

Zur Abhängigkeit der spezifischen Wärme von Beryllium bei tiefen Temperaturen von den Verunreinigungen der Probe

E. GMELIN *

Centre National de Recherche sur les Très Basses Températures,
F-38 Grenoble, Frankreich

(Z. Naturforsch. 24 a, 291–292 [1969]; eingeg. am 24. Dezember 1968)

Comparing the low temperature heat capacities of Beryllium, measured by various authors we conclude that the Debye temperature at 0 °K and the electronic specific heat of Be are strongly dependent on small impurities ($\leq 10\,000$ ppm) in the sample. This idea is confirmed by the results of specific heat measurements of three Be-samples, having various purities.

Die elektronischen Eigenschaften und die Gitterdynamik von Beryllium weichen relativ stark von dem üblichen Verhalten der Metalle mit hexagonaler Struktur ab. Sie wurden deshalb in letzter Zeit von mehreren Autotren untersucht. Diese neueren Ergebnisse sind kürzlich von AHLERS¹ zusammengestellt und diskutiert worden. Bei Beryllium bestand auch bis vor kurzem noch eine erhebliche Diskrepanz von etwa 10% zwischen der aus Messungen der elastischen Konstanten einerseits und der spezifischen Wärme andererseits abgeleiteten Debye-Temperaturen. Außerdem streuen die Werte für den Elektronenanteil γ der spezifischen Wärme und den Gitteranteil (Θ nahe 0 °K) außerordentlich; für Θ von ~ 1000 bis fast 1500 °K und für γ von 0,23 bis 0,16 mJ/mol (°K).

Die Wärmekapazität von Beryllium bei tiefen Temperaturen wurde zum ersten Mal von CRISTESCU und SIMON² zwischen 10 °K und 300 °K an einer 99% reinen Probe gemessen. Durch Extrapolation gegen 0 °K kann der Grenzwert der Debye-Temperatur Θ_0 zu $\Theta_0 \approx 1000 - 1100$ °K bestimmt werden. Bei den Messungen wurde auch eine Anomalie in der spezifischen Wärme in der Nähe von 11 °K beobachtet. Aus diesem Grund wurden die Messungen von HILL und SMITH³ mit einer 99,5% (5000 ppm Verunreinigung) reinen Probe überprüft, wobei das Maximum nicht mehr auftrat. $\Theta_0 = 1160$ °K wurde als Debye-Temperatur gefunden und der Elektronenanteil γ der spezifischen Wärme zu $\gamma = 0,23$ mJ/mol (°K) bestimmt. Dieser Wert von γ ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem von SEITZ⁴ aus den Bandstrukturrechnungen von HERRING und HILL⁵ abgeleiteten Wert, $\gamma = 0,23$.

Diese Rechnungen wurden allerdings nur für relativ wenige Punkte in der Brillouin-Zone ausgeführt. In Beryllium liegt aber die Fermi-Energie nahe neben einem Minimum in der Dichteverteilungskurve, das mit

diesen Rechnungen nur ungenau erfaßt wurde. Genauere Rechnungen (80 000 Punkte in der BZ) von LOUCKS⁶ ergaben $\gamma = 0,166$, also einen wesentlich niedrigeren Wert als den experimentellen. Der kürzlich aus den elastischen Konstanten von ALERS und NEIGHBOURS⁷ berechnete Wert $\Theta_0 = 1462$ °K weicht ebenfalls stark von dem experimentellen Wert $\Theta_0 = 1160$ °K ab.

REICH und Mitarbeiter⁸ fanden $\Theta_0 = 1240$ °K, abgeleitet aus der Widerstandsmessung an einer Probe mit 1200–1600 ppm Verunreinigungen. Von uns ausgeführte spezifische Wärmemessungen⁹ an einer noch reinen Probe (Widerstandsverhältnis 200; 100 ppm Verunreinigungen) ergaben $\Theta_0 = 1390 \pm 30$ °K und $\gamma = 0,184 \pm 0,002$ mJ/mol (°K). Schließlich bestimmte kürzlich AHLERS¹ an einer Probe mit dem Widerstandsverhältnis 1100 die Werte $\Theta_0 = 1481 \pm 16$ °K und $\gamma = 0,1714 \pm 0,008$ mJ/mol (°K), in relativ guter Übereinstimmung mit den theoretischen Werten von Θ und γ .

