

## 5. Einfluß der Primärmasse auf die Elektronenkomponente

Die Abb. 5 zeigt, daß der Mittelwert des Quotienten (hier: Der Quotient der Mittelwerte) aus der zentralen Elektronendichte und der Gesamtteilchenzahl mit wachsender Primärmasse bei fester Primärenergie (verhältnismäßig schwach) abfällt<sup>17</sup>. Die Schwankungen sind auch bei festen Anfangswerten sehr groß (in 133 p-induzierten Schauern der Primärenergie  $E_0 = 4 \cdot 10^{15}$  eV lag  $\Delta_e/N_e$ , bezogen auf die Fläche  $0,2 \times 0,2$  m<sup>2</sup>, zwischen  $1,2 \cdot 10^{-3}$  m<sup>-2</sup> und  $5,1 \cdot 10^{-2}$  m<sup>-2</sup>). Die mittleren Abweichungen vom Mittelwert des Quotienten hängen von der Primärmasse ab. Sie eignen sich aber weniger für eine Ab-

schätzung der primären chemischen Zusammensetzung, weil der Mittelwert  $\Delta_e/N_e$  selbst sowohl von den Anfangswerten als auch vom Wechselwirkungsmodell abhängt<sup>20, 21</sup>.

Auf den Vorschlag, Mehrfachkerne der Elektronendichteverteilung<sup>22</sup> im achsennahen Bereich großer Luftschaer als ein Kriterium für das Vorkommen schwerer Primärteilchen anzusehen, braucht hier nicht eingegangen zu werden, denn wir haben durch die Simulierung dieser Dichteverteilung<sup>23, 24</sup> nachgewiesen<sup>25</sup>, daß die Häufigkeit signifikanter elektromagnetischer Mehrfachkerne unter konventionellen Voraussetzungen über die Vielfacherzeugung von Mesonen sehr klein ist.

<sup>20</sup> K. O. THIELHEIM u. R. BEIERSDORF, 1-st Europ. Symp. on Cosmic Rays, Lodz 1968, unveröffentlicht.

<sup>21</sup> K. O. THIELHEIM u. R. BEIERSDORF, J. Phys. A (Proc. Phys. Soc. London) **3**, 79 [1970].

<sup>22</sup> A. BAKICH, C. B. A. MCCUSKER u. M. M. WINN (preprint 1970, erscheint im J. Phys. A) schließen aus Beobachtungen an Mehrfachkernen der Elektronendichteverteilung, daß die Zusammensetzung der Primärstrahlung bei  $10^{15}$  eV etwa dieselbe ist wie bei  $10^{10}$  oder  $10^{13}$  eV, daß der Anteil schwerer Primärteilchen oberhalb von  $10^{16}$  eV anwächst, ferner, daß bei diesen Energien sehr viel größere Werte

des Transversalimpulses von Sekundärteilchen vorkommen als zwischen  $10^9$  und  $10^{14}$  eV. Die statistische Signifikanz dieser Beobachtungen bedarf aber wohl noch einer Klärung.

<sup>23</sup> K. O. THIELHEIM, E. K. SCHLEGEL u. R. BEIERSDORF, Proc. 10-th Int. Conf. on Cosmic Rays, Calgary 1967, **2**, 189.

<sup>24</sup> K. O. THIELHEIM, E. K. SCHLEGEL u. R. BEIERSDORF, J. Geophys. Res. **73**, 5012 [1968].

<sup>25</sup> In Rastern von  $10 \times 10$  cm<sup>2</sup> auf einer Fläche von  $5 \times 5$  m<sup>2</sup> für etwa 500 Schauer.

# Thermodynamische Analyse kalorimetrischer Messungen an Aluminium und Wolfram im Bereich hoher Temperaturen

UDO SCHMIDT, OTMAR VOLLMER und RUDOLF KOHLHAAS

Abteilung für Metallphysik im II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln

(Z. Naturforsch. **25 a**, 1258—1264 [1970] ; eingegangen am 28. März 1970)

Mit Hilfe eines quasi-adiabatisch und kontinuierlich arbeitenden Hochtemperatur-Kalorimeters wurde die spezifische Wärme von Aluminium und Wolfram sowie die Schmelzwärme von Aluminium gemessen. Eine atomistische thermodynamische Analyse ermöglicht eine Aussage über den Beitrag der anharmonischen Gitterschwingungen zur spezifischen Wärme bei konstantem Volumen.

## 1. Einleitung

Es gibt zwei Möglichkeiten, aus dem Temperaturgang der spezifischen Wärme physikalische Folgerungen zu ziehen: 1. die rein phänomenologische Methode, die die thermodynamischen Funktionen liefert, und 2. die mikroskopische Behandlung, die die Eigenschaft eines Systems, Energie aufnehmen zu können, deutet und zu einer additiven Aufspaltung der spezifischen Wärme in als voneinander unabhängig betrachtete Anteile führt. Ziel der Arbeit soll es sein, diese verschiedenen Anteile — insbesondere den Anteil der anharmonischen Gitterschwingungen — für Aluminium und Wolfram aus den Meßdaten zu ermitteln.

