheid van de verhouding electronen-ionengeleiding juist andersom zijn dan F o w l e r en W i l s o n veronderstelden. Tenslotte is de theorie die zij toepasten bij de overgang van electronen van een metaal naar een halfgeleider verouderd en foutief. (Deze theorie geeft namelijk het verkeerde teken voor de sperrichting).

1) R.H.Fowler en H.A.Wilson, Proc.Roy.Soc.A 137, 503, 1932.

Ook Meyer en Schmidt hebben getracht de gekromde vorm te verklaren, die zij bij hun nog niet geactiveerde lagen vonden. Zij gingen daarbij van de veronderstelling uit dat bij deze nog niet geactiveerde lagen hoofdzakelijk ionengeleiding zou optreden. Zij grondden dit op het, zoals wij gezien hebben, onjuiste inzicht dat hun $\log R - 1/T$ curven, zoals zij die bij niet geactiveerde lagen vonden, de typische vorm zouden hebben, die optreedt bij ionen geleiding, waaraan beide ionen deelnemen.

Het naar de volt-as ombuigen van de I-V karakteristieken voor temperaturen $< 1300^{\circ}$ K, zou volgens hen veroorzaakt worden, doordat er bij hogere stromen een tegenspanning zou ontstaan, die de I-V karakteristiek doet ombuigen. Bij kleinere stroomsterkten wordt er te weinig materiaal afgezet voor de vorming van een dergelijke tegenpotentiaal, vooral tengevolge van de snelle diffusie. Bij temperaturen $> 1300^{\circ}$ K zou de tegenspanning kleiner zijn en dus de I-V curven recht.

Tegen deze redenering zijn echter bezwaren aan te voeren. Uit de curven van Meyer en Schmidt zou men, volgens hun hypothese redenerend, een tegenpotentiaal > 3 Volt vinden, wat bij deze hoge temperaturen uitgesloten moet worden geacht. In het algemeen is bij 400° C de tegenpotentiaal nul geworden.^{1,2}

1) E. Friederich, W. Meyer, Ztschr. f. Elektrochem, 32, 567, 1926.

2) C. Tubandt, E. Rintdorf, W. Jost, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 165, 195, 1927.

Meyer en Schmidt hebben bij hun onderzoek naar een eventuele polarisatie e.m.k. gezocht. Uit hun curven kan een polarisatie e.m.k. van hoogstens 0,02 Volt berekend worden. Een dergelijke tegenpotentialiaal kan nooit het gekromde verloop van hun I-V karakteristieken verklaren.

Verder vonden Meyer en Schmidt, geheel in tegenspraak met hun eigen theorie (n.l. een zich bij hogere stroomsterkten instellende tegenpotentialiaal), bij afnemende aangelegde spanning een I-V curve die boven de oorspronkelijke, bij toenemende spanning waargenomen, curve lag.

De laatste poging om het gekromde verloop van de I-V karakteristieken te verklaren is van Wright¹. Wright past de theorie van de sperlaaggelijkrichter van Mott² toe. Inderdaad is het zo mogelijk gekromde karakteristieken te vinden. Toch is het vraag of de omstandigheden bij een oxydekathode zodanig zijn, dat deze theorie toegepast mag worden. In hoofdstuk XI zullen we redenen opgeven waarom, bij onze kathoden althans, deze theorie niet toegepast mag worden en dat het onzeker is of deze theorie ten aanzien van de kathoden van Wright gebruikt mag worden.

De tot nu toe gepubliceerde hypothesen zijn dus niet in staat de gekromde I-V karakteristieken te verklaren. Bovendien dragen zij dikwijls het karakter van ad-hoc hypothesen. Zoals we reeds opgemerkt hebben is het echter mogelijk al-

1) D.A. Wright, Proc. Roy. Soc. A 190, 394, 1947.

2) N.F. Mott, Proc. Roy. Soc. A 171, 27, 1939.

te verschijnselen vanuit één gezichtspunt te verklaren.

Voordat we dit zullen doen, zullen we eerst onze eigen experimenten bespreken.

H O O F D S T U K IX.
BESPREKING VAN DE BIJ ONZE EXPERIMENTEN
GEBRUIKTE MEETOPSTELLINGEN.

Voor ons onderzoek gebruikten we kathoden van een type, dat in sommige oscillograafbuizen gebruikt wordt met een vlak oppervlak van 8 mm^2 . De kathode bestaat (fig. 25) uit een nikkelen busje met een wanddikte van $0,15 \text{ mm}$ en een uitwendige diameter van $3,2 \text{ mm}$. Buiten op de bodem van het busje bevindt zich een 50μ dikke gespoten oxydelaag, met een porositeit van ongeveer 50% , bestaande uit BaO-SrO mengkristallen in aequimoleculaire verhouding. In het nikkelen busje bevindt zich een gloeispiraal. Het Ni van het busje, dat als onderlaag dient, is van een speciale samenstelling, zodat ook door uitsluitende verhitting de oxydelaag (thermisch) geactiveerd kan worden. Daar de thermische activering, bij niet te hoge temperatuur uitgevoerd, veel langzamer plaats vindt dan de elektrische (bijv. pas na 10-16 h. bij 800°C), had dit het voordeel dat we, door de thermische activering op elk gewenst ogenblik af te breken, alle mogelijke opeenvolgende stadia van activering konden onder-

zoeken. Aan de zijkant van het busje was een chromel - alumel thermoelement opgelast.

De gebruikte kathoden waren speciaal met het oog op een glad oppervlak uitgezocht. Twee van dergelijke kathoden werden op een glazen "kneep" zodanig gemonteerd, dat de oxydelagen tegen elkaar gedrukt werden. Veren zorgden ervoor dat de lagen steeds met ongeveer dezelfde kracht tegen elkaar gedrukt werden; ook al veranderde de dikte door het ontleden van een carbonaat. (fig. 2b). Twee op deze wijze tegen elkaar aangedrukte oxydelagen vormden een schijfje BaO-SrO van 0,1 mm dikte en 8 mm doorsnede, dat geactiveerd kon worden.

Het geheel was in een glasballon ingesmolten en werd aan een ontgassingsproces onderworpen. Bij het afsmelten was de druk 10^{-5} mm Hg of minder. Om het vacuum nog te verbeteren en te onderhouden werd een Ba-gasbinder toegepast.

In verschillende stadia van activering werd nu als functie van de temperatuur met een "philoscoop"¹ de weerstand van het schijfje BaO-SrO gemeten. De philoscoop is een brug van W h e a t s t o n e voor wisselstromen. De spanning op de onbekende weerstand is ongeveer 1 Volt.

Ook werden stroom-spanningskarakteristieken opgenomen. Wij gebruikten hiervoor een impulsapparaat, dat reeds elders beschreven is.² Het

1) Philips technisch tijdschr. 2, 270, 1937.

2) R. Loosjes, H. J. Vink, Philips Research Reports 2, 190, 1947.

komt in hoofdzaak op het volgende neer. De elektrische impulsen nodig om gedurende een korte tijd stroom te trekken worden door de periodieke ontlading van een condensator teweeg gebracht. De spanningen en stromen worden op een oscillograaf afgebeeld. Het schema ziet men in fig. 27. De condensator C wordt via de weerstand R_1 door een gelijkstroombron opgeladen. De gasriode T dient als schakelaar, waardoor C periodiek over D, R_2 , R_3 en R_4 ontladen wordt. De schakelfrequentie wordt geregeld door een wisselspanning tussen kathode en rooster van T en bedroeg hier 50 c/sec.

D is het te onderzoeken schijfje. De spanning hierover gaat via een versterker I naar de platen van de oscillograaf, die voor de horizontale afwijking zorgen. De overeenkomende stroom, die door D gaat, veroorzaakt over R_2 een spanningsverschil, dat over een andere versterker naar de "verticale" platen gevoerd wordt. De weerstand R_3 , die parallel aan de te onderzoeken kathoden is geplaatst, dient om de belasting van deze kathoden te verminderen. De "RC" tijd van de ontlading was maximaal 10^{-4} sec. De belasting van de kathoden was zo laag, dat we op het oscillograaf scherm rustig de stroom-spanningskarakteristiek konden waarnemen, zonder ook maar in het minst gehinderd te worden door de tijdseffecten, waarvan bijna alle onderzoekers op dit gebied melding maken. Op deze wijze maten we dus initiale waarden. Door de weerstand R_4 te regelen, konden we de hoogste spanning, die tijdens een impuls over het schijfje kwam te staan, naar willekeur regelen.

De versterkers waren regelbare weerstandsversterkers, die frequenties tussen 10^3 en 10^5 c/sec. onvervormd versterkten. De oscillograaf was er een van het type DB 16-1, met een anodespanning van 2000 V.

Tengevolge van een aan de platen aangelegde constante spanning, lag het nulpunt op het scherm excentrisch, zodat het gehele scherm gebruikt kon worden. De electronenbundel werd alleen gedurende de stroomstoten ingeschakeld. Op het scherm was een verticale en horizontale schaalverdeling aangebracht. Door een wisselspanning met bekende topspanning direct op de platen te zetten, werd de horizontale spanningsschaal geijkt. (0 - 300 V). De stroomschaal werd geijkt door de te onderzoeken weerstand-D te vervangen door een bekende weerstand, (nauwkeurigheid 1 %), en de versterker te regelen. Wordt nu door de weerstand R_4 te vergroten de spanning over D zodanig verminderd, dat ook versterker I gebruikt moest worden, dan werd door middel van een bekende weerstand, met behulp van de reeds geijkte stroomschaal, de spanningsschaal geijkt.

Bij de ijkweerstand was op het scherm steeds een werkelijk rechte lijn waargenomen, waaruit we kunnen concluderen dat geen vervorming optrad.

Ter controle werd soms de weerstand, die uit de beginhelling van de I-V karakteristieken berekend kon worden, vergeleken met de weerstand gevonden met de filoscoop. Nooit werd een enkele afwijking in het gehele temperatuur- en activeeringsgebied waargenomen. De I-V karakteristieken

werden, ten einde een rustiger bestudering, mogelijk te maken, gefotografeerd.

HOOFDSTUK X.

DE RESULTATEN VAN ONZE ONDERZOEKINGEN. BESPREKING VAN DEZE RESULTATEN EN VERGELIJKING MET DE IN DE LITERATUUR VERMELDE.

Bezien we eerst de resultaten van de weerstandsmetingen uitgevoerd met de filoscoop. In fig. 28 en fig. 29 zien we in $\log R$ tegen I/T diagrammen telkens voor een bepaalde activeringsgraad de weerstand als functie van de temperatuur uitgezet.

We zien hieruit dat als de activering enigermate voortgeschreden is, de $\log R - I/T$ curve uit twee of drie takken bestaat.

De lage temperatuur tak, die tot ongeveer $700^{\circ} - 800^{\circ} K$ doorloopt, kan altijd zeer behoorlijk door een rechte worden voorgesteld, zodat het vermoeden voor de hand ligt dat in het gebied beneden $700^{\circ} - 800^{\circ} K$ de weerstand voorgesteld kan worden door

$$R = A e^{\frac{e\varphi}{eT}}$$

21)

waarin A zeer weinig van de temperatuur afhangt.

Voor temperaturen hoger dan $700^{\circ} - 800^{\circ} K$

kan de weerstand eveneens meestal door een exponentiele functie worden voorgesteld, maar het komt ook voor (fig. 30) dat bij ongeveer 950° K de helling van de $\log R - 1/T$ curve meer of minder snel geringer wordt, zonder dat we eigenlijk de indruk krijgen dat hier (dus bij temperaturen boven $950 - 1000^{\circ}$ K) een derde gebied begint, met weer een duidelijk uitgesproken helling van de $\log R - 1/T$ curve.

Uit de hellingen van deze experimenteel verkregen $\log R - 1/T$ curven kan men "activeringsenergieën" berekenen. We vinden dan dat voor het lage temperatuurgebied (gebied I) de activeringsenergieën bij toenemende graad van activering kleiner worden en van ongeveer 0,3 - 0,4 el.Volt afnemen tot ongeveer 0,1 el.Volt.

Uit de helling van de door de experimentele punten getrokken rechte in het gebied van gemiddelde temperatuur ($\pm 700^{\circ} - \pm 1100^{\circ}$ K) (gebied II) berekenen we "activeringsenergieën", die altijd veel hoger zijn dan de activeringsenergieën in gebied I. Zij nemen bij toenemende graad van activering eveneens af en wel van ongeveer 1,2 - 1,4 Volt tot 0,4 Volt.

Zoals we reeds gezegd hebben is in het gebied van nog hogere temperatuur ($> \pm 1000^{\circ}$ K) (gebied III) door de experimenteel gevonden punten geen rechte te trekken zodanig, dat met enig vertrouwen een "activeringsenergie" uit de helling daarvan berekend kan worden.

We willen er met nadruk op wijzen, dat deze verdelingen in twee of drie temperatuurgebieden van de $\log R - 1/T$ curve bij enkele tientallen

buizen is gevonden zonder een enkele uitzondering. Slechts als de graad van activering nog niet ver genoeg gevorderd was, trad het gebied I niet altijd op. De reden hiervan is, dat de gebruikte opstelling niet toeliet, de hoge weerstandswaarden in gebied I voor deze gevallen te meten. Het feit dat voor nog niet geactiveerde kathoden gebied I op de $\log R - 1/T$ grafieken soms niet voorkomt, behoeft dus niet te betekenen dat dit gebied voor deze toestanden niet aanwezig zou zijn. Bij verdere activering werd na verloop van tijd onveranderlijk weer het optreden van gebied I waargenomen omdat de weerstand dan blijkbaar voldoende gedaald was om met de ten dienste staande middelen gebied I aan te tonen.

Gelijktijdig werden bij deze buizen, als functie van temperatuur en activeringsgraad, stroomspanningskarakteristieken opgenomen. Fig. 31, 32, 33, 34, 35, 36 en 37, geven hiervan enkele voorbeelden. Beschouwen we deze I-V karakteristieken nadér, dan zien we dat sommige van hen min of meer naar de volt-as toe gekromd zijn en dat andere een volkomen lineair verloop hebben. Dit lineair of gekromd zijn hangt bij elke graad van activering uitsluitend van de temperatuur af. Evenals bij de $\log R - 1/T$ curven kunnen we ook, de I-V karakteristieken beschouwend, het temperatuurgebied waarin de afmetingen plaats vonden, in drie gebieden verdelen. In het gebied van lage temperatuur (I) is de I-V karakteristiek streng lineair, in een gebied van hogere temperatuur

(II) is deze karakteristiek echter krom (naar de volt-as toe, zoals we reeds gezegd hebben), en wel blijkt de kromming van deze curven bij toenemende temperatuur door een maximum te gaan, zodat bij voldoende hoge temperatuur een gebied (III) wordt bereikt, waarin deze curven weer lineair zijn. (Duidelijk in fig. 35 te zien). Deze drie gebieden blijken vrijwel samen te vallen met de drie gebieden, waarin de $\log R - 1/T$ curven verdeeld konden worden.

Ook deze verschijnselen zijn aan vele hierop onderzochte buizen gevonden, zonder dat hierop een uitzondering is gevonden, waarbij we echter moeten opmerken dat in gebied I en ook in gebied III, wegens de daarin optredende resp. zeer hoge en zeer lage weerstanden, de stromen in de I-V karakteristieken zo klein of zo groot werden, dat ze in onze opstelling niet goed meer gemeten konden worden. We hebben dan ook van deze gebieden niet zoveel I-V karakteristieken kunnen verzamelen als van gebied II. De I-V karakteristieken echter, die we in deze gebieden hebben gemeten, hadden op de zoeven genoemde regel geen enkele uitzondering.

Vergelijken we deze gegevens over weerstand en I-V karakteristieken als functie van activeeringsgraad en temperatuur met de $\log R - 1/T$ curven en de I-V karakteristieken die in de literatuur zijn vermeld, dan blijkt dat de grote spreiding van de resultaten, die Blewett¹ in

1) J. P. Blewett, J. Appl. Phys. 10, 668-679, 831-848, 1939

zijn overzichtsartikel naar voren brengt, in werkelijkheid niet behoeft te bestaan. Dit resultaat is opvallend, daar B l e w e t t zeer terecht een aantal factoren opsomt, zoals thermische gradienten, polarisatie-effecten, korrelgrootte, graad van zuiverheid, die als zij bij de verschillende onderzoekers uiteenlopen, misschien zeer grote weerstandsverschillen tengevolge zouden kunnen hebben. Bij nader toezien blijkt echter, dat hoezeer misschien ook de waarden van de weerstanden telkens mogen verschillen, het karakter van de $\log R - 1/T$ curven en de I-V karakteristieken, zoals deze gepubliceerd zijn, volkomen past in de zoeven beschreven opvatting van verdeling in drie temperatuurgebieden. Aan de ene kant immers werden lage activeringsenergieën onveranderlijk in gebied I (R e i m a n n , B e c k e r , C l a u s i n g) en een enkele maal in gebied III gevonden, (M e y e r e n S c h m i d t), terwijl aan de andere kant de auteurs, die hoge waarden opgeven, in gebied II gemeten blijken te hebben. Ook komen (op een enkele uitzondering misschien na) lineaire I-V karakteristieken in gebied I en III voor (R e i m a n n , B e c k e r , C l a u s i n g , M e y e r e n S c h m i d t), terwijl naar de volt-as gekromde I-V karakteristieken uitsluitend in gebied II gevonden blijken te zijn. (R e i m a n n , C l a u s i n g , M e y e r e n S c h m i d t). De geciteerde auteurs hebben niet naar temperaturen gezocht, waarop deze gebieden in elkaar overgaan. Tracht men echter toch uit hun gegevens hierover iets te vinden, dan blijkt uit het literatuur-overzicht, dat ook hierin geen tegenspraak met onze experimen-

tele gegevens is te vinden. Integendeel, de overgang van gebied I naar gebied II blijkt altijd bij ongeveer 700° - 800° K te liggen, terwijl de metingen, die naar hun resultaten in gebied III verricht moeten zijn, inderdaad altijd bij temperaturen $> 1000^{\circ}$ K blijken te zijn uitgevoerd.

Samenvattend kan men zeggen, dat de resultaten uit de literatuur en de hier vermelde onderzoeken, wat de verdeling in drie temperatuurgebieden betreft, zowel voor de $\log R - 1/T$ curven als voor de I-V karakteristieken elkaar niet tegenspreken, maar eerder bevestigen, hetgeen dus als een bewijs voor de algemene geldigheid van deze opvatting zou kunnen gelden.

H O O F D S T U K X I .

NADERE BESCHOUWING VAN ONZE RESULTATEN.

Beschouwen we nu de vorm van de $\log R - 1/T$ curven wat nader, waarbij we ons voorlopig zullen beperken tot gebied I en II. Hiertoe gaan we na wat de gedaante wordt van de resulterende $\log R - 1/T$ curve, die we zullen vinden als we twee volgens

$$R = A e^{\frac{e\varphi}{kT}}$$

21)

met verschillende A 's en φ 's exponentieel van de temperatuur afhangende weerstanden parallel aan elkaar schakelen en de resulterende weerstand als functie van de temperatuur meten en logaritmisch tegen $1/T$ uitzetten. Bij een dergelijke parallelschakeling is de resulterende weerstand altijd kleiner dan de kleinste van de twee oorspronkelijke weerstanden. Zetten we in een $\log R - 1/T$ grafiek de, voor de beide weerstanden afzonderlijk geldende rechten af, die dus door de ongelijke A 's en φ 's in het $\log R - 1/T$ vlak een verschillende helling en ligging zullen hebben, dan zien we in het algemeen de lijnen 1 en 2 van fig. 38.

Al naarmate de verhouding van de factoren A, in de formules voor de beide weerstanden een andere is, zullen deze lijnen 1 en 2, evenwijdig aan elkaar verschoven, een ander snijpunt hebben; onverschillig echter of nu het snijpunt van 1 en 2 bij hoge of lage temperatuur ligt, steeds zal de resulterende weerstand berekend volgens

$$R_r = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad 22)$$

kleiner zijn dan de kleinste weerstand, waaruit dus volgt, dat de resulterende weerstand, in de $\log R - 1/T$ grafiek uitgezet, de vorm van de gestippelde curve 3 in fig. 38 zal hebben.

Wij kunnen dus algemeen zeggen, dat bij parallelschakeling van twee volgens form. 21 exponentieel van de temperatuur afhankende weerstanden, de $\log R - 1/T$ grafiek van de resulterende weerstand de vorm van curve 3 in fig. 38 zal hebben. Dit wil zeggen dat in zulke gevallen altijd het minder snel met de temperatuur veranderende deel der curve bij relatief lage temperatuur zal optreden en het snel met de temperatuur veranderende deel bij relatief hoge temperatuur.

Omgekeerd geldt : vinden we experimenteel een dergelijke $\log R - 1/T$ curve, dan kunnen we zeggen dat we te maken hebben met twee parallel geschakelde weerstanden, die ieder volgens (21) exponentieel van de temperatuur hangen. Hebben we in een dergelijk geval te maken met één geleider, dan kunnen we uit een dergelijke vorm concluderen dat er in deze geleider naast el-

kaar twee verschillende soorten geleidingsmechanismen bestaan. Een eenvoudig voorbeeld hiervan hebben we al behandeld bij de bespreking van een halfgeleider waar twee soorten stoorplaatsen in voorkomen.

Beschouwen we nu met het oog hierop de gevonden $\log R - 1/T$ curven, dan kunnen we zeggen dat, afgezien van de verschijnselen die zich bij hoge temperatuur (gebied III) afspelen en die we later zullen behandelen, we hier met twee verschillende soorten geleidingsmechanismen te doen hebben. De vraag rijst nu : welke zijn deze twee soorten geleidingsmechanismen? We kunnen ons hier verschillende gevallen voorstellen.

a.

Uitsluitend electrolytische geleiding. Hier zijn dan nog twee gevallen te onderscheiden, namelijk een geval, waarin beide ionensoorten met verschillende activeringsenergieën tot de geleiding zouden bijdragen, en een geval, waarin de ene activeringsenergie-evenals bij de zojuist genoemde mogelijkheid - afkomstig zou zijn van een z.g. structuurongevoelige ionengeleiding, en de andere (kleinste) activeringsenergie afkomstig zou zijn van een z.g. structuurgevoelig ionengeleidingsmechanisme. Een dergelijk mechanisme kan worden veroorzaakt door onzuiverheden, ingevroren stoorplaatsen, "Lockerstellen volgens Smekal" en oppervlaktegeleiding langs het oppervlak van de kristalletjes, waaruit de poreuze oxydelaag is opgebouwd.

Zoals reeds uit het literatuuroverzicht is gebleken, is echter uitsluitend electrolytische

geleiding uiterst onwaarschijnlijk.

1°. Hebben we gezien dat uit bepalingen van I s e n s e e, B e r d e n n i k o w a, F r i t z en C l a u s i n g volgt, dat na activering slechts nog een verwaarloosbaar klein percentage van de stroom door electrolytische geleiding wordt verzorgd, terwijl bovendien de lange levensduur van de oxydekathoden in dit geval moeilijk begrepen zou kunnen worden. Al kunnen we natuurlijk altijd zeggen, dat de diffusie dit wel in orde zal maken.

2°. Is niet goed te begrijpen hoe bij electrolytische geleiding dergelijke lage (tot 0,08 volt toe) activeringsenergieën zouden optreden. Bij geleiding, uitsluitend door het rooster heen, is dit voor het stevige, uit tweewaardige ionen opgebouwde, BaO rooster helemaal niet in te zien. Ook voor een structuurgevoelige ionengeleiding, die altijd een geringere activeringsenergie heeft (ongeveer de helft van de activeringsenergie bij hogere temperatuur optredende structuurongevoe - lige geleiding, zoals we gezien hebben), zijn deze zeer lage activeringsenergieën zeer onwaar - schijnlijk.

3°. Kan men zich geen beeld maken, hoe tijdens de activering, waarbij betrekkelijk geringe (tot 0,3 %) hoeveelheden Ba in het rooster ingebouwd worden, deze Ba-atomen zo'n grote invloed op het electrolytische structuurongevoe - lige geleidingsvermogen zouden uitoefenen, dat daardoor de weerstand een factor 100 verlaagd wordt en bovendien de activeringsenergieën zodanig zouden afnemen als we experimenteel gevonden hebben.

4°. Zijn tot nu toe voor electrolytische geleiding altijd rechte I-V karakteristieken gevonden. Zoals we al gezien hebben, is de verklaring van Meyer en Schmidt van de door hen gevonden gekromde I - V karakteristieken bij deze hoge temperaturen zeer onwaarschijnlijk. Daarbij komt nog, dat door onze wijze van meten hun redeneringen, om de ook door ons in het gebied II gevonden gekromde I-V karakteristieken te verklaren, helemaal niet meer opgaan. Immers wordt, bij onze experimenten, de I-V kromme uitgaande van hoge spanningen bepaald. Zodat eventuele tegenspanningseffecten juist bij de lagere spanningen gevonden zouden moeten worden, waarbij we dan een geheel andere vorm der I-V karakteristiek zouden verwachten.

Bovendien wordt de gehele karakteristiek in 10^{-4} sec. afgelegd, zodat voor het optreden van tegenspanningen, ook al zouden deze dan toch nog op enigerlei wijze bij onze wijze van meten van hoge naar lage spanning een dergelijk gekromd I-V verloop kunnen veroorzaken, eenvoudig de tijd ontbrak.

Veranderingen in de tijdsduur der stroomstoten van 10^{-5} tot 10^{-2} sec. toe en veranderingen van de tijdsduur tussen de stroomstoten in konden bovendien de vorm der karakteristieken in het geheel niet beïnvloeden.

Hiermede is dus bewezen dat het optreden van gekromde karakteristieken in gebied II, het optreden van electrolytische geleiding in dat gebied uiterst onwaarschijnlijk maakt.

b.

Hierdoor wordt dan ook een tweede wijze, om de gevonden $\log R - 1/T$ curven te verklaren, onwaarschijnlijk, n.l. gemengd electrolytisch- en electronengeleidingsvermogen. Vanwege de lineariteit der I-V karakteristiek zou dan de electrolytische geleiding door de $\log R - 1/T$ rechte in gebied I voorgesteld moeten worden, terwijl dan tevens bij de werkt temperatuur van 1000°K slechts een gering ionengeleidingsvermogen, vergeleken met het totale geleidingsvermogen, zou optreden. De zeer lage activeringsenergieën, die juist in dit gebied I optreden, maken deze voorstelling van zaken, zoals we boven al gezegd hebben, uiterst onwaarschijnlijk.

Kijken we alleen naar activeringsenergieën, dan zou de tweede mogelijke wijze van gemengd electrolytisch- en electronengeleidingsvermogen de voorkeur verdienen, n.l. deze dat in gebied II electrolytisch- en in gebied I electronengeleidingsvermogen zou optreden. Waarbij, om de lage activeringsenergieën te verklaren, (tot 0,5 Volt) we dan misschien uitsluitend ionengeleiding langs het oppervlak van de kristallen zouden moeten aannemen.

De niet-lineariteit der I-V karakteristiek wijst, zoals we al gezien hebben, niet in deze richting, terwijl bovendien in dit geval dus juist het grootste gedeelte van de stroom electrolytisch vervoerd zou worden, tegen welke voorstelling reeds vele bezwaren naar voren zijn gebracht.

Om de gevonden experimentele feiten te verklaren, kunnen we dus geen electrolytische geleiding gebruiken. We zullen ons dus verder uitsluitend met electronengeleiding bezig houden. We moeten hierbij evenwel opmerken, dat ongetwijfeld voortdurend een zeer gering gedeelte van de stroom electrolytisch vervoerd zal worden; we willen echter alleen mechanismen bespreken, die bepalend zijn voor de gevonden verschijnselen, en zoals we gezien hebben kunnen deze mechanismen geen electrolytische zijn.

c.

Het zou nu voor de hand liggen om aan te nemen, dat we twee soorten electronen-geleidingsmechanismen hebben, waarbij de stoorniveaux, die principieel zowel electronendonatoren als acceptoren zouden kunnen zijn bij BaO , zoals we aanemelijk gemaakt hebben, dan zeer waarschijnlijk door overmaat Ba -atomen gevormd zouden worden, die als electronen donatoren zullen optreden. De twee parallel geschakelde mechanismen zouden dan veroorzaakt kunnen worden, doordat de stoorniveaux in twee soorten zouden optreden, met verschillende activeringsenergieën.

Deze wijze van verklaring heeft inderdaad iets aantrekkelijks. Op de grafieken (fig. 28 en 29) is duidelijk te zien, dat bij toenemende graad van activering niet alleen de ligging van de curven, maar ook de activeringsenergieën veranderen, en wel in dien zin, dat bij kleiner wordende weerstand de beide activeringsenergieën kleiner worden. Toenemende activering wordt

veroorzaakt door toenemend Ba-gehalte. Door het toenemend Ba-gehalte daalt volgens form.4 de weerstand, maar ook hebben we gezien dat bij stijgende concentratie aan stoorplaatsen, het in eerste instantie van de temperatuur onafhankelijke deel van de activeringsenergie, (en dat is ten slotte de waarde die we door deze wijze van uitzetten meten) kleiner wordt. Het gehele gedrag is dus, wat dit betreft, volkomen zoals we ons dat volgens de huidige theorieën over halfgeleiders moeten voorstellen.

De moeilijkheid echter bij deze wijze van voorstellen is, dat dan de gekromde I-V karakteristieken in gebied II, zoals die, behalve door ons, ook door iedere andere onderzoeker op dit terrein (met uitzondering misschien van B e c k e r) gevonden zijn, niet eenvoudig zijn te verklaren. We hebben reeds de theorieën van F o w l e r en W i l s o n en W r i g h t besproken, die deze gekromde lijnen willen verklaren door een "barrier-layer", bij de overgang metalen onderlaag-oxydekathode, aan te nemen.

