

# Die Anisotropie der absoluten Thermospannung von Zinn zwischen 0° und 280°C\*

VON FRAUKE CIRKLER

Aus dem Institut für technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforsch. **8a**, 646—659 [1953]; eingegangen am 13. August 1953)

An 8 extrem reinen Einkristallstäben (Restwiderstand  $z \approx 10^{-4} \cdot R_{273^\circ \text{ abs}}$  verschiedener Orientierung und einem Polykristall wird die integrale Thermospannung gegen Pt 10% Rh zwischen 0° und 280°C gemessen. Die so gewonnenen Kurven werden durch Potenzreihenansatz angenähert. Rechnerische Differentiation ergibt die Thermokraft, die dann in die von Borelius und Mitarbeitern definierte absolute differentielle Thermospannung in Abhängigkeit von der Kristallorientierung umgerechnet wird. Die prozentuale Anisotropie  $(e_{||} - e_{\perp})/e_{45^\circ}$  beträgt am Schmelzpunkt nur 4%, also etwa 2 Größenordnungen weniger als bei Wismut und Zink. Die Änderung der differentiellen Thermospannung am Schmelzpunkt liegt bei 1,6 [ $\mu\text{V}/^\circ$ ]. Die von Sommerfeld und Bethe sowie besonders von Kohler entwickelten Theorien über die Abhängigkeit der Thermospannung von Reinheitsgrad und Kristallorientierung werden diskutiert; hierbei zeigt sich, daß die Meßergebnisse noch stärker vom  $\cos^2$ -Gesetz abweichen, als diese Theorien erwarten lassen.

Die elektrische und die thermische Leitfähigkeit von Zinn sind stark anisotrop; man war daher geneigt, auch für die Thermospannung erhebliche Unterschiede für verschieden orientierte Kristalle zu erwarten. Thermoelektrische Messungen an einkristallinem Zinn liegen bisher nur für ein kleines Temperaturintervall von Bridgman vor. In der vorliegenden Arbeit soll vom Eispunkt bis oberhalb des Zinn-Schmelzpunktes die absolute Thermospannung von Zinn in Abhängigkeit vom Orientierungswinkel ermittelt werden. Die Messungen schließen das Gebiet um den Schmelzpunkt ein, so daß auch Aussagen über die Änderung der Thermospannung beim Übergang zur flüssigen Phase gemacht werden können.

Aus der Elektronentheorie der festen Metalle sind von verschiedenen Autoren, insbesondere von Sommerfeld und Bethe sowie von Kohler Theorien für die Thermospannung auch anisotroper Metalle entwickelt worden. Der Vergleich mit diesen Theorien erfordert teilweise die Kenntnis der charakteristischen Temperaturen, die bei anisotropen Metallen in verschiedenen Achsenrichtungen unterschiedlich und nicht bekannt sind. Speziell für die Winkelabhängigkeit hat aber Kohler eine Reihe von Überlegungen angestellt, die auf die Messungen der vorliegenden Arbeit unmittelbar angewendet

werden können. Diese Theorie erklärt die Abweichungen vom Voigt-Thomsonschen  $\cos^2$ -Gesetz im adiabatischen Fall, die von verschiedenen Autoren und an verschiedenen Metallen beobachtet worden sind. Die Kohlersche Theorie der Winkelabhängigkeit läßt sich mit den Meßwerten quantitativ vergleichen. Hierbei zeigt sich, daß die Abweichungen vom Voigtschen  $\cos^2$ -Gesetz noch größer sind als nach der Theorie zu erwarten war. Daher wird für einen idealisierten Fall untersucht, wie weit eine dem Kristall am Ende durch die Versuchsbedingungen aufgezwungene Isothermenfläche die Temperaturverteilung im Inneren des Kristallstabes beeinflußt.

Ein qualitativer Vergleich kann mit den bestehenden Theorien für die Wirkung mechanischer Spannungen bzw. Verunreinigungen angestellt werden.

## 1. Herstellung der Einkristalle und Bestimmung der Orientierung

Die verwendeten Einkristalle wurden nach der von Goß<sup>1</sup> angegebenen Methode aus Zinn<sup>2</sup> hergestellt. Das Material enthält 0,003% Verunreinigungen, davon etwa 0,001% Sb und 0,0012% Pb. Es wurde nochmals im Vakuum entgast, durch eine Kapillare filtriert und in Stäbe von 4 [mm]  $\varnothing$  und 30 [cm] Länge umgegossen. Diese Stäbe wurden an kurze Impfkristalle angeschmolzen und unter Vakuum in einem Glasrohr durch

\* Auszug aus der Dissertation, Braunschweig 1953.

<sup>1</sup> A. J. Goß u. S. Weintraub, *Nature* [London] **167**, 349 [1951]; *Proc. phys. Soc., Sect. B* **65**, 561 [1952].

<sup>2</sup> Es wurde unter der Bezeichnung „Chempur“ von Johnson, Matthey Ltd., geliefert.



einen bewegten Rohrofen in Einkristalle überführt. So gewannen wir Einkristalle mit einer auf  $\pm \frac{1}{2}^\circ$  einheitlichen Orientierung bei einer Länge von 20–30 [cm]. Durch Anätzen mit HCl mit einem Zusatz von  $\text{KClO}_3$  kann man die Wachstumsflächen freilegen, aus deren Lage die Orientierung der Kristallachsen ermittelt wird. Hierzu verwendeten wir ein spezielles Goniometer, dessen Prinzip Abb. 1 wiedergibt. Insgesamt wurden 8 Einkristalle mit den Orientierungswinkeln  $86^\circ$ ,  $80^\circ$ ,  $69^\circ$ ,  $66\frac{1}{2}^\circ$ ,  $43\frac{1}{2}^\circ$ ,  $29^\circ$ ,  $24^\circ$  und  $11\frac{1}{2}^\circ$  hergestellt. Dabei ist der Winkel zwischen der z-Achse des tetragonalen Kristallgitters und der Längsachse des Stabes angegeben.

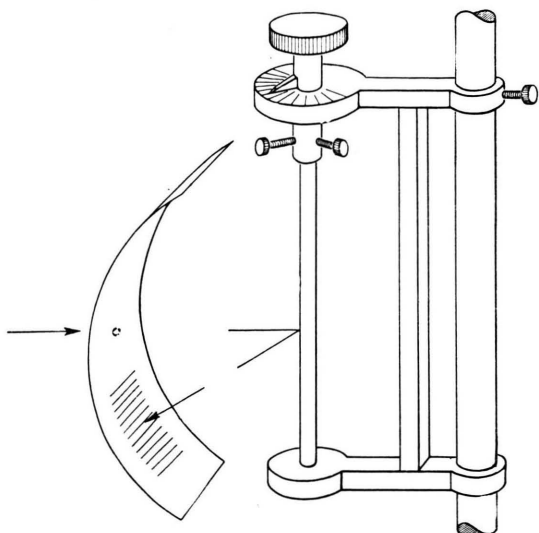


Abb. 1. Goniometeranordnung zur Bestimmung der Kristallorientierung. Eine punktförmige Lichtquelle wird nach Spiegelung an einer freigelegten Wachstumsfläche des Einkristalles auf einer Winkelteilung abgebildet. Beim vertikalen Verschieben des in den Goniometerkopf eingespannten Kristallstabes bleibt das Lichtquellenbild auf der Teilung stehen, solange die Orientierung des Kristalles konstant bleibt.

## 2. Restwiderstandsmessungen

Zur Charakterisierung des Reinheitsgrades der Kristalle werden die Widerstandsverhältnisse zum Eispunktwiderstand in siedendem  $\text{O}_2$  ( $90,10^\circ \text{ abs}$ ), siedendem  $\text{H}_2$  ( $20,35^\circ \text{ abs}$ ) und am Tripelpunkt des  $\text{H}_2$  ( $13,96^\circ \text{ abs}$ ) bestimmt. Die unmittelbare Messung des Restwiderstandes hätte es verlangt, zu wesentlich tieferen Temperaturen überzugehen. Bei den großen hier verwendeten Einkristallen ist jedoch der Einbau in Helium-Kryostaten üblicher Größe unmöglich. Den  $86^\circ$ -Kristall kann man un-

mittelbar an Messungen von van den Berg<sup>3</sup> anschließen und erhält ein Restwiderstandsverhältnis von  $4 \cdot 10^{-4}$ . Dagegen ist der Vergleich mit den Messungen von Meißner<sup>4</sup> an Polykristallen nicht durchzuführen, da gerade Zinn fast stets erhebliche Textur zeigt. Chalmers<sup>5</sup> gibt an, daß ein gleichbleibender Verunreinigungsgrad bei nahezu parallel orientierten Kristallen mehr in Erscheinung tritt als bei senkrechten. Exakte Aussagen über die Restwiderstandsverhältnisse für die anderen Einkristalle sind daher nicht möglich. Man darf aber annehmen, daß sie alle in ähnlichen Größenordnungen liegen. Der  $80^\circ$ -Kristall dürfte allerdings ein wesentlich höheres Restwiderstandsverhältnis von rund  $11 \cdot 10^{-4}$  haben, der  $29^\circ$ -Kristall  $5 \cdot 10^{-4}$ . Für den  $66\frac{1}{2}^\circ$ -Kristall liegen dann die Werte noch unter den Kurven für das ideal reine Metall. Wahrscheinlich liegt hier ein (systematischer) Meßfehler vor.

## 3. Thermospannungsmessung

Wenn ein Teil des Zinnstabes geschmolzen ist, besteht der Thermokreis nach Abb. 2 aus 3 Anteilen. Die Spannung ist dann

$$E_{A, \text{Sn}}^{T_0, T_1} = E_{A, \text{Snfest}}^{T_0, T_s} + E_{A, \text{Snflüssig}}^{T_s, T_1} = E_{A, \text{Snfest}}^{T_0, T_s} + E_{A, \text{Snfest}}^{T_s, T_1} + E_{A, \text{Snfest}, \text{Snflüssig}}^{T_s, T_1} = E_{A, \text{Snfest}}^{T_0, T_1} + E_{A, \text{Snfest}, \text{Snflüssig}}^{T_s, T_1}.$$

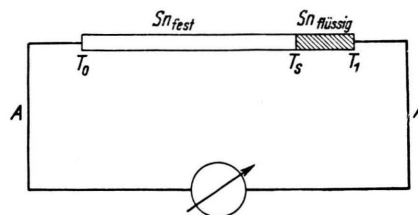


Abb. 2. Thermospannungen oberhalb des Schmelzpunktes.