Wir möchten nun beim Vergleich dieser Ergebnisse auf die erstaunliche Tatsache hinweisen, daß die scheinbar inkonsistenten Resultate für Θ_0 und γ sich eindeutig als Funktion der in der Probe enthaltenen Verunreinigungen einordnen lassen. γ erniedrigt und Θ_0 erhöht sich auch im Bereich *kleinster* Verunreinigungen, und sie nähern sich mit zunehmender Reinheit der Probe den oben angeführten theoretischen Werten, wie es in Abb. 1 veranschaulicht wird.

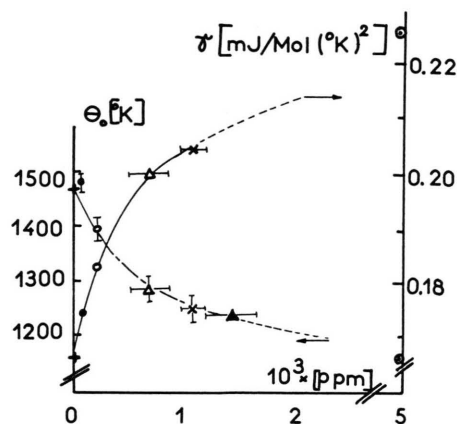


Abb. 1. Grenzwerte der Debye-Temperaturen, Θ_0 , für $T = 0$ °K für Be und Elektronenanteil der spezifischen Wärme, γ , als Funktion der Probenverunreinigungen (in ppm).

+ Theoretische Werte^{6, 7}.
● AHLERS¹.
▲ REICH, KINH, BONMARIN⁸.
△, ○, × Gemessene Werte.
○ HILL, SMITH³.

* Jetzige Adresse: Physikalisches Institut, Experimentelle Physik III, Universität Würzburg, Röntgenring 8.

¹ G. AHLERS, Phys. Rev. **145**, 419 [1966].

² S. CRISTESCU u. F. E. SIMON, Z. Phys. Chem. **B 25**, 273 [1934].

³ R. W. HILL u. P. L. SMITH, Phil. Mag. **44**, 636 [1953].

⁴ F. SEITZ, Modern Theory of Solids, McGraw-Hill Book Comp., New York 1940.

⁵ C. HERRING u. A. G. HILL, Phys. Rev. **58**, 132 [1940].

⁶ T. L. LOUCKS, Phys. Rev. **134**, A 1618 [1964].

⁷ G. A. ALERS u. J. R. NEIGHBOURS, J. Appl. Phys. **31**, 99 [1960].

⁸ R. REICH, V. Q. KINH u. J. BONMARIN, C. R. Acad. Sci. Paris **256**, 5558 [1963].

⁹ E. GMELIN, C. R. Acad. Sci. Paris **259**, 3459 [1964].



Wir haben darum unsere früheren Messungen, die zwischen 1 und 4 °K ausgeführt worden waren, mit einer anderen Meßapparatur¹⁰ wiederholt und auf einen größeren Temperaturbereich ausgedehnt (1 bis 100 °K) und berichten noch von zwei früher ausgeführten Messungen an etwas unreineren Proben.

Die Probe I sowie ihre Herstellung⁹ und die Meßapparatur¹⁰ wurden schon ausführlich beschrieben. Proben II und III, hergestellt wie I, enthielten 500 bis 800 ppm bzw. 1000–1200 ppm Verunreinigungen (etwa im gleichen Verhältnis wie Probe I).

Als Thermometer fanden Kohlewiderstände ($T < 20$ °K) und Platinwiderstände ($T > 20$ °K) Verwendung, die gegen den Dampfdruck des Heliums bzw. oberhalb von 4 °K mit einem Gasthermometer geeicht

wurden^{10, 11}. Wegen der äußerst geringen Wärmekapazität von Beryllium ist die Messung seiner spezifischen Wärme etwas problematisch. Der Beitrag der Probenhalterung (mit Thermometern und Heizwiderstand) liegt bei tiefen Temperaturen bei etwa 80–85%. Daher wurde die Probenhalterung mit der gleichen Sorgfalt wie die Probe selbst gemessen. Die Ungenauigkeit der spezifischen Wärme beträgt etwa 1%.