Het feit echter dat we bij onze experimenten twee parallele electronen-geleidingsmechanismen vinden, waarvan we dan zouden moeten aannemen dat de ene (met de lineaire I-V karakteristiek), bij de overgang van de onderlaag naar de kathode, géén en de andere (met de gekromde I-V karakteristiek) wél een barrier-effect zou ondervinden, maakt deze opvatting voor onze kathoden althans onwaarschijnlijk. W r i g h t heeft bij zijn metingen het temperatuurgebied, waarin hij werkte,

niet uitgestrekt tot de temperaturen ($< 700^{\circ}$ K) van gebied I, waarin dus een ander geleidingsmechanisme zou kunnen optreden. Zijn laagste temperatuur was 750° K, zodat we niet met zekerheid kunnen zeggen, dat bij zijn kathoden iets dergelijks niet zou kunnen optreden. Zolang dus de mogelijkheid van een tweede soort electronengeleiding, die geen barrier-effect zou ondergaan ook bij de door Wright onderzochte kathoden, niet als volkomen uitgesloten beschouwd kan worden, blijft twijfel aan de juistheid van zijn interpretatie der verschijnselen ook bij zijn kathoden bestaan.

d.

Naar ons inzicht moet echter, ter verklaring van de gevonden verschijnselen, een geheel andere en voor zover wij weten een geheel nieuwe geleidingsmogelijkheid door middel van electronen in overweging genomen worden. N.l. de geleiding in het electronengas, dat tussen de emitterende kristalletjes van de poreuze oxydelaag aanwezig zal zijn.

Het geleidingsmechanisme I zou volgens deze opvatting veroorzaakt worden door electronengeleiding in de aan elkaar grenzende BaO-SrO korreltjes, terwijl het geleidingsmechanisme II dat pas bij temperaturen $> 800^{\circ}$ K merkbaar begint te worden, veroorzaakt zou worden door geleiding in het electronengas tussen de korreltjes, dat we voorlopig als een met I parallel geschakeld tweede mechanisme zullen beschouwen.

H O O F D S T U K XII.

DE HYPOTHESE VAN DE GELEIDING IN HET IN DE PORIEN AANWEZIGE ELECTRONENGAS.

De aanwezigheid van dit electronengas volgt onmiddellijk uit de eigenschappen van emitterende stoffen. Een emitterend lichaam zal voortdurend electronen uitzenden en wel als zich dat lichaam in een veldvrije ruimte bevindt, per seconde even veel als we voor de verzadigingsstroom, tot veld nul geëxtrapoleerd, bij de beschouwde temperatuur zullen vinden.

Daar dit lichaam zich (zoals gezegd) in een veldvrije ruimte bevindt, zullen de geëmitteerde electronen niet weggevoerd worden, maar een ruimteladingswolk vormen, die vlak bij het oppervlak van het emitterende lichaam zijn grootste dichtheid heeft en verder naar buiten exponentieel in dichtheid afneemt. Vanuit deze ruimteladingswolk zullen electronen naar het emitterende lichaam teruggestuurd worden. In de evenwichtstoestand tenslotte zullen vanuit de ruimteladingswolk per oppervlakte-eenheid evenveel electronen per sec. weer naar het emitterende lichaam terugvallen,

als dit lichaam electronen per sec. emitteert.

De oxydekathode heeft een groot emitterend vermogen, dat een eigenschap is van de, aan de oppervlakte der laag gelegen, kristalletjes. Als deze korreltjes kunnen emitteren is echter niet in te zien, waarom de zich in de oxydemassa bevindende korreltjes ook niet zouden kunnen emitteren. Weliswaar zullen bij de BaO-SrO kathode de in het inwendige van de laag aanwezig zijnde korreltjes een andere verhouding BaO-SrO hebben dan de zich aan het oppervlak bevindende, waar het BaO in de loop der tijd uit verdampft, en we dus waarschijnlijk tenslotte te maken zullen hebben met een SrO rooster, waarin en waarop zich Ba bevindt. Principieel verandert dit verschijnsel echter niets aan het feit, dat ook de inwendig gelegen korrels goede emitters zullen zijn, daar tenslotte ook oxydekathoden, die uit zuiver BaO gemaakt worden, goede emitters zijn en hier en daar in de buizentechniek nog steeds gebruikt worden. Zoals we weten is de oxydelaag een zeer poreuze massa met een porositeit van 50 - 60 %. Een groot gedeelte van de oppervlakte van de korreltjes in deze massa zal dus aan het vacuum grenzen.

Boven dit aan het vacuum grenzende oppervlak zal zich een electronenruimteladingswolk vormen. De ruimteladingswolken, afkomstig van verschillende korreltjes, zullen elkaar doordringen, zodat we ons kunnen voorstellen, dat er in de holten tussen de korreltjes een electronengas aanwezig is van betrekkelijk homogene dichtheid.¹

1) We zullen later bij de mathematische behandeling zien, dat deze dichtheid slechts bij niet al te hoge temperaturen homogeen genoemd mag worden.

Deze dichtheid is afhankelijk van het emitterend vermogen van de korreltjes en van de temperatuur, en kan dus bij goed emitterende korreltjes mogelijkwerwijs waarden bereiken, die een merkbare geleiding van electriciteit in dat gas aannemelijk maken. Immers is er in dit electronengas een veld van F V/M aanwezig, dan zal voor dit veld op de eigen beweging van de electronen in de ruimteladingswolk een versnelling $\frac{eF}{m}$ M/sec². gesuperponeerd worden. Zonder nu direct in details te treden is in te zien dat door deze versnelling een transport van electriciteit kan plaatsvinden.

Nemen we deze veronderstelling omtrent een mogelijkheid van geleiding een ogenblik aan, dan is een van de eerste opmerkingen die gemaakt kunnen worden deze, dat dan de temperatuursafhankelijkheid van dit geleidingsmechanisme gegeven moet worden door de temperatuursafhankelijkheid van de ruimteladingsdichtheid in het electronenhuidje. Voordat we hierover nadere berekeningen zullen geven is het duidelijk dat de temperatuursafhankelijkheid van de dichtheid van het electronengas, althans in de laag die vlak bij het oppervlak van de emitterende stof is gelegen, gelijk moet zijn aan de temperatuursafhankelijkheid van de emissie. Dit wil zeggen, als we de logaritmie van de door dit mechanisme eventueel verkregen stroom tegen $1/T$ uitzetten, moet uit de helling van de op deze wijze verkregen rechte een "activeringsenergie" berekend kunnen worden, die volgens onze theorie zo op het eerste gezicht gelijk zou kunnen zijn aan de uittreearbeid van de oxydekathoden, zoals we die volgens

R i c h a r d s o n uit emissiemetingen kunnen berekenen.¹

De hiervoor vanwege hun grootte uitsluitend in aanmerking komende activeringsenergieën van de $\log R - 1/T$ rechten in gebied II schijnen deze bewering geheel te weerspreken. We vinden daar, zoals we al gezien hebben, activeringsenergieën tot 0,4 Volt, terwijl de uittreearbeid van de best emitterende oxydekathoden altijd ongeveer 1 Volt bedraagt. Dit verschil is zo groot dat hierdoor onze veronderstelling alle realiteit schijnt te verliezen. Dit is echter in het geheel niet zo, en een nadere beschouwing zal ons leren, dat eerder het tegendeel waar is.

De tot nu toe opgegeven activeringsenergieën voor gebied II zijn namelijk alle berekend zonder rekening te houden met de tak in gebied I. Dit is gedaan om tot betere vergelijking te kunnen komen met de meeste onderzoekers, die (B e c k e r , M e y e r en S c h m i d t uitgezonderd) zonder correctie uit de door hen verkregen rechte in de $\log R - 1/T$ grafiek activeringsenergieën berekenden, daar hun het bestaan van gebied I niet bekend was.

We moeten echter bij het berekenen van de activeringsenergieën van het tweede geleidingsmechanisme de in het gebied II gevonden weerstandswaarden eerst corrigeren met behulp van de, tot de in aanmerking komende temperaturen geëxtrapo-

1) We zullen later zien dat ook deze uitspraak slechts juist is bij niet te hoge temperaturen.

leerde waarden van het "parallel" geschakelde eerste geleidingsmechanisme (de electronengeleiding in de korreltjes), dat in gebied I bepalend voor de weerstand is.

Deze berekening wordt eenvoudig gemaakt door het feit, dat bij de meeste metingen het gebied I zich ver in de $1/T$ schaal uitstrekte, zodat we de berekening van de naar de temperaturen van gebied II geëxtrapoleerde waarden voor de weerstand, geldend voor het eerste geleidingsmechanisme, gemakkelijk kunnen uitvoeren door de rechte lijn, die we door de $\log R$ -punten van de laagste temperaturen kunnen trekken, eenvoudig naar het gebied van de hoge T -waarden door te trekken. Immers voor deze zeer lage temperaturen is de weerstand, tengevolge van het tweede geleidingsmechanisme, zo sterk gestegen dat deze op de waarden van de resulterende weerstand (die we tenslotte meten) geen invloed meer zal hebben. De resulterende weerstand kan dus bij dergelijke lage temperaturen binnen de meetnauwkeurigheid gelijk gesteld worden met de weerstand tengevolge van het eerste geleidingsmechanisme.

Het blijkt nu dat deze correctie, daar zij uitgevoerd wordt in temperatuurgebieden (dicht bij het "knikpunt") waar de weerstand van het eerste mechanisme (R_1) nog niet voor de berekening van de resulterende weerstand R_2 verwaarloosbaar groot is, voor de werkelijke weerstand R van het tweede geleidingsmechanisme waarden oplevert, die dikwijls een gehele andere afhankelijkheid van de temperatuur hebben dan de uit de ongecorrigeerde

rechte in gebied II berekende. Er geldt

$$R_2 = \frac{R_1 \cdot R_r}{R_1 - R_r}$$

Voor de in gebied II waargenomen meettemperaturen wordt dus uit de geëxtrapoleerde rechte van gebied I de waarde van $\log R_1$ afgelezen. Hierdoor is R_1 voor deze temperatuur bekend. Er is bij deze temperatuur gemeten. Volgens (23) is dus R_2 te berekenen. Zetten we nu voor 167 A4 en 13 B1 bij de verschillende stadia van activering behorende $\log R_2$ tegen $1/T$ uit, dan krijgen we de grafieken van fig. 39 en 40.

Hierin zien we, dat de oorspronkelijk in fig. 28 en 29 op een rechte liggende punten, na correctie niet alle meer op een rechte liggen. Bij ongeveer 1000°K beginnen (als we naar hogere temperaturen gaan) de punten van deze gecorrigeerde rechte naar grotere weerstanden toe af te wijken. De punten echter, die, zoals op de oorspronkelijke grafieken te zien is, dicht bij de overgang van gebied I naar II van de daarin getekende rechten afwijken, blijken nu na correctie wel op de nieuwe rechte te liggen. We zien dus, dat de twee soorten $\log R - 1/T$ grafieken, waarvan we in het begin melding maakten, blijkbaar toch tot één geval zijn terug te brengen. Bij de grafieken, waar we de afwijking van de rechte in gebied II bij hoge temperaturen ($> 1000^\circ \text{K}$) naar hogere weerstanden toe in de grafiek van de resulterende weerstand niet waarnemen, worden de afwijkingen, die bij het zuivere tweede geleidingsmechanisme altijd voorkomen, door de combi-

natie met het eerste geleidingsmechanisme (waar-
door de resulterende weerstand kleiner wordt) bij
de onderzochte temperaturen blijkbaar in de lo-
garithmische voorstelling onzichtbaar.

Voorlopig zien we af van de verklaring van
deze afwijking van de gecorrigeerde rechte bij
hoge temperaturen.

Berekenen wij nu uit dat deel van de gecorri-
geerde $\log R - 1/T$ curve, dat vrijwel door een
rechte is voor te stellen, activeringsenergieën,
dan vinden we voor de verschillende stadia van
activering de volgende waarden :

T A B E L I.

	167 A ₄		13 B-1
III	0,93	II	0,98
IV	0,99	III	1,14
V	0,99	IV	1,24
VI	1,07	V	0,96
VII	0,92	VI	0,96
VIII	1,25	VII	0,94
IX	1,01		

Wij zien hieruit ten eerste, dat door deze cor-
rectie de waarde van de activeringsenergie aan-
zienlijk kan veranderen. Verder zien we, dat de
werkelijke activeringsenergieën voor het tweede
geleidingsmechanisme waarden hebben, die van de-
zelfde grootte zijn als de volgens R i c h a r d-
s o n bepaalde uittreearbeiden van goede oxydeka-
thoden. Terwijl voor 167 A₄ de schijnbare ψ bij
voortschrijdende activering daalt tot 0,4 blijft

de werkelijke φ ongeveer gelijk en heeft een waarde van omstreeks 1,0. Hierdoor wordt de veronderstelling, dat het tweede geleidingsmechanisme plaats vindt in het electronengas tussen de korreltjes in de oxydelaag, gesteund.

We hebben de opvatting van electronengeleiding door electronen uit twee verschillende soorten stoorplaatsen onaannemelijk geacht, omdat hierdoor moeilijk verklaard kon worden dat voor het tweede mechanisme de I-V karakteristiek krom is. Kunnen we deze gebogen I-V karakteristiek nu wel verklaren voor de geleiding door het electronengas tussen de emitterende korrels? Hoe is het trouwens in het algemeen mogelijk, in dit geval van een weerstand te spreken? Een electron in vacuum ondervindt, als daar een electricch veld heerst, geen weerstand, maar krijgt een versnelling. Om hierin een inzicht te verkrijgen zullen we zeer in het kort iets zeggen over de geleiding in metalen.

Bij de behandeling van het geleidingsvermogen van metalen neemt men aan, dat de z.g. vrije electronen zich met een gemiddelde snelheid \bar{v} in alle richtingen kunnen bewegen. Wordt nu een electricch veld F aangelegd, dan krijgen daardoor de electronen een snelheidsvermeerdering Δv in de richting van het veld. De hierdoor veroorzaakte beweging van de electronen in de veldrichting, veroorzaakt een electricche stroom I volgens

$$\bar{I} = Ne \overline{\Delta v} \quad 24)$$

waarin N het aantal vrije electronen per volumen eenheid en e de lading van het electron voorstelt.

Wat is nu de snelheidsvermeerdering $\overline{\Delta v}$? Hiervoor moet men bedenken dat de vrije electronen in het metaal voortdurend tegen de metaalionen botsen. Gemiddeld zal een electron tussen twee van dergelijke botsingen de afstand l, de gemiddelde vrije weglengte, afleggen. De tijd t tussen deze botsingen in, gedurende welke het electron door het veld F versneld wordt, is dus :

$$t = \frac{l}{\bar{v}} \quad 25)$$

waarin \bar{v} de bovengenoemde gemiddelde snelheid is. Door het veld F krijgen de electronen de versnelling

$$\alpha = \frac{eF}{m} \quad 26)$$

We nemen nu aan dat na elke botsing de snelheid van de electronen in de richting van het veld gemiddeld weer nul is. De electronen worden dus slechts gedurende de tijd t versneld. De totale snelheidsvermeerdering in de richting van het veld gedurende de tijd is :

$$\Delta v = \alpha t = \frac{eF}{m} \cdot \frac{l}{\bar{v}} \quad 27)$$

en de gemiddelde snelheidsvermeerdering de helft daarvan :

$$\overline{\Delta v} = \frac{eF}{2m} \cdot \frac{L}{v} \quad 28)$$

zodat de stroom dus wordt :

$$I = N \frac{e^2 F L}{2m v} \quad 29)$$

Dat wil zeggen, een lineaire I-V karakteristiek zoals deze bij metalen inderdaad gevonden wordt.

Een analoge redenering gaan we nu toepassen voor het electronengas tussen de korreltjes van de oxydemassa.

De zich in deze ruimten bevindende vrije, bewegelijke, electronen ondervinden eveneens een versnelling

$$\alpha = \frac{eF}{m} = \frac{eV}{ma} \quad 30)$$

als V het potentiaal verschil over de oxydemassa is en a de dikte van de laag.

De gemiddelde vrije weglengte zal in dit geval gegeven kunnen worden, doordat de electronen, nadat zij zich een tijdlang in de richting van het veld bewogen hebben, tegen een korreltje botsen. De gemiddelde vrije weglengte kan dus, gelijkgesteld worden aan de gemiddelde halve grootte van de poriën.

Wij zullen niet ver mis zijn, als we veronderstellen dat bij 50 % porositeit deze gemiddelde halve poriegrootte ongeveer gelijkgesteld kan

worden aan de halve korrelgrootte.

Noem deze vrije weglengte b . Dan zal dus de gemiddelde snelheidsvermeerdering $\overline{\Delta v}$ in de richting van het veld in dit geval gegeven worden door :

$$\overline{\Delta v} = \frac{eV}{2ma} \cdot \frac{b}{v}$$

31)

Wat is echter in dit geval de gemiddelde snelheid?

Het is op dit punt dat er, omdat de vrije weglengte hier veel groter is dan in een metaal (een factor van de orde van 10^3 ongeveer), afwijkingen gaan optreden van de in de elementaire metaaltheorie gevolgde weg. Bij een metaal wordt aangenomen dat de gemiddelde snelheid \bar{v} door de toeneming $\overline{\Delta v}$ in de richting van het veld zo weinig veranderd wordt dat deze \bar{v} gedurende de tijdsduur t , waarin deze versnelling plaats vindt, als constant beschouwd mag worden, zodat deze tijdsduur t inderdaad uit $\frac{l}{\bar{v}}$ berekend kan worden.

Deze veronderstelling is terecht, omdat de vrije weglengte l in een metaal zo klein is. Hierdoor wordt de tijd t tussen twee botsingen zo klein dat, gedurende deze tijd, het electron te weinig versneld wordt om een merkbare vermeerdering van de snelheid in de richting van het veld te ondervinden.

Hierbij komt nog dat, bij de gewoonlijk voorkomende stroomsterkten, door de grote concentratie van de vrije electronen in een metaal de velden, die nodig zijn om deze stroomsterkten op te wekken, slechts zeer klein zijn, waardoor

de versnelling klein wordt.

Omdat dus bij een metaal de tijdsduur t gedurende welke een electron versneld wordt en het versnellende veld beide zo klein zijn, mag men inderdaad aannemen dat de door deze versnelling veroorzaakte snelheid klein is t.o.v. de oorspronkelijke snelheid \bar{v} . Hierdoor kan men form. 27 neerschrijven, waardoor men - zoals we gezien hebben - tot een lineaire I-V karakteristiek komt.

In ons geval echter is de vrije weglengte, waarvan we op het ogenblik aannemen dat deze door de korrelgrootte gegeven wordt, een factor $10^2 - 10^3$ groter, terwijl bovendien het versnellende veld zoveel groter is, zodat er dus alle mogelijkheid bestaat dat de snelheid, door het veld verkregen, gelijk of zelfs groter wordt dan de oorspronkelijke gemiddelde snelheid. Vooral ook, omdat wij hier de gemiddelde snelheid \bar{v} van de electronen berekenen uit $\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = 3/2 kT$ en niet zoals voor de electronen in een metaal voor \bar{v} moeten invullen, de snelheid van de electronen aan de bovenkant van de Fermi-zee, die veel hoger is.

In het uiterste geval, als de eindsnelheid tengevolge van de versnelling in het veld zo groot wordt dat de oorspronkelijke gemiddelde snelheid daartegenover verwaarloosbaar is, moeten we in plaats van (28) nu schrijven :

$$\overline{\Delta v} = \frac{eF}{2m} \cdot \frac{l}{\Delta v} \quad 32)$$

wat levert

$$(\overline{\Delta v})^2 = \frac{eF}{2m} \cdot l = \frac{eV}{2ma} \cdot b \quad 33)$$

of wel

$$\overline{\Delta v} = \sqrt{\frac{evb}{2ma}} \quad 33)$$

Zodat we voor de stroom, indien deze klein blijft t.o.v. de emissiestroom, krijgen

$$I = NeV\sqrt{\frac{evb}{2ma}} \quad 34)$$

Waaruit we dus zien dat het mogelijk is, dat we op deze wijze gekromde I-V karakteristieken krijgen en wel in het uiterste geval een evenredigheid van I met de wortel van V.

Met behulp van deze hypothese van geleiding door het electronengas zou het dus mogelijk zijn, op ongedwongen wijze het gekromd zijn van de I-V karakteristieken te verklaren, als inderdaad de in het veld verkregen snelheden van gelijke orde grootte zijn als de oorspronkelijke gemiddelde snelheden. Zonder hierover op dit ogenblik nader in te gaan (we zullen dit in een apart hoofdstuk doen) is toch wel direct in te zien dat dit zeer wel mogelijk is. De gemiddelde kinetische energie van de uitgetreden electronen tengevolge van hun eigen snelheid, is van de orde van kT , d.w.z. bij $800^{\circ} K$ 0,07 Volt. Bij een laagdikte van 100μ staat er reeds, bij een potentiaalverschil over de oxydelaag van slechts 2 V, over een afstand van $2,5 \mu$ d.w.z. een afstand overeenkomende met de halve korrelgrootte, dus met de vrije weglengte, een potentiaalverschil van 0,05 Volt, zodat dus reeds bij deze kleine spanningen een krom worden van de I-V karakteristiek, volgens deze redenering, te verwachten zou zijn.

We zullen nu de I-V karakteristieken (in gebied II) nog wat nader beschouwen.

Evenals de gemeten weerstanden in dit gebied moeten ook deze curven gecorrigeerd worden met het parallel geschakelde eerste geleidingsmechanisme. Dit doen we door van de gevonden I-V karakteristieken in dit gebied de, met de tot hogere temperaturen geëxtrapoleerde weerstanden van het eerste geleidingsmechanisme, berekende lineaire I-V karakteristieken af te trekken. Voor de I-V karakteristieken van fig. 32, 33, 34, 35 en 36 vinden we zo de I-V karakteristieken van fig. 41, 42, 43 en 44. Zoals we hieruit kunnen zien, worden de curven door deze correctie vooral bij lagere temperaturen nog meer naar de volt-as toegebogen.

Om enig idee van de aard van de kromming van deze curven te krijgen, zetten we hen nog eens logaritmisch uit. In de zo verkregen log I-log V karakteristieken van fig. 45, 46, 47 en 48 zien we dat de kromming niet meer, zoals bij de ongecorrigeerde I-V karakteristieken het geval was, door een maximum gaat bij toenemende temperatuur, maar dat deze het sterkst is bij de lage temperaturen in gebied II en bij hoger wordende temperaturen, in het onderzochte spanningsgebied althans steeds meer lineair wordt.

We zien verder dat de sterkste kromming die van 800° K af tot ongeveer 950° K optreedt, ongeveer de waarde heeft die men bij een $I = V^{\frac{1}{2}}$ karakteristiek zou verwachten, in formele overeenstemming met form. 34 die we hebben afgeleid met verwaarlozing van de beginsnelheden der electronen.

H O O F D S T U K XIII.

EXPERIMENTEN OM ONZE HYPOTHESE TE TOETSEN.

Voordat we nu de hier ontwikkelde theorie op een meer quantitative wijze zullen behandelen, bespreken wij eerst de pogingen om experimenteel te bewijzen dat de uittreearbeid berekend uit de emissie volgens R i c h a r d s o n en de "activeringsenergie", zoals die uit de gecorrigeerde weerstandswaarden in gebied II berekend wordt, dezelfde waarden hebben.

Hiertoe werd de volgende constructie uitgevoerd. De twee kathoden werden niet meer door veren tegen elkaar gedrukt, maar de ene kathode kon, door ontgaste nikkelen gewichtjes (ca. 50gr.) die langs een glijbaan schoven, bezwaard, op de verend opgestelde andere kathode vallen. De gewichtjes zorgden dan dat de twee kathoden voldoende op elkaar gedrukt werden. In deze stand werden dan de weerstandsmetingen verricht. Werden deze buizen nu omgedraaid dan gleeed de kathode met de gewichtjes langs de glijbaan van de andere af. In de zo ontstane tussenruimte kon nu, door de buis weer op een andere wijze te draaien, een

anode gebracht worden, die door een nok op een bepaalde plaats bleef. Met deze opstelling kon dus de uittreearbeid volgens R i c h a r d - s o n van de beide kathoden afzonderlijk bepaald worden.

Evenwel zijn aan deze opstelling enkele bezwaren verbonden.

Ten eerste bestaat namelijk de kans dat het pas blootgestelde emissie-oppervlak, tijdens de meting door inwerking van sporen gas in de buis, of door een, door de andere omstandigheden, vereiste, nieuwe evenwichtstoestand van geadsorbeerd Ba, andere emissie-eigenschappen krijgt als toen het nog in de geleidende laag was opgesloten.

Inderdaad was het merkbaar dat de emissie tijdens het meten afnam, als we bij niet zeer lage temperaturen en niet al te snel werkten. Als we echter bij zeer lage temperaturen en snel werkten werden in de meeste gevallen rechte $\log I/T^2$ $1/T$ grafieken verkregen.

Een tweede moeilijkheid, die bij deze buizen op kan treden, was dat na twee of drie weerstanden emissiemetingen de kathoden niet meer recht op elkaar kwamen, maar volgens fig. 49, waardoor ze voor verdere metingen waardeloos waren.

Een andere mogelijkheid was nog, en deze gold algemeen voor de tot nu toe gebruikte kathoden, dat de kathoden niet helemaal vlak waren, maar tegen elkaar aangedrukt in doorsnee het beeld van fig. 50 zouden geven.

Dit wil zeggen, dat het mogelijk was, dat de kathoden slechts met een meer of minder brede rand tegen elkaar gedrukt waren, en dat meer naar

binnen toe de oppervlakken van de kathoden door een ongeveer discussvormige ruimte gescheiden zouden zijn. Van buiten bekeken lijkt het evenwel alsof de kathoden volkomen vlak tegen elkaar sluiten.

Deze mogelijkheid verdient ernstige overweging. Want met deze wijze van contact der twee tegen elkaar gedrukte kathoden kan men, juist zoals we vonden, twee parallel geschakelde geleidingsmechanismen verwachten. Het ene mechanisme (I) zou dan electronengeleiding door de tegen elkaar gedrukte ranten (gebied A) der kathoden zijn met een activeringsenergie van ongeveer 0,3-0,2eV, terwijl het geleidingsmechanisme II zou beginnen op te treden, zodra de temperatuur hoog genoeg zou zijn om door emissie electronentransport mogelijk te maken van de ene kathode naar de andere door de discussvormige vacuumspleet in het midden tussen de twee kathoden. Als de ermee in serie geschakelde weerstand in gebied B (die de activeringsenergie zou moeten hebben van gebied A) klein genoeg is, wordt de "weerstand" voor het binnenste gedeelte der onderzochte oxydelaag bepaald door het zoeven genoemde transport van electronen door emissie. D.w.z. we vinden in dat geval door het geleidingsmechanisme II een activeringsenergie gelijk aan de uittreearbeid! Dit zou dus een zeer triviale verklaring voor de door ons gevonden verschijnselen zijn. Zelfs kan, door deze mogelijkheid van contact te veronderstellen, ook nog het in de $\log R - 1/T$ curve bij hogere temperaturen ($>1000^\circ K$) waargenomen naar hogere $\log R$ waarde afwijken van de meetpunten

verklaard worden. Als namelijk het transport in de discusvormige vacuumspleet bij hogere temperatuur gemakkelijk genoeg wordt, is niet meer deze weerstand, maar de ermee in serie geschakelde weerstand in gebied B bepalend voor de resulterende weerstand in de binnenste cylinder. En de weerstand zou dan bij stijgende temperatuur tenslotte een activeringsenergie moeten krijgen, gelijk aan die van gebied A. We zouden dus bij deze mogelijkheid de $\log R - 1/T$ karakteristieken kunnen verwachten, van fig. 51, welke we ook werkelijk vinden.

Tegen deze mogelijkheid kunnen echter de volgende argumenten aangevoerd worden. Ten eerste werden voor deze buizen altijd kathoden uitgezocht die speciaal onderzocht waren op een volkomen vlak oppervlak. Ten tweede zou het snijpunt van de tak A met de tak B in fig. 51 veel meer variatie moeten tonen dan gevonden werd.

Immers bij deze mogelijkheid zou de gehele vorm van de $\log R - 1/T$ curve zeer afhankelijk zijn van allerlei toevalligheden in de vorm van de oppervlakte van de kathoden. Het was integendeel opvallend dat het snijpunt van de lijnen A en B altijd bij ongeveer $700-750^{\circ}$ K lag. Ten derde zou er tussen de waarden van de weerstand in de tak C en die in tak A (geëxtrapoleerd naar de temperaturen van tak C) hoogstens een verhouding van 10 mogen bestaan, omdat we mogen aannemen dat de oppervlakte van de tegen de andere kathode aansluitende rand toch in ieder geval 10 % van de doorsnede van de oxydelaag zal uitmaken; in dat geval is de breedte van de rand nog maar 5 % van

de straal van de cilindervormige oxydelaag. Dat wil zeggen : de ring zou nog maar 0,075 mm breed moeten zijn.

Het is moeilijk aan te nemen, dat de oppervlakken van de kathoden (die, zoals gezegd, op vlakheid speciaal uitgezocht waren) zo onvlak waren dat ze slechts over een ring met breedte 5 % van de straal vlak waren. Als we echter een ogenblik aan nemen dat deze mogelijkheid toch wel kan bestaan, dan moet tussen de waarden der weerstanden van tak C en de overeenkomstige weerstanden van tak A een verhouding bestaan van hoogstens 10. Deze verhouding van 10 zal echter pas gevonden worden bij die temperaturen waarin door de punten van tak C werkelijk een rechte lijn met een activeringsenergie gelijk aan die van tak A getrokken kan worden. Voor punten, die dichter bij de overgang van tak C en tak B liggen, moet deze verhouding veel minder zijn. Bij onze metingen echter konden we nooit door de punten van de z.g. tak C een rechte trekken. Dit wil zeggen de temperaturen, waarbij we maten, waren niet hoog genoeg om, volgens de hier besproken mogelijkheid, de weerstand alleen door geleiding in de stof te doen bepalen, zodat tussen deze weerstandwaarde en de overeenkomstige uit gebied A, volgens deze opvatting, een verhouding < 10 zou moeten bestaan. We vonden echter herhaaldelijk verhoudingen tot ongeveer 100 toe, in strijd dus met de volgens deze mogelijkheid te verwachten verhouding.

Een vierde argument tegen deze mogelijkheid kan gehaald worden uit het feit dat, zoals we hebben laten zien, ook door andere onderzoekers

dergelijke $\log R - 1/T$ grafieken voor oxydekathoden zijn gevonden. Uit het literatuuroverzicht kan men zien dat deze grafieken onder geheel andere omstandigheden zijn opgenomen, waarbij zich deze mogelijkheid zeer waarschijnlijk niet zou kunnen voordoen.