Will man die Thermospannung zwischen festem und flüssigem Zinn genau ermitteln, so muß der zweite Term gegenüber dem ersten überwiegen. Man muß also ein Vergleichsmetall mit möglichst kleiner Thermospannung gegen Zinn verwenden.

In der vorliegenden Arbeit wird dazu Platin-Rhodium — (90/10) — Draht benutzt, der an getemperte Platindrähte angeschlossen worden ist. Dabei bestätigen sich die von Roeser und Wensel<sup>6</sup> angegebenen Formeln auf  $\pm 0,2\%$ . Die Temperaturen der heißen

<sup>3</sup> G. J. van den Berg, *Physica* **14**, 111 [1948]. (Orientierung der Kristalle laut freundlicher privater Mitteilung.)

<sup>4</sup> W. Meißner u. B. Voigt, *Ann. Physik* (5), **7**, 900 [1930].

<sup>5</sup> B. Chalmers u. R. H. Humphrey, *Philos. Mag.* **25**, 1108 [1938].

<sup>6</sup> Wm. F. Roeser u. H. T. Wensel, *Bur. Standards J. Res.* **10**, 275 [1933]; siehe auch „Temperature“, Publication of the Institute of Physics, New York 1941.

und kalten „Lötstelle“, also der Verbindungen Sn-PtRh, werden mit ebenfalls neu kalibrierten H 1-Thermoelementen oder PtRh-Elementen gemessen<sup>7</sup>. Die Thermoelemente werden zusammen mit den Vergleichsdrähten an die Einkristalle angeschmolzen. Die kleine entstehende polykristalline Lötperle verursacht einen Fehler von weniger als 0,01%.

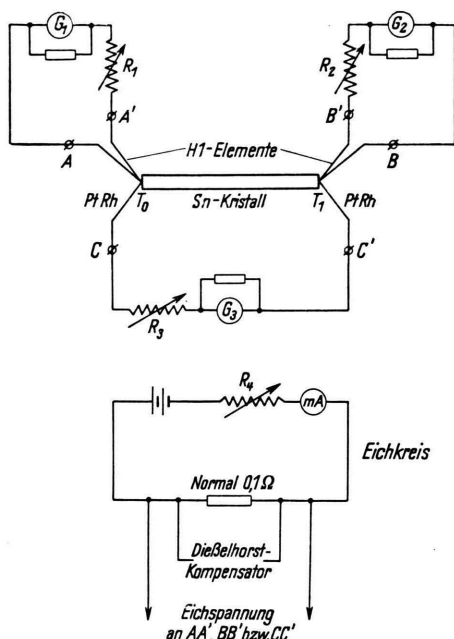


Abb. 3. Meßanordnung zum Registrieren der Thermospannungen.  $G_1$  und  $G_2$  registrieren die Temperaturen der kalten und heißen Lötstelle,  $G_3$  die EMK. Die Verbindungen A, A', B, B', C, C' stecken im Eisbad.

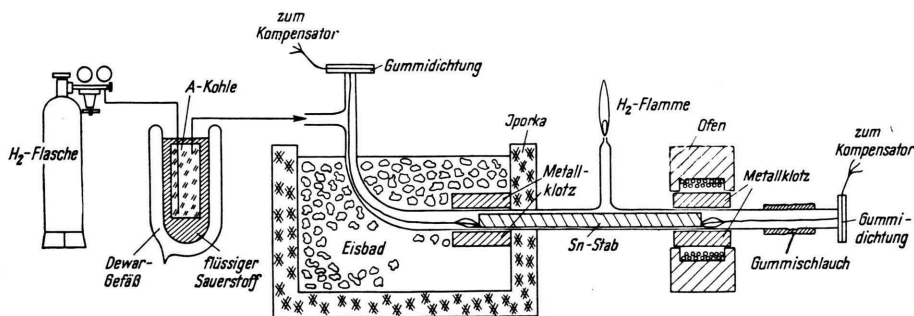


Abb. 5. Prinzipskizze des eingebauten Kristallstabes.

Die integrale Thermospannung zwischen den verschieden orientierten Einkristallen und PtRh 90/10 werden ebenso wie die zur Temperaturmessung nötigen beiden Spannungen bei einer Reihe von Beobachtungen mit dem Dießelhorst-Kompensator gemessen. Die

<sup>7</sup> Herrn Direktor Dr. H. Moser danke ich für die freundliche Erlaubnis, diese Prüfungen in der Phys. Techn. Bundesanstalt, Braunschweig, durchführen zu können.

Aufheizgeschwindigkeit des Ofens war dabei rund 4° pro Stde. Außerdem sind einige Meßreihen mit 3 Spiegelgalvanometern und einer Registriervorrichtung aufgenommen worden. Dabei erfolgt die Spannungsmessung nicht mehr stromlos. Die Innenwiderstände der drei Meßkreise müssen also bei der Eichung berücksichtigt werden. Die Schaltung geht aus Abb. 3 her-

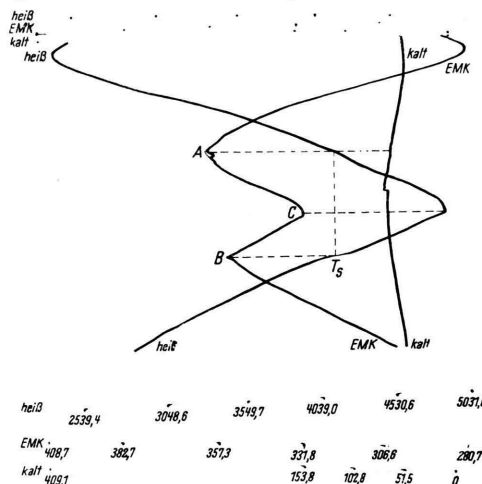


Abb. 4. Registrierkurve eines Polykristalles. Bei Beginn (oben) und am Ende der Messung werden Eichpunkte für die drei Thermoelemente aufgenommen. Man erkennt die Maxima der integralen Thermospannung beim Schmelzen (A) und Erstarren (B). Wegen der geringeren Textur liegt das Maximum B niedriger als A (vgl. Text).

vor. Die Innenwiderstände sind praktisch nicht von der Temperatur abhängig. Abb. 4 gibt als Beispiel die Original-Registrierkurve an einem Polykristall wieder.

Sie ist deswegen bemerkenswert, weil der Polykristall beim Wiedererstarren weniger Textur hat als vorher und daher eine andere Erstarrungsthermospannung zeigt als die Schmelzthermospannung.

Der Einbau der Einkristalle erfolgt nach Abb. 5. Die Messung wird am heißen Ende, also in nahezu stagnierendem Wasserstoff durchgeführt, um dort den Wärmetransport durch den strömenden Wasserstoff zu vermeiden. Da beträchtliche Wärmeströme in den Stäben fließen, liegt die Temperatur der kalten Löt-

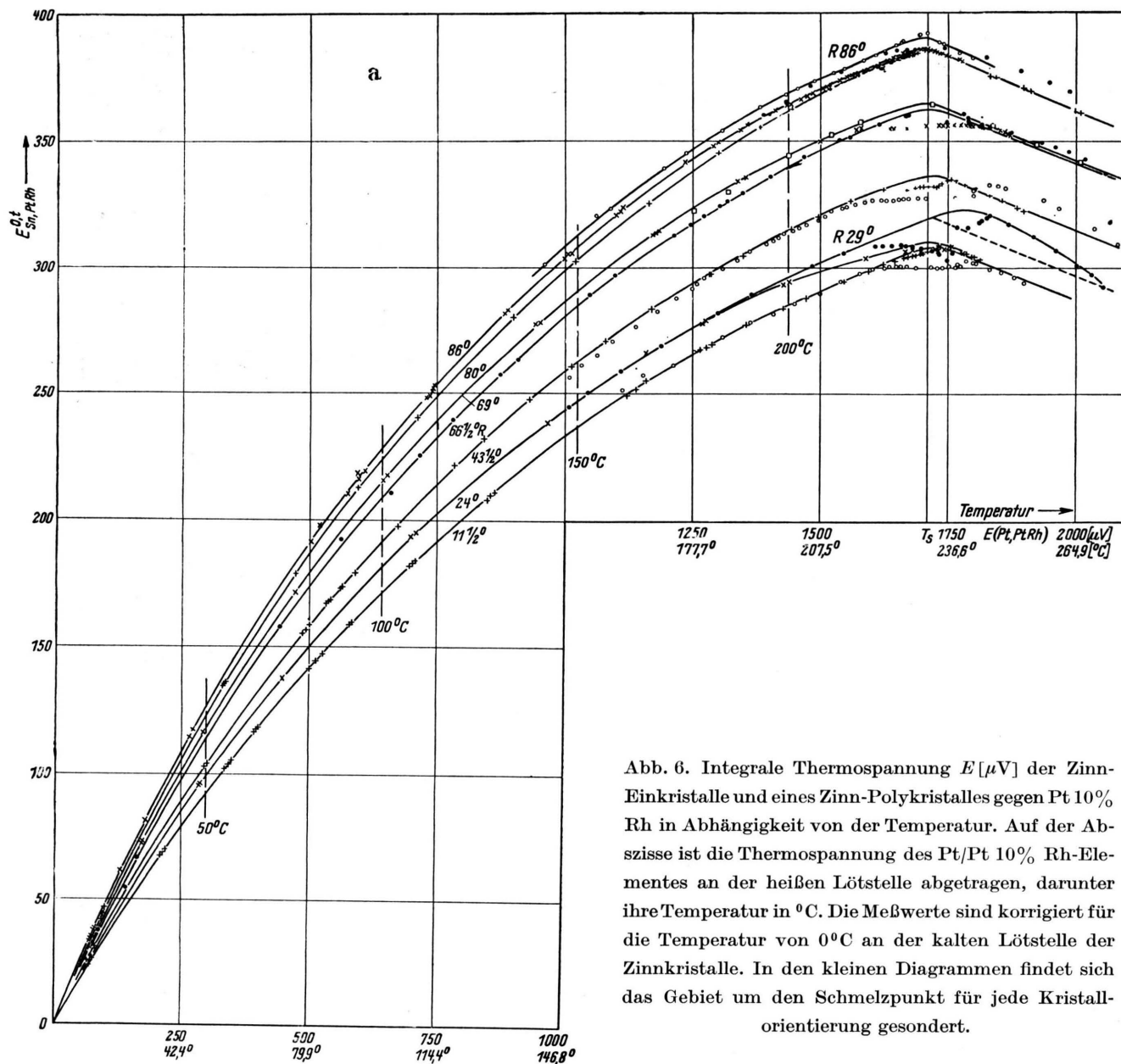
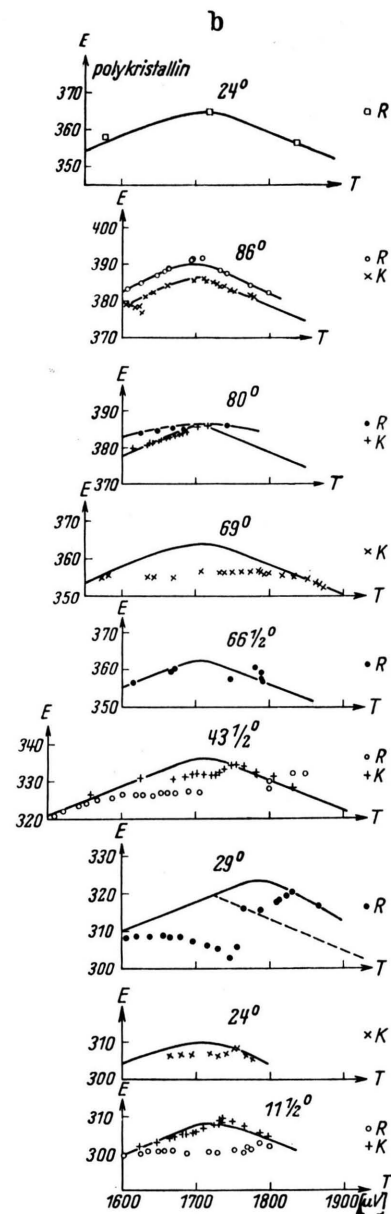