Sonderdruckanforderungen an U. SCHMIDT, Abteilung für Metallphysik im II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln, D-5000 Köln 41, Universitätsstr. 14.

## 2. Meßergebnisse

Mit dem von BRAUN, KOHLHAAS u. VOLLMER<sup>1</sup> entwickelten quasi-adiabatisch arbeitenden Hochtemperaturkalorimeter wurden die spezifischen Wärmen von Aluminium und Wolfram sowie die Schmelzwärme von Aluminium bestimmt. Als mittlere Gesamtfehler der Messungen ergeben sich:

im festen Zustand  $(\Delta c_p/c_p)_{\text{mitt}} = \pm 2\%$ ,  
im flüssigen Zustand  $(\Delta c_p/c_p)_{\text{mitt}} = \pm 3\%$ ,  
für die Schmelzwärme  $(\Delta(\Delta h_{\text{sm}})/\Delta h_{\text{sm}})_{\text{mitt}} = \pm 1\%$ .

Für die Messungen an Aluminium standen mehrere Proben zur Verfügung, die aus einem polykristallinen Stab der

<sup>1</sup> M. BRAUN, R. KOHLHAAS u. O. VOLLMER, Z. angew. Phys. **25**, 365 [1968].



Reinheit 99,99% hergestellt wurden. Nach Angaben des Herstellers\* enthielt der Stab folgende Verunreinigungen in Gewichts-ppm:

Cu	Mn	Mg	Si	Fe	Zn	Ti
7	1,5	8,5	10	8,5	< 6	< 10

Für die Messungen an Wolfram wurde eine vom Hersteller\*\* gefertigte polykristalline Probe der Reinheit 99,9% verwendet, die folgende Verunreinigungen in Gewichts-ppm enthielt:

Mo	Si	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	C	Fe	Ni	Zn	Cu	Co
640	54	19	5,0	2,7	13	23	1,2	< 0,1	< 0,1	< 0,2

Die Masse der eingesetzten Proben betrug jeweils etwa 1,7 g-Atom. Zur Reinigung und zur Homogenisierung wurde jede Probe in meßbarem Zustand mehrere Stunden bei einer Temperatur von etwa 800 K (Al) bzw. 1300 K (W) im Hochvakuum ( $10^{-5}$  Torr) gegläht und danach sehr langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt. Bei der Messung ergab sich außerhalb von Umwandlungsbereichen eine Aufheizgeschwindigkeit von etwa 5 K/min. Der Schmelzprozeß des Aluminiums dauerte etwa 45 min und erstreckte sich über ein Intervall von 10 K. Die Proben zeigten nach der Messung keine Anlaufspuren; Gewichtsverluste waren nicht feststellbar. Die Aluminiumschmelzen ließen sich jedoch nach dem Erstarren nicht aus den verwendeten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegeln entfernen.

### 2.1. Aluminium

Tab. 1 vergleicht die gemessene Schmelzwärme mit den von HULTGREN u. Mitarb.<sup>2</sup> sowie KUBASCHEWSKI<sup>3</sup> veröffentlichten kritischen Mittelwerten. Es ergibt sich eine sehr

Autoren	$\Delta h_{sm}$ [J/g-Atom]
eigene Messungen	$10\,700 \pm 100$
R. HULTGREN et al.	$10\,790 \pm 125$
O. KUBASCHEWSKI	$10\,460 \pm 125$

Tab. 1. Die Schmelzwärme von Aluminium.

gute Übereinstimmung. Die eigenen Meßergebnisse der spezifischen Wärme des Aluminiums sind in Tab. 2 wiedergegeben und in Abb. 1 den in der Literatur mitgeteilten Daten anderer Autoren gegenübergestellt<sup>2,4-6</sup>. Im festen Bereich weichen die Werte um etwa 3% voneinander ab. Nur zu den Meßergebnissen von BROOKS und BINGHAM<sup>4</sup> ergibt sich ab etwa 700 K ein Unterschied bis zu 7%. Beim Übergang fest-flüssig verkleinert sich die spezifische Wärme um 10%, während HULTGREN u. Mitarb.<sup>2</sup> nur eine Verringerung von 6% angeben. Besonders hinzuweisen ist auf die starke Strukturierung der  $c_p$ -Kurve im flüssigen Bereich. Sie steht im Gegensatz zu dem von HULTGREN u. Mitarb.<sup>2</sup> auf Grund von Wärmeinhaltmessungen angegebenen Verlauf. Die gemessenen Anomalien deuten auf Umwandlungen im flüssigen Aluminium bei 1045 K, 1135 K

und 1225 K hin. Von LIHL und SCHWAIGER<sup>7</sup> wurden bei etwa den gleichen Temperaturen (1048 K und 1128 K) mit Hilfe einer Schwingtiegelmethode unstetige Änderungen der Viskosität des flüssigen Aluminiums gemessen und als unstetige Änderung der Koordinationszahl gedeutet. Die dritte Anomalie bei 1225 K konnte von ihnen nicht gefunden werden, da ihre Messungen nur bis 1173 K reichten.