Om echter zoveel mogelijk alle twijfel uit te sluiten, werden speciale kathoden gefabriceerd, met een veel groter oppervlak, waarvan de onderlaag veel dikker was (2 mm i.p.v. 0,15mm). Door deze dikte kon de onderlaag en daardoor de oxydel laag tijdens de activering en metingen niet doorzakken. Deze onderlaag werd, voordat de oxydel laag erop gespoten werd, zeer glad gepolijst, om vervolgens onder allerlei voorzorgen zeer glad bespoten te worden.

Door deze uiterst zorgvuldige afwerking bleken de oxydelagen van de twee tegen elkaar gedrukte kathoden, na enkele uren activeren bij 800°C , zo sterk aan elkaar te hechten dat bij het daarop volgende scheiden van de kathoden soms gedeelten van de oxydel laag van een kathode van de metalen onderlaag werden afgerukt en op de oxydel laag van de andere kathode bleven zitten. Het gelukte soms deze kathoden ter verdere activering weer zo tegen elkaar aan te drukken dat het afgerukte stuk (dat dus boven op de laag van de andere kathode zat) weer nauwkeurig op zijn oude plaats in de laag van de andere kathode terecht kwam.

Dikwijls zaten deze afgerukte stukken ongeveer in het midden op de laag, zodat we hier een zeker bewijs hadden dat de kathoden ook in het

midden vast op elkaar gezeten hadden. Ook bij dergelijke kathoden werden log R-1/T grafieken gevonden van geheel dezelfde aard.

Het resultaat van de met al deze buizen verichte weerstands en emissiemetingen (in afhankelijkheid soms van de activeringsgraad) is het gemakkelijkst in een tabel samen te vatten.

TABEL 2.

	activerings- energie in gebied I.	scheinbare activerings- energie in gebied II.	gecorrigeerde activerings- energie in gebied II.	uittree- arbeid volgens Richardson.
13 B-2	-	1,18	-	-
in opeenvol- gende stadia van activering	0,27 0,23 - - 0,25	0,94 0,74 0,76 0,77 0,93	1,05 0,95 0,84 - 1,04	- - 0,85 0,89 0,72 1,10
13 B-1	0,22	0,84	0,98	1,07
in opeenvol- gende stadia van activering	0,14 0,12 0,11 0,10 0,09	0,60 0,54 0,56 0,54 0,48	1,14 1,24 0,96 0,96 0,94	- 1,10 0,90 1,02 0,87
13 B-3	0,68 0,61 0,78	1,40 1,53 2,01	1,55 1,93 2,4	1,91 1,73 2,15
25 B-1	0,28	1,10	2,40	2,1
63 B	0,50	1,13	1,40	1,30
83 B-1	0,39 0,34	0,93 1,08	1,63 1,20	1,38 1,13
83 B-3	0,85	1,18	1,97	1,98
83 B-5	0,56	1,08	1,47	1,53
83 B-6	0,19 0,42	1,14 1,24	1,33 1,87	2,3 1,84 ^{x)} 1,40

x) Hier verschillen de uittreearbeiden der twee kathoden aanzienlijk.

Zoals we volgens de hier ontwikkelde theorie moesten verwachten, zien we dat de overeenstemming tussen de twee laatste kolommen inderdaad aanwezig is. De overeenkomst is gezien de reeds genoemde moeilijkheden behoorlijk. We kunnen zeggen dat van de 20 bepalingen er 13 binnen $\pm 10\%$ klopten en nog binnen $\pm 20\%$.

Waarbij we kunnen opmerken dat de strooifuncties geheel willekeurig zijn, wat volgens onze theorie verwacht moest worden, terwijl als we aannemen dat het tweede geleidingsmechanisme ook een inwendig electronengeleidingsmechanisme zou zijn in de lege band, verwacht zou moeten worden dat de φ uit de laatste kolom (de uittreearbeid) altijd toch iets groter zou moeten zijn dan de φ uit de voorlaatste kolom.

H O O F D S T U K X I V .

QUANTITATIEVE UITWERKING VAN DE HYPOTHESE VOOR EEN EENVOUDIG GEVAL.

We zullen in dit hoofdstuk een poging verrichten om quantitatief te laten zien dat de geleiding in het electronengas tussen de korreltjes inderdaad in staat is, bij de aangelegde spanningen, de gemeten stromen te leveren.

We zullen, om niet op onoverkomelijke wiskundige moeilijkheden te stuiten, de berekeningen van de dichtheid van het electronengas voor een eenvoudig geval uitvoeren.

We beschouwen hiertoe twee oneindig uitgestrekte vlakke oppervlakken (K_1 en K_2) van emitterend materiaal, die zich op een afstand d van 2μ of 5μ van elkaar bevinden en vragen ons af: wat is het verloop van de potentiaal V en de electronendichtheid ρ tussen deze twee platen (zie fig. 52). In een punt x , waar de potentiaal V heerst, veroorzaken de electronen, die met snelheid tussen v_0 en $v_0 + dv_0$ zijn vertrokken, de ruimtelading

$$- \frac{en(v_0)dv_0}{V} \quad 35)$$

Als v de snelheid van deze electronen in x is ($v < v_0$) en $n(v_0)$ het aantal electronen, dat per oppervlakte-eenheid met beginsnelheid tussen v_0 en $v_0 + dv_0$ per sec. geëmitteerd wordt.

Willen we de gehele ruimtelading in het punt x weten, dan moeten we bedenken dat drie groepen electronen dit punt passeren :

- 1°. een groep electronen (1) die van de kathode K_1 komend onvoldoende beginsnelheid hebben om over het potentiaalminimum (V_m) midden tussen beide kathoden gelegen heen te komen, en die dus na enige tijd weer terug komen en zodoende een dubbele bijdrage leveren
- 2°. een groep electronen (2) die van K_1 komend wel een voldoende beginsnelheid bezitten om over V_m heen te komen en dus dit punt maar één keer passeren. en
- 3°. een groep electronen (3) die van K_2 komend voldoende snelheid hebben om over het potentiaal minimum heen te komen.

Daar we aangenomen hebben, dat de beide platen hetzelfde emissievermogen hebben, evenzooals gemakkelijk is in te zien - groep 2 en groep 3 aan de ruimtelading dezelfde bijdrage.

De electronen die tot groep 1 behoren en het punt x , met potentiaal V , passeren, hebben beginsnelheden liggend tussen :

$$\sqrt{-\frac{2eV}{m}} \text{ en } \sqrt{-\frac{2eV_m}{m}}$$

(De potentialen V , V_m hebben negatief teken), terwijl de electronen van de groepen 2 en 3 beginsnelheden hebben die liggen tussen :

$$\sqrt{-\frac{2eV_m}{m}} \text{ en } \infty$$

Voor de totale ruimtelading $\rho(x)$ in punt x moeten we dus form. 35 over alle voor dat punt in aanmerking komende snelheden integreren :

36)

$$\rho(x) = -2e \int_{\sqrt{\frac{-2e}{m}V}}^{\sqrt{\frac{-2e}{m}V_m}} \frac{n(v_0) dv_0}{v} - e \int_{\sqrt{\frac{-2e}{m}V_m}}^{\infty} \frac{n(v_0) dv_0}{v} - e \int_{\sqrt{\frac{-2e}{m}V_m}}^{\infty} \frac{n(v_0) dv_0}{v}$$

groep 1
groep 2
groep 3

doordat de bijdrage van groep 2 gelijk is aan die van groep 3 kunnen we de som ineens schrijven als

$$\rho(x) = -2e \int_{\sqrt{\frac{-2eV}{m}}}^{\infty} \frac{n(v_0) dv_0}{v} \quad (37)$$

volgens Poisson is $\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_0}$

$$2 \frac{dV}{dx} \frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{2\rho}{\epsilon_0} \frac{dV}{dx}$$

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{dV}{dx} \right)^2 = -\frac{2\rho}{\epsilon_0} \frac{dV}{dx}$$

of wel, na eenmaal integreren :

$$\left(\frac{dV}{dx} \right)^2_V - \left(\frac{dV}{dx} \right)^2_{V=V_m} = \int_{V_m}^V -\frac{2\rho}{\epsilon_0} dV, \quad (38)$$

Direct is te zien, dat voor $x = \frac{d}{2}$ (waar $V = V_m$), $\frac{dV}{dx} = 0$ moet zijn, zodat we dus krijgen, met (37) en (38):

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)^2 = \frac{4e}{\epsilon_0} \int_{V_m}^v dV_1 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{n(v_0) dv_0}{v} \quad 39)$$

waarin $v = \sqrt{\frac{2e}{m} (V_0 + V_1)}$ als we

$$\frac{1}{2} m v_0^2 = e V_0 \quad \text{noemen.} \quad 40)$$

We nemen nu aan, dat de snelheidsverdeling van de geëmitteerde electronen, die volgens Maxwell is. Wat we op grond van de proeven van Heinze en Hasz² en Fan¹ gerechtigd zijn te doen.

Voor deze snelheidsverdeling, geldt :

$$n(v_0) dv_0 = N \cdot e^{-\frac{mv_0^2}{2kT}} \cdot \frac{m v_0}{kT} dv_0 \quad 41)$$

voor het aantal electronen $n(v_0)$ dat per sec. en oppervlakte-eenheid geëmitteerd wordt en die een snelheid hebben, liggend tussen v_0 en $v_0 + dv_0$. Hierin is N het totale aantal per sec. geëmitteerde electronen per oppervlakte-eenheid.

$$N = \frac{I_s}{e} \quad 42)$$

met (40) wordt dit

$$n(v_0) dv_0 = N e^{-\frac{eV_0}{kT}} \cdot \frac{1}{kT} d(eV_0) \quad 43)$$

dus met (39)

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)^2 = \frac{4Ne}{\epsilon_0} \int_{V_m}^v dV_1 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{eV_0}{kT}} \cdot \frac{d(eV_0)}{\sqrt{\frac{2e}{m} (V_0 + V_1)}} \quad 44)$$

1) W. Heinze, en W. Hasz, Z. techn. Physik 19, 166, 1938.

2) H. Y. Fan, J. Appl. Phys. 14, 552, 1943.

Als nieuwe variabele voeren we in

$$u = V_0 + V_1 \quad 45)$$

Er komt dan :

$$\left(\frac{dV}{dx}\right)^2 = \frac{4Ne}{\epsilon_0} \int_{V_m}^V dV_1 e^{\frac{eV}{kT}} \int_0^{\infty} \frac{e^{-\frac{eu}{kT}} d\left(\frac{eu}{kT}\right)}{\sqrt{\frac{2eu}{m}}} \quad 46)$$

Als we nog $\frac{eu}{kT} = z$ noemen, dan krijgen we voor de 2e integraal de bekende vorm :

$$\int_0^{\infty} \frac{e^{-z} dz}{\sqrt{\frac{2e \cdot kT}{m} \cdot z}} = \sqrt{\frac{m}{2kT}} \int_0^{\infty} \frac{e^{-z}}{\sqrt{z}} dz. \quad 47)$$

waarvan de waarde bedraagt:

$$\sqrt{\frac{m}{2kT}} \sqrt{\pi} \quad 48)$$

We krijgen hiermede voor $\frac{dV}{dx}$ met (46)

$$\left(\frac{dV}{dx}\right)^2 = \frac{4Ne}{\epsilon_0} \sqrt{\frac{\pi m}{2kT}} \left(\frac{kT}{e}\right) \int_{V_m}^V e^{\frac{eV_1}{kT}} d\left(\frac{eV_1}{kT}\right)$$

Dit wordt:

$$\left(\frac{dV}{dx}\right)^2 = \frac{4Ne}{\epsilon_0} \left(\frac{kT}{e}\right) \sqrt{\frac{\pi m}{2kT}} \left[e^{\frac{eV}{kT}} - e^{\frac{eV_m}{kT}} \right] \quad 49)$$

We noemen

$$\frac{4Ne}{\epsilon_0} \left(\frac{kT}{e}\right) \sqrt{\frac{\pi m}{2kT}} = B^2$$

dan komt er

$$\frac{dV}{dx} = -B \sqrt{\left[e^{\frac{eV}{kT}} - e^{\frac{eV_m}{kT}} \right]} \quad 50)$$

Integratie levert:

$$\int_0^V \frac{dV}{\sqrt{e^{\frac{eV}{kT}} - e^{\frac{eV_m}{kT}}}} = - \int_0^x B dx \quad (V \text{ is negatief})$$

Wat levert:

$$\frac{2kT}{e} e^{-\frac{eV_m}{kT}} \left[\text{bgtg} \sqrt{e^{\frac{e(V-V_m)}{kT}} - 1} - \text{bgtg} \sqrt{e^{\frac{-eV_m}{kT}} - 1} \right] = -Bx,$$

of wel

$$Bx = \frac{2kT}{e} e^{-\frac{eV_m}{kT}} \text{bgtg} \frac{\sqrt{e^{\frac{-eV_m}{kT}} - 1} - \sqrt{e^{\frac{e(V-V_m)}{kT}} - 1}}{1 + \sqrt{e^{\frac{-eV_m}{kT}} - 1} \cdot \sqrt{e^{\frac{e(V-V_m)}{kT}} - 1}} \quad 51,$$

als voorbeeld van berekening zullen we één geval nemen, namelijk $T = 952^\circ\text{K}$. Wij zullen voor de emissie een redelijke waarde gebruiken, namelijk $I_s = 8 \cdot 10^4 \text{ A/M}^2$ bij 1000°K , welke temperatuur vrijwel de "werktemperatuur" is. Nemen we verder voor de uitreearbeid in de Richardson formule

$$I_s = A e^{-\frac{e\phi}{kT}}$$

de waarde $\phi = 1.1 \text{ eVolt}$, dan vinden we voor de verzadigingsstroom bij 952°K ; $I_s = 3,82 \cdot 10^4 \text{ A/M}^2$. Voor de afstand tussen de platen nemen we 5μ of wel $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$.

We berekenen eerst de waarde van V_m .

Voor $V = V_m$ is $x = \frac{d}{2}$. Voor $V = V_m$ en $x = \frac{d}{2}$ wordt (25)

$$B \frac{d}{2} = \frac{2kT}{e} e^{-\frac{eV_m}{kT}} \text{bgtg} \sqrt{e^{\frac{-eV_m}{kT}} - 1}$$

of wel

$$I_s^{1/2} \epsilon_0^{-1/2} (kT)^{1/2} \cdot \left(\frac{\chi m}{2kT}\right)^{1/4} \cdot d \cdot \frac{e}{2kT} = e^{-\frac{eV_m}{2kT}} \cdot \text{bg tg} \sqrt{e^{\frac{eV_m}{kT}} - 1}$$

In het Giorgistelsel is

52)

$$\begin{aligned} m &= 9 \times 10^{-31} \\ k &= 1.4 \times 10^{-23} \\ l &= 1.6 \times 10^{-19} \\ E_0 &= 8.83 \times 10^{-12} \\ k &= 6.61 \times 10^{-34} \end{aligned}$$

Vullen we deze waarden in, dan komt er:

$$1,828 = e^{-\frac{eV_m}{2kT}} \text{bg tg} \sqrt{e^{\frac{eV_m}{kT}} - 1}$$

53)

Hier lossen we V_m graphisch uit op.

Voor het rechter lid berekenen we namelijk de waarden :

Voor $V_m =$	- 0.088	1.6164
	- 0.092	1.6858
	- 0.102	1.8695

Zetten we dit in een grafiek uit, dan komt er fig. 53. Waaruit dus volgt, dat voor $T = 952^\circ\text{K}$ $d = 5.10^{-6}\text{M}$. $I_s = 3,82.10^4 \text{ A/M}^2$ het potentiaal minimum, midden tussen de twee emitterende oneindig uitgestrekte vlakken, de waarde heeft van

$$V_m = - 0.0997 \text{ Volt}$$

Nu V_m bekend is, kunnen we verder rekenen

$$\frac{dV}{dx} = -B \sqrt{\left[e^{\frac{eV}{kT}} - e^{\frac{eV_m}{kT}} \right]}$$

50)

Hieruit:
$$\frac{d^2V}{dx^2} = - \frac{B}{2\sqrt{\left(e^{\frac{eV}{kT}} - e^{\frac{eV}{kT}}\right)}} \cdot e^{\frac{eV}{kT}} \cdot \frac{e}{kT} \frac{dV}{dx}$$

wat levert:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = + \frac{B}{2\sqrt{\left(e^{\frac{eV}{kT}} - e^{\frac{eV}{kT}}\right)}} \cdot e^{\frac{eV}{kT}} \cdot \frac{e}{kT} \cdot B \sqrt{\left(e^{\frac{eV}{kT}} - e^{\frac{eV_m}{kT}}\right)}$$

of omgewerkt:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = B^2 \frac{e}{2kT} e^{\frac{eV}{kT}} = - \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad 54)$$

waardoor we dus de dichtheid als functie van de potentiaal hebben gekregen:

$$-\rho = I_s \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \cdot e^{\frac{eV}{kT}} \quad 55)$$

wat voor ons geval wordt:

$$-\rho = 0,787 e^{\frac{eV}{kT}} \quad 56)$$

Uit (51) vinden we de afstand x als functie van de potentiaal

$$x = \epsilon_0^{1/2} \left(\frac{kT}{e}\right)^{1/2} \cdot I_s^{-1/2} \cdot e^{-\frac{eV_m}{2kT}} \left(\frac{\pi m}{2kT}\right)^{-1/4} \cdot \text{bgtg} \frac{\sqrt{e^{\frac{eV_m}{kT}} - 1} - \sqrt{e^{\frac{e(V-V_m)}{kT}} - 1}}{1 + \sqrt{e^{\frac{eV_m}{kT}} - 1} - \sqrt{e^{\frac{e(V-V_m)}{kT}} - 1}} \quad 57)$$

of wel in ons geval met $V_m = -0,0997$ Volt

$$x = 2,51 \cdot 10^{-6} \text{ bg tg} \frac{1,541 - \sqrt{3,37 e^{\frac{eV}{kT}} - 1}}{1 + 1,541 \sqrt{3,37 e^{\frac{eV}{kT}} - 1}} \quad 58)$$

Uit (56) en (58) tezamen berekenen we nu voor verschillende V telkens de waarden van resp. $-e$ en x vinden zodoende e als functie van x .
 Uit (50) berekenen we zo

TABEL 3.

V	$0,00$	$-e = 0,787 \frac{\text{coulomb}}{M^3}$	en uit (58) voor dezelfde potentialen $x = 0$
	-0,01	0,696	$0,103 \cdot 10^{-6} M$
	-0,02	0,617	0,218
	-0,03	0,546	0,344
	-0,04	0,484	0,476
	-0,05	0,428	0,630
	-0,06	0,380	0,811
	-0,07	0,336	1,03
	-0,08	0,296	1,265
	-0,09	0,263	1,635
	-0,0997	0,233	2,500

Uit deze twee tabellen construeren we een grafiek (fig. 54), waarin staat uitgezet de dichtheid van de electron als functie van de afstand (o-o-o-o-o) en de potentiaal als functie van de afstand (+--+--+).

Doen we dezelfde berekening voor $T = 952^{\circ} K$
 $I_s = 3,82 \cdot 10^4 A/M^2$, maar nu voor $d = 2 \cdot 10^{-6} M$, dan krijgen we de volgende grafiek (fig. 55).

Zoals we uit de figuren zien, kan de dichtheid van het electronengas niet altijd als homogeen beschouwd worden. Bij onze beschouwingen zullen we echter voorlopig afzien van de complicaties die door de inhomogeniteit van de dichtheid van het electronengas, veroorzaakt worden. Als verdere vereenvoudiging zullen we invoeren de veronderstelling, dat we de dichtheid van het electronengas, die we nu bij afwezigheid van een aangelegd veld hebben uitgerekend, mogen gebruiken bij het berekenen van de stroom, in welk geval er natuurlijk een aangelegd potentiaalverschil aanwezig is.

Dit zal zeker geoorloofd zijn zolang de aldus berekende stroomsterkte klein is t.o.v. de emissiestroom.

Wat we voor de berekening van de stroomsterkte nodig hebben, is de totale ruimtelading per M^2 (R), die zich bevindt tussen een emitterend oppervlak en het potentiaal minimum. Deze berekenen we als volgt

$$R = \int_0^{d/2} \rho \, dx = -\epsilon_0 \int_0^{d/2} \frac{d^2 V}{dx^2} \, dx = -\epsilon_0 \frac{dV}{dx} \Big|_0^{d/2} = \epsilon_0 \left(\frac{dV}{dx} \right)_0 \quad (59)$$

of met
$$\frac{dV}{dx} = -B \sqrt{e \frac{eV}{kT} - e \frac{eV_m}{kT}} \quad (50)$$

$$R = -\epsilon_0 B \sqrt{1 - e \frac{eV_m}{kT}} \frac{\text{coulomb}}{M^2} \quad (60)$$

Voor $T = 952^\circ \text{ K}$, $I_s = 3,82 \cdot 10^4 \text{ A/M}^2$, $d = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$ wordt $V_m = -0,0997 \text{ Volt}$, dus we vinden

$$R = -9,024 \times 10^{-7} \frac{\text{coulomb}}{M^2}$$

Het electronengas tussen de twee vlakken heeft dus een gemiddelde dichtheid (r) van

$$r = -\frac{9,024 \times 10^{-7}}{2,5 \cdot 10^{-6}} = -0,361 \frac{\text{coulomb}}{M^3}$$

Voor 2μ afstand tussen de vlakken wordt dit ($V_m = -0,0317 \text{ Volt}$)

$$R = -6,065 \times 10^{-7} \frac{\text{coulomb}}{M^2} \text{ en } r = -0,607 \frac{\text{coulomb}}{M^3}$$

Uit fig. 45, 46, 47 en 48 zien we dat voor temperaturen omstreeks 950° K de I-V karakteristieken nog een vrijwel volledig V- karakter hebben. We zullen daarom, daar het hier toch slechts

om de orde-grootte gaat, aannemen dat we form. 34 mogen toepassen, die afgeleid is voor het geval, waarbij de gemiddelde beginsnelheid der electronen t.o.v. de snelheidsvermeerdering in de richting van het veld verwaarloosd mag worden. We krijgen dan :

$$I = Ne\sqrt{\frac{eVb}{2ma}}$$

34)

waarin N de dichtheid van het electronengas is,
 e de lading van het electron,
 V het potentiaalverschil over de oxyde-laag
 b de gemiddelde halve korrelgrootte van de afzonderlijke emitterende korreltjes in de poreuze oxydelaag,
 a de dikte van de oxydelaag,
 en m de massa van het electron.

We nemen nu verder aan dat, bij een korrelgrootte van 2μ en een porositeit van 50%, d.w.z. bij een afstand van de korreltjes van elkaar van ongeveer 2μ , de dichtheid van het electronengas in de ruimte tussen de korreltjes gelijk is aan die we berekend hebben tussen twee oneindig uitgestrekte vlakke emitterende platen op 2μ afstand.

In werkelijkheid zal deze dichtheid groter zijn, omdat de ruimten tussen de korreltjes i.p.v. door twee emitterende wanden door, ruw gesproken, 6 emitterende wanden begrensd zijn.

De gebruikte "televisie-kathoden" waren 50μ dik. Twee tegen elkaar gedrukte televisiekathoden vormen dus een 100μ dikke oxydelaag.

Voor 952°K , $I_s (1000^{\circ}\text{K}) = 8 \cdot 10^{-4} \text{ A/M}^2$

$a = 100\mu$ en een korrelgrootte van 2μ , dus $b = 1\mu$ vinden we dan, voor de stroomdichtheid in het electronengas

$$I = +Ne\sqrt{\frac{eVb}{2ma}} = 0,607\sqrt{\frac{1,6 \times 10^{-19} \cdot 10^{-6}}{29 \cdot 10^{-31} \cdot 10^{-4}}} \sqrt{V} = 1,81 \cdot 10^4 \sqrt{V} \frac{A}{M^2}$$

Hoe groot is nu het oppervlak waardoor deze geleiding kan plaats vinden? De oppervlakte van een "televisiekathode" is 8 mm^2 . Brengen we door de oxydel laag, gevormd door de tegen elkaar gedrukte oxydekathoden een doorsnede $a-b$ aan, fig. 56, evenwijdig aan de onderlaag, dan wordt van deze doorsnede (fig. 57) bij 50% porositeit (wat er nog meer aan gaat) ongeveer de helft ingenomen door doorsneden door de korreltjes (in tekening te record) en de andere helft door doorsneden door de holten tussen de korrels. Bij een katode-oppervlak van 8 mm^2 kunnen we dus zeggen, dat bij deze porositeit van 50%, de geleiding door middel van electronen in de tussenruimten een doorsnede van ongeveer 4 mm^2 tot zijn beschikking heeft. Nauwkeuriger behoeft deze bewering niet te zijn, daar het toch slechts om de orde van grootte gaat.

Volgens de hier ontwikkelde hypothese, vinden we dan voor de stroom in de met electronengas gevulde holten bij 952° K de volgende orde van grootte:

$$I = 4 \cdot 10^{-6} \cdot 1,81 \times 10^4 \cdot 10^3 \sqrt{V} = 72 \sqrt{V} \text{ mA}$$

voor korreltjes van 2μ .

Voor een korrelgrootte van 5μ ($b = 2,5\mu$) en 50% porositeit krijgen we voor de stroom bij 952°K :

$$I = 0,36 \cdot 4 \cdot 10^{-6} \cdot 10^3 \sqrt{\frac{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 2,5 \cdot 10^{-6}}{2,9 \cdot 10^{-31} \cdot 10^{-4}}} \sqrt{V} = 68 \sqrt{V} \text{ mA}$$

Bij een vergelijking met de fig. 41, 42, 43 en 44 zien we, dat volgens deze theorie door de geleiding in het electronengas in de holten, stromen vervoerd kunnen worden, die van dezelfde orde van grootte zijn als de waargenomen stromen. Zelfs, bij het hier bij de berekening gebruikte emissievermogen van 8 A/cm^2 bij 1000°K , komen we tot stroomdichtheden, die ongeveer 5 maal groter zijn dan de waargenomen stroomdichtheden bij vrijwel volledige activering van de kathode. Nu is het gebruikte emissievermogen betrekkelijk hoog en treedt, zoals de praktijk uitwijst, bij de hier toegenaste stroomstoten van $10^{-4} - 10^{-3}$ sec. slechts op bij werkelijk goede kathoden. Het is dus volkomen geoorloofd om aan te nemen, dat bij de hier onderzochte kathoden de emissie wat minder was (ongeveer 2 A/cm^2 bij 1000°K). In dat geval levert de theorie stroomdichtheden, zoals die ook werkelijk gevonden zijn.

Zoals we gezien hebben wordt bij temperaturen van ongeveer $900 - 1000^\circ \text{K}$ het grootste gedeelte van de stroom geleverd door het geleidingsmechanisme II. Hoe vreemd het ook op het eerste gezicht mag schijnen, bovenstaande rede-

neringen en berekeningen leiden er toe aan te nemen, dat het grootste gedeelte van de stroom, juist bij "werktemperaturen" ($\pm 1000^{\circ}$ K), pas kan gaan lopen door inschakeling van de geleiding in de holten van de poreuze oxydelaag.

HOOFDSTUK XV.

ENKELE MOGELIJKE GELEIDINGSMECHANISMEN IN DE WERKELIJKE OXYDELAAG.

We hebben tot nu toe een zeer vereenvoudigde voorstelling gegeven van het geleidingsmechanisme II, dat in de oxydekathode optreedt.

De berekening van de stroomsterkte uit de stroomdichtheid, zoals die hierboven gegeven is, kwam ongeveer neer op een voorstelling van de oxydekathode als te zijn opgebouwd uit zuiltjes BaO - SrO kristallen loodrecht op de onderlaag staande met daar tussen in "zuiltjes" electronen gas, telkens met een gezamenlijke doorsnede van 4 mm^2 . Zie fig. 58. In dit eenvoudige geval hebben we inderdaad te doen met twee parallel geschakelde geleidingsmechanismen.

In werkelijkheid is de situatie natuurlijk veel ingewikkelder. Brengen we door de as van de cylinder, die door de twee tegen elkaar gedrukte kathoden gevormd wordt, een vlak aan, dan wordt de werkelijke situatie ongeveer door fig. 59 voorgesteld.

Bij een beschouwing van fig. 59 zien we, dat

zodra de geleiding in het electronengas merkbaar begint te worden, de geleiding door de oxydelaag een ingewikkeld samenspel wordt van geleiding door, parallel en in serie geschakelde, korreltjes en poriën, zodat het dan misschien geen zin heeft zo streng tussen parallel geschakelde geleidingsmechanismen I en II te onderscheiden.

Bij parallel en in serie geschakelde geleidingsmechanismen worden de eigenschappen van de resulterende geleiding bepaald door de verhoudingen van de verschillende geleidingsvermogens.

Wij zullen drie verschillende gevallen beschouwen.

Het kan namelijk zijn dat de weerstand in de, met het electronengas in de holten in serie staande, korrels zo gering is dat de eigenschappen van het geleidingsmechanisme II geheel door die van de geleiding in de holten bepaald worden (zie hypothese b).

Een andere mogelijkheid echter is dat de weerstand in de korrels zelf zo hoog is, dat de stroom voor het grootste deel niet door deze korrels heen, maar door de met elkaar in verbinding staande holten loopt (hypothese c).

Daar tussen in ligt als derde mogelijkheid, (hypothese a) dat de weerstand van de met de holten in serie staande korrels in een bepaald temperatuurgebied van dezelfde orde van grootte is als de weerstand van het electronengas in de holten. De eigenschappen van het geleidingsmechanisme II zijn dan een mengsel van de beide soorten in serie staande geleidingsmechanismen.

We zullen nu deze drie hypothesen nader beschouwen.