Abb. 6. Integrale Thermospannung  $E [\mu V]$  der Zinn-Einkristalle und eines Zinn-Polykristalles gegen Pt 10% Rh in Abhängigkeit von der Temperatur. Auf der Abszisse ist die Thermospannung des Pt/Pt 10% Rh-Elementes an der heißen Lötstelle abgetragen, darunter ihre Temperatur in  $^{\circ}C$ . Die Meßwerte sind korrigiert für die Temperatur von  $0^{\circ}C$  an der kalten Lötstelle der Zinnkristalle. In den kleinen Diagrammen findet sich das Gebiet um den Schmelzpunkt für jede Kristallorientierung gesondert.





stelle bis zu  $2^\circ$  über dem Eispunkt. Die gemessenen Thermospannungen sind deswegen auf die Temperatur  $0^\circ\text{C}$  der kalten Lötstelle reduziert worden. Jeder Einkristall ist mehrfach gemessen worden, wobei das geschmolzene Ende jeweils vorsichtig abgeschnitten wird. Die Schnittfläche wird abgeätzt und die ungestörte Orientierung wird nach Tempern überwacht. Die langen Einkristalle sind gegen mechanische Deformation sehr empfindlich. Sie müssen deshalb nach dem Einbau in die Meßanordnung noch einmal sorgfältig getempert werden.

#### 4. Die gemessenen integralen Thermospannungen zwischen Zinn-Einkristallen und Pt Rh 90/10

Abb. 6a zeigt die gemessenen Abhängigkeiten der integralen Thermospannung von der Temperatur mit dem Orientierungswinkel als Parameter. Die Abszisse ist nicht in  $^\circ\text{C}$ , sondern linear in der Spannung des Pt/PtRh-Thermoelementes der heißen Lötstelle geteilt, eine Temperaturkalibrierung der Abszisse ist gleichfalls eingezeichnet. Die Kurven sind teils durch Registrieren (-o-), teils durch punktweises Messen mit dem Kompensator (-x-) erhalten worden. Für jeden Kristall ist das Schmelzpunktsgebiet gesondert herausgezeichnet (Abb. 6b). Zwischen den verschiedenen Meßreihen an gleichen Kristallen bestehende Unterschiede, die durch die kleinen möglichen elektrischen Meßfehler nicht zu erklären sind (Kompensator  $\pm 0,1\%$ , Registriervorrichtung  $\pm 1\%$ ). Änderungen in der Struktur des PtRh-Drahtes können in diesem Temperaturgebiet nicht auftreten, was durch eine nachträgliche Kalibrierung bestätigt werden konnte. Dagegen könnten noch vorhandene mechanische Spannungen die Unterschiede erklären. Abb. 7 zeigt als Beleg dafür 5 Meßreihen für die integrale Thermospannung des  $80^\circ$ -Kristalles gegen Platin (kein Knick am Schmelzpunkt erkennbar, da  $|E_{\text{Pt, Sn}}| \gg |E_{\text{Sn fest, Sn flüssig}}|$ ) nach verschieden langem Tempern. Auch die von Siebel<sup>8</sup> angeführte Ursache für Unregelmäßigkeiten an seinen Kurven (der er-

höhte Wärmebedarf beim Schmelzen und damit zu hohe Anzeige eventuell gelockerter Thermoelemente) käme zur Erklärung in Frage, wenn es sich hier nicht um praktisch glatt verlaufende Kurven handelte.

Im Schmelzpunktsgebiet zeigen fast alle Kristalle unregelmäßige Kurven, die im allgemeinen stark abgeflacht sind. Bei der Auswertung der Messungen wird im Vorstehenden vorausgesetzt, daß der Wärmestrom parallel zur Stablängsachse fließt. Das ist aber — bedingt durch die Versuchsanordnung — gerade im Gebiet höherer Temperaturen nicht der Fall. Der 4 mm dicke Stab schmilzt meist an der Unterseite zuerst, so daß also die Temperaturverteilung am Ende des Stabes schematisch etwa durch Abb. 8 wiedergegeben wird. Im gezeichneten Fall hat der Einkristall für den Wärmestrom einen niedrigeren Orientierungswinkel. Dreht man den Stab um seine

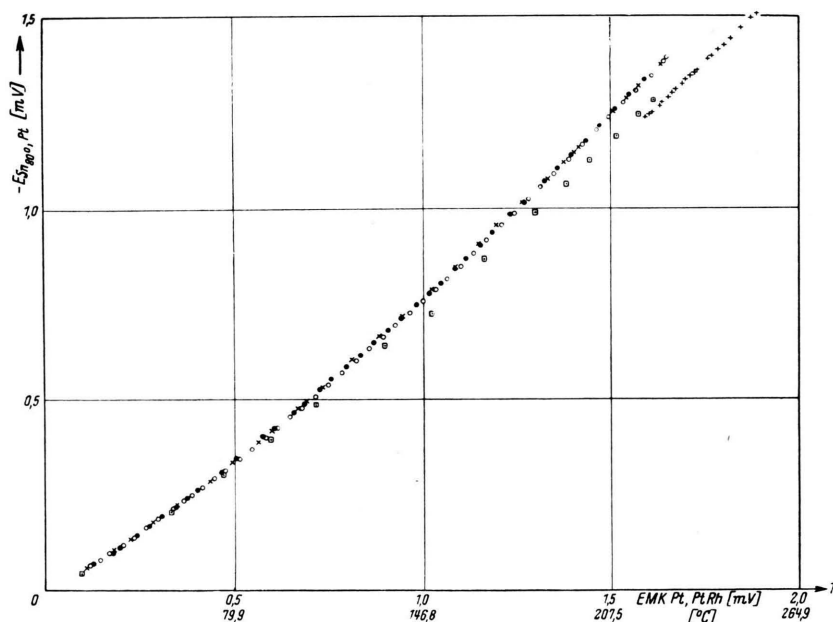


Abb. 7. Versuchsreihen zur integralen Thermospannung des  $80^\circ$ -Kristalles in Abhängigkeit von Temperatur und Temper-Zustand.  
Versuche: ○ Nr. 1a, b; × Nr. 1c, d; ● Nr. 2; + Nr. 4; □ Nr. H<sub>5</sub>.

Längsachse, so wird durch diesen nicht achsenparallel fließenden Wärmestrom für jeden Orientierungswinkel unter  $90^\circ$  der Orientierungswinkel verkleinert oder vergrößert. Nur wenn die z-Achse in Abb. 8 senkrecht auf der Zeichenebene steht, tritt eine Beeinflussung nicht auf. Die Größe dieses Effektes ist nur schwer abzuschätzen, weil das für die Abschätzung nötige Wärmeleitvermögen ein nicht

<sup>8</sup> K. Siebel, Ann. Physik (4) 45, 839 [1914].

kugelsymmetrischer Tensor ist. Die Thermo-Feldstärke liegt nicht in der gleichen Richtung wie der Wärmestrom, so daß noch größere Änderungen eintreten können, als man nach der vereinfachten Darstellung in Abb. 8 annimmt. Als Bestätigung für das Auftreten der hier angeführten Erscheinung darf gelten, daß nicht nur Abflachungen, sondern (an der Registrierkurve für den 86°-Kristall) auch Erhöhungen eintreten. Weiter zeigt der Polykristall keine Abflachung; für ihn ist die Lage der Isothermenflächen ohne Bedeutung (vgl. auch S. 657 ff.).

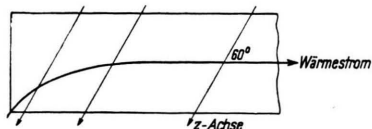


Abb. 8. Einfluß eines nicht-achsenparallelen, ungeradlinig verlaufenden Wärmestromes.