Als Ergebnisse zeigt Abb. 2 die Debye-Temperatur als Funktion der Temperatur zwischen 1 und 100 °K zusammen mit den Meßdaten von AHLERS¹, HILL und SMITH³ sowie ALERS und NEIGHBOURS⁷ und Tab. 1 die numerischen Werte von Θ_0 und γ für Proben I–III.

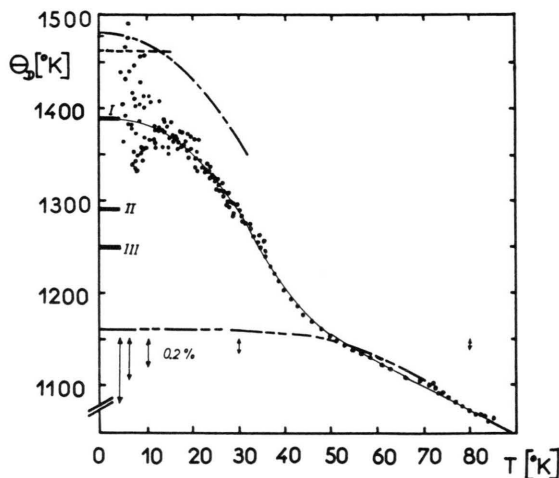


Abb. 2. Meßwerte der spezifischen Wärme von Beryllium, dargestellt als Abhängigkeit der Debye-Temperatur, Θ , von der Temperatur, T (°K).

- Meßwerte für Probe I,
- Grenzwert der Debye-Temperatur bei $T=0$ °K für die Proben I–III (Messungen zwischen 1 °K und 4 °K),
- Berechnet aus den elastischen Konstanten⁷,
- · - · - AHLERS¹,
- · - · - HILL, SMITH³,
- ↑ Änderung der Debye-Temperatur, wenn die gemessene Gesamtwärmekapazität sich um 0,2% ändert.

Probe	Verunreinig. in ppm	Θ_0 (°K)	γ (mJ/Mol °K)
I	100	1390 ± 30	$0,184 \pm 0,002$
II	500–800	1290 ± 30	$0,200 \pm 0,002$
III	1000–1200	1250 ± 30	$0,204 \pm 0,002$

Tab. 1.

Die Messungen von Probe I stimmen oberhalb von 50–60 °K mit denen von HILL und SMITH überein. Der Einfluß von Verunreinigungen spielt in diesem Temperaturbereich also keine Rolle mehr. Die Abhängigkeit $\Theta = f(T)$ gleicht zwischen 1 und 30 °K der von AHLERS gemessenen. Bei 30 °K ($T/\Theta_0 \sim 0,02$) hat sich die Debye-Temperatur um 7% verringert, was bei hexagonalen Strukturen nicht außergewöhnlich ist.

Man sieht sofort, daß sich die ausgeführten Messungen zwanglos in die Reihe der anderen Meßwerte in Abb. 1 einfügen lassen. Die starke Abhängigkeit von Θ_0 und γ bei tiefen Temperaturen von Probenverunreinigungen in kleinsten Mengen, eine Tatsache, die bisher bei keinem anderen Metall gefunden wurde und der auch in keiner der bisherigen Gittertheorien Rechnung getragen wurde, scheint damit einwandfrei erwiesen. Aus der Betrachtung der speziellen Bandstruktur von Beryllium^{4, 6} und der außergewöhnlich starken Änderung der Elektronenzustandsdichte in der Nähe der Fermi-Energie kann jedoch ein starker Einfluß von Fremdatomen auf den Elektronenanteil γ erwartet werden. Es wäre sicher interessant, diese Abhängigkeit theoretisch und experimentell systematisch zu untersuchen.

¹⁰ E. GMELIN, Cryogenics **7**, 225 [1967].

¹¹ E. GMELIN u. K. H. GOBRECHT, Z. angew. Physik **24**, 21 [1967]. — E. GMELIN, Thèse d'Etat ès Sciences, Grenoble 1968.