Het geleidingsmechanisme I, dat volgens onze hypothese uitsluitend in de kristalletjes BaO-SrO plaats vindt, is bij de overgang van het ene korreltje naar het andere uitsluitend op de aanrakingsvlakken en punten van de aan elkaar grenzende korreltjes aangewezen. Ook bij een betrekkelijk goed geleidingsvermogen van de korreltjes afzonderlijk, kan door het optreden van hoge weerstanden bij de overgang van het ene korreltje naar het andere, voor een dergelijke poreuze massa toch een slecht geleidingsvermogen gemeten worden. Hoge weerstanden bij de overgang van het ene korreltje naar het andere behoeven in het geheel niet door de aanwezigheid van "sperlagen" veroorzaakt te worden. Het is zeer wel mogelijk dat de uit hoekige kristalletjes opgebouwde afzonderlijke korrels slechts over zeer kleine oppervlakken aan elkaar grenzen; te meer daar bij het ontleden en activeren van een oxydekathode juist angstvallig tegen het optreden van sinteren gewaakt wordt.

Bij dergelijke zeer kleine aanrakingsoppervlakken wordt dan de z.g. "uitbreidingsweerstand" belangrijk, die eenvoudig veroorzaakt wordt doordat de stroomgeleidende doorsnede van het geleidende materiaal op vele plekken zeer gering is.

Hypothese a gaat er nu van uit, dat de mengkristallen BaO-SrO met Ba atomen als stoorplaatsen inderdaad goed geleiden. Bij lage temperaturen $< 700^{\circ}$ K is de electronendichtheid in de holten nog te gering om een merkbare geleiding in deze holten te kunnen geven. Bij deze lage tem-

peraturen dus kan de geleiding alleen maar van het ene korreltje naar het dit aanrakende andere korreltje plaats vinden.

Wegens het optreden van "uitbreidingsweerstand" bij deze overgangen is de stroomgeleiding in dit temperatuurgebied (I) slecht. De in dit gebied waargenomen activeringsenergie (0,3-0,1 Volt) is die van het geleidingsvermogen in de korreltjes.

Bij temperaturen boven 700° K is de dichtheid van het electronengas in de holten zodanig geworden dat in deze holten nu ook geleiding kan optreden. Parallel aan de nog steeds plaatsvindende geleiding van korrel tot aangrenzende korrel (mechanisme I) vindt nu ook geleiding plaats van de ene korrel naar de, aan de overzijde van de holte liggende, korrel (mechanisme II) (bijv. van korrel A naar korrel B in fig. 59). Hier hebben we in het geheel niet meer te maken met uitbreidingsweerstand, maar het goede geleidingsvermogen (volgens deze hypothese) van de korrels kan geheel gebruikt worden.

Volgens deze hypothese zou dus tussen 300° - 1000° K het mechanisme II feitelijk bestaan uit een serieschakeling van geleiding door het electronengas en geleiding door de korrels over hun gehele diameter, waarbij in dat temperatuurgebied de weerstand over de korrels blijkbaar te verwaarlozen is ten opzichte van de weerstand over de holten. Immers we zien uit de $\log R - 1/T$ curve van dit mechanisme, dat de afhankelijkheid van de temperatuur geheel door de geleiding in de holten gegeven wordt.

Voor temperaturen boven 1000° K echter wordt

dit anders. Daar de activeringsenergie van het geleidingsvermogen in de korrels (0,3 - 0,1 Volt) kleiner is dan de activeringsenergie van de ermee in serie staande holtten (1-2 Volt), zal n.l. bij toenemende temperatuur de weerstand over de korrels minder snel afnemen dan de weerstand over de holtten.

Is dus bij lage temperatuur de weerstand over de korrels nog te verwaarlozen tegenover die in de holtten, bij stijgende temperatuur en dit is het verschil met hypothese b zullen tenslotte deze weerstanden van dezelfde orde van grootte worden en bij nog hogere temperatuur zal de weerstand van het geleidingsmechanisme en de temperatuursafhankelijkheid daarvan grotendeels door de korrels bepaald worden. Dat wil zeggen de $\log R - 1/T$ curve, die bij lage temperaturen ($700^{\circ} - 950^{\circ}\text{K}$) een rechte was met een helling overeenkomend met een activeringsenergie van 1-2 Volt, zal bij hogere temperaturen moeten gaan ombuigen om tenslotte weer een rechte te worden met een helling overeenkomend met de activeringsenergie van het gebied I.

Gebied III zou volgens deze redenering dus het begin van dit ombuigen moeten voorstellen. Echter niet meer dan een begin, daar als we uit gebied III nog een activeringsenergie willen berekenen, we waarden vinden die minstens de helft van de activeringsenergie in gebied II be- dragen.

Als bij stijgende temperatuur de weerstand over de korrels bij mechanisme II steeds meer bepalend wordt, dan moet dit ook bij de I-V ka-

rakteristieken te zien zijn. Volgens onze opvatting kan de I - V karakteristiek voor de geleiding in de holten naar de Volt-as toe gekromd zijn. De I - V karakteristiek voor de geleiding door de korrels is lineair (zoals ook in gebied I gevonden). Bij toenemende temperatuur zou dus volgens deze redenering de I - V karakteristiek weer een steeds meer lineair karakter moeten krijgen. Zoals we reeds bij de bespreking van de experimentele resultaten hebben gezegd is dit inderdaad het geval. Bij temperaturen van ongeveer 1000° K en hoger vinden we bij de door ons aangelegde spanningen lineaire I-V karakteristieken.

Hoewel dus ook dit feit een bevestiging voor deze hypothese schijnt te zijn, liggen hier toch wel moeilijkheden. Immers bij temperaturen van 1000° K en hoger begint de $\log R - 1/T$ karakteristiek pas om te buigen, zodat dus volgens deze hypothese de weerstand over de korrels dan ongeveer van dezelfde orde van grootte is als de weerstand over de holten, maar zeker nog niet bepalend is voor het gehele mechanisme II. Maar als dit zo is, dan kunnen we de gevonden lineaire I-V karakteristieken bij deze temperaturen alleen maar begrijpen als we aannemen dat de I-V karakteristieken óók voor de geleiding in de holten bij deze temperaturen lineair zijn.

In Hoofdstuk XVI zal nu blijken dat, als we de vereenvoudiging van het homogene electronengas laten vallen, uit de eigenschappen van het electronengas in de holten afgeleid kan worden,

dat de I-V karakteristiek voor de geleiding in dit gas bij toenemende temperatuur meer en meer lineair wordt en bij 1000° K, bij de tijdens deze experimenten aangelegde spanningen, geheel recht is.

Bovendien echter volgt uit een nadere beschouwing van deze eigenschappen dat uit de temperatuursafhankelijkheid van de dichtheid van het electronengas het optreden van gebied III in de $\log R - 1/T$ grafieken eveneens verklaard kan worden.

Deze uitwerking leert dus dat het mogelijk is, zonder de weerstand van de korrels zoals bij de juist genoemde hypothese a gedaan is in aanmerking te nemen, maar uitsluitend met behulp van de eigenschappen van het electronengas, het optreden van gebied III in de $\log R$ -grafieken tezamen met het lineair worden der I-V karakteristiek te verklaren. Daarom zijn, behalve de reeds besproken hypothese (a), die voor de genoemde verschijnselen een "gemengde" verklaring geeft, de twee andere hypothesen evengoed mogelijk.

Hypothese b gaat er van uit, dat er in het mechanisme II serieschakeling (zoals bij a) aanwezig is, maar dat de geleiding in de korrel zo goed is dat bij de hier voorkomende temperaturen de weerstand over korrels nooit bepalend is. De besproken verschijnselen komen dan alle op rekening van de geleiding in het electronengas.

Hypothese c stelt ook deze verschijnselen

alleen op rekening van de geleiding in het electronengas, maar neemt voor het mechanisme II in tegenstelling met de hypothesen a en b geen serieschakeling met de korrels aan.

Hypothese c rekent niet met uitbreidingsweerstand. Hier wordt aangenomen, dat de geleiding door de korrels heen zo slecht is, dat de hoge weerstanden in gebied I niet met behulp van uitbreidingsweerstand verklaard behoeven te worden maar door het geringe eigen geleidingsvermogen in de korrels veroorzaakt worden. Bij temperaturen boven 700° K treedt geleiding op in het electronengas van de met elkaar in verbinding staande holten.

Volgens hypothese c loopt dus de stroom van mechanisme II uitsluitend door de holten, zonder tussenschakeling van de korrels. En inderdaad, bij de grote porositeit van de oxydelaag, zullen ongetwijfeld de holten een samenhangend geheel vormen, waardoorheen geleiding kan plaats vinden. Het feit, dat bij dit samenhangende netwerk van holten vele "gangen" niet hun lengte richting in de richting van het veld zullen hebben, kan verdisconteerd worden door een stroomgeleidende doorsnee aan te nemen, die kleiner is dan de totale oppervlakte van de holten bij een doorsnede loodrecht door de as van de oxydelaag. (lijn a-b in fig. 56).

Voordat we echter ten aanzien van deze verschillende modellen of hun mogelijke vermenging zullen beslissen, zullen we eerst de theorie van de geleiding door het electronengas wat verder uitwerken.

HOOFDSTUK XVI.

VERDERE UITWERKING VAN DE HYPOTHESE.
OPHEFFING VAN ENKELE OORSPRONKELIJK
INGEVOERDE VEREENVOUDIGINGEN.

DE TEMPERATUURSAFHANKELIJKHEID VAN
DE CELEIDING IN HET ELECTRONENGAS EN
VAN DE VORM VAN DE I-V KARAKTERISTIEKEN.

Allereerst zullen we de afhankelijkheid van de temperatuur van de dichtheid van het electronengas bespreken.

In de toegepaste formule

$$I = NeV \sqrt{\frac{evb}{2ma}} \quad (34)$$

wordt bij een bepaalde spanning de afhankelijkheid van de stroom van de temperatuur bepaald door de wijze waarop N met de temperatuur varieert, d.w.z. door de temperatuursafhankelijkheid van de gemiddelde dichtheid van het electronengas.

We knopen hier bij een voorafgaande omerking aan, waar we zeggen dat de dichtheidsverandering met de temperatuur van het electronengas althans dicht bij het oppervlak gegeven moet worden door de temperatuursafhankelijkheid van de emissie. Inderdaad kunnen we met form. 55 zien,

dat de grensdichtheid (ρ_g) d.w.z. de dichtheid van het electronengas, vlak bij het emitterende vlak

$$-\rho_g = I_s \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}}$$

61)

op een, bij deze exponentieel met de temperatuur veranderende grootheden, niet belangrijke factor $T^{-\frac{1}{2}}$ na, dezelfde afhankelijkheid van de temperatuur heeft als I_s .

Tot nu toe hebben we gehandeld alsof inderdaad de dichtheid van het electronengas als $-\rho_g$ met de temperatuur moest variëren, waarbij we in deze opvatting zijn gesteund door de experimentele resultaten. De gecorrigeerde $\log R - 1/T$ grafiek immers gaf voor het geleidingsmechanisme II activeringsenergieën die in vele gevallen met de gemeten activeringsenergieën overeenkwamen.

We zullen nu echter iets dieper op de zaak ingaan. De voor een meer exacte behandeling, benodigde formules zijn reeds afgeleid. De nadere mathematische beschouwing heeft namelijk geleerd dat niet de randdichtheid $-\rho_g$, maar de gemiddelde dichtheid r

$$r = \frac{\int_0^{d/2} \rho dx}{d/2}$$

62)

bepalend is voor de stroomdichtheid. Van deze moeten we, dus de temperatuursafhankelijkheid kennen. Met behulp van form. 60 en 49 kunnen we r schrijven als :

$$r = \frac{R}{d/2} = \frac{-\epsilon_s B \sqrt{1 - e^{\frac{eV_m}{kT}}}}{d/2} = -4 \frac{1}{s} \epsilon_s^{1/2} d^{-1} \left(\frac{kT}{e}\right)^{1/2} \left(\frac{\pi m}{2kT}\right)^{1/4} \sqrt{1 - e^{\frac{eV_m}{kT}}}$$

63)

Hieruit zien we dat de T-afhankelijkheid van r ingewikkelder is dan wij eerst veronderstelden. Afgezien van de onbelangrijke factor T^4 varieert R met de temperatuur als :

$$\frac{1}{s} \sqrt{1 - e^{\frac{eV_m}{kT}}}$$

64)

Bij hoge temperaturen zal door de sterker wordende emissie het potentiaalminimum V_m ($V_m < 0$) steeds lager komen te liggen, zodat bij voldoende hoge temperaturen de factor $\sqrt{1 - e^{\frac{eV_m}{kT}}}$, (daar V_m veel sterker verandert dan de temperatuur T) bij toenemende temperatuur nauwelijks meer zal veranderen ongeveer gelijk aan 1 zal zijn. Bij voldoende hoge temperaturen zal dus de temperatuursafhankelijkheid van de gemiddelde dichtheid (r), dus van de stroom, gelijk zijn aan die van I_s^2 en dus in de $\log R - 1/T$ grafiek een helling geven, waaruit een activeringsenergie berekend kan worden gelijk aan de helft van de uittreearbeid.

Bij lagere temperaturen zal de factor $\sqrt{1 - e^{\frac{eV_m}{kT}}}$ echter ook met de temperatuur sterk toenemen, zodat in dat gebied de gemiddelde dichtheid sterker dan I_s^2 met de temperatuur toeneemt.

Deze resultaten, die hier voor het speciale geval van twee tegenover elkaar geplaatste e-

mitterende vlakken zijn afgeleid, zijn geheel in overeenstemming met de resultaten van een algemene beschouwing van v. L a u e¹. waarin deze voor een met emitterende wanden omsloten holte afleidt dat er een grenslaag is, waar de electronendichtheid even sterk met de temperatuur varieert als de verzadigingsstroom, maar dat het binnenste van de holte de electronendichtheid bij voldoende hoge temperatuur slechts evenredig met de temperaturen verandert.

Reeds uit de hierboven gehouden beschouwingen is het dus duidelijk dat ook voor de geleiding in het electronengas alleen, de $\log R - 1/T$ curven een min of meer gekromd karakter zullen vertonen, in dien zin dat de helling daarvan bij hoge temperaturen kleiner zal zijn dan bij lage temperaturen. Een berekening zal echter moeten uitmaken, of, zoals wij experimenteel hebben gevonden, bij lage temperaturen (800- 1000°K) deze principieel gekromde $\log R - 1/T$ curve toch door een rechte kan worden voorgesteld, of deze rechte dan een helling zal hebben, overeenkomend met de activeringsenergie van de emitterende oppervlakken, en of dan de overgang van dit eventuele rechte gedeelte naar een meer gekromd gedeelte bij de experimenteel gevonden temperatuur van ongeveer 1000° K plaats vindt. Met andere woorden of het mogelijk is door puitsluitend gebruik te maken van het beeld van de geleiding door het electronengas, de zoeven genoemde ver-

1) M.v.Laue, Jahrb. Radioakt. u. Elektron. 15, 205, 1918.

schijnselen te verklaren.

We hebben hiertoe voor verschillende temperaturen de gemiddelde dichtheid (r) van het electronengas uitgerekend volgens de reeds eerder aangegeven methode, tussen twee oneindig uitgestrekte vlakke emitterende platen, die bij 1000° K een emissie hebben van $8 \cdot 10^4$ A/M² met een uittreearbeid van 1,10 Volt.

We hebben dit gedaan voor twee afstanden, n.l. 2μ en 5μ . We zullen van deze berekeningen alleen de resultaten mededelen:

TABEL 4.

2μ		I_s (1000° K) 8 A/M^2		$\varphi = 1,10 \text{ e-Volt}$	
T° K	$\frac{1000}{T}$	$I_s \text{ A/M}^2$	V_m (Volt)	ρ_s coulomb/M ³	r coulomb/M ³
769	1,30	$1,06 \cdot 10^3$	-0,00135	$2,44 \cdot 10^{-2}$	$2,42 \cdot 10^{-2}$
800	1,25	$2,14 \cdot 10^3$	-0,00266	$4,82 \cdot 10^{-2}$	$4,74 \cdot 10^{-2}$
833	1,20	$4,43 \cdot 10^3$	-0,00513	$9,75 \cdot 10^{-2}$	$9,30 \cdot 10^{-2}$
868	1,15	$3,95 \cdot 10^3$	-0,00972	$1,93 \cdot 10^{-1}$	$1,72 \cdot 10^{-1}$
909	1,10	$1,90 \cdot 10^4$	-0,0182	$4,01 \cdot 10^{-1}$	$3,41 \cdot 10^{-1}$
952	1,05	$3,82 \cdot 10^4$	-0,0317	$7,87 \cdot 10^{-1}$	$6,07 \cdot 10^{-1}$
1000	1,00	$8,00 \cdot 10^4$	-0,0550	1,61	1,08
1053	0,95	$1,86 \cdot 10^5$	-0,0898	3,64	1,93
1111	0,90	$3,56 \cdot 10^5$	-0,126	6,78	2,92

TABEL 5.

 $5 \mu \quad I_s (1000^\circ \text{K}) = 8 \cdot 10^4 \text{ A/M}^2 \quad \varphi = 1,10 \text{ e-Volt}$

$T^\circ \text{K}$	$\frac{1000}{T}$	$I_s \text{ A/M}^2$	$V_{in} \text{ (Volt)}$	ρ_E coulomb/ M^3	r coulomb/ M^3
769	1,30	$1,06 \cdot 10^3$	-0,0677	$2,44 \cdot 10^{-2}$	$2,26 \cdot 10^{-2}$
800	1,25	$2,14 \cdot 10^3$	-0,0142	$4,82 \cdot 10^{-2}$	$4,21 \cdot 10^{-2}$
833	1,20	$4,43 \cdot 10^3$	-0,0252	$9,75 \cdot 10^{-2}$	$7,71 \cdot 10^{-2}$
868	1,15	$8,95 \cdot 10^3$	-0,0421	$1,93 \cdot 10^{-1}$	$1,34 \cdot 10^{-1}$
909	1,10	$1,8 \cdot 10^4$	-0,0675	$4,01 \cdot 10^{-1}$	$2,30 \cdot 10^{-1}$
952	1,05	$3,82 \cdot 10^4$	-0,0997	$7,87 \cdot 10^{-1}$	$3,61 \cdot 10^{-1}$
1000	1,00	$8,00 \cdot 10^4$	-0,141	1,61	$5,64 \cdot 10^{-1}$
1053	0,95	$1,86 \cdot 10^5$	-0,2023	3,64	$9,19 \cdot 10^{-1}$
1111	0,90	$3,56 \cdot 10^5$	-0,259	6,78	1,32

Zetten we nu van deze tabellen gebruik makend $\log r$ uit tegen $1/T$, dan krijgen we fig. 60 en fig. 61.

we zien uit de figuren dat de krommen niet geheel recht zijn, maar bij hogere temperaturen van de rechte lijn die door de punten van lage temperatuur getrokken kan worden, in de richting

van lagere dichtheden, d.w.z. hogere weerstanden, beginnen af te wijken. Dit algemene gedrag van de berekende kromme, d.w.z. een rechte bij lage temperatuur en een bij hoge temperaturen optredende afwijking daarvan, is geheel zoals we experimenteel voor geleidingsmechanisme II hebben gevonden. De overeenkomst gaat nog veel verder omdat, evenals bij de experimentele krommen, de afwijking van de rechte bij ongeveer 1000° K begint op te treden. Bovendien zien wij uit de berekende curve dat de rechte, die door de punten van lage temperatuur getrokken kan worden, een helling heeft waaruit als activiteitsenergie de uittreearbeid, zoals we die bij onze berekening hebben aangenomen, kan worden teruggevonden. Klaarblijkelijk neemt bij deze lage temperaturen in het product

$$I_s^{1/2} \cdot \sqrt{1 - e^{-\frac{eV_m}{kT}}}$$

waardoor de temperatuursafhankelijkheid van r bepaald wordt de factor

$$\sqrt{1 - e^{-\frac{eV_m}{kT}}}$$

even sterk toe als de factor $I_s^{1/2}$ met de temperatuur toe.

We zien dus, dat inderdaad de eigenschappen van het electronengas tussen de korrels al voldoende zijn, om het optreden van gebied III in de $\log R - 1/T$ curven te verklaren. We hebben dus geenszins, zoals bij hypothese a de in het geleidingsmechanisme II, het de holtten in serie

geschakelde korrels nodig om dit experimenteel gevonden feit te verklaren.

Hypothese a is hierdoor zoals we opgemerkt hebben niet dwingend meer, de andere hypothesen zijn even goede verklaringsmogelijkheden.

We zullen nu nagaan of uit de eigenschappen van het electronengas in de holten inderdaad geconcludeerd kan worden dat de I-V karakteristieken, wat de holtegeleiding betreft, bij ongeveer 1000° K en de hier toegepaste spanningen althans, weer lineair zijn. De mogelijkheid hiervan wordt door alle drie hypothesen verondersteld.

Deze lineariteit begint op te treden bij ongeveer dezelfde temperatuur waar ook de afwijking van de $\log R - 1/T$ curve begint.

We herhalen daartoe eerst onze verklaring voor het optreden van gekromde I-V karakteristieken. De gemiddelde snelheidsvermeerdering in de richting van het veld werd berekend uit :

$$\overline{\Delta v} = \frac{1}{2} \alpha t.$$

waar

$$\alpha = \frac{eV}{ma},$$

als V de aangelegde spanning over de oxydelaag met een dikte a voorstelt.

Afwijkingen van een lineair verband van $\overline{\Delta v}$ met V kunnen nu voorkomen als ook t een functie van V is. Dit is hier inderdaad het geval omdat de tijd t, bij verwaarlozing van de beginsnelheid der electronen, op de volgende manier bepaald wordt door de gemiddelde vrije weglengte s en de versnelling :

$$s = \frac{1}{2} \alpha t^2 \quad (66)$$

waardoor t volgens

$$t = \sqrt{\frac{2 s m a}{e V}} \quad (67)$$

evenredig is met $V^{-\frac{1}{2}}$.

(65) en (67) tezamen geven voor $\overline{\Delta y}$ niet meer een evenredigheid met V , maar met $V^{\frac{3}{2}}$.

Ook als we de beginsnelheid der electronen niet verwaarlozen zal, als de gemiddelde beginsnelheid niet groter is dan ongeveer de snelheid die door het veld aan het deeltje gegeven wordt, nog een $V^{\frac{3}{2}}$ karakteristiek, of in ieder geval een gekromde karakteristiek gevonden worden. De tijd t wordt dan weliswaar niet meer uitsluitend door

$$s = \frac{1}{2} \alpha t^2 \quad (66)$$

bepaald, daar nu ook de beginsnelheid als medebepalende factor gaat optreden, maar daar de beginsnelheid der verschillende electronen t.o.v. de versnelling alle mogelijke richtingen zal hebben, zal bij de hier beschouwde kleine beginsnelheden een middeling over alle richtingen een resultaat opleveren, dat nog niet ver van de zuivere $V^{\frac{3}{2}}$ karakteristiek zal afliggen.

Hoewel nu bij toenemende temperatuur de gemiddelde beginsnelheid ongetwijfeld zal toenemen, kan hiermede vanzelfsprekend niet het (in het onderzochte spanningsgebied) lineair worden der I-V karakteristieken verklaard worden. Dit vindt namelijk plaats zoals we gezien hebben in een traject van 200° van ongeveer 900° tot ongeveer 1100° K. De gemiddelde beginsnelheid, die evenredig is met $T^{\frac{1}{2}}$, zal dus in dit traject met ongeveer 10 % toenemen, terwijl zeker de berin-

snelheid met een factor 10 had moeten toenemen om het verschijnsel op deze gronden te kunnen verklaren.

Ter verklaring van het verschijnsel moeten we echter overwegen dat het veld tengevolge van de aangelegde spanning niet het enige veld is, aan de invloed waarvan een electron in het electronengas onderworpen is. In de holten heerst ook altijd het veld, veroorzaakt door de aanwezigheid van het potentiaalminimum.

Dit potentiaalminimum zorgt er voor dat er evenveel electronen per seconde per oppervlakte-eenheid vanuit de ruimtelading weer naar het emitterende oppervlak teruggezonden worden, als dit oppervlak per sec. en oppervlakte-eenheid emitteert.

Hierdoor komt het dat bij een bepaalde temperatuur de electronen die geëmitteerd zijn gemiddeld slechts gedurende een bepaalde tijd in de ruimteladingswolk aanwezig zijn.

We hebben dus te maken met twee velden die de tijd bepalen, gedurende welke een electron zich in het electronengas bevindt en het hangt van de relatieve grootte van deze velden af, welk veld tenslotte bepalend voor deze tijdsduur zal zijn. Is het veld van het potentiaalminimum bepalend, dan hangt in form. 65 t niet meer van V af, zodat we een lineaire I - V karakteristiek kunnen verwachten.

Om te weten of dit een mogelijke verklaring kan zijn, moeten we de grootte van het potentiaal minimum kennen en de temperatuursafhankelijkheid daarvan. In de tabellen (4 en 5) zijn

de waarden van V_m voor verschillende temperaturen gegeven, voor het eenvoudige geval van twee evenwijdige emitterende vlakken. We zien daarbij dat voor de lage temperaturen in gebied II dit potentiaalminimum zo laag is dat de invloed hiervan niet merkbaar is. Bij stijgende temperatuur wordt echter dit potentiaalminimum steeds belangrijker. In ons eenvoudig geval bereiken we bij 1100°K waarden van 0,2-0,25 Volt, die bij dezelfde temperatuur en emissievermogen bij de in werkelijkheid voorkomende holten nog wel hoger zullen zijn.

Een uitwendig veld van minstens 0,25 Volt over $2,5 \mu$ d.w.z. 10 Volt over de gehele oxyde-laag kan pas mede bepalend voor de tijd t in (65) worden geacht. Beneden dit potentiaalverschil wordt bij afnemende aangelegde spanning deze tijd steeds meer onafhankelijk van de spanning, d.w.z. de I-V karakteristiek zal lineair worden.

Geheel overeenkomstig de gevonden experimentele feiten zien we dus dat, bij de toegenaste spanningen, de I-V karakteristieken met van 800°K tot 1100°K stijgende temperatuur steeds meer lineair worden en wel, ook in overeenstemming met de feiten, eerst merkbaar van ongeveer 1000°K af.

Met onze opstelling was het niet mogelijk te controleren, of de lineaire I-V krommen bij hogere spanning weer naar de volt-as toe zouden buigen, omdat deze bij de dan optredende hoge stroomsterkte zich niet goed meer lieten meten.

Wél geven de feiten nog op een andere manier

bevestiging van onze verklaring. Bij lage activeringstoestanden namelijk namen we kromme I-V karakteristieken waar bij temperaturen en spanningen, waarop bij verdere activering lineaire I-V karakteristieken werden geconstateerd. Dit is duidelijk in fig. 42 en fig. 43 te zien. Dit wordt immers door de hier ontwikkelde theorie voorspeld. Bij lage activeringstoestanden is de emissie nog niet zo groot, dus het potentiaalminimum in het vacuum ook nog niet merkbaar.

We zien dus dat het lineair worden van de I-V karakteristieken ongedwongen voor de geleiding in de holten verklaard kan worden, uitgaande van de eigenschappen van het electronengas. Deze verklaring was een bestanddeel van alle drie in Hoofdstuk XV opgestelde hypothesen a, b en c.

Verder kan nog opgemerkt worden, dat het naar hogere weerstandswaarden afwijken der $\log R - 1/T$ krommen bij stijgende temperatuur en het lineair worden der I-V karakteristieken samenhangende verschijnselen zijn en bij ongeveer dezelfde temperatuur moeten beginnen op te treden, alweer in overeenstemming met het experiment. Beide feiten volgen namelijk in principe uit de reeds genoemde, door v. L a u e algemeen bewezen, stelling, dat de electronendichtheid in een holte omgeven door emitterende wanden vlak bij deze wanden evenals de verzadigingsstroom exponentieel met de temperatuur toeneemt, maar in het midden bij voldoende hoge temperatuur slechts evenredig met de temperatuur. Bij die temperatuur dus, waar de concentratie

midden in de holte bij stijgende temperatuur merkbaar bij die vlak aan de wanden begint achter te raken, moet juist om dit fysisch mogelijk te maken een merkbaar potentiaal verschil tussen wand en midden van de holte aanwezig zijn. Het eerste verschijnsel zien we in de log R-l/T curven en het tweede in de I-V karakteristieken.

Het feit echter, dat alle verschijnselen van het geleidingsmechanisme II alleen al door de eigenschappen van de geleiding in het electro-nengas verklaard kunnen worden, maakt het moeilijk om tussen de hypothesen a, b en c te onderscheiden.

De hypothesen a en b nemen aan dat het geleidingsvermogen van de korrels zelf goed is, maar door grote uitbreidingsweerstand bij de overgang van de ene korrel naar de daar onmiddellijk aan grenzende korrel aanzienlijk minder wordt.

Volgens deze hypothesen zien we dit schijnbaar slechte geleidingsvermogen in gebied I.

Volgens hypothese c treden er geen uitbreidingsweerstand op, maar is het geleidingsvermogen van de korrels zelf slecht; en we zien het werkelijk slechte geleidingsvermogen in gebied I.

H O O F D S T U K XVII.

MOGELIJKHEID VAN KEUZE TUSSEN DE VOORGESTELDE MECHANISMEN.

Onder voorbehoud is het misschien toch mogelijk om een keuze tussen de hypothesen a, b en c te doen. Daartoe vragen we ons af, wat het laagste geleidingsvermogen in de korrels moet zijn om hypothese a mogelijk te maken (hypothese b stelt veel hogere eisen aan het geleidingsvermogen dan a en wat het geleidingsvermogen ongeveer moet zijn om hypothese c te kunnen toepassen.

Volgens hypothese a zou het geleidingsvermogen van de oxydekristallen van dezelfde orde moeten zijn als het geleidingsvermogen van de gehele poreuze oxydelaag bij hoge temperatuur (1100° K), omdat immers bij deze temperatuur de elkaar niet aanrakende korrels door het, tussen de korrels in aanwezige, electronengas als het ware kortgesloten zijn, zonder dat er dan uitbreidingsweerstand optreden. Hoe groot is dat geleidingsvermogen? Uit onze onderzoekingen en uit die van vrijwel alle auteurs in de literatuur komen we bij deze temperatuur bij goed ge-

activeerde kathoden tot weerstanden van de orde van $50 \Omega \text{cm}$. De activeringsenergie van deze geleiding bedraagt bij goed geactiveerde kathoden ongeveer 0,2 eVolt. Hiermede berekenen wij voor de weerstand van een compacte massa BaO-SrO korrels bij 20°C een waarde van $1,3 \cdot 10^4 \Omega \text{cm}$. Dat wil zeggen een geleidingsvermogen van $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Het werkelijke geleidingsvermogen van de BaO-SrO kristallen wordt volgens hypothese c gegeven door gebied I. We vinden dan voor goed geactiveerde oxydekathoden bij 20°C volgens hypothese c een geleidingsvermogen van $10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, met een activeringsenergie van weer $\pm 0,2$ Volt.