Man kann also die Unregelmäßigkeiten in Schmelzpunktnähe durch einen nicht-achsenparallelen Wärmestrom erklären, der seinen Einfluß, je nach Lage der z-Achse, verschieden äußert. Am 11½°-Kristall liegen 2 Kurven mit offenbar verschiedener z-Achsen-Lage vor, von denen die eine praktisch keine Abflachung zeigt. Es erscheint daher berechtigt, die Abflachungen beim Zeichnen der Kurven außer Betracht zu lassen und die EMK am Schmelzpunkt aus den regelmäßig verlaufenden Teilen der beiden Kurven unterhalb und oberhalb des Schmelzpunktes zu extrapolieren.

Orientierungswinkel	Koeffizienten		
	<i>a</i>	— 10 <sup>2</sup> <i>b</i>	10 <sup>6</sup> <i>c</i>
86°	2,7801	0,49301	+ 0,6713
80°	2,7176	0,48362	+ 1,4467
69°	2,5767	0,41352	— 0,7406
66½°	2,4986	0,40295	+ 0,1725
43½°	2,2167	0,27182	— 2,4778
24°	2,1238	0,28763	— 2,0202
11½°	1,9738	0,23077	— 2,2844

Tab. 1. Koeffizienten der Formeln für die Thermospannung von Sn gegen PtRh.

Die Kurven für die integralen Thermospannungen der einzelnen Kristalle lassen sich bis zum Schmelzpunkt durch kubische Gleichungen

$$E_{\text{Sn, PtRh}}^{0,t} = at + bt^2 + ct^3 [\mu\text{V}]$$

wesentlich genauer als auf  $\pm 1\%$  annähern. Tab. 1 zeigt die drei Koeffizienten für die verschiedenen

Orientierungswinkel. Durch Differenzieren erhält man sofort auch die differentiellen Thermospannungen

$$e_{\text{Sn, PtRh}} = a + 2bt + 3ct^2 [\mu\text{V}/^\circ].$$

Dabei sind stets gewichtete Mittelwerte zugrunde gelegt, wenn mehrere Kurven am gleichen Kristall vorlagen. Die Unterschiede mehrerer Meßreihen gegeneinander werden zurückgeführt auf mechanische Beanspruchungen, die durch Tempern mehr oder weniger wirksam ausgeglichen worden sind. Die Unterschiede sind stets geringfügig. In diesen Fällen wird durch Versuche ähnlich dem in Abb. 7 beschriebenen die Richtung der Beeinflussung durch das Tempern ermittelt und dann der am wenigsten durch mechanische Beanspruchungen veränderten Kurve das höhere Gewicht zugeschrieben.

Orientierungswinkel	<i>e*</i> [ $\mu\text{V}/\mu\text{V}$ ]
86°	— 0,082
80°	86
69°	80
66½°	80
43½°	80
11½°	— 0,082
Mittel	— 0,082

Tab. 2. Steigung *e\** der Thermospannung  $E_{\text{Sn flüssig, PtRh}}$  in Abb. 6.

5 bis 10° oberhalb des Schmelzpunktes treten an allen Kurven noch unregelmäßige, aber im allgemeinen bei jeder Probe nicht stark schwankende Erniedrigungen auf. Erst etwa 12–15° oberhalb des Schmelzpunktes kann man den Meßkurven eine eindeutige Steigung zuordnen. Diese Steigung ist bis rund 275°C in Abb. 6 konstant und für alle Kurven gleich mit Ausnahme der 29°-Kurve, über die anschließend noch gesprochen wird. In Abb. 6 ist die Abszissenteilung aber nicht die Temperatur, sondern die EMK eines Pt/PtRh-Thermoelements. Man erhält also als Steigung nicht sofort die differentielle Thermospannung, sondern eine Hilfsgröße *e\** in [ $\mu\text{V}/\mu\text{V}$ ], nicht in [ $\mu\text{V}/^\circ$ ], die erst mit der Formel von Roeser und Wensel umgerechnet werden muß. Tab. 2 zeigt die erhaltenen Werte für *e\**, die keinen systematischen Gang erkennen lassen. Man darf also annehmen, daß die differentielle Thermospannung  $e_{\text{Sn flüssig, PtRh}}$  vom Orientierungswinkel unabhängig ist und kann einen Mittelwert bilden.

Der 29<sup>0</sup>-Kristall hat seinen Knickpunkt etwa 6–7<sup>0</sup> zu hoch. Wahrscheinlich ist hier ein grober Kontaktfehler in der Nähe des Schmelzpunktes aufgetreten, der die registrierte EMK zu niedrig und die angezeigte Temperatur zu hoch werden ließ. Unter 210<sup>0</sup> C paßt die Kurve gut in die übrige Kurvenschar. Geht man davon aus, daß die Steigung der Registrierkurve im flüssigen Zustand bei diesem Kristall gegenüber den anderen zu hoch liegt und benutzt den Meßpunkt bei der höchsten Temperatur zusammen mit der mittleren Steigung aller übrigen Kurven, so erhält man einen Knickpunkt (gestrichelte Gerade), der nur etwa 1<sup>0</sup> über dem Schmelzpunkt liegt. Der so erhaltene Punkt paßt in die Winkelabhängigkeit der Schmelzpunkts-EMK gut hinein.

### 5. Die absolute differentielle Thermospannung

In der Theorie wird die absolute Thermospannung benötigt, die durch die Integrale der Thomson-Koeffizienten definiert ist:

$$e_{A,B}(T) = \int_0^T \frac{\sigma_B}{T} dT - \int_0^T \frac{\sigma_A}{T} dT, \quad e_A(T) = \int_0^T \frac{\sigma_A}{T} dT.$$

Will man von der differentiellen Thermospannung zwischen 2 Metallen zur absoluten Thermospannung übergehen, so braucht man die absolute Thermospannung eines Metalles, an die man alle anderen Metalle anschließen kann. An unmittelbaren Messungen liegen in dem hier interessierenden Temperaturbereich Werte von Borelius<sup>9</sup> und Nyström<sup>10</sup> an Cu und Pt vor. Die Thermospannung  $e_{Cu}(t)$  zeigt dabei einen glatten Verlauf und ist analytisch sehr gut darstellbar, im Gegensatz zur Kurve  $e_{Pt}(t)$ . Man geht daher am besten von der absoluten Thermospannung des Kupfers aus unter Zugrundelegung der Borelius-Nyströmschen Werte. Wir benutzen die von Justi<sup>11</sup> gewählte Definition der Vorzeichen für die Thermospannung. Danach ist  $E'_{A,B}{}^{t_1,t_2}$  positiv, wenn  $t_1 < t_2$  und der Strom (von + nach –) an der heißen Lötstelle ( $t_2$ ) von A nach B fließt. Im folgenden wird der obere (Temperatur-)Index fortgelassen, da stets  $t_1 = 0^0C < t_2$  ist. Gemessen worden ist  $e_{Sn,Pt\ 10\% Rh}$ . Daraus folgt durch Subtraktion der von Roeser und Wensel (5) angegebenen Formel:

<sup>9</sup> G. Borelius, Handbuch d. Metallphysik Bd. 1/1, Leipzig 1935.

<sup>10</sup> G. Nyström, Ark. Mat., Astronomie Fysik, Ser. A 34, 27 [1947].

$$e_{Pt, Pt\ 10\% Rh} = 5,45018 + 2,19034 \cdot 10^{-2} t - 0,34605 \cdot 10^{-4} t^2 \quad [\mu V/^0]$$

die Thermospannung zwischen Sn und Pt:

$$e_{Sn, Pt\ 10\% Rh} - e_{Pt, Pt\ 10\% Rh} = e_{Sn, Pt}.$$

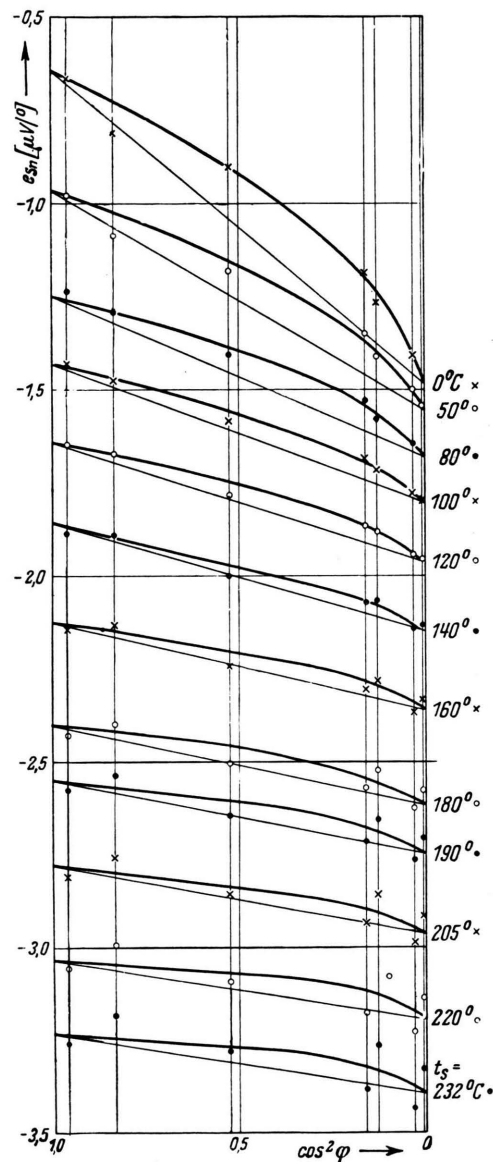


Abb. 9. Die absolute Thermospannung der Zinn-Einkristalle in Abhängigkeit vom Orientierungswinkel für 12 verschiedene Temperaturen. Die eingezeichneten Geraden entsprechen dem Voigt-Thomsonschen  $\cos^2$ -Gesetz.

<sup>11</sup> E. Justi, Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus fester Stoffe, Vandenhoe u. Ruprecht, Göttingen 1948.