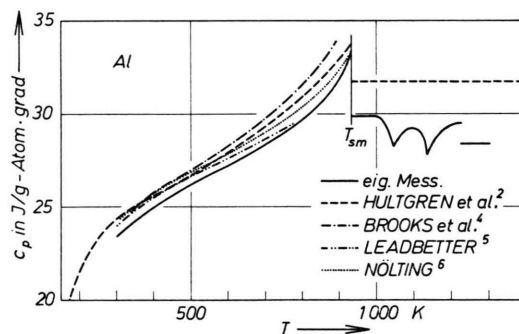


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von Aluminium.

### 2.2. Wolfram

Die eigenen Meßergebnisse der spezifischen Wärme des Wolframs sind in Tab. 3 wiedergegeben und in Abb. 2 den in der Literatur veröffentlichten Daten anderer Autoren<sup>2,8</sup> gegenübergestellt. Im Temperaturbereich unter 1300 K liegen die eigenen Ergebnisse etwa 3% tiefer, während sie oberhalb 1500 K mit den von HULTGREN u. Mitarb.<sup>2</sup> angegebenen Werten gut übereinstimmen. Hier liegen die Daten von KIRILLIN u. Mitarb.<sup>8</sup> um etwa 4% höher.

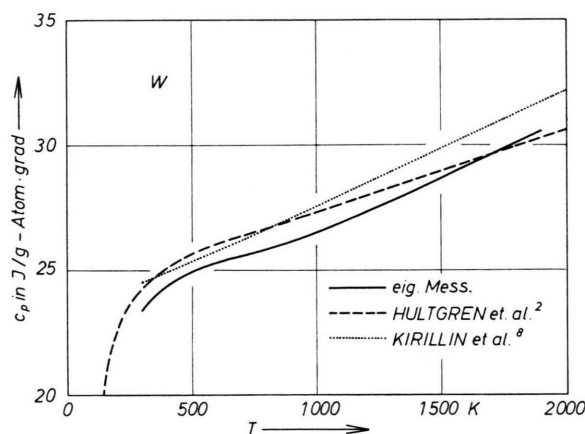


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von Wolfram.

\* Vereinigte Aluminium-Werke AG, Bonn.

\*\* Metallwerke Plansee, Reutte/Tirol.

<sup>2</sup> R. HULTGREN, R. L. ORR u. K. K. KELLEY, Supplement to Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, University of California, Berkeley 1969.

<sup>3</sup> O. KUBASCHEWSKI, Z. Elektrochem. **54**, 275 [1950].

<sup>4</sup> C. R. BROOKS u. R. E. BINGHAM, J. Phys. Chem. Sol. **29**, 1553 [1968].

<sup>5</sup> A. J. LEADBETTER, J. Phys. C **2**, 1481 [1968].

<sup>6</sup> J. NÖLTING, private Mitteilung.

<sup>7</sup> F. LIHL u. A. SCHWAIGER, Z. Metallk. **58**, 777 [1967].

<sup>8</sup> V. A. KIRILLIN, A. E. SHEINDLIN u. V. YA. CHEKHOVSKOI, Dokl. Acad. Nauk UdSSR **142**, 1323 [1962].

$T$ K	$c_p^{\text{exp}}$ J/g-Atom · grad	$\Delta h_p(T)$ J/g-Atom	$\Delta s_p(T)$	$c_{\text{vM}}^{\text{exp}}$	$c_{\text{vR}}^{\text{exp}}$ J/g-Atom · grad	$c_{\text{vG}}^{\text{h}} + c_{\text{E}}$	$c_{\text{vG}}^{\text{anh}}$
300	23,4	0	0	22,4	22,4	23,2	— 0,8
350	24,3	1 210	3,69	23,0	23,0	23,8	— 0,8
400	25,0	2 450	6,98	23,4	23,4	24,3	— 0,9
450	25,7	3 720	9,97	23,7	23,7	24,6	— 0,9
500	26,2	5 010	12,69	23,9	23,9	24,8	— 0,9
550	26,7	6 320	15,16	24,0	24,0	25,0	— 1,0
600	27,2	7 670	17,51	24,1	24,1	25,2	— 1,1
650	27,8	9 040	19,61	24,1	24,1	25,3	— 1,2
700	28,4	10 440	21,49	24,1	24,2	25,5	— 1,4
750	29,0	11 860	23,65	24,1	24,2	25,6	— 1,5
800	29,7	13 330	25,54	23,9	24,2	25,7	— 1,8
850	30,6	14 830	27,36	23,9	24,3	25,8	— 1,9
900	31,8	16 390	29,14	23,5	24,5	25,9	— 2,4
(s) 933,25 ( $T_{\text{sm}}$ )	33,4	17 430	30,29	24,0	25,4	26,0	— 2,0
(l) 933,25	29,9	28 130	41,78				
950	29,9	28 670	42,35				
1000	29,9	30 160	43,88				
1025	29,4						
1045 ( $T_{\text{U1}}$ )	28,3						
1050	28,5	31 630	45,31				
1075	29,2						
1100	29,2	33 080	46,66				
1125	28,8						
1135 ( $T_{\text{U2}}$ )	27,8						
1150	28,5	34 510	47,94				
1175	29,2						
1200	29,4	35 960	49,18				
1225 ( $T_{\text{U3}}$ )	29,5						
1225	28,4						
1250	28,4	37 410	50,36				
1300	28,4	38 830	51,47				