Nu is volgens Meyer en Neldel¹ wat de orde grootte aangaat een lineaire betrekking aanwezig tussen de activeringsenergie en de logarithme van het spec. geleidingsvermogen bij 20°C . Deze afhankelijkheid hebben zij voor een groot aantal verschillende halfgeleiders experimenteel bevestigd gevonden, al komen ook afwijkingen voor.

Volgens fig. 62 en 63 (fig. 1 en 3 in het geciteerde artikel) is bij een activeringsenergie van 0,2 eVolt de logarithme van het geleidingsvermogen ongeveer -2.5.

Nemen we nu aan, dat de BaO-SrO mengkristallen, met overmaat Ba, halfgeleiders zijn, die niet al te zeer van de betrekking van Meyer en Neldel afwijken, dan komen we tot de conclusie dat hypothese c uitgesloten is en dat

1) W. Meyer, H. Neldel, Phys. Zeitschr. 38, 1074, 1937.

hypothese a en b beide mogelijk zijn en dat hypothese b zelfs het waarschijnlijkste is.

Het geleidingsmechanisme in de oxydekathode zou dus volgens hypothese b gekenmerkt zijn door een goed geleidingsvermogen van de korrels, hetgeen echter in het geheel niet tot uiting kan komen omdat bij de overgang van de ene korrel naar de andere aanzienlijke uitbreidingsweerstand zouden optreden, die een schijnbaar geleidingsvermogen zouden voorspiegelen (gebied I), dat $10^3 - 10^4$ keer geringer zou zijn dan het werkelijke. Bij hogere temperatuur echter worden de niet aan elkaar grenzende korrels elektrisch verbonden door het in de holten aanwezige electronengas. De eigenschappen van de geleiding in dit electronengas zijn, daar de ermee in serie geschakelde korrels niet noemenswaard tot de weerstand bijdragen bepalend voor alle experimenteel gevonden verschijnselen.

De juistheid van hypothese b als algehele verklaring der verschijnselen berust op het ogenblik echter alleen op de betrekking van Meyer en Meldel. Het is natuurlijk niet zeker dat ook de BaO-SrO halfgeleider aan deze betrekking zal voldoen.

Zolang we het geleidingsvermogen van een compacte geactiveerde oxydelaag, waarin geen uitbreidingsweerstand voorkomen, niet werkelijk bepaald hebben, is het moeilijk om tussen de hypothesen onderscheid te maken.

Het feitelijk resultaat van dit onderzoek is

echter, dat aannemelijk is gemaakt dat in de poreuze oxydelaag de geleiding in het electro-nengas tussen de korrels van essentiële betekenis is.

Zonder de mogelijkheid van deze wijze van geleiding in de redenering te betrekken is het ondoenlijk een bevredigende verklaring van alle experimenteel waargenomen verschijnselen te geven.

Een sterke steun vindt de theorie van de geleiding in het electronengas in het feit, dat de gevonden verschijnselen niet alleen kwalitatief maar ook quantitatief voorspeld konden worden, dat er geen enkel feit gevonden is dat er niet mede verklaard kon worden en dat er geen enkel verschijnsel voorspeld is dat ook niet inderdaad waargenomen werd. Interessant is het voorts nog om op te merken dat er behalve, vanzelfsprekend, de temperatuur, als enige parameters de korrelgrootte, de porositeit en het emissievermogen in de formules voorkomen. Parameters die niet aangepast werden om de goede uitkomst te krijgen, maar die min of meer van te voren gegeven waarden hadden die in de literatuur op dit gebied te vinden zijn.

S U M M A R Y.

It is a common opinion that there exists very little conformity between the results of the various investigations (Reimann c.s., Becker c.s., Clausing, Meyer, and Schmidt, Nishibori c.s. and Wright) on the resistance and the current voltage characteristics of the coating of oxide-coated cathodes.

We therefore made a rather elaborate investigation on this subject.

In figs. 28, 29 and 30 we have plotted down the resistance (R) of a normal oxide-coating of aequimolecular $BaO-SrO$ and 50 % porosity at various degrees of formation I, II

The thickness of the coating amounted to 100μ and the cross-section to 8 mm^2 .

From these plots it is to be seen that, independent of the degree of formation, one can divide the $\log R - 1/T$ graphs into three parts.

In part I, up to 800°K , the temperature dependency is rather low, in part II ($800^\circ-1000\text{K}$) the temperature dependency is much higher. At still higher temperatures (1000°K , part III, the temperature dependency decreased again.

In fig. 32, 33, 34, 35 and 36 one sees the I-V characteristics at various temperatures and degrees of formation.

Again, independent of the degree of formation, we can divide the temperature region, in which these I-V characteristics were measured,

into three parts.

At temperatures below 800° K the I-V characteristics are strictly linear. At temperatures between 800° K and about 1000° K the I - V characteristics are curved (towards the voltage axis). The curvature of the I-V characteristics in this temperature region depends on the temperature so that about 1000° K the I-V characteristics are linear again. Over 1000° K the I-V characteristics are linear for all temperatures investigated.

Now it is remarkable that, by comparing these results with the results mentioned in literature, all the seemingly contradictory findings form together a beautiful confirmation of our results. One has only to distinguish in which region of temperature the investigation had been carried out.

Trying to explain these phenomena one finds that it cannot be done by applying modern theories of ionic -or electronic conduction through solids.

We therefore propose the theory of conduction through the electron gas present between the emitting grains of the porous oxide-coating.

Following our conception we have to do essentially with two conduction mechanisms, which are parallel to each other.

One mechanism is the electron conduction through the particles of the oxide-coating, that adjoin each other. The conductivity of this mechanism will be low, though the real conductivity of the BaO-SrO particles may be high, be -

cause the crystalline particles touch each other at very small surfaces. We see that mechanism in part I of our $\log R - 1/T$ and $I - V$ plots at temperatures below 800° K. The activation energy here varies from 0,4 to 0,9 eV, with increasing degree of formation.

If the density of the electron gas is large enough (at temperatures $> 800^{\circ}$ K), then the pores between the grains become conducting so that now parallel to the mechanism I another mechanism of conduction will start, the properties of which will depend wholly on the properties of conduction in an electron gas present in pores with diameter of about $2 - 5 \mu$.

It can easily be shown that the $I - V$ characteristics of this mechanism II will be curved towards the voltage-axis.

As a confirmation of this theory we found experimentally that, between 800° and 1000° K, the activation-energy of this second conduction mechanism, calculated from the graphs (part II) are the same as the work functions of the emission of the cathodes. For this calculation one has of course to take into account the mechanism I, which is connected parallel to the mechanism II.

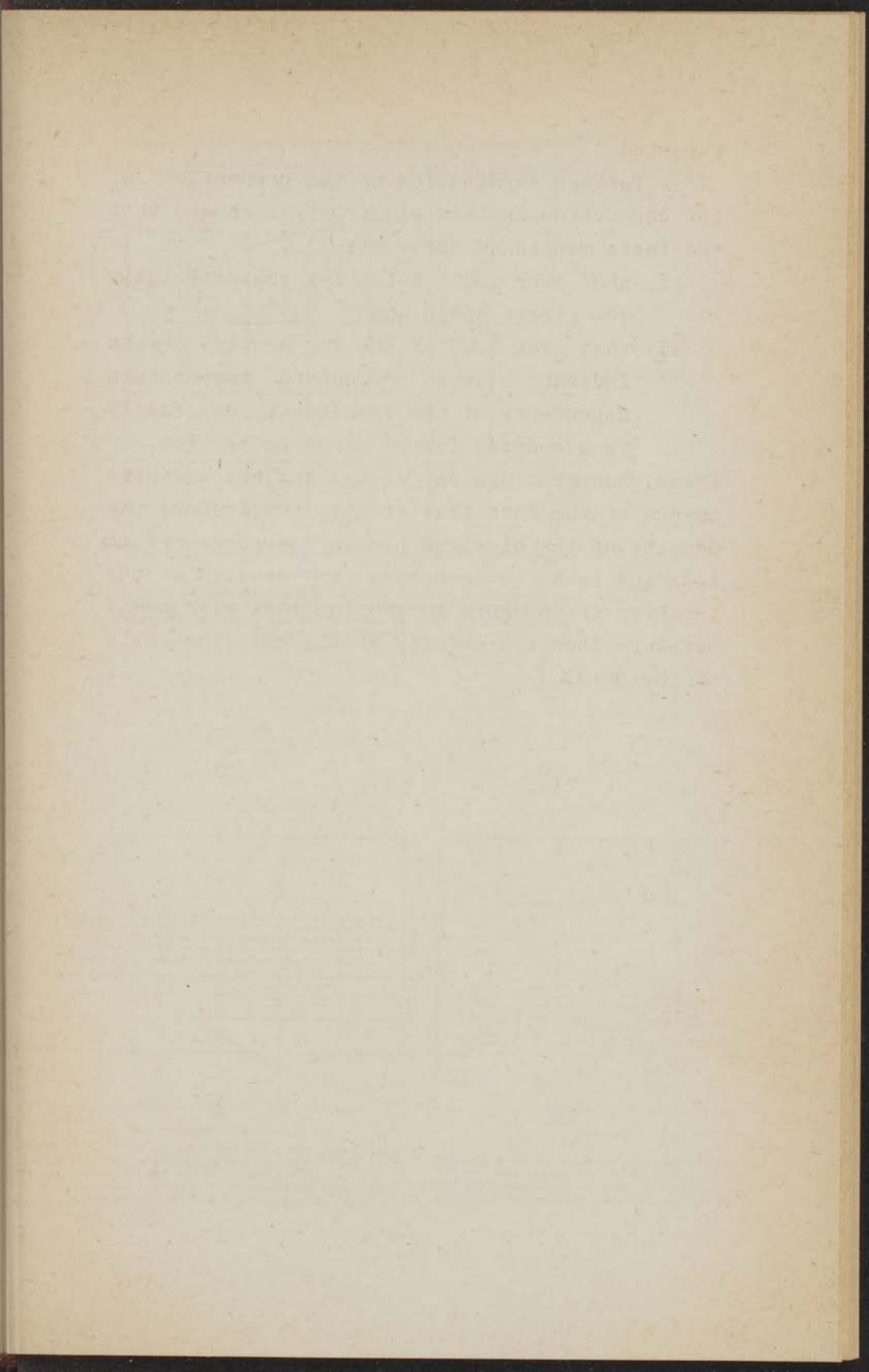
We have made quantitative calculations in order to see whether the density of the electron gas present in the pores is high enough. Indeed we found that with a reasonable assumption about the electron emission of the grains in the oxide-coating a resistance of the same order of magnitude as experimentally observed can be

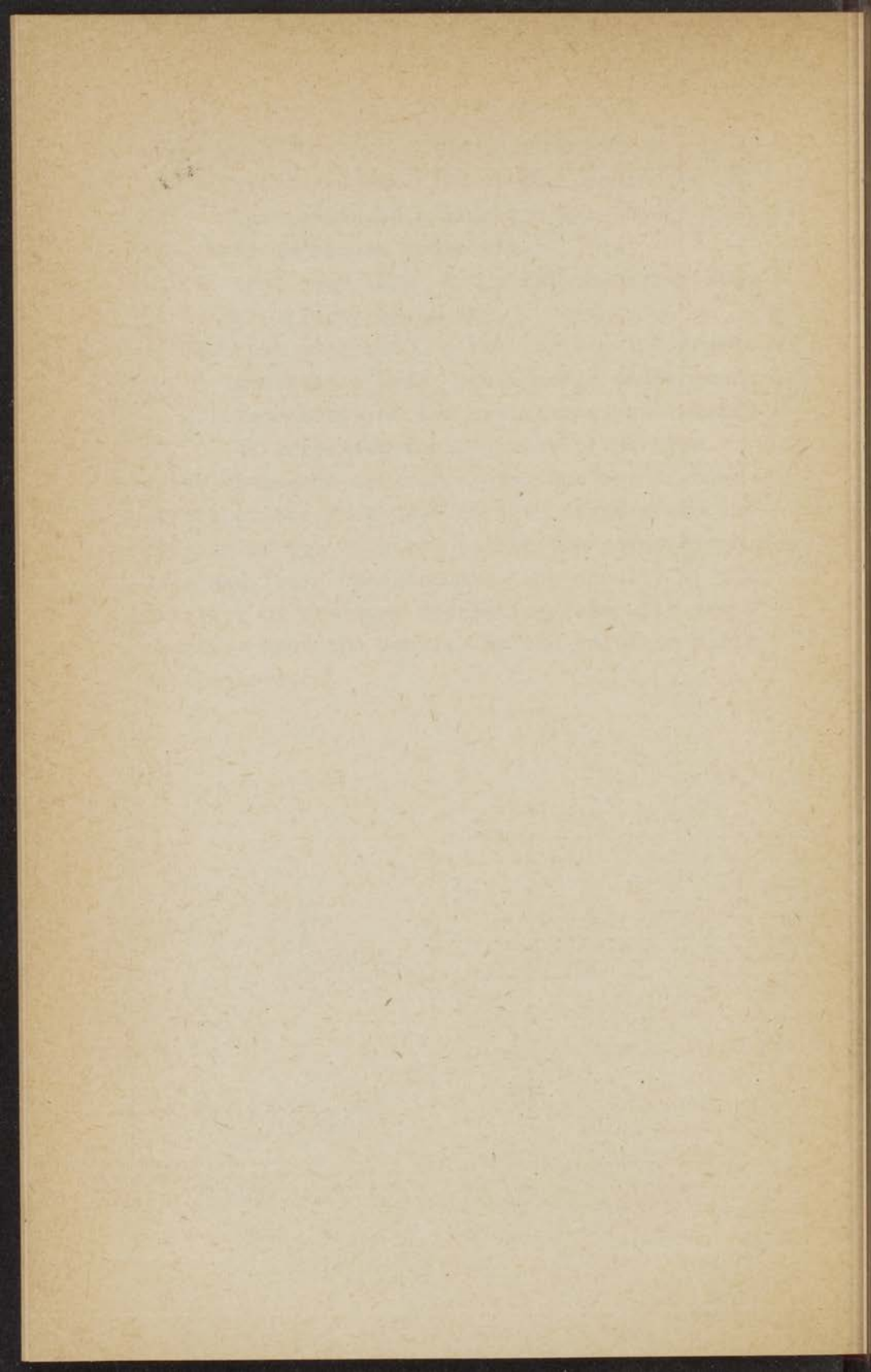
expected.

A further examination of the properties of the conduction in this electron gas showed that the facts mentioned above viz :

- I. that over 1000° K the I-V characteristics are linear again and
- II. that over 1000° K the $\log R - 1/T$ graphs indicate a less pronounced temperature dependency of the resistance, can easily be accounted for by these properties.

These phenomena are correlated and are a consequence of the fact that at this temperature the density of the electron gas in the pores becomes less and less homogeneous; the density at the interior of the pore increasing less with temperature than the density at the emitting walls of the pore.





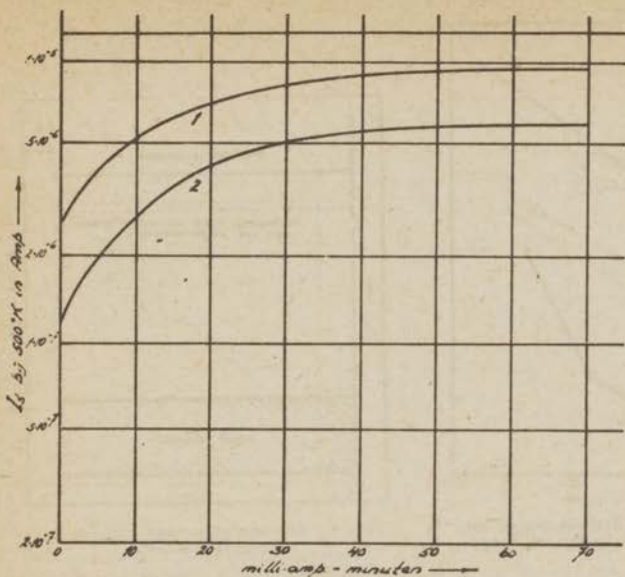


Fig. 3. De emissie van een oxydekathode bij optimale Ba-bedecking van het oppervlak en de emissie van de evenwichts-toestand op 1040°K als functie van de door electrolyse vrijgemaakte hoeveelheid Ba.

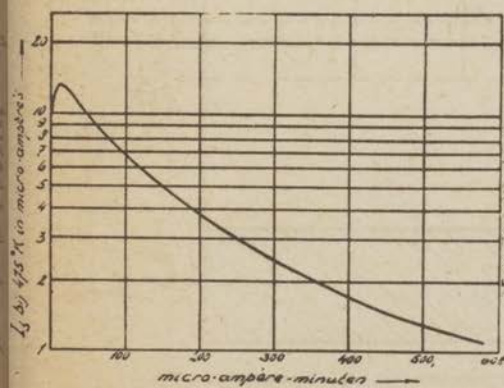


Fig. 2. De emissie van een oxydekathode als functie van de bedekking van het oppervlak met Ba. De hoeveelheid Ba, die door middel van electrolyse op het oppervlak gebracht werd is recht evenredig met de hoeveelheid doorgestroomde micro-ampèreminuten.

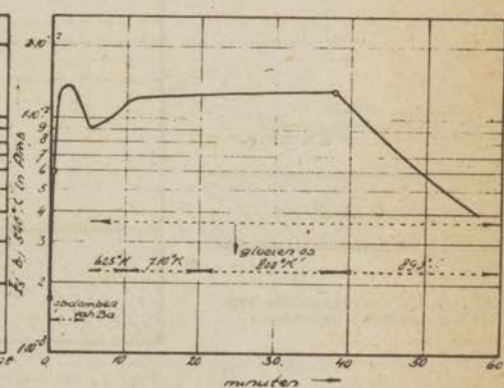


Fig. 1. De emissie van een oxydekathode als functie van de bedekking van het oppervlak met Ba. Bij toenemende en later afnemende Ba bedekking gaat de emissie door het zelfde optimum.

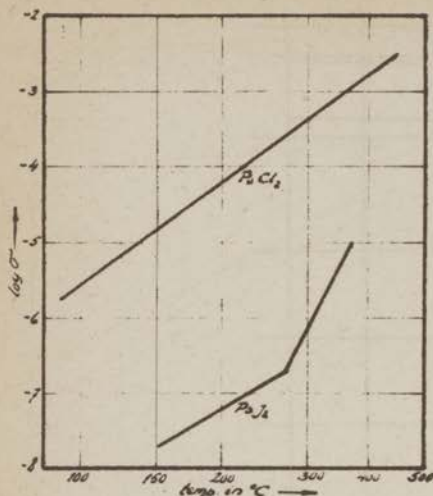


Fig. 4. Het ionengeleidingsvermogen van $PbCl_2$ en PbI_2 als functie van de temperatuur.

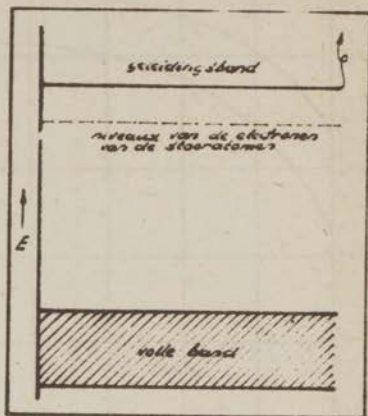


Fig. 5. Het energieschema van een over-mathalfgeleider.

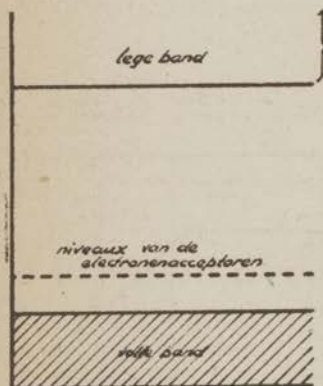


Fig. 6. Het energieschema van een ondermathalfgeleider.

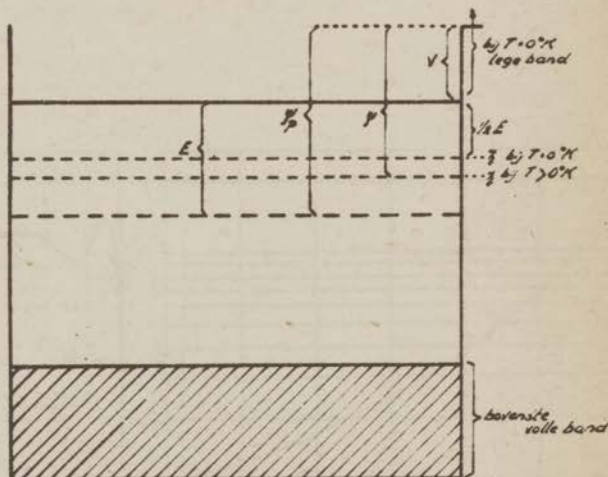


Fig. 7. Het energieschema van een overmathalfgeleider.

V = "uitwendige" uittreepotential, ψ = thermische uittreepotential, ϕ = optische uittreepotential (zie echter formules (17) tot (20)), kT = thermodynamische potential van de elektronen, E = "inwendige" uittreepotential.

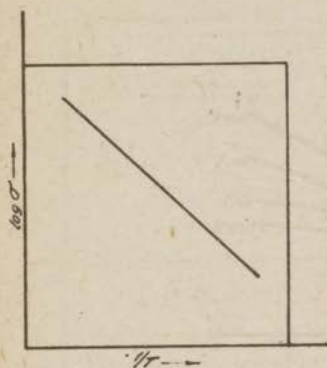


Fig. 8. Electronengeleidingsvermogen als functie van de temperatuur van een halfgeleider met één soort stoorniveaux, die bij 0°K alle door electronen bezet zijn.

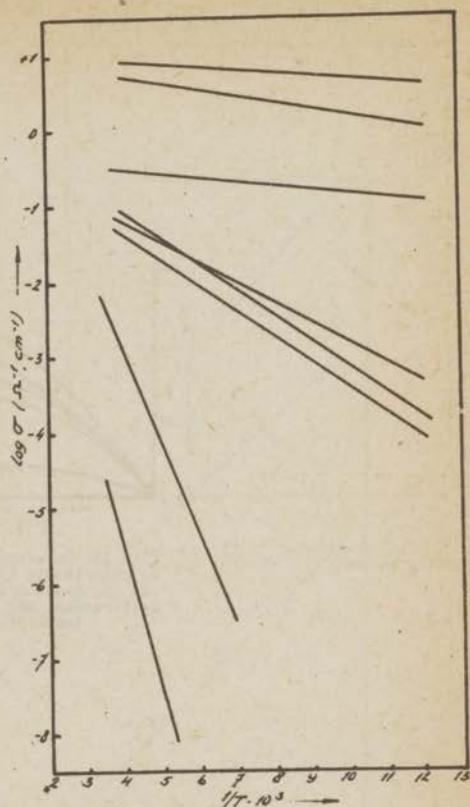


Fig. 9. Het electronengeleidingsvermogen van ZnO als functie van de temperatuur; van beneden naar boven, telkens een grotere overmaat aan Zn.



Fig. 10. Het electronengeleidingsvermogen van een halfgeleider met twee soorten stoorniveaux als functie van de temperatuur.

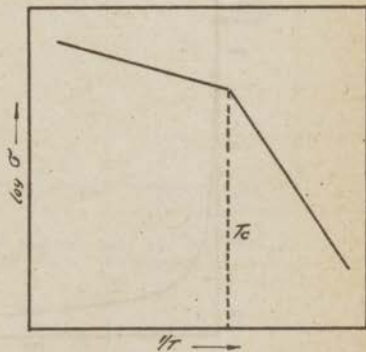


Fig. 11. Het electronengeleidingsvermogen als functie van de temperatuur van een stof, waarvan de stoorniveaux bij 0°K niet alle door electronen bezet zijn.

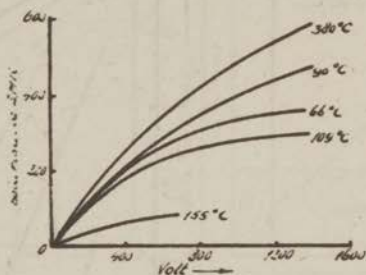


Fig. 12. De afhankelijkheid van de polarisatie E.M.K. als functie van het aangelegde potentiaalverschil bij verschillende temperatuur.

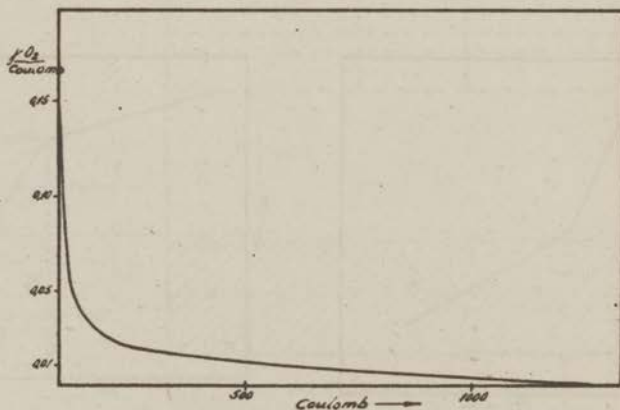


Fig. 13. De op ieder oogenblik per coulomb ontwikkelde hoeveelheid zuurstof als functie van de hoeveelheid in totaal doorgestroomde coulombs.

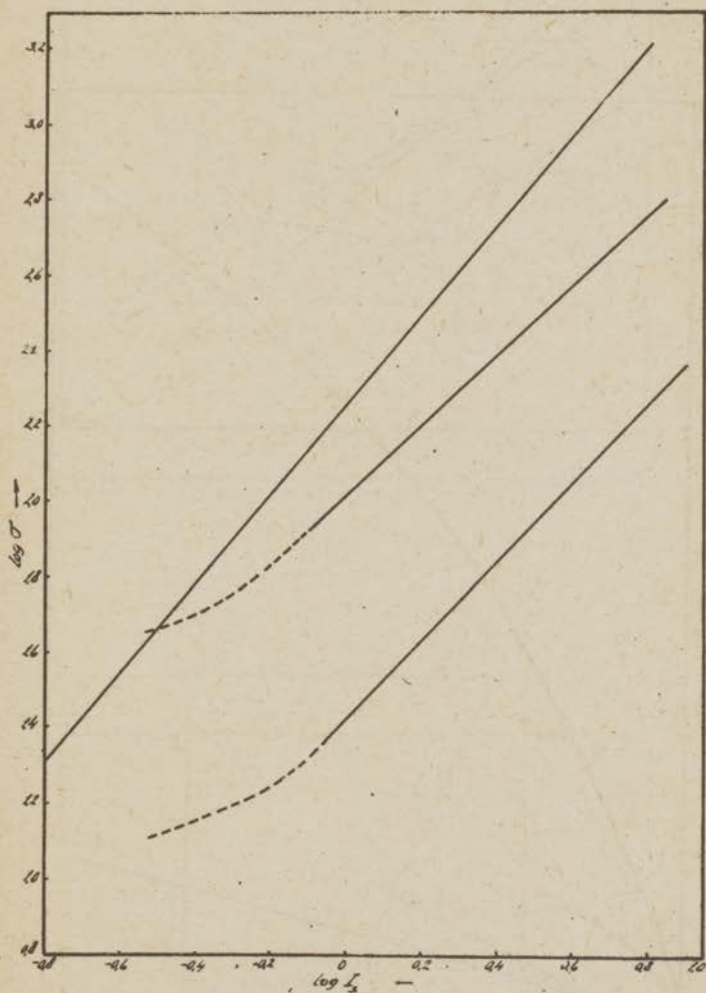


Fig. 14. Het geleidingsvermogen van een oxydekathode als functie van de temperatuur ($\log I_2$) volgens Reimann en Murgoci.

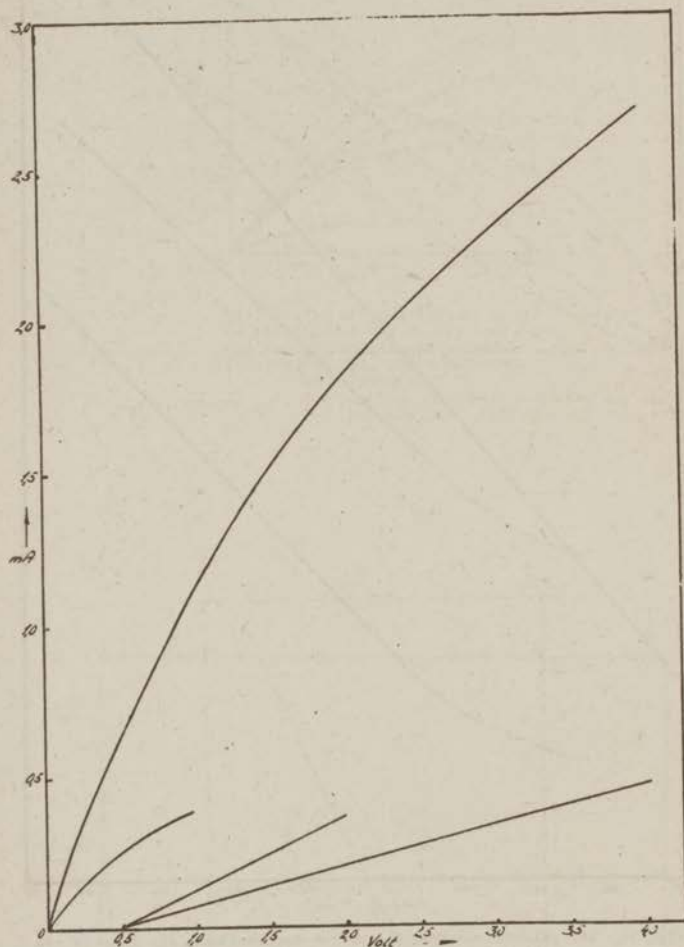


Fig. 15. Stroom-spanningskarakteristieken van een oxydekathode volgens Reimann en Murgoci.