Durch weitere Subtraktion von  $e_{\text{Cu, Pt}}$  erhält man dann

$$e_{\text{Sn, Cu}} = e_{\text{Sn, Pt}} - e_{\text{Cu, Pt}}$$

und schließlich nach

$$e_{\text{Sn}} = e_{\text{Cu}} - e_{\text{Sn, Cu}}$$

die absolute Thermospannung von Zinn.

Wir benutzen für  $e_{\text{Pt, Cu}}$  die von Hennig<sup>12</sup> angegebenen Werte, die sich durch die Formel

$$e_{\text{Pt, Cu}} = 5,869 + 3,64 \cdot 10^{-2} t \quad [\mu\text{V}/^\circ]$$

(vgl.<sup>13</sup>) ausdrücken lassen.

Die absolute Thermospannung von Cu läßt sich durch die Formel

$$e_{\text{Cu}} = 1,73 + 0,49 \cdot 10^{-2} t + 0,01 \cdot 10^{-4} t^2 [\mu\text{V}/^\circ]$$

zwischen 0 und 500° C mit weniger als  $\pm 1\%$  Fehler darstellen, wenn man von dem Wert  $e_{\text{Cu}}(20^\circ \text{C})$  absieht, der etwas (2%) aus dem Kurvenverlauf herausfällt.

Damit erhält man endgültig für  $e_{\text{Sn}}$ :

$$e_{\text{Sn}} = A - e_{\text{Sn, Pt 10\% Rh}} = 1,311 - 0,960 \cdot 10^{-2} t + 0,336 \cdot 10^{-4} t^2 - e_{\text{Sn, Pt 10\% Rh}} [\mu\text{V}/^\circ] \cdot$$

Die mit dieser Formel berechneten Werte der absoluten Thermospannung sind negativ. Sie sind in Abb. 9 über dem Orientierungswinkel mit der Temperatur als Parameter aufgetragen. Um das Bild nicht zu unübersichtlich zu machen, sind nur 12 Temperaturen eingezeichnet worden. Für Zwischenwerte verwendet man die analytische Darstellung

$$e_{\text{Sn}} = a_{\text{Sn}} + b_{\text{Sn}} \cdot 10^{-2} t + c_{\text{Sn}} \cdot 10^{-4} t^2 \quad [\mu\text{V}/^\circ],$$

deren Koeffizienten in Tab. 3 und in Abb. 10 niedergelegt sind.

Orientierungswinkel	$a_{\text{Sn}}$	$b_{\text{Sn}}$	$c_{\text{Sn}}$
86°	— 1,469	+ 0,026	— 0,356
80°	— 1,407	+ 0,007	— 0,379
69°	— 1,266	— 0,133	— 0,314
66 1/2°	— 1,188	— 0,154	— 0,388
43 1/2°	— 0,906	— 0,416	— 0,262
24°	— 0,813	— 0,385	— 0,275
11 1/2°	— 0,663	— 0,498	— 0,267

Tab. 3. Koeffizienten der Formel für die absolute Thermospannung von Zinn.

<sup>12</sup> F. Hennig, Landolt-Börnstein II, S. 1030.

<sup>13</sup> W. Meißner, Handbuch d. Experimentalphysik VI/2, 1935.

Die Streuung der Meßwerte in Abb. 9 hat ihre Ursache einerseits in den Meß- bzw. systematischen Fehlern der  $E(t)$ -Kurven der Abb. 6. Zum anderen treten hier erhebliche Unsicherheiten durch das Differenzieren auf. Besonders der Koeffizient  $c_{\text{Sn}}$  vor dem quadratischen Glied der Formel für die absolute Thermospannung ist — in Abhängigkeit von  $\cos^2 \varphi$  des Orientierungswinkels — mit erheblichen Schwankungen behaftet. Da mit steigender Temperatur dieser Koeffizient mehr in den Vordergrund tritt, streuen die Werte von  $e_{\text{Sn}}(\cos^2 \varphi)$  stärker bei Annäherung an den Schmelzpunkt. Man könnte zwar streuungsfreie Werte für  $e_{\text{Sn}}(\cos^2 \varphi)$  erhalten, wenn man die Koeffizienten  $a$ ,  $b$  und  $c$  vor Berechnung der differentiellen Thermospannung durch eine glatte Kurve als Funktion des  $\cos^2$  des

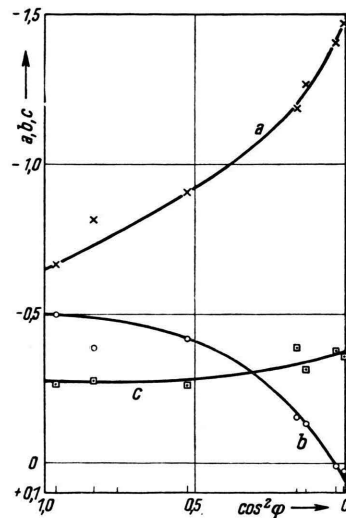


Abb. 10. Koeffizienten zur Bestimmung der absoluten Thermospannung von Zinn als Funktion des Orientierungswinkels.

Orientierungswinkels angenähert hätte. Dieses Verfahren wäre aber mit erheblicher Willkür verknüpft gewesen. Durch die eingetragenen, in keiner Weise korrigierten Punkte in Abb. 9 lassen sich dagegen die Isothermen verhältnismäßig frei von Willkür einzeichnen. Über die Größe der systematischen Fehler läßt sich nur schlecht eine Aussage machen. Die Formel von Roeser und Wensel für  $e_{\text{Pt, Pt 10\% Rh}}$  ist gut definiert und das System Pt, Pt 10% Rh gut reproduzierbar. Die Formel ist durch die Kalibrierung auch für die hier verwendeten Drähte mit weniger als 0,3% Abweichung bestimmt worden. Die Umrechnung der Meßwerte von  $e_{\text{Sn, Pt 10\% Rh}}$



nach  $e_{\text{Sn, Pt}}$  ist also sicher unbedenklich. Dagegen sind sowohl die Werte für  $e_{\text{Cu}}$  als auch die Werte für  $e_{\text{Cu, Pt}}$  erheblich unsicherer. Für polykristallines Zinn gibt Justi<sup>11</sup> zwischen 0° und 100° C folgende Werte der mittleren differentiellen Thermospannungen an (Tab. 4):

	Justi	hier
$\bar{e}_{\text{Pt, Sn}}$	+ 4,5	+ 4,4
$\bar{e}_{\text{Cu, Sn}}$	— 3,0	— 3,3
$\bar{e}_{\text{Sn}}$	— 1,0	— 1,4

Tab. 4.  $\bar{e}(t)$  zwischen 0° und 100° C.

Aus den Meßwerten der vorliegenden Arbeit erhält man mit den oben angegebenen Formeln für einen Orientierungswinkel von  $66\frac{1}{2}^\circ$ , der dem Polykristall ungefähr entspricht, die Werte der zweiten Spalte. Man erkennt, wie mit jedem Rechenschritt die Abweichungen anwachsen. Aussagen über die Größe des systematischen Fehlers sind daraus aber kaum zu gewinnen; bei vorsichtiger Schätzung wird man im Gebiet höherer Temperaturen mit  $\pm 15\%$  von  $e_{\text{Sn}}$  zu rechnen haben.

## 6. Vergleich mit Messungen anderer Autoren

Harrison und Foote haben an polykristallinem Zinn die integrale Thermospannung gegen PtRh aufgenommen<sup>14</sup>. Sie beschränken sich dabei jedoch auf ein Gebiet von nur 4° unterhalb und oberhalb des Schmelzpunktes, und erhalten 2 Geraden für  $E_{\text{Sn fest, PtRh}}$  und  $E_{\text{Sn flüssig, PtRh}}$ . Am Schmelzpunkt finden sie einen Sprung in der Thermospannung von 1,2 [ $\mu\text{V}/^\circ$ ]. Bei den hier neu aufgenommenen Kurven ist ober-

kann. Da  $e_{\text{Sn flüssig, PtRh}} = -1,0 [\mu\text{V}/^\circ]$  ist, erhalten wir für Polykristalle am Schmelzpunkt eine Änderung der Thermospannung von 1,6 [ $\mu\text{V}/^\circ$ ]. Dabei ist aber zu beachten, daß die Steigung der Thermospannungskurve des flüssigen Zinns aus den Werten oberhalb 240° C bestimmt wurde. Im Gebiet bis 4° oberhalb des Schmelzpunktes ist der Verlauf der Meßkurven wesentlich flacher, so daß in diesem Gebiet ohne weiteres kleinere Werte abgelesen werden können und eine Diskrepanz dann nicht mehr besteht. Das hier angewendete Verfahren ist aber zweifellos richtiger, weil dicht oberhalb des Schmelzpunktes die Annäherung der EMK-Kurven durch Geraden nicht ohne Willkür möglich ist, wie auch die glatt verlaufende Meßkurve an einem Polykristall zeigt (Abb. 6). Aus dieser Kurve lesen wir am Schmelzpunkt einen Wert ab für  $E_{\text{poly}}^{\text{v,222}} = 365 [\mu\text{V}]$ , während Harrison und Foote  $E = 383 [\mu\text{V}]$  erhalten haben. Der Unterschied liegt bei 4,7% der Werte in<sup>14</sup>. Da Zinn dazu neigt, nicht ideal polykristallin zu erstarren, sondern größere einkristalline Bezirke mit hohem Orientierungswinkel zu bilden, ist es nicht unwahrscheinlich, daß die Polykristalle in<sup>14</sup> zu hohe Werte ergeben haben.