Tab. 2. Die spezifische Wärme und ihre Anteile, sowie die Enthalpie und die Entropie von Aluminium zwischen 300 K und 1300 K.

$T$ K	$c_p^{\text{exp}}$ J/g-Atom · grad	$\Delta h_p(T)$ J/g-Atom	$\Delta s_p(T)$	$c_v^{\text{exp}}$ J/g-Atom · grad	$c_{\text{vG}}^{\text{h}} + c_{\text{E}}$	$c_{\text{vG}}^{\text{anh}}$
300	23,4	0	0	23,2	23,2	0
350	24,0	—	—	—	—	—
400	24,4	2 400	6,85	24,2	24,2	0
450	24,7	—	—	—	—	—
500	24,9	4 870	12,32	24,7	24,7	0
550	25,1	—	—	—	—	—
600	25,3	7 380	16,87	25,0	25,0	0
650	25,4	—	—	—	—	—
700	25,6	9 920	20,77	25,2	25,2	0
750	25,7	—	—	—	—	—
800	25,8	12 790	24,19	25,4	25,4	0
850	26,0	—	—	—	—	—
900	26,1	15 080	27,24	25,6	25,5	0,1
950	26,3	—	—	—	—	—
1000	26,5	17 710	30,00	25,9	25,7	0,2
1050	26,7	—	—	—	—	—
1100	26,9	20 380	32,54	26,2	25,8	0,4
1150	27,1	—	—	—	—	—
1200	27,3	23 090	34,89	26,5	25,9	0,6
1250	27,5	—	—	—	—	—
1300	27,8	25 840	37,09	26,9	26,0	0,9
1350	28,0	—	—	—	—	—
1400	28,2	28 650	39,16	27,3	26,1	1,2
1450	28,5	—	—	—	—	—
1500	28,7	31 490	41,11	27,6	26,2	1,4
1550	28,9	—	—	—	—	—
1600	29,2	34 380	42,96	27,9	26,3	1,6
1650	29,4	—	—	—	—	—
1700	29,6	37 320	44,73	28,3	26,4	1,9
1750	29,9	—	—	—	—	—
1800	30,1	40 300	46,43	28,6	26,5	2,1
1850	30,3	—	—	—	—	—
1900	30,6	43 330	48,07	29,0	26,6	2,4

Tab. 3. Die spezifische Wärme und ihre Anteile, sowie die Enthalpie und die Entropie von Wolfram zwischen 300 K und 1900 K.

### 3. Thermodynamische Funktionen

Die thermodynamischen Funktionen Enthalpie  $h$  und Entropie  $s$  lassen sich direkt aus der bei konstantem Druck gemessenen spezifischen Wärme berechnen, und zwar nach den Beziehungen:

$$dh_p = c_p \cdot dT$$

und  $ds_p = dh_p/T = c_p \cdot d\ln T$ .

Diese beiden thermodynamischen Funktionen sind in den Tab. 2 und 3 zusammen mit den zugehörigen spezifischen Wärmen für Aluminium und Wolfram aufgestellt. Es bedeuten:

$$\Delta h_p(T) = h_p(T) - h_p(300)$$

und  $\Delta s_p(T) = s_p(T) - s_p(300)$ .

### 4. Die verschiedenen Anteile der spezifischen Wärme

Zur Deutung des Temperaturverlaufes der spezifischen Wärme eines Stoffes werden die verschiedenen Mechanismen der Energieaufnahme als voneinander unabhängig betrachtet. Das führt zu einer additiven Aufspaltung der spezifischen Wärme in verschiedene Anteile, deren Berechnung auf der Grundlage einfacher Modelle mit statistischen Methoden durchgeführt wird. Im folgenden werden zunächst die geläufigsten Ergebnisse dieser Rechnungen aufgeführt. Mit ihrer Hilfe wird sodann der Anteil der anharmonischen Gitterschwingungen aus den experimentellen Kurven abgeleitet.