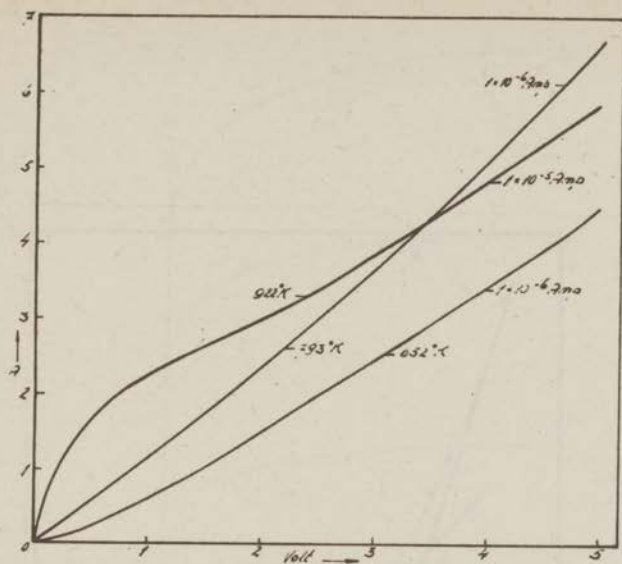


Fig. 16. Stroom-spanningskarakteristieken van een oxydekathode volgens Reimann en Treloar.

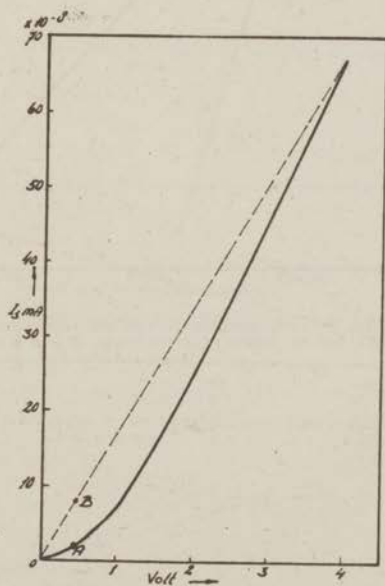


Fig. 17. De toeneming van het geleidingsvermogen van een oxydekathode, nadat er stroom gelopen heeft, volgens Reimann en Treloar.

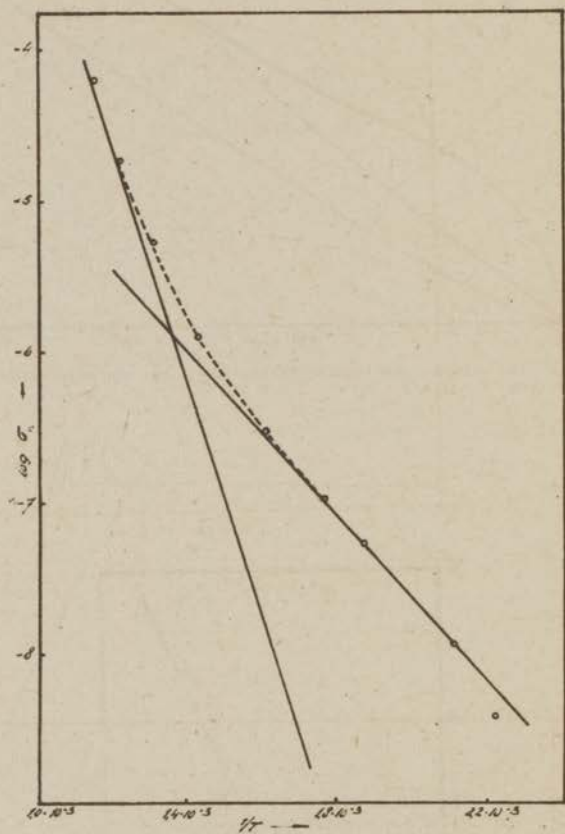


Fig. 18. Het geleidingsvermogen van een oxydekathode als functie van de temperatuur volgens B e c k e r.

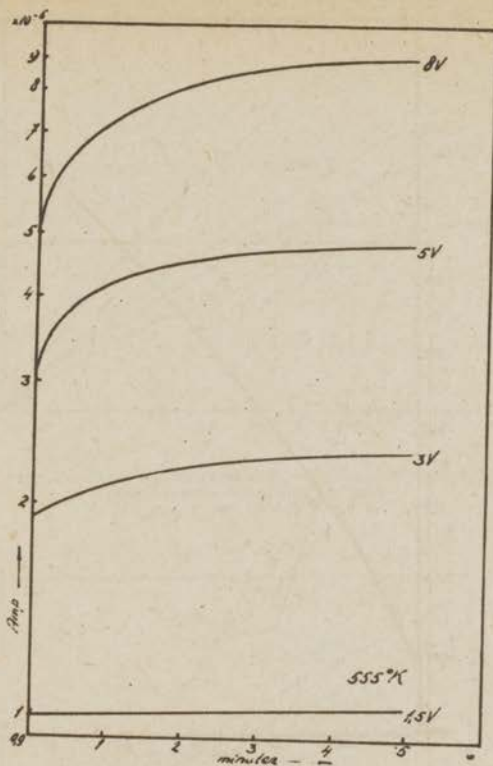


Fig. 19. De toename van het geleidingsvermogen van een oxydekathode terwijl er stroom loopt volgens Becker en Seeara.

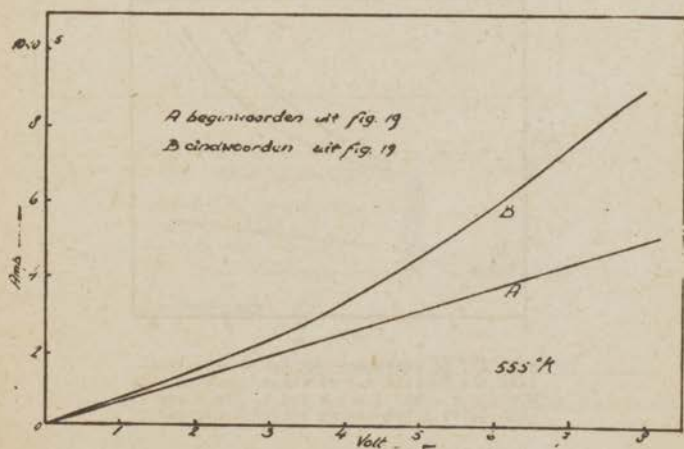


Fig. 20. Stroom-spanningskarakteristieken van een oxydekathode volgens Becker.

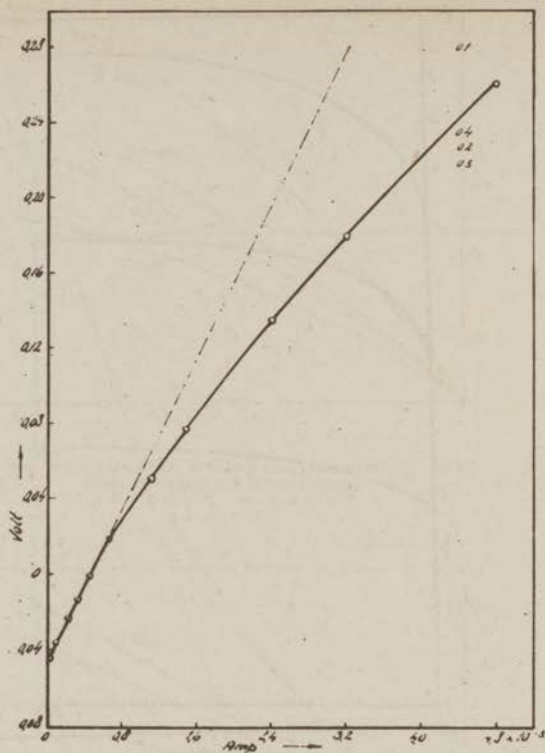


Fig. 21. Stroom-spanningskarakteristiek (eindwaarden) van een oxydekathode bij 1000°K volgens B e c k e r.

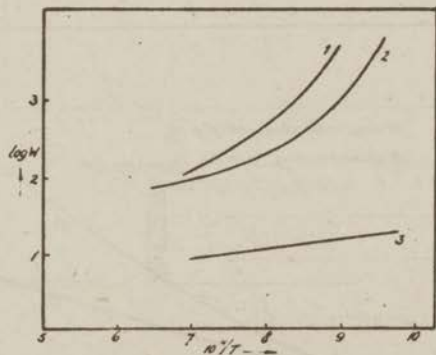


Fig. 22. De weerstand van een poreuze BaO-laag als functie van de temperatuur volgens M e y e r en S c h m i d t. Van curve 1. tot curve 3 toenemende activeringsgraad.

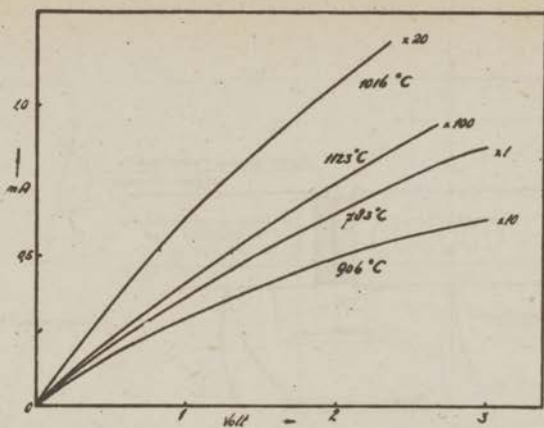


Fig. 23. Stroom-spanningskarakteristieken van nog niet geactiveerde BaO-lagen volgens Meyer en Schmidt.

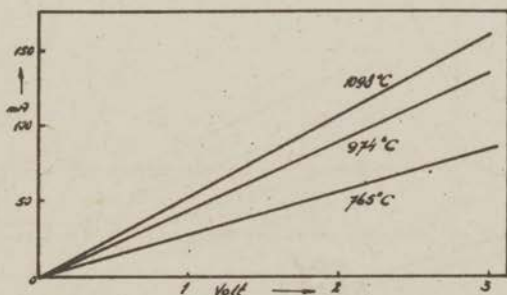


Fig. 24. Stroom-spanningskarakteristieken van geactiveerde BaO-lagen volgens Meyer en Schmidt.

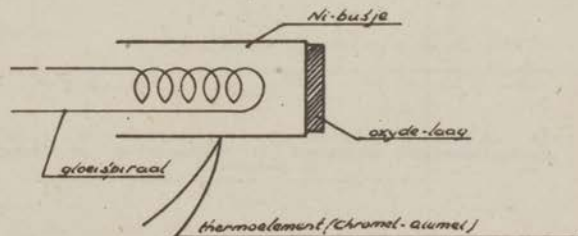


Fig. 25. De bij het onderzoek rebruikte kathoden. De oxyde-laag is overdreven dik getekend.

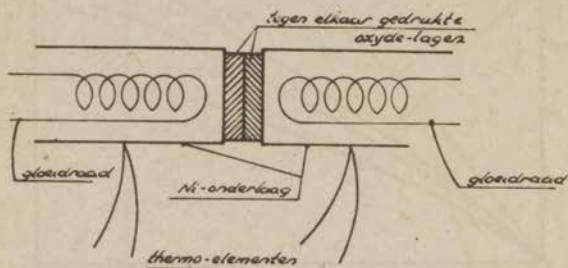


Fig. 26. De opstelling van de kathoden voor de metingen.

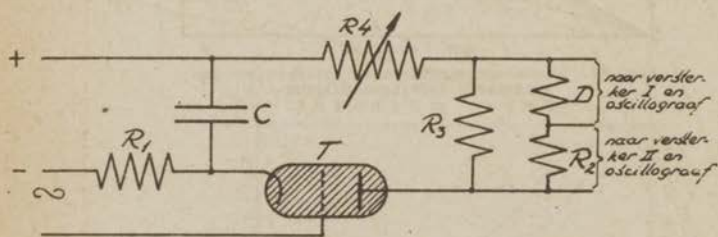


Fig. 27. De gebruikte meetschakeling.

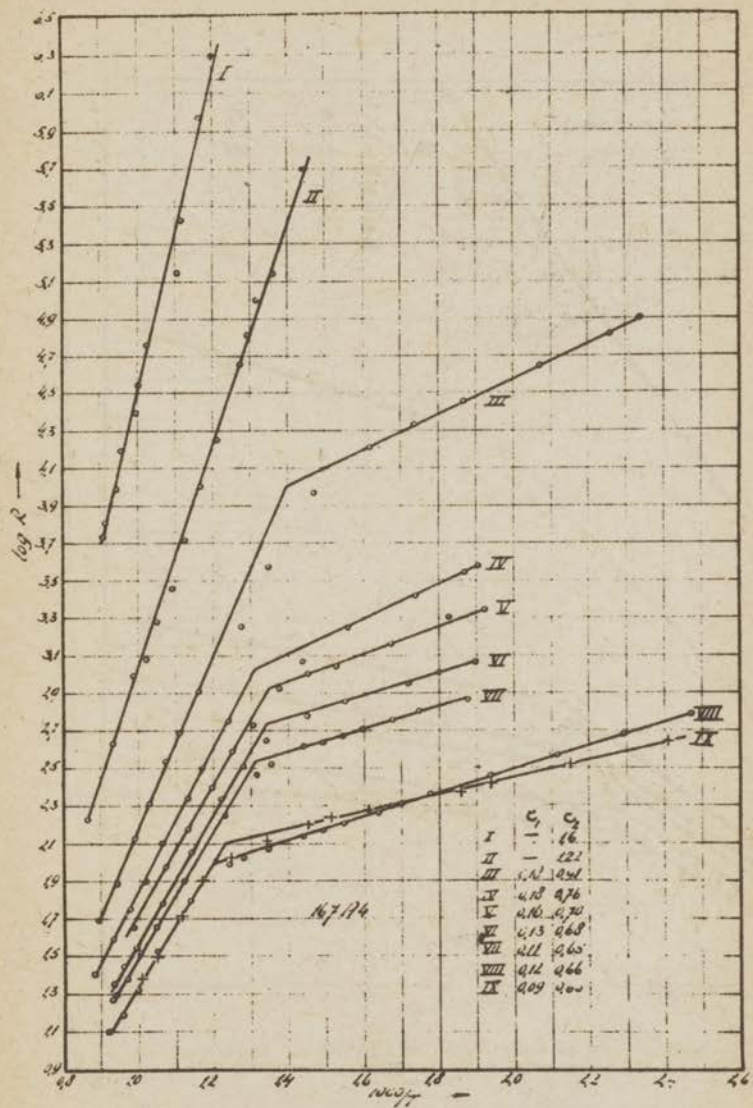


Fig. 22. De weerstand van de oxydelaag in buis 107 A. als functie van de temperatuur bij toenemende activeringsgraad. (I \rightarrow IX)

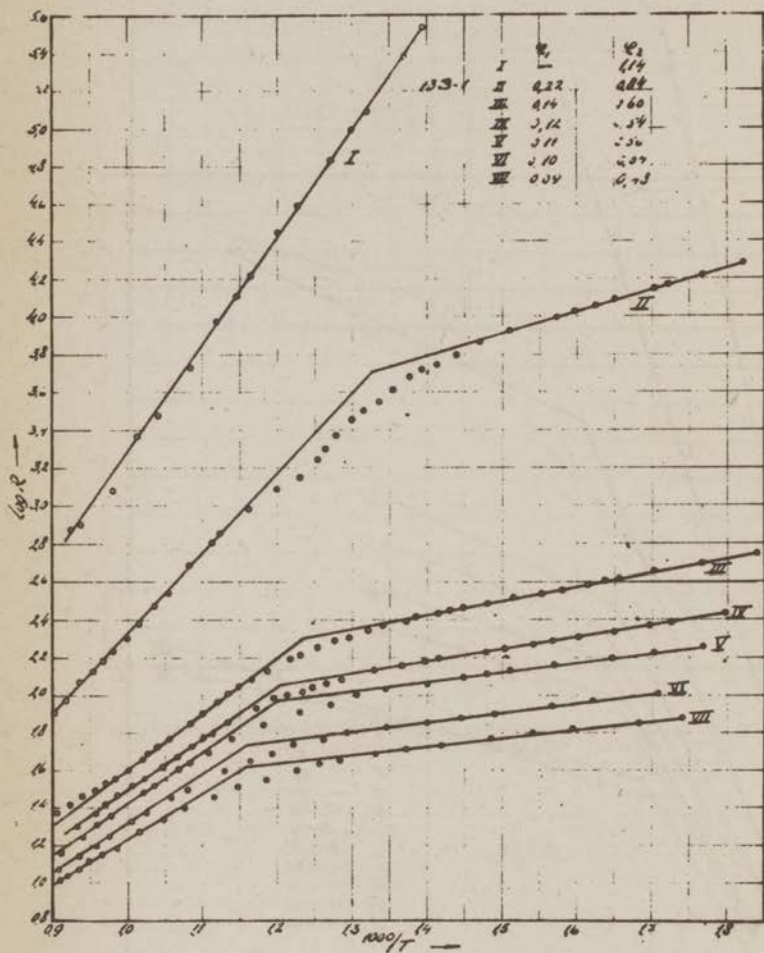


Fig. 29. De weerstand van de oxydelag in buis 13 B-1 als functie van de temperatuur bij toenemende activeringsgraad. (I \rightarrow VII)

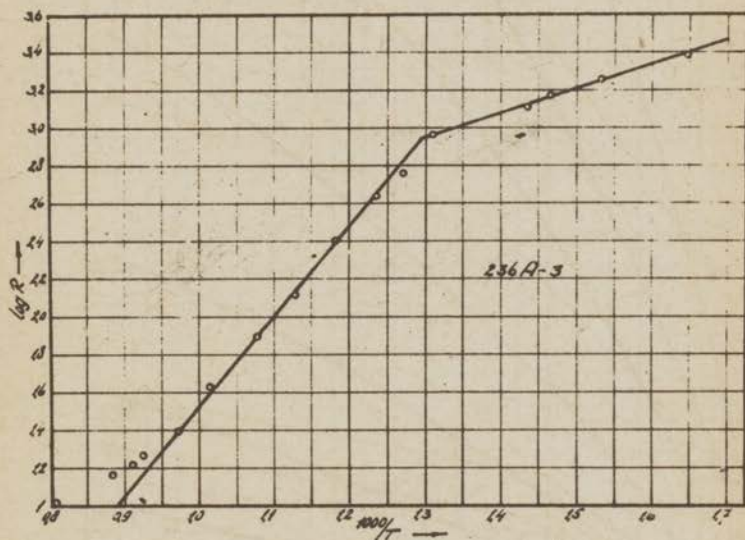


Fig. 30. De weerstand van de oxydelaag in 236 A-3 als functie van de temperatuur. Gebied III is hier goed te zien.

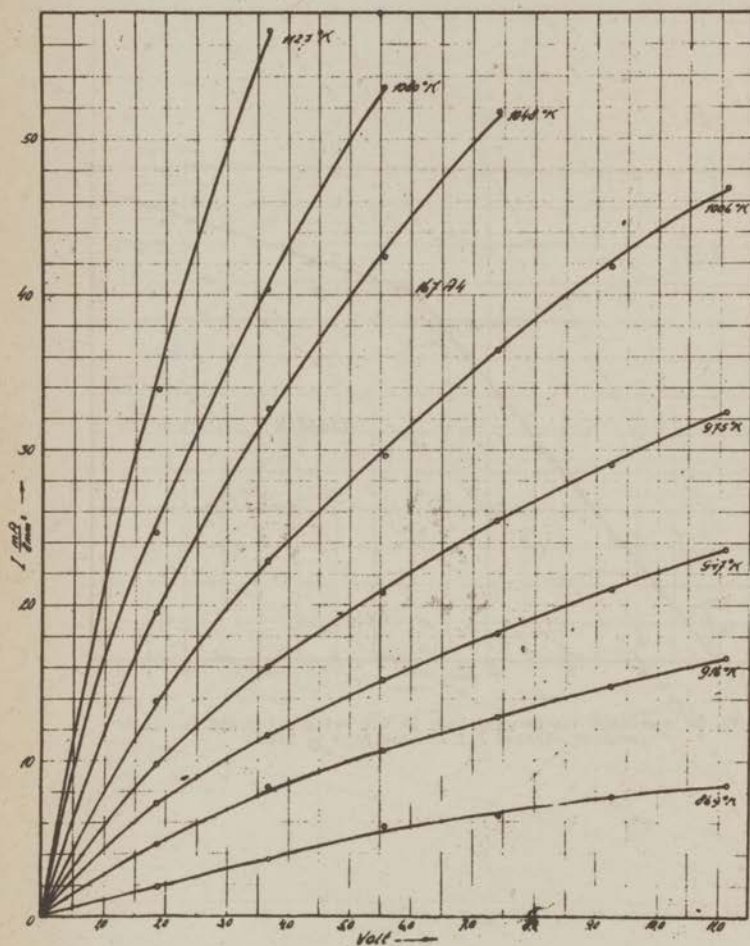


Fig. 31. Stroom-spanningskarakteristieken van 167 A-4, activeringstoestand A. De nu volgende figuren geven stroom-spanningskarakteristieken (tot fig. 37) bij toenemende activeringstoestand. (B, C, D en E, van 167 A-4.

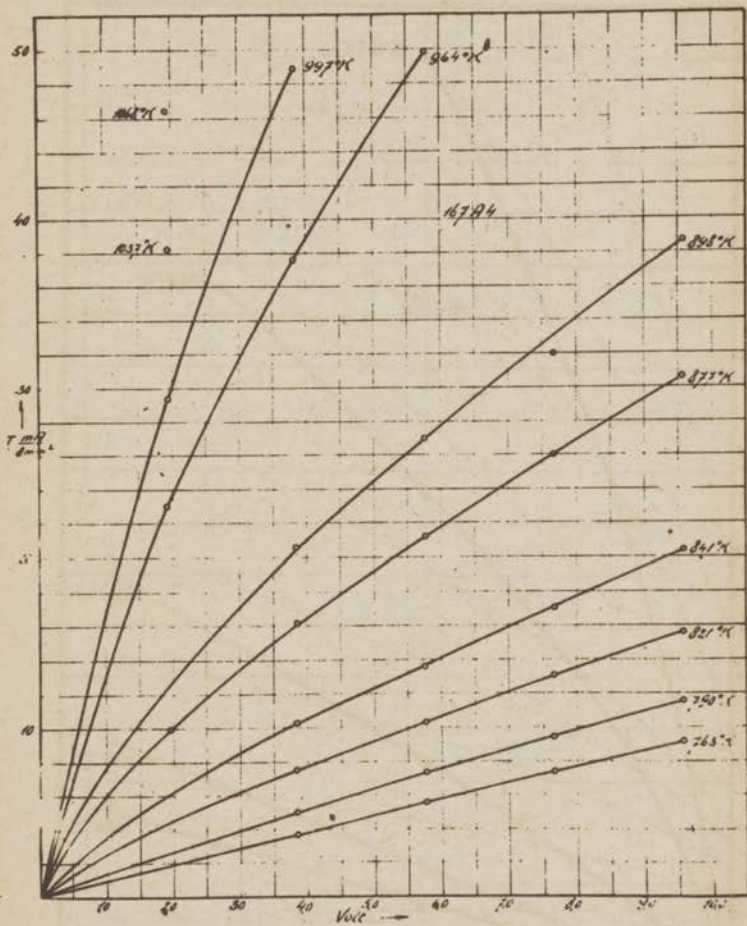


Fig. 32. Stroom-spanningskarakteristieken van 167 n-4. Activeringstoestand B. zie onderschrift van fig. 31.

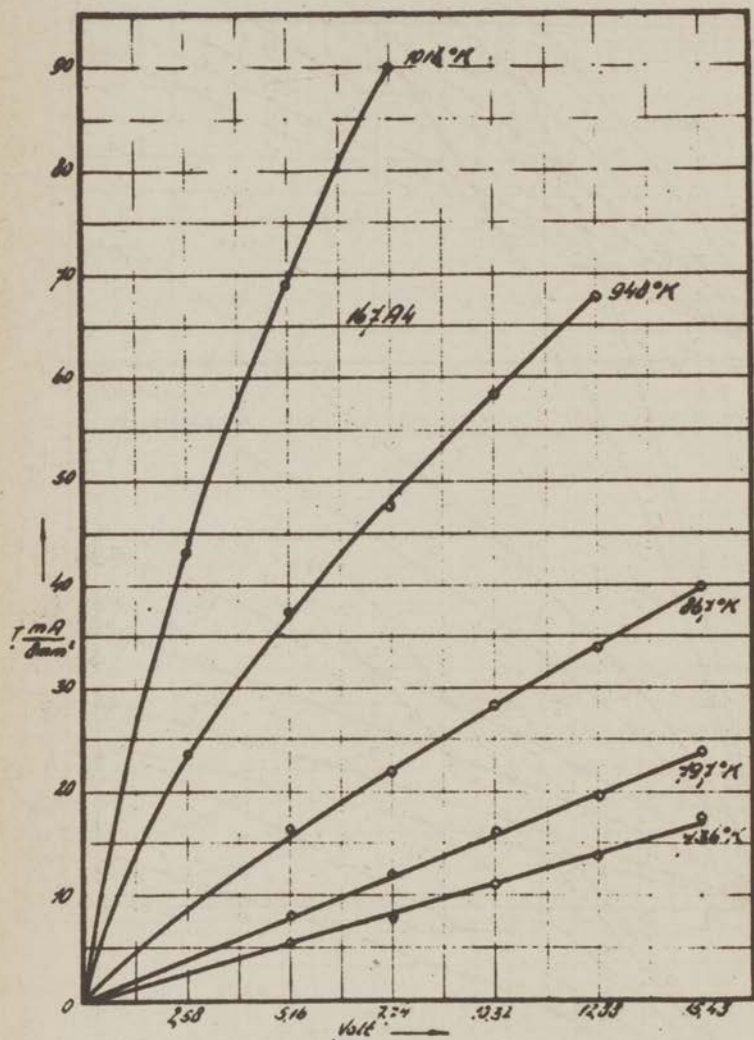


Fig. 33. Stroom-spanningskarakteristieken van 167 A-L. Activerings-toestand C. (zie onderschrift van fig. 31..)

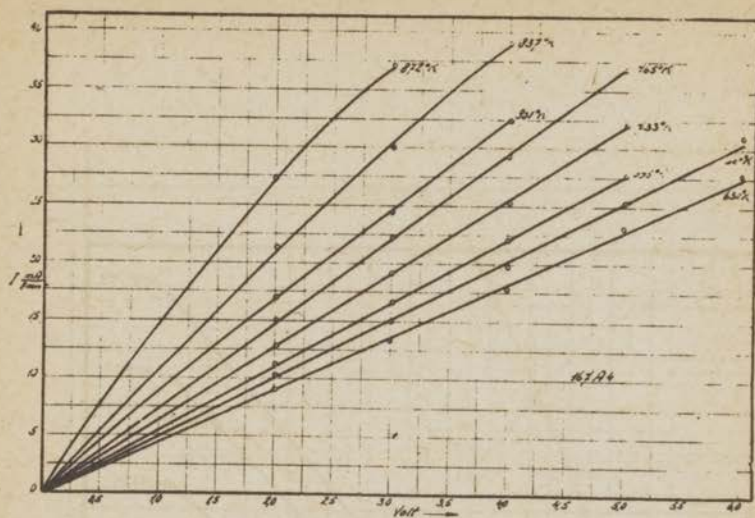


Fig. 34. Stroom-spanningskarakteristieken van 167 A-4. Activeringstoestand D. (zie onderschrift van fig. 31).

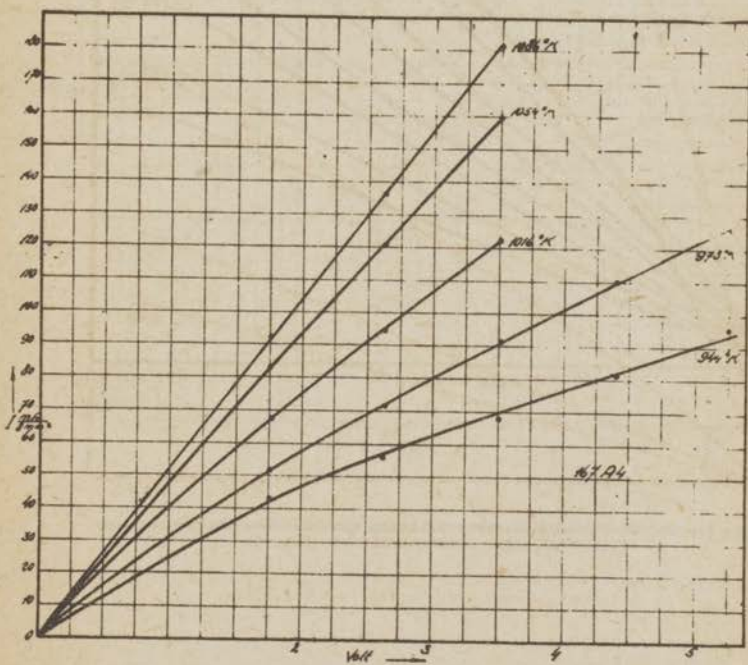


Fig. 35. Stroom-spanningskarakteristieken van 167 A-4. Activeringstoestand D. (zie onderschrift van fig. 31).

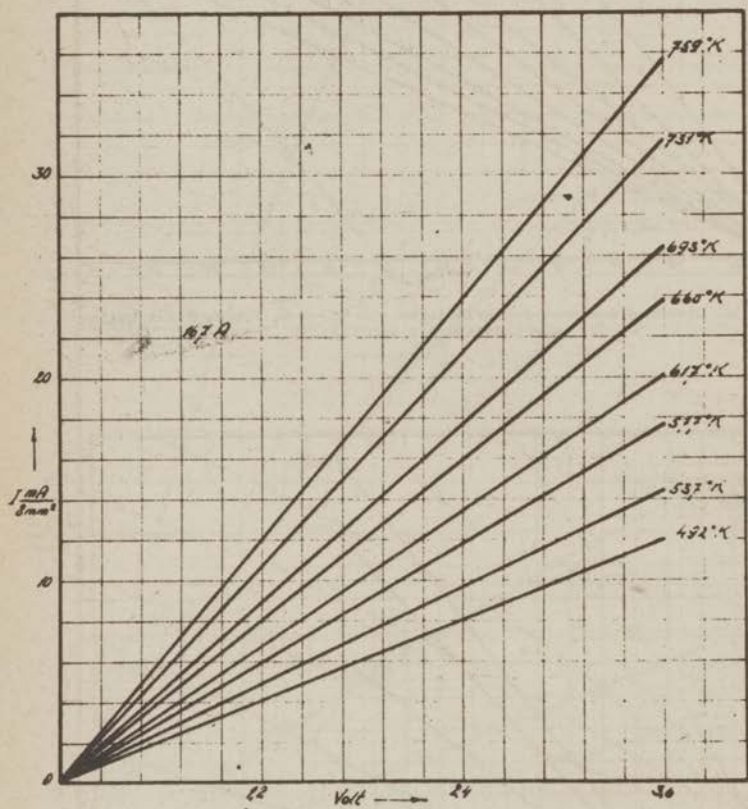


Fig. 30. Stroom-spanningskarakteristieken van 167 A-4. Activeringstoestand E. (zie onderschrift van fig. 31.)