Die bisher einzigen Arbeiten über Messungen an Zinn-Einkristallen stammen von Bridgman<sup>15</sup>. Er hat zwischen 20 und 87,8° C an 16 Zinn-Einkristallen die integrale Thermospannung gegen Kupfer gemessen. Dabei gibt er keine Meßwerte an, sondern stellt die integrale Thermospannung durch drei Gleichungen zweiten Grades für parallele, 45° — und senkrechte Kristallorientierung dar, aus denen man für die absolute Thermospannung folgende Gleichungen ableiten kann:

$$\begin{aligned} e_{||} &= -0,748 - 0,368 \cdot 10^{-2} t + 0,01 \cdot 10^{-4} t^2 [\mu\text{V}/^\circ], \\ e_{45^\circ} &= -1,041 - 0,198 \cdot 10^{-2} t + 0,01 \cdot 10^{-4} t^2 [\mu\text{V}/^\circ], \\ e_{\perp} &= -1,478 - 0,004 \cdot 10^{-2} t + 0,01 \cdot 10^{-4} t^2 [\mu\text{V}/^\circ]. \end{aligned}$$

Damit berechnen sich die absoluten Thermospannungen wie in Tab. 5 niedergelegt. Zum Vergleich sind die in der vorliegenden Arbeit gemessenen absoluten Ther-

$t [^\circ \text{C}]$	$e_{\text{Sn}} [\mu\text{V}/^\circ]$					
	Bridgman	11,5° Cirkler	45° Bridgman	43,5° Cirkler	Bridgman	86° Cirkler
0	— 0,748	— 0,663	— 1,041	— 0,906	— 1,478	— 1,469
50	— 0,929	— 0,979	— 1,137	— 1,179	— 1,478	— 1,545
80	— 1,049	— 1,233	— 1,193	— 1,406	— 1,475	— 1,676
100	— 1,106	— 1,429	— 1,229	— 1,584	— 1,472	— 1,799

Tab. 5. Vergleich der gemessenen absoluten Thermospannungen.

halb 200° C die Thermospannung kaum noch von der Orientierung der Kristalle abhängig, so daß für Polykristalle am Schmelzpunkt der Mittelwert von  $+ 0,6 [\mu\text{V}/^\circ]$  für die Thermospannung eingesetzt werden

mospannungen an den Kristallen mit 11,5°, 43,5° und 86° Orientierungswinkel angegeben. Die Unterschiede zwischen den Winkeln sind gegenüber den sonstigen Abweichungen zu vernachlässigen.

Der Temperaturverlauf der Bridgmanschen Werte ist wesentlich flacher als der in der vorliegenden Arbeit neu gemessene; die Kurve für senkrechte Orientierung

<sup>14</sup> T. R. Harrison u. P. D. Foote, J. opt. Soc. America **7**, 389 [1923].

ist in <sup>15</sup> sogar praktisch von der Temperatur unabhängig. Eine zeichnerische Extrapolation der Bridgmanschen Werte für  $E(t)$  und  $e(t)$  führt am Schmelzpunkt für Polykristalle zu erheblich kleineren Werten als in der übrigen Literatur angegeben ist. Die Abweichungen der Werte von Bridgman von den hier gemessenen betragen 1–15% und liegen damit innerhalb der geschätzten Fehlergrenze für die Umrechnungen. Trotzdem bleibt wahrscheinlich ein systematischer Gangunterschied, der verschiedene Ursachen haben kann. Es können z. B. Fehler in der Bestimmung der Orientierung der Kristalle auftreten. Bridgman ermittelt seine Orientierungswinkel durch Messen des spezifischen Widerstandes aus  $\varrho_{||}$  und  $\varrho_{\perp}$  mit dem Voigtschen  $\cos^2$ -Gesetz. Die in der vorliegenden Arbeit angewandte kristallographische Methode ist zuverlässiger. Aber ganz unabhängig von der Methode kann eine falsche Zuordnung der Winkel stets nur zu kleine Unterschiede zwischen  $E_{||}$  und  $E_{\perp}$  erzeugen. Da die Bridgmanschen Werte dichter zusammenliegen, spricht das für die hier verwendete Methode. Fehler durch mangelnden thermischen Kontakt sind in diesem niedrigen Temperaturgebiet in beiden Fällen praktisch auszuschließen.

Der relativ hohe prozentuale Fehler erklärt sich durch die niedrigen Zahlenwerte der absoluten Thermospannung. Betrachtet man die mittlere differentielle Thermospannung gegen Kupfer zwischen 0° und 100° C für polykristallines Material, so werden die Abweichungen prozentual wesentlich kleiner. Bei Bridgman findet man dann etwa  $-3,1 [\mu V/^\circ]$ . Justi gibt in seinem Buch <sup>11</sup>  $-3,0 [\mu V/^\circ]$  an und aus den Messungen der vorliegenden Arbeit erhält man  $-3,3 [\mu V/^\circ]$ . Die Abweichungen liegen dann nur bei  $\pm 5,5\%$  vom Mittelwert.

Temperatur $t [^\circ \text{C}]$	$[\mu V/^\circ \text{C}]$		Abweichung in % der Cirklerschen Werte
	Bridgman	Cirkler	
0	— 0,730	— 0,806	9,5
50	— 0,549	— 0,566	3,0
80	— 0,426	— 0,433	1,6
100	— 0,366	— 0,370	1,1
	(extra- poliert)		

Tab. 6. Differentielle Thermospannung zwischen parallel und senkrecht orientierten Zinn-Einkristallen.

Die differentielle Thermospannung zwischen parallel und senkrecht orientiertem Zinn stimmt nach den Bridgmanschen Messungen in dem Temperaturintervall von 20°–88° C gut mit den neu ermittelten überein (vgl. Tab. 6).

<sup>15</sup> P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **63**, 351 [1929]; **60**, 305 [1925].

<sup>16</sup> Nach einer Durchschnittsanalyse der Norddeutschen Affinerie weist ihr Elektrolytkupfer folgende Verunreinigungen auf: 0,0014/0,0030% Pb; 0,0010% As; 0,0014% Sb; 0,0005% Sn; 0,0001% Bi; 0,0008% Fe; 0,0017% Ni; 0,0011% S; etwa 0,0013 Ag und

Es liegt also nahe zu vermuten, daß die Diskrepanz ihre Ursache im Bezugsmetall hat. Das von uns verwendete Pt 10% Rh ist gesondert an Pt angeschlossen und dürfte relativ gut definiert sein. Dagegen ist Kupfer, wie die Zusammenstellung <sup>18</sup> zeigt, beträchtlichen Schwankungen unterworfen und als Bezugsmaterial wahrscheinlich ungeeignet. Um einen Eindruck von dem Verhalten der Anisotropie der absoluten Thermospannung des Zinns zu geben, finden sich in Abb. 11 die Werte  $e_{||, \perp}$  als Funktion der Temperatur für Bi nach Boydston <sup>17</sup>, für Zn nach Linder <sup>18</sup> und für Sn aus dieser Arbeit aufgetragen. Für Bi und Zn ist  $e_{||, \perp} > 0$ , d. h.  $e_{\perp} > e_{||}$ , bei Sn ist  $e_{||} > e_{\perp}$ . Hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit verhalten sich Bi und Sn gleich:  $e_{||, \perp}$  nimmt ab mit steigender Temperatur, während bei Zn die Anisotropie mit wachsender Temperatur zunimmt. Für Zn ist  $|e_{||, \perp}|$  etwa 10mal so groß wie für Sn, für Bi ist es etwa 100mal so groß.

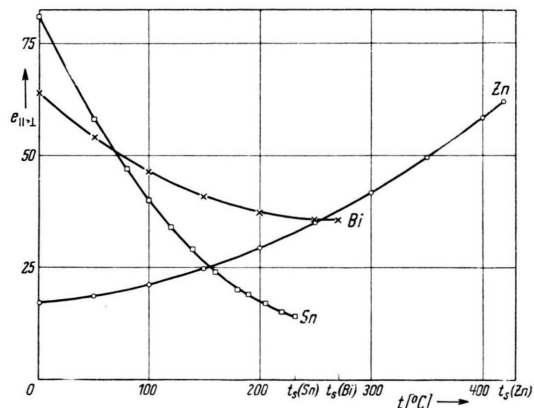


Abb. 11. Differentielle Thermospannung  $e_{||, \perp}$  zwischen  $||$  und  $\perp$  orientiertem Zinn als Funktion der Temperatur. Zum Vergleich sind die Meßwerte für Zn nach Linder <sup>18</sup> und für Wismut nach Boydston <sup>17</sup> eingezeichnet. Man beachte die verschiedenen Maßstäbe der Ordinate.

× Bi  $[\mu V/^\circ \text{C}]$ ; ○ Zn  $[10^{-1} \mu V/^\circ \text{C}]$ ; □ Sn  $[10^{-2} \mu V/^\circ \text{C}]$ .

## 7. Zur Theorie der thermoelektrischen Erscheinungen

Über die Theorie der thermoelektrischen Erscheinungen findet man im Handbuch der Physik <sup>19</sup> eine

0,013/0,027% O<sub>2</sub>. Deutsches Elektrolytkupfer leitet etwa 1%–2% schlechter als ausländisches, das vor allen Dingen weniger Oxyd enthält.

<sup>17</sup> R. W. Boydston, Physic. Rev. **30**, 911 [1927].

<sup>18</sup> E. G. Linder, Physic. Rev. **29**, 554 [1927].

<sup>19</sup> Handbuch d. Physik, Bd. 24/2, 2. Auflage Berlin 1933.

noch heute maßgebliche Darstellung von Sommerfeld und Bethe. Darüber hinaus hat vor allem Kohler eine Reihe von Erweiterungen der Elektronentheorie der thermoelektrischen Erscheinungen angegeben. Er berechnet die Temperaturabhängigkeit der Thermospannung<sup>20</sup>, den Einfluß von Verunreinigungen<sup>21</sup> und die Abhängigkeit vom Orientierungswinkel bei anisotropen Metallen für den adiabatischen Fall<sup>22</sup>.