Für einen Vergleich der bei konstantem Druck gemessenen spezifischen Wärme  $c_p^{\text{exp}}$  mit der aus den theoretischen Berechnungen folgenden spezifischen Wärme  $c_v^{\text{th}}$  bei konstantem Volumen rechnet man  $c_p^{\text{exp}}$  mit Hilfe der thermodynamischen Beziehung

$$c_v^{\text{exp}} = c_p^{\text{exp}} - \frac{\beta^2(T) v(T)}{\kappa(T)} T, \quad \text{mit} \quad \beta(T) = 3\alpha(T) \quad (1)$$

und experimentell bestimmter Daten der isothermen Kompressibilität  $\kappa(T)$ , des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha(T)$  und des Molvolumens  $v(T)$  in  $c_v^{\text{exp}}$  um. Dazu ist es nötig, den Temperaturgang der verwendeten Größen möglichst genau zu kennen.

Bisher ist bei vielen Metallen der Temperaturgang der isothermen Kompressibilität unbekannt. Daher kann in diesen Fällen die Umrechnung von  $c_p$  in  $c_v$  nicht nach Gl. (1) erfolgen, sondern es müssen die nicht streng gültigen Gleichungen von NERNST und LINDEMANN<sup>9</sup> oder von GRÜNEISEN<sup>10</sup> herangezogen werden. Für Aluminium sind Messungen von  $\kappa(T)$  bis zum Schmelzpunkt erst in jüngster Zeit von GERLICH und FISHER<sup>11</sup> veröffentlicht worden. Außerdem existiert eine Messung von SUTTON<sup>12</sup> bis 773 K. Die angegebenen Ergebnisse stimmen bei Raumtemperatur überein, differieren jedoch bei 773 K um mehr als 20%. Den eigenen Berechnungen liegen die Werte von GERLICH und FISHER<sup>11</sup> zugrunde, da hier bis zum Schmelzpunkt gemessen wurde. Für Wolfram wurden Meßwerte von  $\kappa(T)$  folgender Autoren benutzt: BERNSTEIN<sup>13</sup> (280 K bis 1573 K) sowie LOWRIE und GONAS<sup>14</sup> (300 K bis 2073 K). Die angegebenen Daten weichen um weniger als 2% voneinander ab.

Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient kann sowohl durch direkte makroskopische Ausdehnungsmessungen ( $\alpha_M(T)$ ) als auch durch röntgenographische Gitterparameter-Messungen ( $\alpha_R(T)$ ) ermittelt werden. Makroskopisch werden alle Einflüsse, die eine thermische Ausdehnung bewirken, wie Anharmonizität der Gitterschwingungen und Bildung von Leerstellen, gemeinsam erfaßt. Im Gegensatz dazu liefert die röntgenographische Methode nur die Aufweitung infolge der Gitterparametervergrößerung, an der alle Atome gleichmäßig beteiligt sind. Sie wird durch die Anharmonizität der Gitterschwingungen verursacht. Hier geht die Bildung von Leerstellen insofern in die Meßgröße ein, als Atome in der Umgebung einer Leerstelle etwas in sie hinein relaxieren. Das ergibt jedoch nur einen um eine Größenordnung kleineren Beitrag zum gemessenen  $\alpha$  als bei der makroskopischen Bestimmung. Dieser Beitrag wird daher im allgemeinen vernachlässigt.

Im folgenden soll also davon ausgegangen werden, daß der Einfluß von Leerstellenbildung auf die thermische Ausdehnung eines Körpers bei einer makroskopischen Messung erfaßt ist, während er bei einer röntgenographischen Bestimmung unberücksichtigt bleibt. Nach Gl. (1) ergeben sich damit

<sup>9</sup> F. A. LINDEMANN, Phys. Z. **11**, 609 [1910].

<sup>10</sup> E. GRÜNEISEN, Handb. d. Physik **x**, 27 [1926].

<sup>11</sup> D. GERLICH u. E. S. FISHER, J. Phys. Chem. Sol. **30**, 1197 [1969].

<sup>12</sup> P. M. SUTTON, Phys. Rev. **91**, 816 [1953].

<sup>13</sup> B. T. BERNSTEIN, J. Appl. Phys. **33**, 2140 [1962].

<sup>14</sup> R. LOWRIE u. A. M. GONAS, J. Appl. Phys. **36**, 2189 [1965].



zwei verschiedene Werte für  $c_v^{\text{exp}}: c_{vM}^{\text{exp}}$  ohne den Anteil der Leerstellen an der spezifischen Wärme und  $c_{vK}^{\text{exp}}$  mit diesem Anteil.