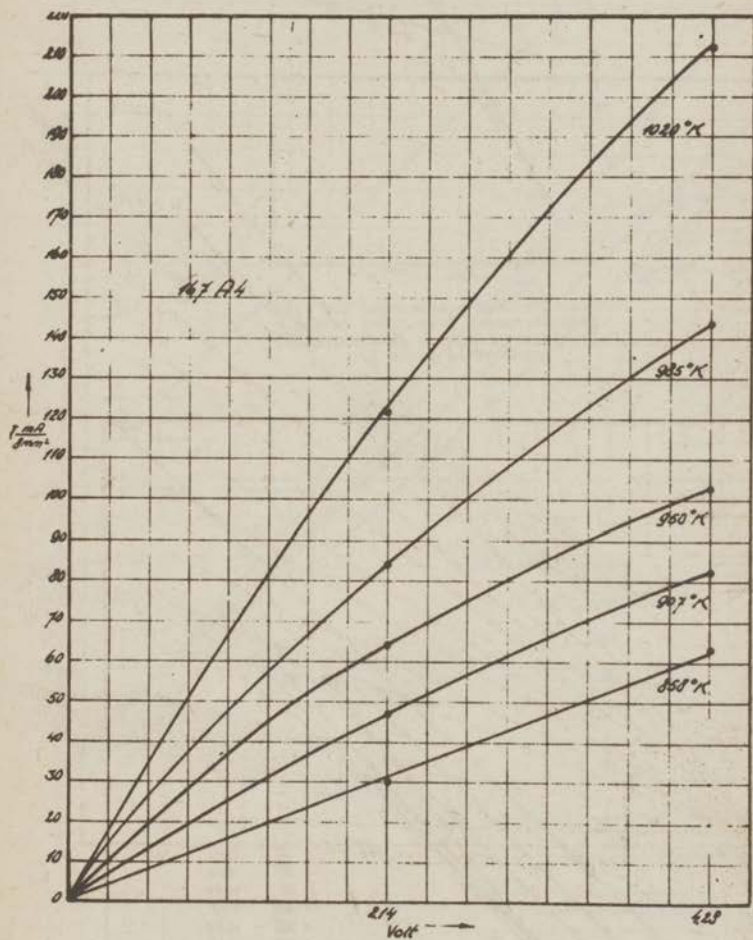


Fig. 37. Stroom-spanningskarakteristieken van 167 A-L. Activeringstoestand B. (zie onderschrift van fig. 31.,)

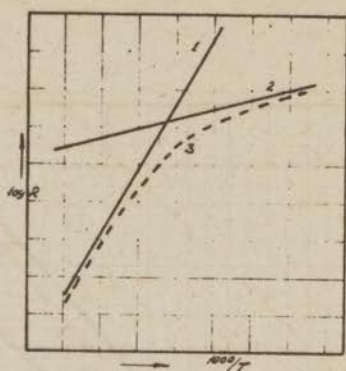


Fig. 38. Twee weerstanden die volgens de curven 1 en 2 met de temperatuur veranderen geven parallel geschakeld curve 3.

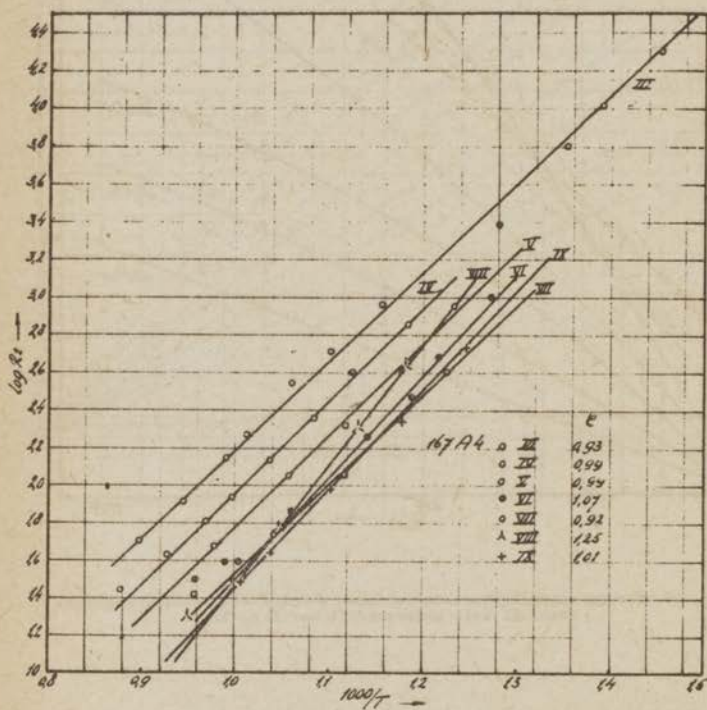


Fig. 39. Gecorrigeerde $\log R - 1/T$ grafiek van het geleidingsmechanisme II. (167 A-4).

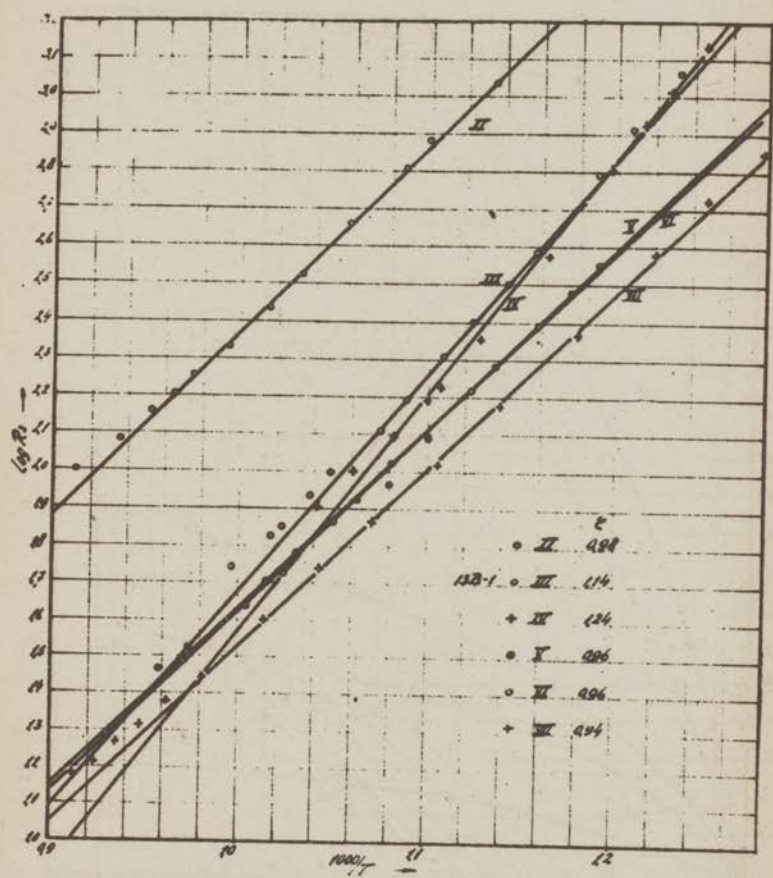


Fig. 40. Gecorrigeerde $\log P_0 - \frac{1}{T}$ grafiek van het geleidingsmechanisme li (13 B-1)

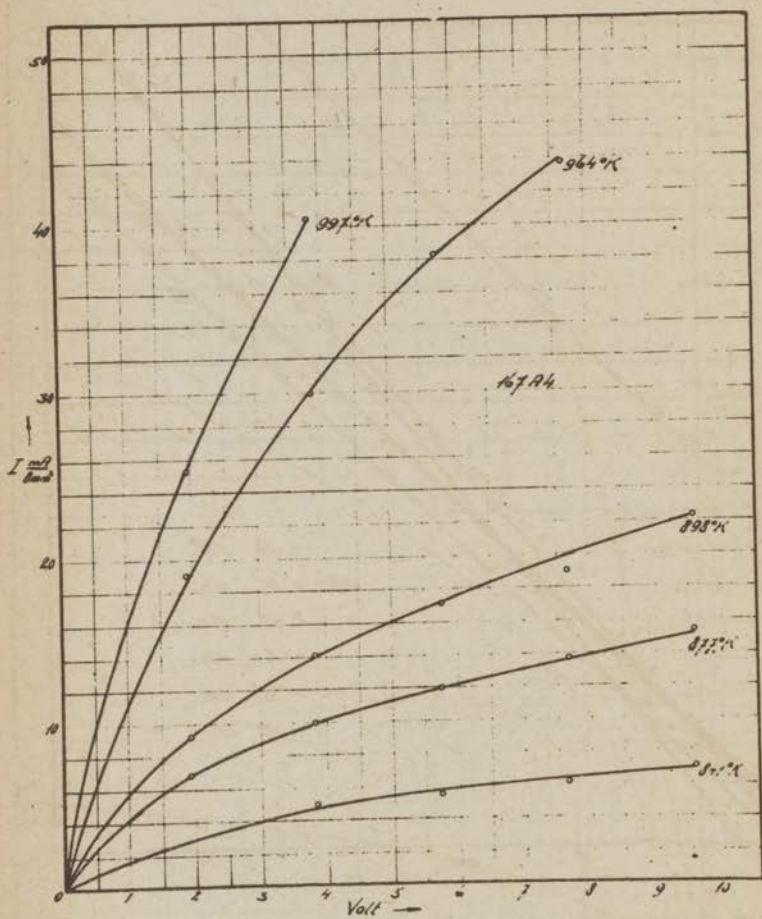


Fig. 41. Stroom-spanningskarakteristieken van het geleidingsmechanisme II berekend uit fig. 32.

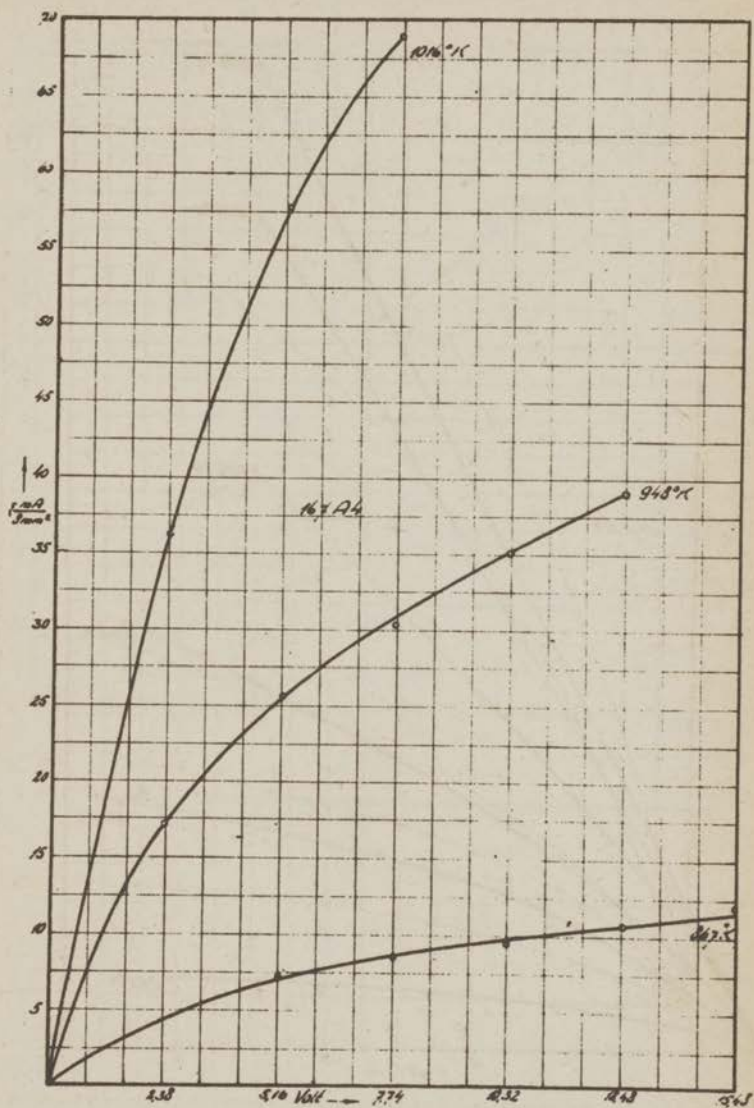


Fig. 42. Stroom-spanningskarakteristieken van het geleidingsmechanisme II berekend uit fig. 33.

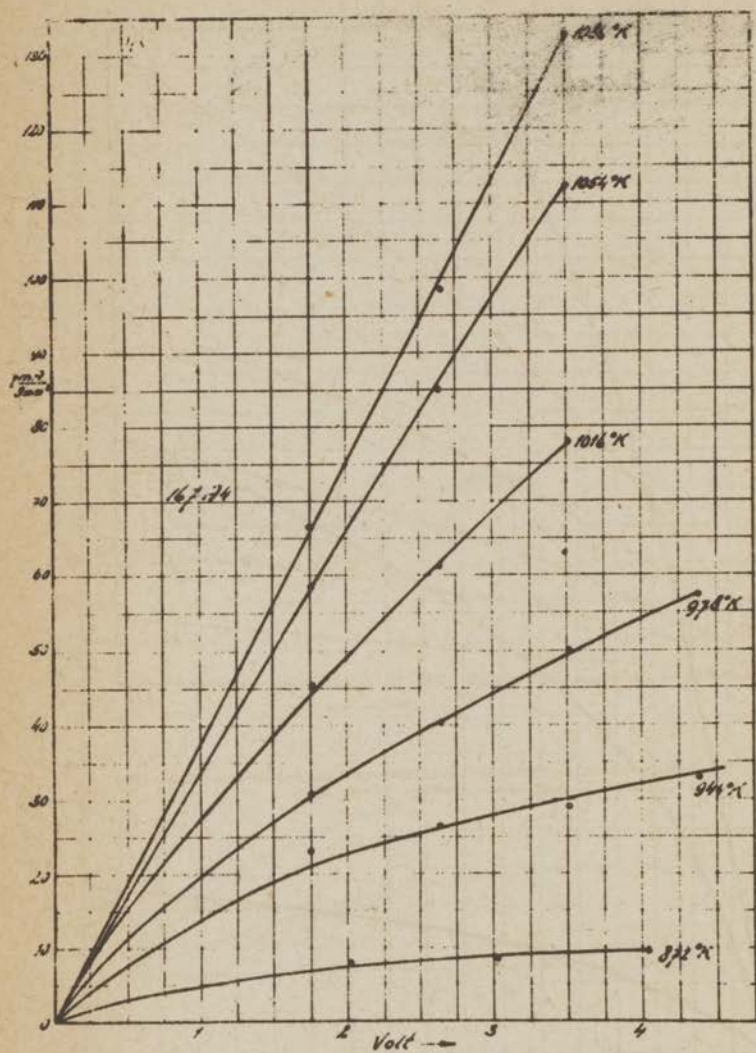


Fig. 43. Stroom-spanningskarakteristieken van het geleidingsmechanisme II berekend uit fig. 34 en 35.

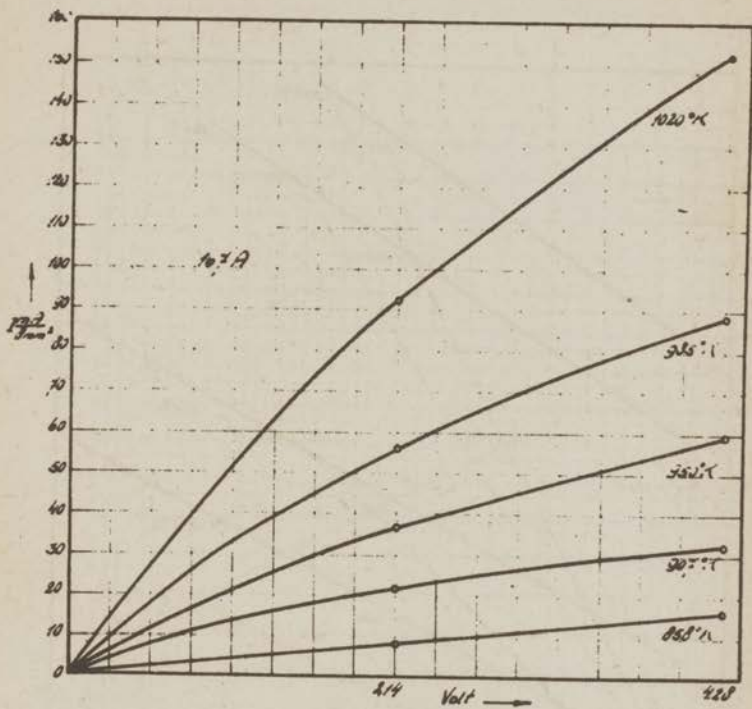


Fig. 44. Stroom-spanningskarakteristieken van het geleidingsmechanisme II berekend uit fig. 36 en 37.

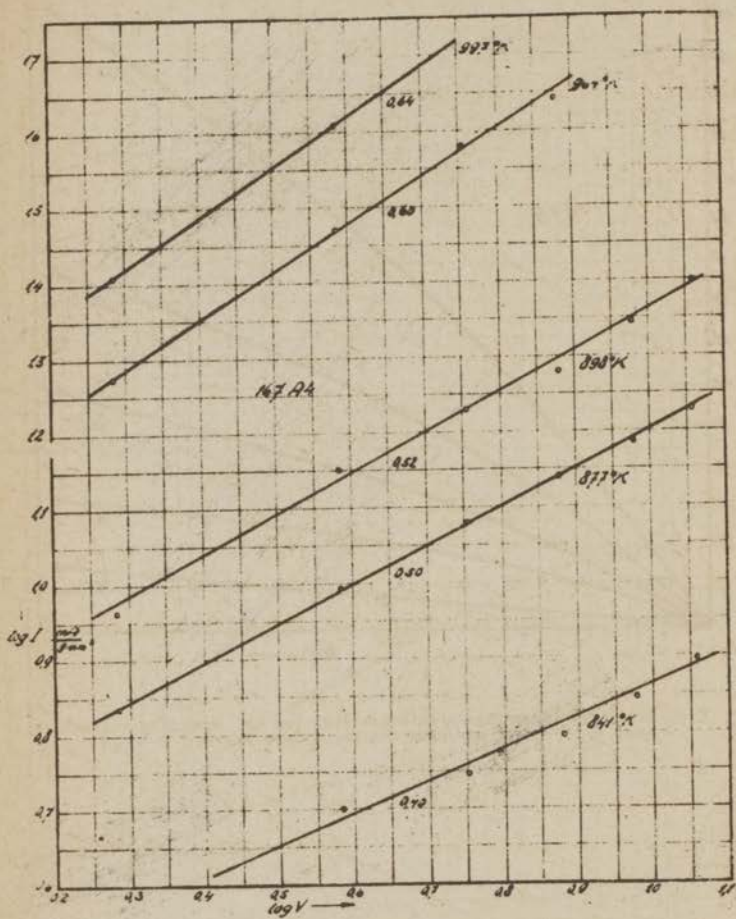


Fig. 45. Logarithmische voorstelling van fig. 41. De getallen geven de exponent (n ; in $I \text{ aV}^{-1}$ aan.

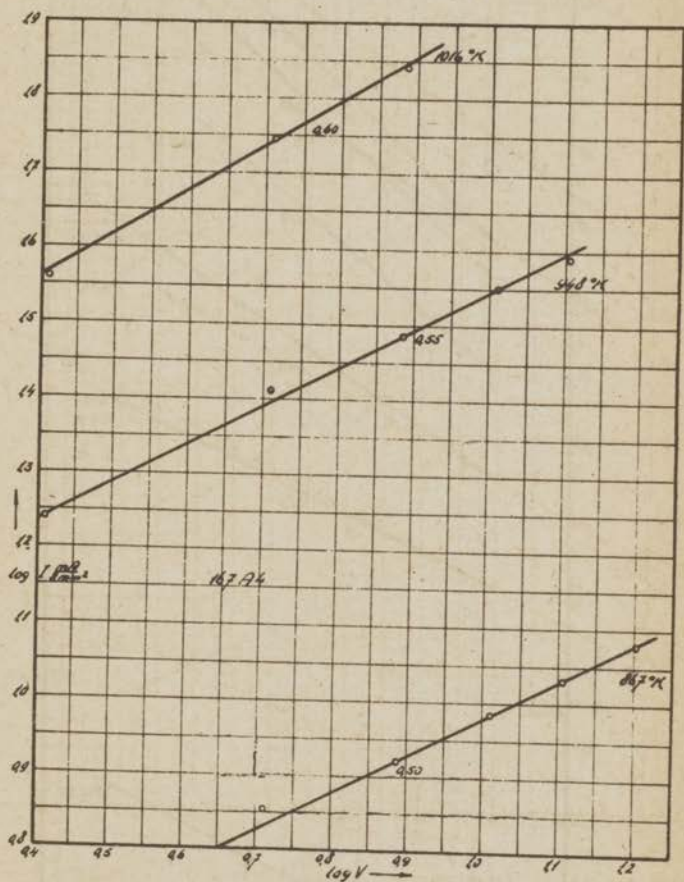


Fig. 46. Logarithmische voorstelling van fig. 42. De getallen geven de exponent (n) in $I \propto v^n$ aan.

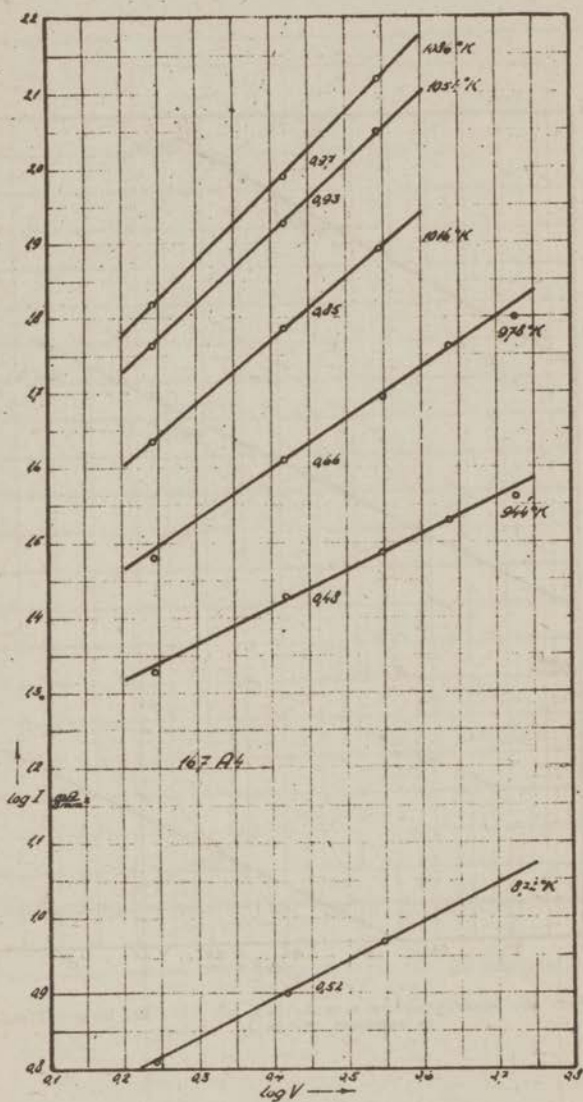


Fig. 47. Logarithmische voorstelling van fig. 43. De getallen geven de exponent (n) in $I \sim V^n$ aan.

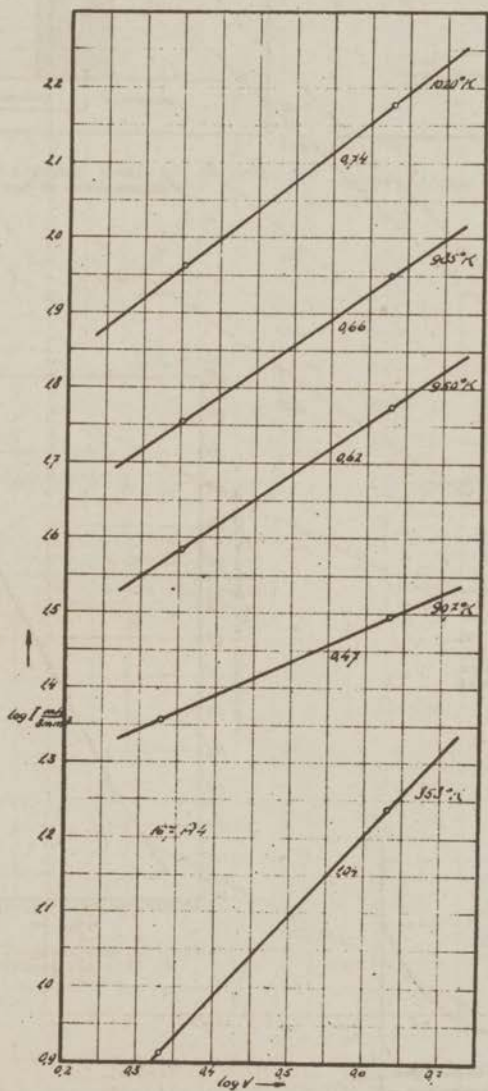


Fig. 48. Logarithmische voorstelling van fig. 44. De getallen geven de exponent (n) in $I = aV^n$ aan.

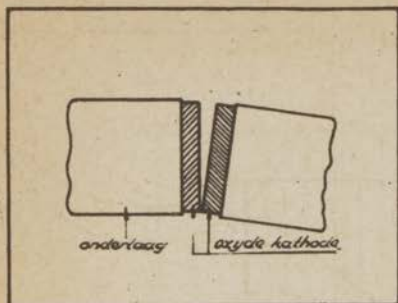


Fig. 49. Scheef op elkaar gevallen kathoden.

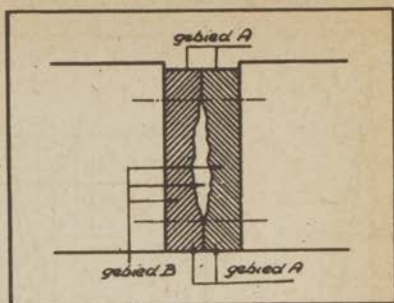


Fig. 50. Op elkaar gedrukte kathoden met vacuumspleet er tussen.

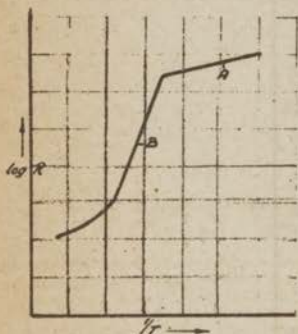


Fig. 51. Afhankelijkheid van de weerstand van de temperatuur als de kathoden volgens fig. 50 tegen elkaar gedrukt zijn.

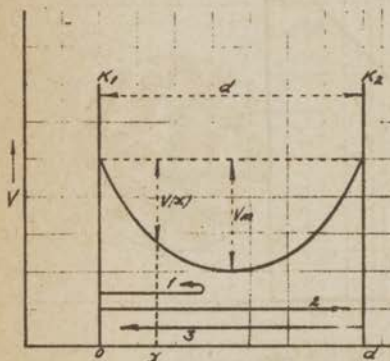


Fig. 52. Schematisch potentiaal verloop tussen twee oneindig uitgestrekte emitterende platte vlakken K_1 en K_2 . De pijlen 1, 2 en 3 geven de drie groepen elektronen aan.

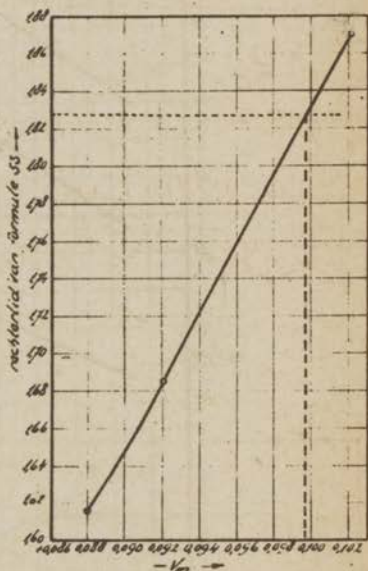


Fig. 53. Het rechterlid van formule (53) als functie van $-V$.

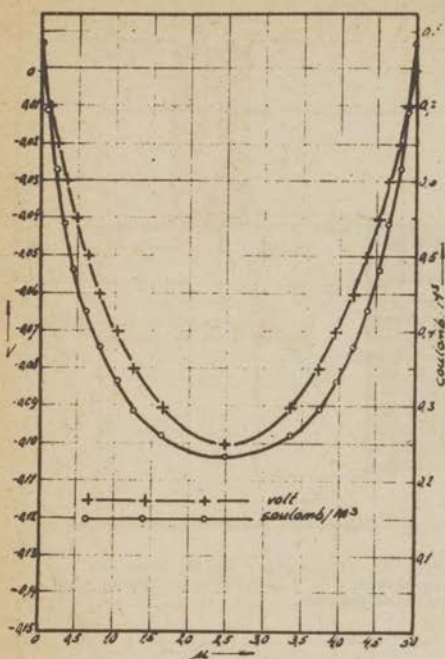


Fig. 54. De electronendichtheid en de potentialaal tussen twee oneindig uitgestrekte emitterende platte vlakken als functie van de afstand tot één van die vlakken. Afstand tussen deze vlakken is 5 μ . T 952 K. I_s 3,82 A/cm²

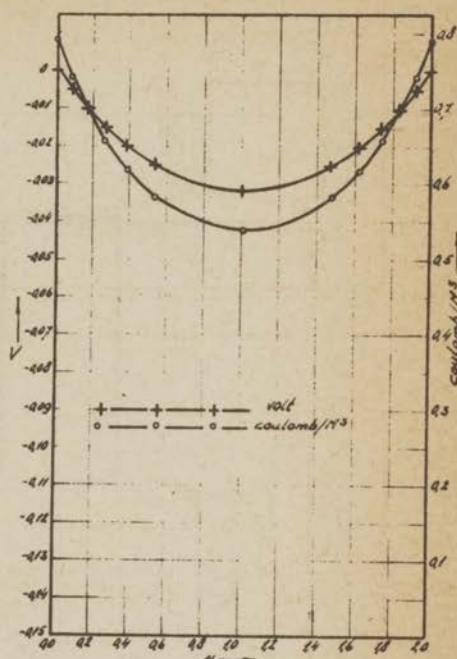


Fig. 55. De electronen dichtheid en de potentialaal tussen twee oneindig uitgestrekte emitterende platte vlakken als functie van de afstand tot één van die vlakken. Afstand tussen deze vlakken is 1 μ . T 952°K I_s 3,82 A/cm²

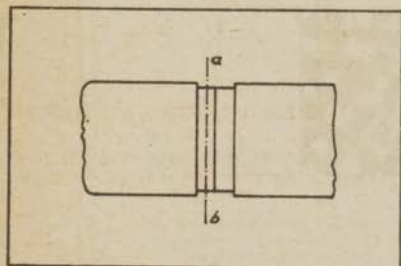


Fig. 56. Doorsnede door de oxydelag.