Zur Auswertung der Temperaturabhängigkeit muß man spezielle Annahmen über den Stoßmechanismus machen, die allenfalls für die Alkalien zutreffen. Kohler erwartet<sup>21</sup>, daß die Abhängigkeit des Verhältnisses  $e(T)/e(\theta) = f(T/\theta)$  wenigstens für einzelne Metallgruppen die gleiche ist und kann das für die einwertigen Edelmetalle bestätigen. Auch diese Theorie ist jedoch mit dem vorliegenden Fall nicht zu vergleichen, da anisotrope Metalle in den verschiedenen Kristallrichtungen unterschiedliche charakteristische Temperaturen haben und — selbst wenn diese Temperaturen bekannt sind — eine einfache Mittelbildung sicher nicht zulässig ist. Dagegen kann man den Einfluß der Verunreinigungen (hier mechanischer Deformationen) auf die Thermospannung mit der Kohlerschen Theorie vergleichen. Nach dieser Theorie läßt sich die absolute Thermospannung  $\varepsilon$  eines verunreinigten Metalles in den Anteil des reinen Metalles  $\varepsilon_i$  und den Anteil der Gitterstörungen  $\varepsilon_0$  aufteilen, nach  $\varepsilon/\lambda = \varepsilon_i/\lambda_i + \varepsilon_0/\lambda_0$  worin  $\lambda$  das Wärmeleitvermögen ist. Dieses Gesetz entspricht der Matthiesenschen Regel und dem Grüneisen-Goensschen Gesetz der isothermen Geraden. Es hat die gleichen theoretischen Grundlagen und damit auch die gleichen Gültigkeitsgrenzen. Man darf annehmen, daß  $\varepsilon_0$  und  $\lambda_0$  beide proportional zu  $T$  sind, so daß also  $\varepsilon_0/\lambda_0$  konstant ist während  $\varepsilon_i/\lambda_i$  von der Temperatur abhängt.  $\varepsilon_i/\lambda_i$  und  $\varepsilon_0/\lambda_0$  können verschiedene Vorzeichen haben, die Verunreinigungen können also die Thermospannung vergrößern oder verkleinern.

Setzt man Additivität der Widerstände  $\varrho_0$  und  $\varrho_i$  sowie der reziproken Wärmeleitfähigkeiten voraus und nimmt an, daß  $\varrho_0 \ll \varrho_i$  ist (eine Bedingung, die bei genügend hoher Temperatur immer erfüllt ist), so erhält man als Thermospannung zwischen zwei Metallen 1 und 2 mit verschiedenen Restwiderständen  $\varrho_{01}$  und  $\varrho_{02}$

$$\varepsilon_{2,1} = (\varepsilon_0 - \varepsilon_i) \frac{\varrho_{01} - \varrho_{02}}{\varrho_i}.$$

<sup>20</sup> M. Kohler, Ann. Physik **40**, 1 [1941].

<sup>21</sup> M. Kohler, Z. Physik **126**, 481 [1949].

Nimmt man an, daß Probe 2 reiner ist als Probe 1, d. h.  $\varrho_{01} > \varrho_{02}$ , dann ist

$$\varepsilon_{2,1} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = (\varepsilon_0 - \varepsilon_i) F, \text{ worin } 0 < F < 1.$$

Aus Abb. 7 sieht man, daß der frisch eingebaute, ungetemperte Stab (Sn 1) eine größere negative Thermospannung gegen Pt hat als der getemperte (Sn 2), in unserem Sinne reinere Stab. Also ist

$$-\varepsilon_{\text{Sn 1, Pt}} > -\varepsilon_{\text{Sn 2, Pt}}$$

und für die absoluten Thermospannungen

$$\varepsilon_{\text{Sn 1}} > \varepsilon_{\text{Sn 2}}$$

Die reinere Probe hat eine kleinere absolute Thermospannung; es ist  $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 > 0$  und somit auch  $\varepsilon_0 - \varepsilon_i > 0$ . Sämtliche gemessenen absoluten Thermospannungen  $\varepsilon_{\text{Sn}}$  sind negativ. Das bedeutet, daß bei Gültigkeit des Nordheimischen Modells mit  $\varepsilon_0 < 0$   $|\varepsilon_0| < |\varepsilon_i|$  sein muß, d. h. die Thermospannung der Gitterstörungen, hervorgerufen durch mechanische Beanspruchung, muß kleiner sein als die des reinen Metalls.

Gegenüber diesem qualitativen Vergleich kann man die von Kohler ausgearbeitete Theorie der Abhängigkeit vom Orientierungswinkel quantitativ mit den neu gewonnenen Meßwerten vergleichen. Für den adiabatischen Fall, wenn also die seitliche Wärmeableitung klein ist gegenüber dem axialen Wärmestrom, erhält Kohler für die Abweichung  $\Delta\varepsilon$  vom Voigt-Thomsonschen  $\cos^2$ -Gesetz

$$\Delta\varepsilon = \frac{\left(\frac{\lambda_{\perp}}{\lambda_{\parallel}} - 1\right) (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp})}{1 + \cos^2 \varphi \left(\frac{\lambda_{\perp}}{\lambda_{\parallel}} - 1\right)} \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi.$$

Das darin auftretende Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten  $\lambda_{\perp}/\lambda_{\parallel}$  ist im allgemeinen nicht bekannt. Für reine Elektronenleiter kann man bei genügend hoher Temperatur die Wiedemann-Franz-Lorenzsche Zahl als unabhängig von der Kristallorientierung ansehen, so daß  $\lambda_{\perp}/\lambda_{\parallel} = \sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}$ , dem Verhältnis der elektrischen Leitfähigkeiten, wird. Für Zinn ist  $(\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel})_{0^\circ\text{C}} = 1,439$  (vgl. <sup>15</sup>). Die Differenz der Thermospannungen  $(\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp})$  ist positiv, die Abweichungen von  $\cos^2$ -Gesetz also ebenfalls. Für die Orientierung  $45^\circ$  vergleicht Kohler<sup>22</sup> seine Theorie mit den Meßwerten von Bridgman an Zinn und Wismut; er findet gute Übereinstimmung. Tab. 7 gibt die nach der Kohlerschen Formel berechneten Abweichungen vom  $\cos^2$ -Gesetz

<sup>22</sup> M. Kohler, Ann. Physik (5) **40**, 196 [1941].

wieder, wenn die in der vorliegenden Arbeit neu ermittelte Differenz ( $e_{||} - e_{\perp}$ ) = 0,835 [ $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ] und das von Bridgman gemessene Leitfähigkeitsverhältnis eingesetzt werden. Die Experimente bestätigen also qualitativ Richtung und Größe der nach Kohler berechneten Abweichungen  $\Delta\epsilon$ . Im einzelnen bestehen aber doch beachtliche Unterschiede. Speziell bei  $45^\circ$  Kristallorientierung ist die experimentell gemessene Abweichung  $\Delta\epsilon$  etwa doppelt so groß.

Orientierungswinkel ( $^\circ$ )	$\Delta\epsilon$ [ $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ]		$\frac{\Delta\epsilon_{\text{experimentell}}}{\Delta\epsilon_{\text{Kohler}}}$
	nach Kohler	experimentell	
11,5	0,01	0,020	2,0
24	0,037	0,055	1,5
43,5	0,074	0,135	1,8
45	0,075	0,140 *	1,9
66 $\frac{1}{2}$	0,046	0,145	3,1
69	0,039	0,130	3,3
80	0,011	0,055	5,0
86	0,002	0,010	5,0

\* interpoliert.

Tab. 7. Abweichungen  $\Delta\epsilon$  vom  $\cos^2$ -Gesetz.

Wollte man durch Variation von  $\lambda_{\perp}/\lambda_{||}$  diesen Wert richtig stellen, so müßte man  $\lambda_{\perp}/\lambda_{||} = 2,0$ , also unvertretbar hoch ansetzen. Auch dann noch bliebe ein beträchtlicher Unterschied zwischen Theorie und Experiment bestehen. Die maximale Abweichung  $\Delta\epsilon$  tritt bei den theoretischen Werten für  $45^\circ$  auf, während sie aus den Experimenten bei  $66\frac{1}{2}^\circ$  gefunden wird. Wie die letzte Spalte von Tab. 7 zeigt, liegen die Unterschiede gegenüber der Kohlerschen Theorie bei großen Orientierungswinkeln besonders hoch. Man darf zweifellos nicht übersehen, daß durch das Differenzieren große Fehler in die experimentellen Werte eingeschleppt werden. Diese Fehler sind bei niedrigen Temperaturen am kleinsten. Der Übergang zu höheren Temperaturen ist also für diesen Vergleich nicht sinnvoll, zumal dort  $\sigma_{\perp}/\sigma_{||}$  nicht bekannt ist. Dieser Fehler der Messungen ist aber zweifellos nur zum Teil für den Unterschied zwischen Theorie und Experiment verantwortlich. Man könnte daran denken, den Unterschied gegenüber der Theorie durch die verschiedenen hohen Restwiderstände der einzelnen Einkristalle zu erklären. Obwohl sie stets nur klein sind, können die Restwiderstände bei den an sich kleinen Abweichungen vom  $\cos^2$ -Gesetz zu erheblichen Verfälschungen führen. In Abb. 9 sind die Kurven so durch die streuenden Punkte gelegt, daß die Summe der Fehlerquadrate möglichst klein wird. Hätten in-

folge unterschiedlicher Restwiderstände die Punkte systematische Fehler, so müßte man sie beim Zeichnen der Kurven berücksichtigen. Das ist praktisch undurchführbar, weil diese systematischen Abweichungen weder nach Größe noch nach Richtung bekannt sind. Der Vergleich zwischen Theorie und Experiment ist bei  $0^\circ\text{C}$  durchgeführt worden. Hier liegen alle Meßpunkte mit Ausnahme des  $24^\circ$ -Kristalles gut auf einer glatten Kurve. Nach den Restwiderstandsmessungen wäre aber besonders dem  $80^\circ$ -Kristall ein systematischer Fehler zuzuschreiben, dem  $24^\circ$ -Kristall dagegen nicht.

Die Berechnung der Abweichung vom  $\cos^2$ -Gesetz ist jedoch für achsenparallel verlaufenden Wärmestrom durchgeführt worden, d. h. die Isothermenflächen liegen im ganzen Stab parallel zueinander. Im allgemeinen wird das an den Stabenden aber nicht der Fall sein. Nimmt man z. B. an, daß man einem Stabende eine Isothermenfläche  $T = T_0$  senkrecht zur Stabachse aufzwingt, so wird es eine Übergangszone geben, in der die Isothermenflächen schief zueinander stehen. Für diesen vereinfachten Fall soll eine Abschätzung der Größe und des Einflusses der Übergangszone durchgeführt werden. Dazu muß man die Temperaturverteilung ermitteln. Es soll hier nur das ebene Problem betrachtet werden. Wie Abb. 12 zeigt, sei der Durchmesser des Stabes  $2a$ , die  $x$ -Achse des Koordinatensystems verlaufe achsenparallel an der Unterkante des Stabes, die  $y$ -Achse in der Endfläche mit der Temperatur  $T = T_0$ .