Bei Aluminium unterscheiden sich  $\alpha_M(T)$  und  $\alpha_R(T)$  ab 600 K. Aus ihrer Differenz, die bis 900 K auf etwa 8% anwächst, lassen sich Konzentration und Bildungsenergie von Einfachleerstellen berechnen<sup>15,16</sup>. Die eigenen Rechnungen an Aluminium benutzen Werte für  $\alpha_M(T)$  und  $\alpha_R(T)$  von SIMMONS und BALLUFFI<sup>15</sup> (498 K bis 923 K) sowie BIANCHI u. Mitarb.<sup>16</sup> (298 K bis 926 K). Die angegebenen Daten stimmen im wesentlichen überein. Außerdem wurden Meßwerte von NIX und MAC NAIR<sup>17</sup> herangezogen. Auf den von ihnen mitgeteilten Raumtemperaturwert sind die Messungen von SIMMONS und BALLUFFI<sup>15</sup> bezogen.

Für Wolfram existieren bisher keine röntgenographischen Messungen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Da die hier interessierenden Temperaturen im Vergleich zum Schmelzpunkt von 3680 K niedrig liegen, dürfte ein Unterschied zwischen  $\alpha_M(T)$  und  $\alpha_R(T)$  nicht zu erwarten sein. Zur Berechnung von  $c_v^{\text{exp}}$  wurden Daten aus dem Handbuch des American Institute of Physics<sup>18</sup> verwendet. Diese Daten stimmen in den jeweils gemessenen Temperaturintervallen mit denen folgender Autoren im wesentlichen überein: KRAFTMAKHER und CHEREMESINA<sup>19</sup>, SMITSHELLS<sup>20</sup> und V'YNGOV und GUMENYUK<sup>21</sup>. Das Molvolumen von Aluminium und Wolfram wurde nach den von SCHRAMM<sup>22</sup> bei Raumtemperatur angegebenen Werten und den für  $\alpha(T)$  benutzten Daten berechnet.

Die theoretisch gewonnene spezifische Wärme  $c_v^{\text{th}}$  setzt sich additiv aus folgenden Beiträgen zusammen: dem Anteil  $c_E$  der nicht lokalisierten Elektronen, dem Anteil  $c_{vG}^h$  der harmonischen Gitterschwingungen, dem Anteil  $c_{vG}^{\text{anh}}$  der anharmonischen Gitterschwingungen, dem Anteil  $c_{vG}^F$  der Gitterfehlordnung und einem eventuellen Restanteil, der z. B. bei den ferromagnetischen Metallen

Eisen, Kobalt und Nickel einen ferromagnetischen Anteil  $c_M$  enthält:

$$c_v^{\text{th}} = c_E + c_{vG}^h + c_{vG}^{\text{anh}} + c_{vG}^F (+ c_{\text{Rest}}). \quad (2)$$

Für den Beitrag der nicht lokalisierten Elektronen zum Gesamtbetrag der spezifischen Wärme liefert die Theorie die Näherung<sup>23</sup>

$$c_E = \frac{\pi^2}{3} k^2 Z(\zeta_0) T (1 + F(\zeta_0) T^2 + \dots) \\ = \gamma T (1 + F T^2 + \dots).$$

Hierin bedeutet  $Z(\zeta_0)$  die Zustandsdichte der Elektronen an der Fermi-Grenze  $\zeta_0$  für  $T = 0$  K;  $F(\zeta_0)$  ist ein Faktor, der erste und zweite Ableitungen von  $Z$  nach der Energie an der Fermi-Grenze enthält.  $c_E$  hängt also stark von der Bandstruktur in der Umgebung der Fermi-Energie ab. Für freie Elektronen ergibt sich

$$c_E = \gamma T \left\{ 1 - \frac{3\pi^2}{10} \left( \frac{T}{T_0} \right)^2 \right\}, \quad (3)$$

worin  $T_0$  die Entartungstemperatur ( $k T_0 = \zeta_0$ ) ist. Die Berechnung von  $c_E$  nach Gl. (3) geschah mit folgenden Werten:

$$\gamma_{\text{Al}} = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ J/g-Atom grad}^2 \\ (\text{GSCHNEIDNER}^{24}, \text{BERG}^{25} \text{ und } \text{PHILIPS}^{26}) \\ \gamma_{\text{W}} = 0,9 \cdot 10^{-3} \text{ J/g-Atom grad}^2 \\ (\text{HEINIGER}, \text{BUCHER} \text{ und } \text{MÜLLER}^{27}).$$

Der zweite Term in Gl. (3) ist wegen  $T/T_0 < 0,03$  vernachlässigt. Für Wolfram liegen außerdem Rechnungen von KATSUKI und SHIMIZU<sup>28</sup> über den Temperaturverlauf von  $\gamma$  vor. Sie zeigen einen leichten Anstieg von  $\gamma$  bei höheren Temperaturen. Dennoch wurde mit konstantem  $\gamma$  gerechnet, da die Abweichung sehr gering ist.