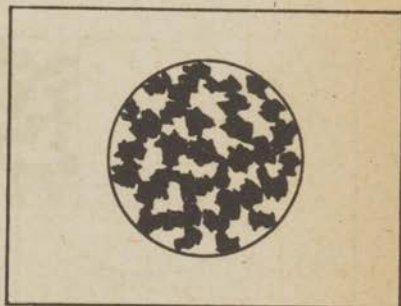


Fig. 57. Schematische voorstelling van de doorsnede van fig. 56 in opzicht. De oxydekorreltjes zijn zwart aangegeven.

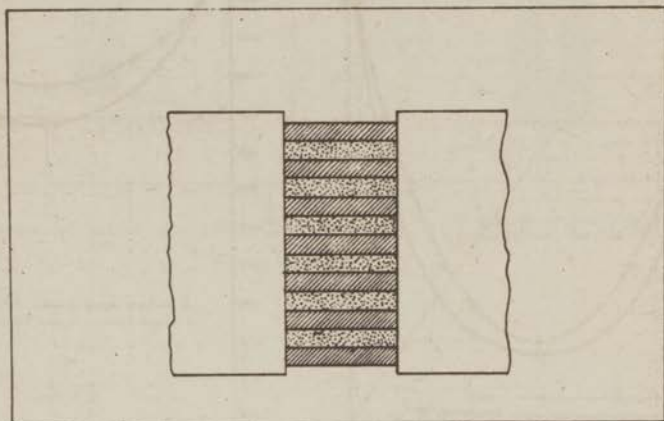


Fig. 58. Vereenvoudigde voorstelling van de structuur van de oxydelag. De "zuiltjes" BaO-SrO zijn gearceerd, de "zuiltjes" electronen gas gestippeld aangegeven.

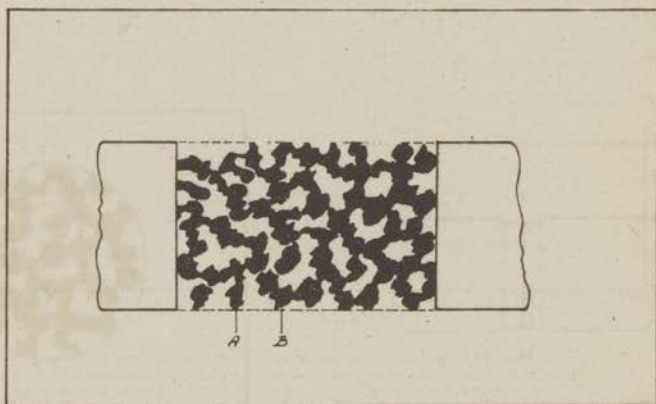
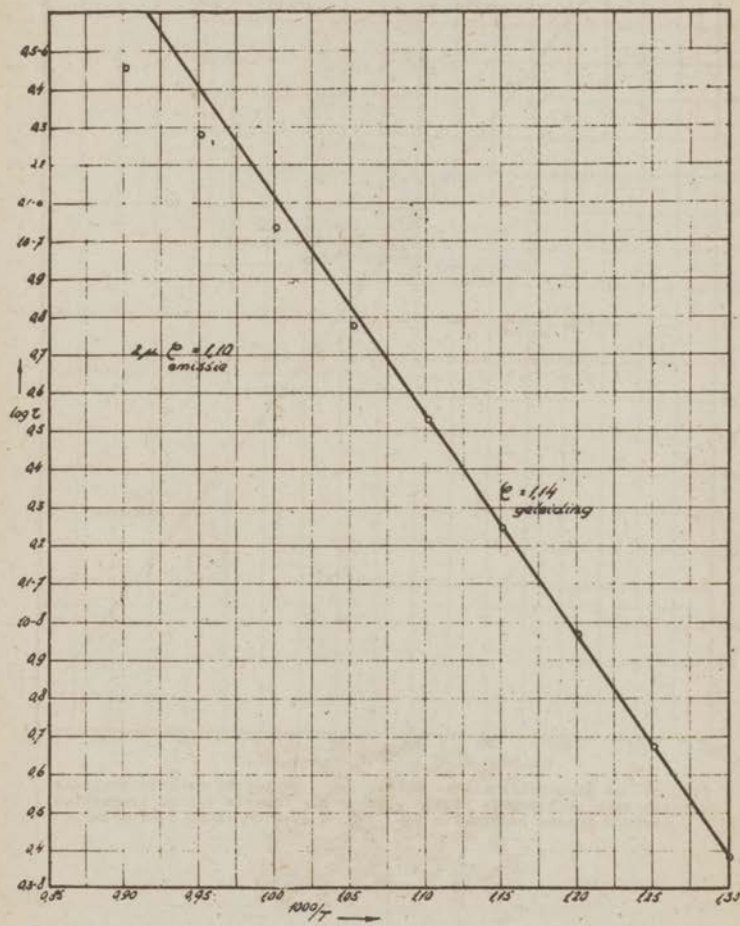


Fig. 59. Werkelijke structuur van de oxydelag. De korreltjes zijn zwart en de met electronengas gevulde holten wit.



60. De gemiddelde electronendichtheid n tussen de twee oneindig uitgestrekte emitterende platte vlakken als functie van de temperatuur afstand tussen de vlakken 2μ ($\phi = 1,1 \text{ V}$ $15(1000 \text{ K}) = 8 \text{ A/cm}^2$).

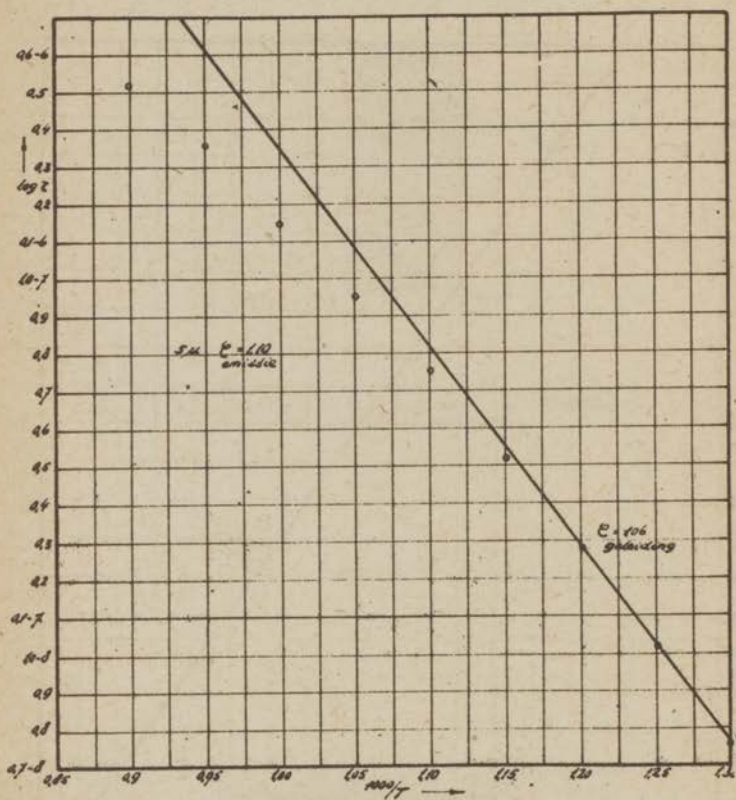


Fig. 61. De gemiddelde electronendichtheid \bar{n} tussen de twee oneindig uitgestrekte emitterende platte vlakken als functie van de temperatuur. Afstand tussen de vlakken 5μ . $C = 1,1 \text{ eV}$, $V_s (1000 \text{ K}) = 8 \text{ A/cm}^2$.

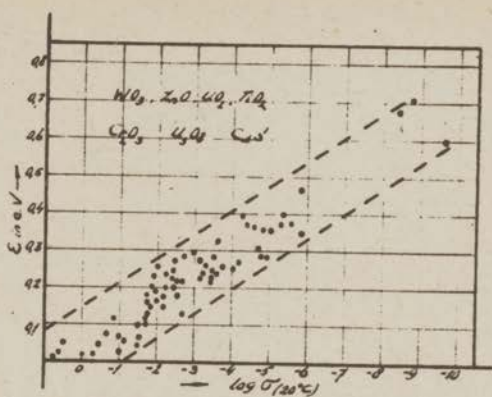


Fig. 62. Verband tussen de logaritme van het electrongeleidingsvermogen bij 20° C en de activeringsenergie volgens Meyer en Meldel.

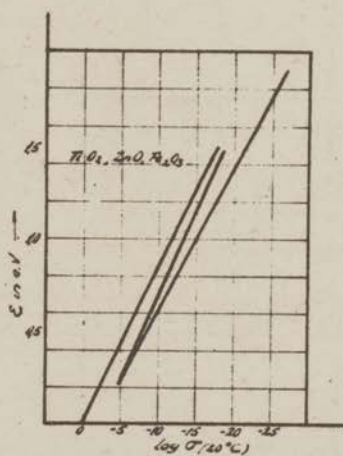
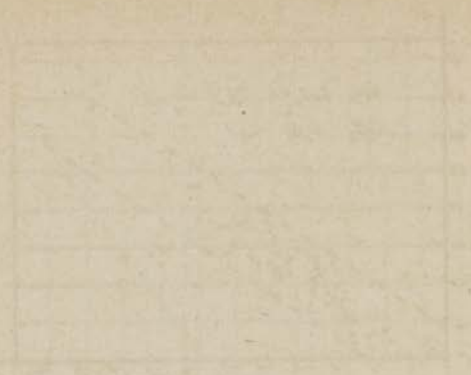


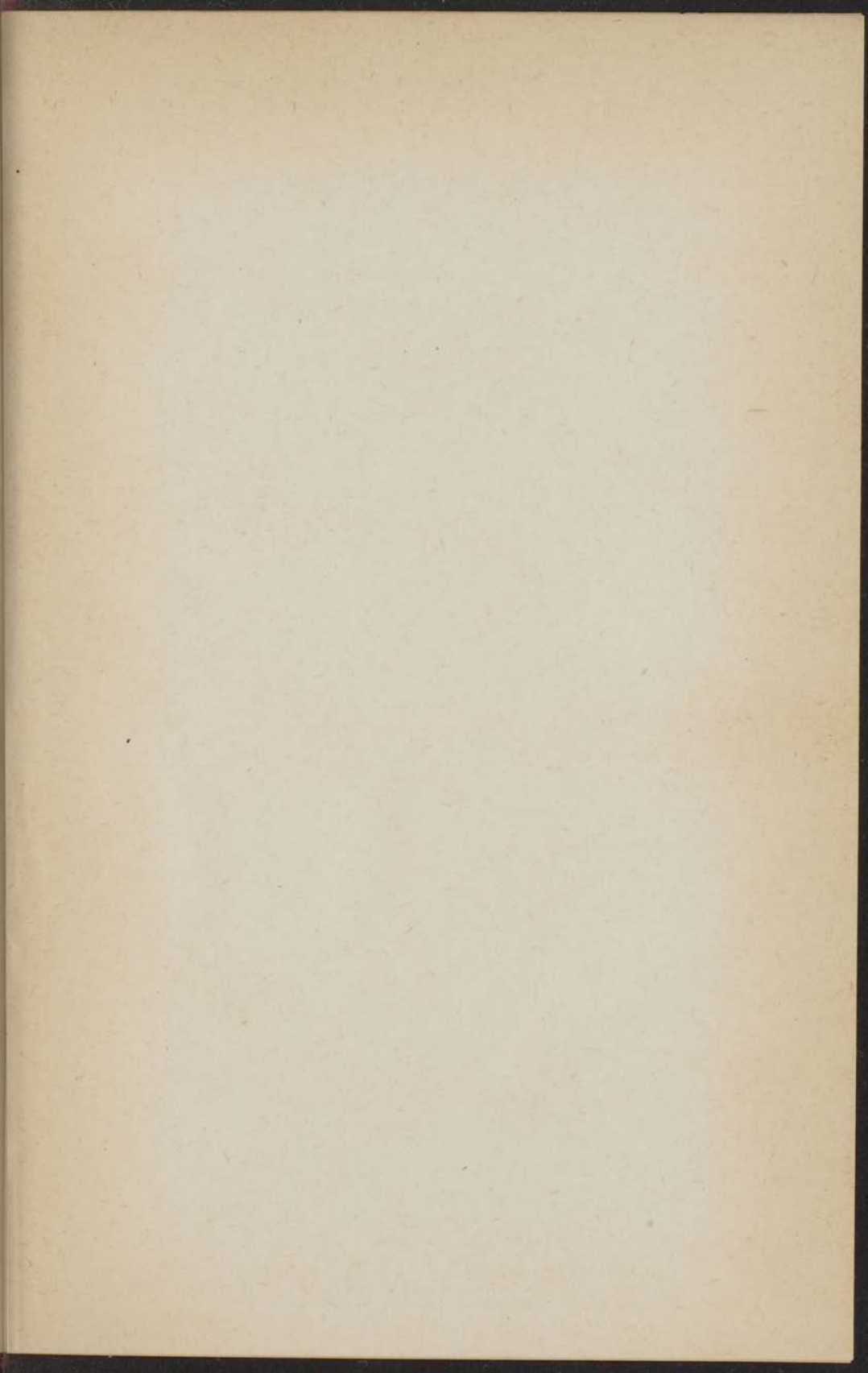
Fig. 63. Verband tussen de logaritme van het electro-nengeleidingsvermogen bij 20° C en de activeringsenergie volgens Meyer en Meldel.

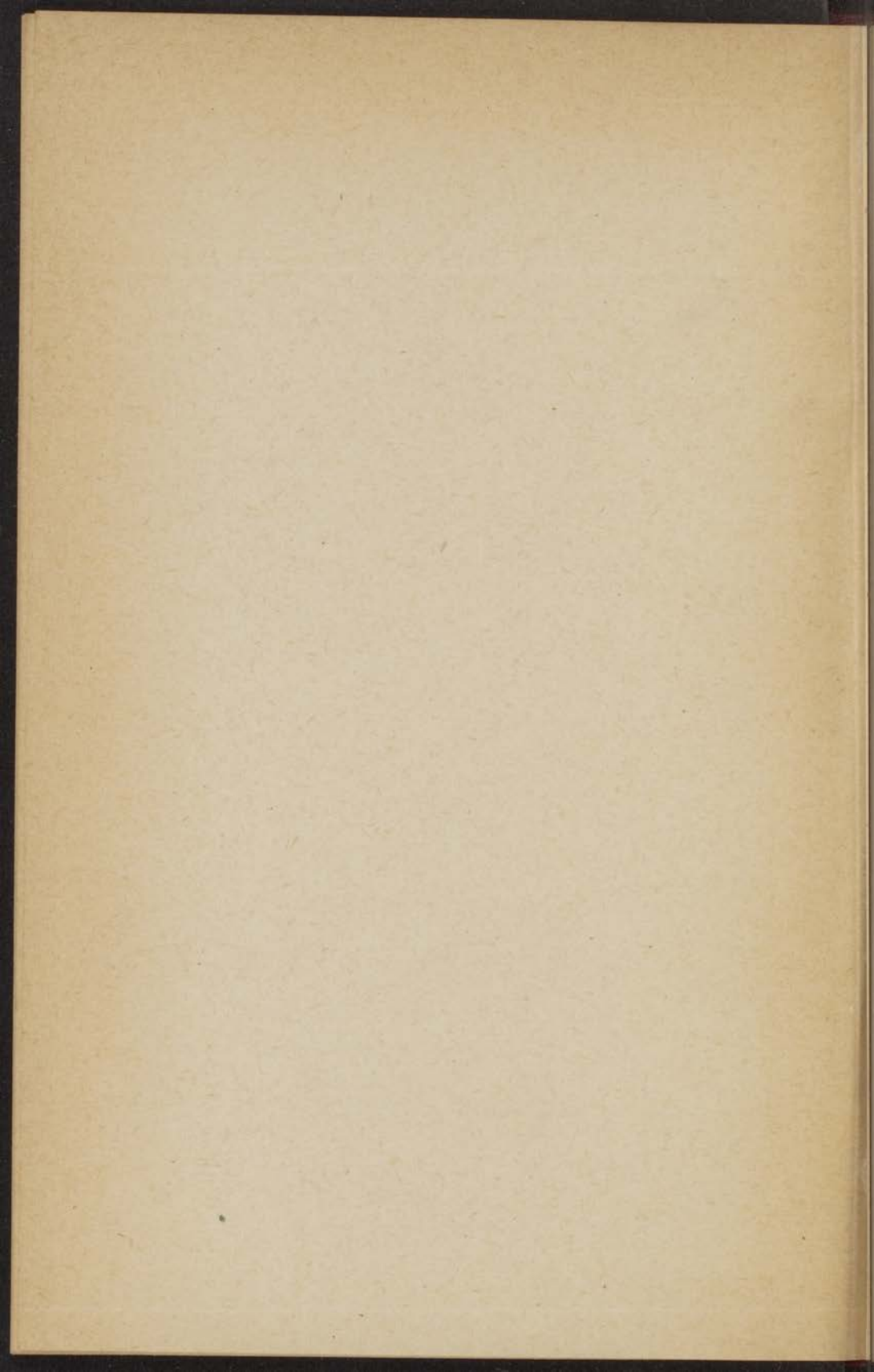


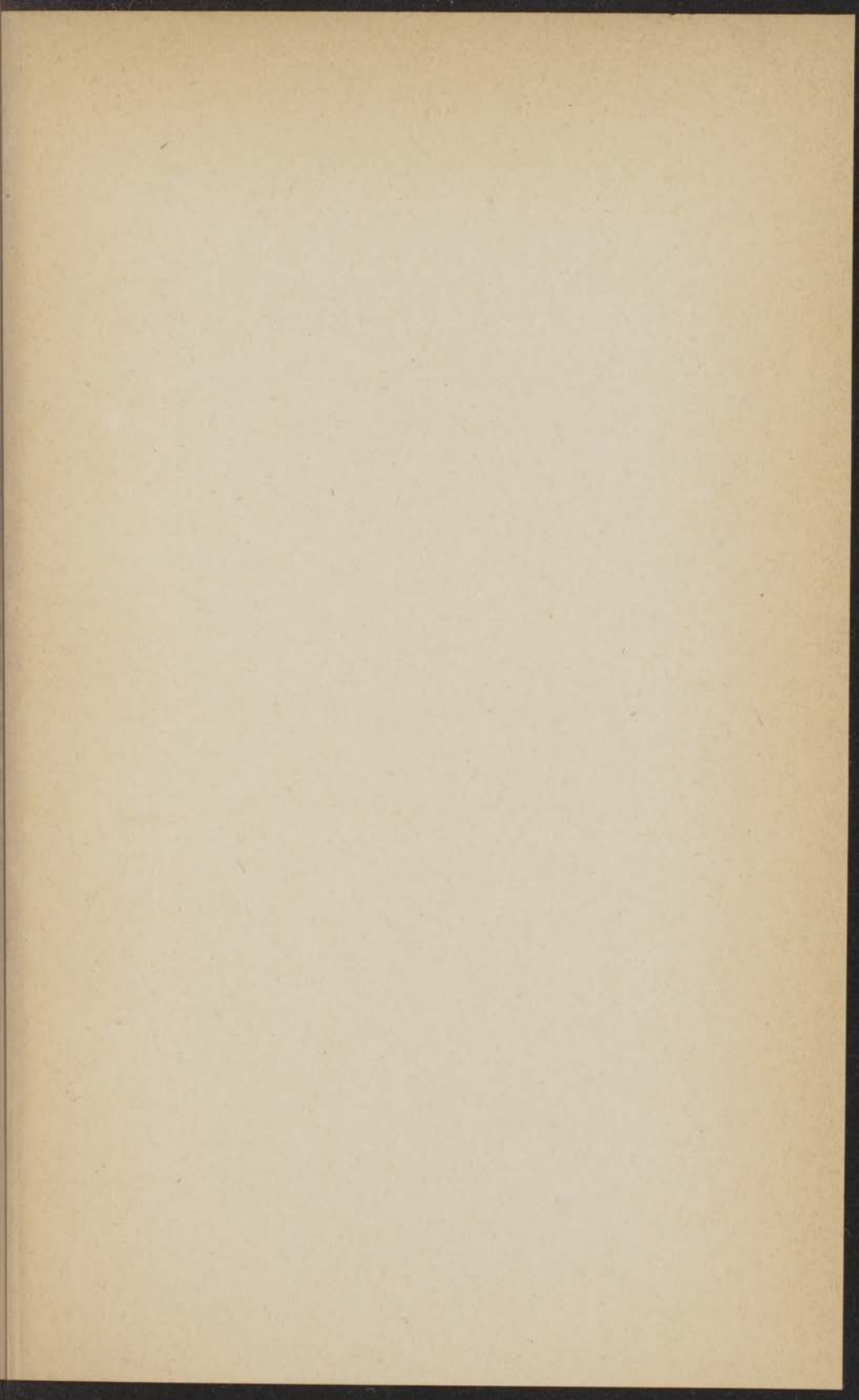
Faint text caption located below the first grid diagram, likely describing the figure or providing related data.

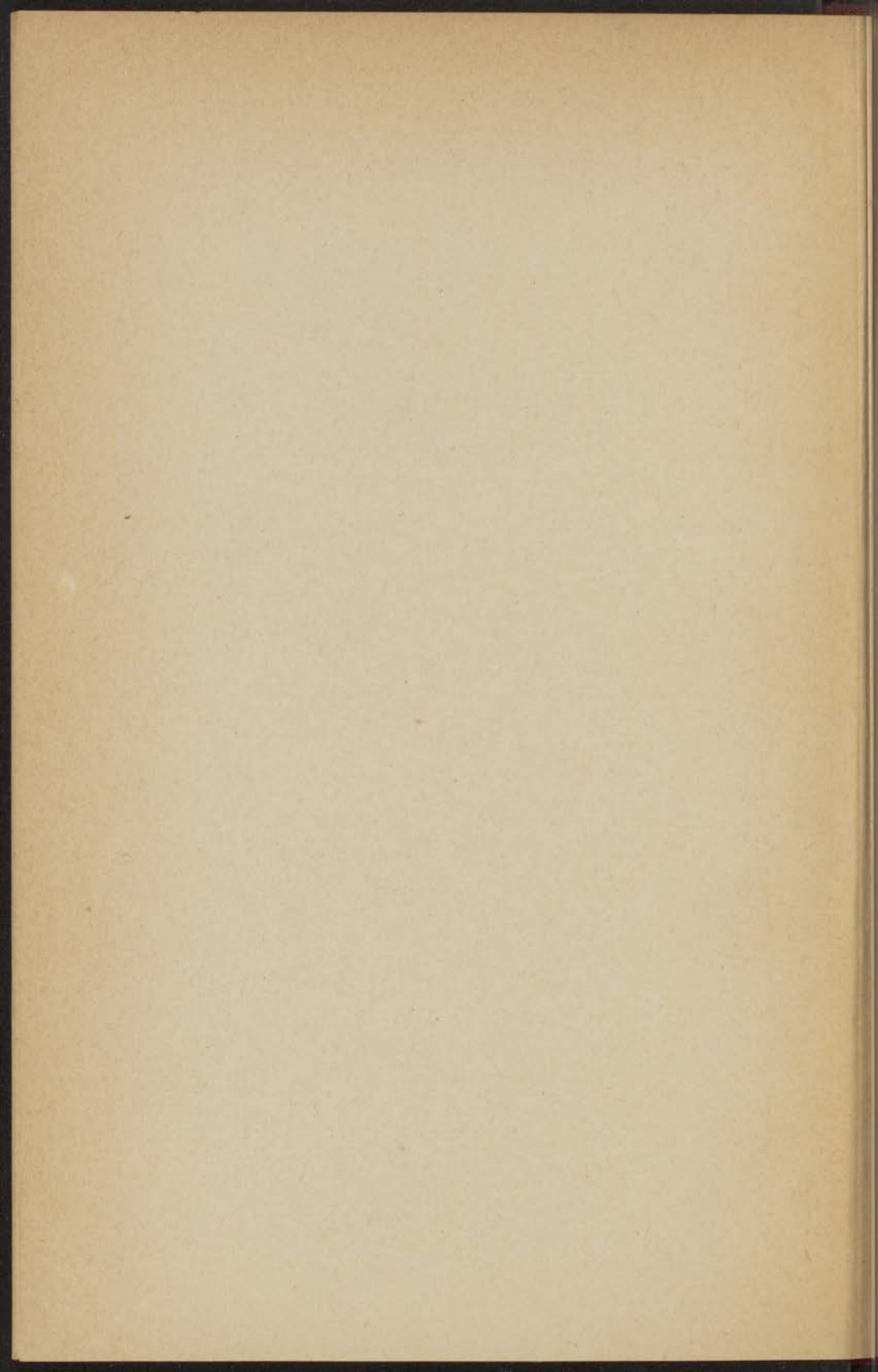


Faint text caption located below the second grid diagram, likely describing the figure or providing related data.









STELLINGEN.

I.

De bezwaren, die F e i g l aanvoert tegen de verklaring van de calomel - reactie, zijn niet gefundeerd; zijn eigen verklaring is onaannemelijk.

F. Feigl, A. Schucharipa,
Z. anal. Chem. 67, 134, 1925.

II.

De verklaring, die H o f r i c h t e r en M c L a r e n geven voor het met stijgende temperatuur toenemen van de adhaesie van mengsels van polyvinylchloride en -acetaat met maleïnezuur aan cellulose, is aan bedenkingen onderhevig.

C. H. Hofrichter, A. D. McLaren,
Ind. Eng. Chem. 40, 329, 1948.

III.

De wijze, waarop v. H i p p e l het door hem ingevoerde begrip van resonantie tussen twee kristalstructuren behandelt, is misleidend.

A. v. Hippel, J. Chem. Phys. 16,
372, 1948.

IV.

In het artikel van H a h n : "Eine Theorie der Verluste in Fernsprechanlagen", wordt de waarschijnlijkheids-rekening op verschillende plaatsen onjuist toegepast.

Fr. Hahn, Veröffentlichungen
aus dem Gebiete der Nachrichtentechnik, 8, 91, 1938.

V.

Uit de waarnemingen van Chlebnikow over de samenstelling van het Cs_3Sb mag niet gecomcludeerd worden, zoals hij zelf suggereert, dat deze photo-emitterende stof een overmaatshaligeleider zou zijn.

K.S.Chlebnikow, J.Techn.Phys. (Moskou), 17, 333, 1947.

VI.

De mening van Fineman en Eisenstein als zou de door hen gevonden weerstand-stroomkarakteristiek van de overgangslaag tussen onderlaag en oxydekathode in de zin van de theorie van Mott een aanwijzing geven voor het aanwezig zijn van een "barrier-layer effect" berust op een onjuist begrip van die theorie.

A.Fineman, A.Eisenstein,
J.Appl.Phys. 17, 663, 1946.
N.F.Mott, Proc.Roy.Soc.A 171,
27, 1939.

VII.

De coefficient van de secundaire emissie, max' van een geactiveerde oxydekathode is 4 à 5.

J.B.Johnson, Phys.Rev. 66, 352,
1944.
M.A.Pomerantz, J.Franklin Inst.
242, 41, 1946.
T.J.Jones, Nature, 161, 846,
1948.

VIII.

De opvatting van Hodgson om de isomerie

in de diazoverbindingen uitsluitend als structuurisomerie te zien is even bedenkelijk als de neiging van H a n t z s c h om hierin uitsluitend stereoisomerie aan te nemen. Met name zijn de argumenten van H o d g s o n voor de structuurisomerie van de diazocyaniden weinig overtuigend.

K.H.Saunders, The aromatic diazocompounds, London, 1936.
H.H.Hoggson, E.Marsden,
J.Chem.Soc., 395, (1944).
D.Anderson e.a., J.Chem.Soc.,
445, 457, (1947).

IX.

Het verdient om verschillende redenen aanbeveling bij het opgeven van gemiddelden uit waarnemingsreeksen, tevens het aantal (n) der waarnemingen, de standaardafwijking (s) en het aantal (V) vrijheidsgraden, waaruit s is berekend, mede te delen.

X.

De onderzoeken van H u b e r maken het waarschijnlijk dat de emissie van een geactiveerde oxydekathode, in tegenspraak met de opvatting van d e B o e r, een eigenschap van het kristalrooster is.

H.Huber, Dissertation, Berlin,
1941.
J.H.de Boer, Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen, Leipzig, 1937.

XI.

Ten onrechte menen L e C l e r c en M i-
c h e l een hexagonale vorm van Ni in handen
te hebben gehad.

G.Le Clerc, A.Michel,
C.R. 208, 1583, 1939.
B.Jacobson, A.Westgren,
Z.f.phys.Chem. B 20, 361, 1933.

XII.

C o r r i n heeft niet bewezen dat de emulsie-
polymerisatie, nadat ongeveer 50% is omgezet,
verder volgens

$$-dC_m / dt = kC_m^{1/2}$$

zou verlopen.

M.L.Corrin, J.Polym.Sc. 2, 257,
1947.

XIII.

Het probleem of de wetenschappelijke onderzoeker aan militaire research zijn medewerking behoort te verlenen is, een zinloos probleem.