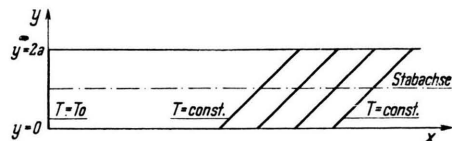


Abb. 12. Zur Berechnung der Temperaturverteilung in einem anisotropen Einkristallstab. Am Ende ( $x=0$ ) wird dem Stab eine Isothermenfläche  $T = T_0$  aufgezungen. In genügend großer Entfernung vom Stabende liegen die Isothermenflächen parallel zueinander. Ihr Winkel gegen die Stabachse wird bestimmt durch den Wärmeleitfähigkeitstensor.

Macht man für die Temperaturverteilung den Ansatz

$$T - T_0 = \varphi(x, y) + Ax + By,$$

so muß die Funktion  $\varphi(x, y)$  so beschaffen sein, daß

$$\varphi(x, y)_{x=0} = -By \text{ und } \varphi(x, y)_{x \rightarrow \infty} = 0$$

ist, und sie die Wärmeleitungsgleichung erfüllt.



Als Bedingung für den adiabatischen Fall wird gefordert, daß  $Q_y$ , der Wärmestrom in  $y$ -Richtung, am Rande, d. h. für  $y = 0$  und  $y = 2a$  verschwindet:

$$Q_y = -\lambda_{yx} \frac{\partial T}{\partial x} - \lambda_{yy} \frac{\partial T}{\partial y} = 0 \quad \text{für } y = \begin{cases} 0 \\ 2a \end{cases}.$$

Da für große  $x$   $\varphi(x, y)$  gegen Null gehen soll, ergibt sich zwischen den Größen  $A$  und  $B$  die Beziehung

$$B = -\frac{\lambda_{yx}}{\lambda_{yy}} A.$$

Nimmt man an, daß die Anisotropie klein ist, so erhält man für  $\varphi(x, y)$  eine Näherungslösung der Form

$$\varphi = \sum_{n=0}^{\infty} b_n e^{-\frac{n\pi}{2a}x} \cos \frac{n\pi}{2a}y.$$

Die Faktoren  $b_n$  lassen sich bestimmen, indem man die Funktion  $f = -By$  nach Fourier entwickelt und einen Koeffizientenvergleich durchführt, derart, daß die Bedingung  $\varphi(x, y)_{x=0} = -By$  erfüllt ist.

Die Größe  $\varphi(x, y)$  charakterisiert den Einfluß der Übergangszone. Wird

$$\varphi \ll Ax + By = A \left( x - \frac{\lambda_{yx}}{\lambda_{yy}} y \right),$$

so liegt der von Kohler für den unendlich langen Stab berechnete Fall vor. Dieser wird in der Entfernung  $x = 4a$  vom Stabende bereits erfüllt sein. Bei einer Stablänge von 200 [mm] und einem Durchmesser  $2a = 4$  [mm] bedeutet das, daß der Wärmestrom über 4% der Stablänge nicht achsenparallel verläuft. Maximal können sich so Abweichungen von 0,02 [ $\mu V^\circ$ ] ergeben.

Diese Betrachtungen können aber nur die Größenordnung der zu erwartenden Abweichungen wiedergeben. Durch die Wärmezufuhr der Zuleitungsdrähte wird die Lage der Isothermenflächen am Stabende auch beeinflusst, so daß — wie in Abb. 8 — im dreidimensionalen Fall ebenfalls die Drehung des Stabes um die Längsachse eine Rolle spielt. Diese Randeffekte bei Messungen an Einkristallen sollen noch der Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

## 8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird aus Messungen der integralen Thermospannung von Zinn gegen Pt 10% Rh zwischen 0° und 280° C die Anisotropie der absoluten Thermospannung von Zinn ermittelt. Die dazu erforderlichen Einkristallstäbe werden aus

Chempur-Zinn der Firma Johnson, Matthey u. Co. nach dem Verfahren von Goß hergestellt. Die Restwiderstandsverhältnisse der Einkristalle liegen bei  $4-11 \cdot 10^{-4}$ . Die Einkristalle haben bei einer nutzbaren Länge von 15–25 [cm] eine bis auf  $\pm 1/2^\circ$  einheitliche Orientierung. Ausgemessen werden 8 Kristallstäbe mit Orientierungswinkeln zwischen  $11 1/2^\circ$  und  $86^\circ$ .

Das Meßverfahren geht auf die Ermittlung der integralen Thermospannung zurück, weil die Anisotropie bei Zinn im Gegensatz zu Wismut verhältnismäßig klein ist, und sich die unmittelbare Bestimmung differentieller Thermospannungen durch kleine Temperaturvariationen infolgedessen verbietet. Die integralen Thermospannungen werden für jede Orientierung durch kubische Gleichungen angenähert und rechnerisch differenziert. Man erhält so die differentiellen Thermospannungen der verschiedenen Zinn-Einkristalle gegen Pt 10% Rh. Mit den in der Literatur niedergelegten Werten für die differentiellen Thermospannungen zwischen Pt 10% Rh und Platin, Platin und Kupfer sowie den absoluten Thermospannungen, die Borelius und Nyström für Kupfer bestimmt haben, kann man die absolute Thermospannung des Zinns berechnen. Die Differentiation und die Unsicherheiten der verschiedenen zur Umrechnung benutzten Literaturangaben bewirken einen Gesamtfehler, der auf  $\pm 15\%$  geschätzt werden kann. Dieser Fehler bezieht sich auf die absolute Höhe der absoluten Thermospannung von Zinn. Der Fehler der einzelnen Orientierungen und der verschiedenen Temperaturen gegeneinander dürfte wesentlich kleiner sein. Aus diesem Grunde darf man auch den Fehler der differentiellen Thermospannung  $e_{||, \perp}$ , also der eigentlichen Anisotropie, mit  $\pm 15\%$  als ausreichend hoch angesetzt ansehen, obwohl sie als kleine Differenz zweier größerer fehlerbehafteter Zahlen auftritt. —

Aus den hohen Werten der Anisotropie des spezifischen Widerstandes und des Wärmeleitvermögens für Zinn wäre man geneigt gewesen, in Analogie, zu den Messungen an Wismut und Zink eine relativ große Anisotropie der Thermospannung an Zinn zu erwarten. Tatsächlich findet man an Zinn eine um etwa  $2 1/2$  Zehnerpotenzen kleinere Anisotropie als an Wismut und eine um etwa den Faktor 50 kleinere Anisotropie als an Zink, denn die prozentuale Anisotropie der Thermospannung

$$\left| \frac{e_{||} - e_{\perp}}{45^\circ} \right|$$

ist am Schmelzpunkt für Wismut und Zink etwa 90%, für Zinn nur etwa 4%. Ebenso wie bei Wismut nimmt die Anisotropie bei steigender Temperatur ab. Die Abweichungen vom  $\cos^2$ -Gesetz sind bei tieferen Temperaturen verhältnismäßig groß und nehmen bei Annäherung an den Schmelzpunkt mit  $(e_{||} - e_{\perp})$  ab.

Am Schmelzpunkt ändert sich die absolute Thermospannung für parallele Orientierung um 1,66 [ $\mu\text{V}/^\circ$ ] und für senkrechte Orientierung um 1,52 [ $\mu\text{V}/^\circ$ ]. Diese Werte stimmen mit den Messungen älterer Autoren an polykristallinem Zinn überein, soweit mit geeigneten Bezugsmetallen gearbeitet wurde.

Für den Temperaturbereich von 20–88° C hat Bridgman Interpolationsformeln für Zinn-Einkristalle von 0°, 45°- und 90°-Orientierung angegeben. Die neu gefundenen Werte zeigen annähernd die gleiche Anisotropie, während die Temperaturabhängigkeit der differentiellen Thermospannung stärker von den Bridgmanschen Formeln abweicht. Diese Abweichungen werden im einzelnen diskutiert; sie dürften im wesentlichen auf die unvollkommenere Definition des von Bridgman als Bezugsmetalls benutzten Kupfers zurückzuführen sein.

Die von Sommerfeld-Bethe und insbesondere von Kohler entwickelten Theorien über die Abhängigkeit der Thermospannung von Reinheitsgrad

und Orientierung werden diskutiert. Der Vergleich zwischen der Theorie und den hier experimentell ermittelten Werten ist nur in beschränktem Umfang möglich, führt aber nach Richtung und Größenordnung zur Übereinstimmung. Speziell bei der Richtungsabhängigkeit ergeben für 45° Orientierung und Zimmertemperatur die experimentellen Werte eine noch größere Abweichung vom  $\cos^2$ -Gesetz als die Theorie nach Kohler. Die an sich sehr kleinen Restwiderstände schwanken von Kristall zu Kristall und können auf die (absolut) kleinen Abweichungen vom  $\cos^2$ -Gesetz einen Einfluß haben, der sich als systematischer Fehler bemerkbar macht und nur schwer abzuschätzen ist. Außerdem werden Randeffekte an den Stabenden die Ergebnisse beeinflussen.

Für die Anregung zu dieser Arbeit danke ich dem Senior Lecturer des Physics Department der Universität Southampton, Mr. S. Weintraub. Dem British Council danke ich für ein zehnmonatiges Stipendium, Herrn Professor Dr. Taylor für die mir gewährte Gastfreundschaft. Herr Professor Dr. Justi ermöglichte mir die Fortführung der Arbeit am Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig und die Benutzung der Tieftemperaturanlagen. Ihm wie Herrn Professor Dr. Kohler danke ich für hilfreiche Förderung und viele anregende Diskussionen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft stellte dankenswerterweise einen Teil der Meßgeräte zur Verfügung.