Zur Bestimmung des Gitteranteils der spezifischen Wärme wird von einer potentiellen Energie  $\phi$  der Gitteratome als Funktion der Kernkoordinaten ausgegangen, aus der die kalorischen und thermischen Eigenschaften des Kristalls abgeleitet werden

<sup>15</sup> R. O. SIMMONS u. R. W. BALLUFFI, Phys. Rev. **117**, 52 [1960].

<sup>16</sup> G. BIANCHI, D. MALLEJAC, C. JANOT u. G. CHAMPIER, C. R. Acad. Sci. Paris **263 B**, 1404 [1966].

<sup>17</sup> F. C. NIX u. D. MACNAIR, Phys. Rev. **60**, 597 [1941].

<sup>18</sup> American Institute of Physics, Handbook, 2. Ausg. [1963], S. 4–66.

<sup>19</sup> YA. A. KRAFTMAKHER u. I. M. CHEREMESINA, Zh. Priklad. Mekh. Tekh. Fiz. UdSSR **2**, 114 [1965].

<sup>20</sup> C. J. SMITSHELLS, Tungsten, Chapman and Hall, London 1952.

<sup>21</sup> P. N. V'YNGOV u. V. S. GUMENYUK, High Temp. **3**, 879 [1965].

<sup>22</sup> K.-H. SCHRAMM, Z. Metallk. **53**, 316 [1962].

<sup>23</sup> J. M. ZIMAN, Principles of the Theory of Solids, University Press, Cambridge 1964.

<sup>24</sup> K. A. GSCHNEIDNER, Solid state Phys. **16**, 275 [1964].

<sup>25</sup> W. T. BERG, Phys. Rev. **167**, 583 [1968].

<sup>26</sup> N. E. PHILIPS, Phys. Rev. **114**, 676 [1959].

<sup>27</sup> F. HEINIGER, E. BUCHER u. J. MÜLLER, Phys. kondens. Materie **5**, 243 [1966].

<sup>28</sup> A. KATSUKI u. M. SHIMIZU, J. Phys. Soc. Japan **21**, 279 [1966].

können<sup>29</sup>. Die Schwierigkeiten einer quantitativen Angabe von  $c_{vG}$  liegen zum Teil in der Unkenntnis dieser potentiellen Energie  $\phi$ . Da sich die Kerne nur geringfügig aus ihren Ruhelagen verschieben, ist eine Entwicklung von  $\phi$  um mittlere Atomlagen möglich. Berücksichtigt man diese Entwicklung nur bis zum quadratischen Glied, so ergibt sich die harmonische Näherung. Für die spezifische Wärme gilt bei hohen Temperaturen die Entwicklung

$$c_{vG}^h = 3R \left( 1 - \frac{1}{12} \cdot \frac{\hbar^2 \bar{\omega}^2}{(kT)^2} + \dots \right).$$

$\bar{\omega}^2$  ist der Mittelwert von  $\omega^2$  über die spektrale Verteilung der Frequenzen  $z(\omega)$ . Näherungsweise kann das Gitterspektrum nach Debye durch das „elastische“ Spektrum ersetzt werden. Der Debye'sche Ansatz liefert für hohe Temperaturen

$$c_{vG}^h = c_{vG}^D = 3R \left( 1 - \frac{1}{20} (\theta/T)^2 + \dots \right) = 3R F(\theta/T) \quad (4)$$

mit der Debye-Temperatur  $\theta$ . Die Debye-Funktion  $F(\theta/T)$  wurde den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN<sup>30</sup> mit den Debye-Temperaturen  $\theta_{Al} = 405 \text{ K}$ <sup>31</sup> und  $\theta_W = 390 \text{ K}$ <sup>27</sup> entnommen.

Berücksichtigt man in der Entwicklung des Potentials  $\phi$  Glieder höherer als zweiter Ordnung, so ergibt sich daraus der Anteil der anharmonischen Gitterschwingungen an der spezifischen Wärme  $c_v$  bei konstantem Volumen. Daß ein solcher Beitrag auch für  $c_v$  existiert, haben als erste BORN und BRODY<sup>32</sup> nachgewiesen. Jedoch herrscht über ihn noch keine endgültige Klarheit. Sehr allgemein kann zwar gezeigt werden, daß dieser Anteil in guter Näherung linear von der Temperatur abhängt, doch bestehen bisher unterschiedliche Meinungen über sein Vorzeichen<sup>33,34</sup>. Daher wird hier versucht, den anharmonischen Anteil aus den Meßdaten zu ermitteln.

Einen weiteren Beitrag zur spezifischen Wärme liefert die Gitterfehlordnung. Dieser Beitrag beruht auf der Bildung von Einfachleerstellen und wird durch die Gleichung

$$c_{vG}^F = \frac{A \varepsilon^2}{k T^2} \exp \{ - \varepsilon / k T \} \quad \text{mit} \quad A = \exp \{ \delta / k \} \quad (5)$$

beschrieben.  $\varepsilon$  ist die Bildungsenergie und  $\sigma$  die Bildungsentropie einer Einfachleerstelle.

## 5. Die Beiträge der anharmonischen Gitterschwingungen und der Gitterfehlordnung

Die Differenz zwischen  $c_{vM}^{\text{exp}}$  und dem erfaßbaren Anteil ( $c_{vG}^h + c_E$ ) von  $c_v^{\text{th}}$  liefert unmittelbar den Beitrag  $c_{vG}^{\text{anh}}$  der anharmonischen Gitterschwingungen:

$$c_{vG}^{\text{anh}} = c_{vM}^{\text{exp}} - (c_{vG}^h + c_E). \quad (6)$$

Der Anteil  $c_{vG}^F$  der Leerstellen ist hier, wie bereits oben erwähnt, bei der Bestimmung von  $c_{vM}^{\text{exp}}$  berücksichtigt. Die Ergebnisse der Rechnungen für Aluminium zeigen Tab. 2 sowie die Abb. 3 und 5. Zwischen 450 K und 850 K ergibt sich in guter Näherung ein negativer Beitrag mit linearem Tem-

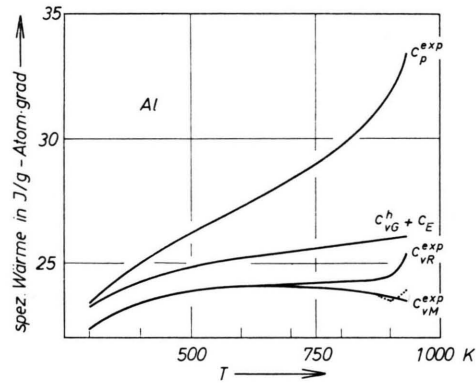


Abb. 3. Die spezifische Wärme von Aluminium und ihre Anteile.

peraturverlauf, der durch die Gleichung

$$c_{vG}^{\text{anh}}(\text{Al}) = -2,8 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 140) [\text{J/g} \cdot \text{Atom} \cdot \text{grad}]$$

dargestellt wird. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, daß die Fehler der Messung und der Bestimmung von  $c_{vM}^{\text{exp}}$ ,  $c_{vG}^h$  und  $c_E$  einen linearen Abfall von  $c_{vG}^{\text{anh}}$  durch  $T = 0 \text{ K}$  erlauben. Über einen ähnlichen Temperaturverlauf des anharmonischen Anteils von Aluminium berichtete schon LEADBETTER<sup>35</sup>.

Die Bestimmung des Fehlordnungsanteils  $c_{vG}^F$  aus  $c_{vR}^{\text{exp}}$ ,  $c_{vG}^h$ ,  $c_E$  und dem oben angegebenen  $c_{vG}^{\text{anh}}$  führt zu denselben Ergebnissen für die Bildungsenergie und die Konzentration der Leerstellen am Schmelzpunkt wie die direkte Berechnung dieser Größen über den makroskopischen Ausdehnungskoeffizienten und den röntgenographisch gemessenen Gitter-

<sup>29</sup> R. BECKER, Theorie der Wärme, Heidelberger Taschenbücher, Band 10 [1966].

<sup>30</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, II, 4, 6. Aufl., S. 745 [1961].

<sup>31</sup> F. A. HERBSTEN, Adv. Phys. 10, 313 [1961].

<sup>32</sup> M. BORN u. E. BRODY, Z. Phys. 6, 132 [1921].

<sup>33</sup> A. J. E. FOREMAN, Proc. Phys. Soc. London 79, 1124 [1962].

<sup>34</sup> D. C. WALLACE, Phys. Rev. 131, 2046 [1963].

<sup>35</sup> A. J. LEADBETTER, J. Phys. C 2, 1, 1489 [1968].

parameter<sup>15</sup>. Beide Berechnungsarten beruhen auf dem Unterschied zwischen  $\alpha_M(T)$  und  $\alpha_R(T)$ . Eine davon unabhängige Ermittlung des Fehlordnungsanteils, der Bildungsenergie und der Konzentration der Leerstellen am Schmelzpunkt ist erst dann möglich, wenn eine gesicherte theoretische Aussage über  $c_{vG}^{anh}$  existiert. Auch die von KRAFTMAKHER<sup>36</sup> angegebene Methode zur direkten Bestimmung dieser Größen aus  $c_p$  liefert für das Aluminium keine mit der Literatur übereinstimmenden Ergebnisse.

Tab. 3 sowie die Abb. 4 und 5 zeigen die Resultate der Rechnungen für Wolfram. Zwischen 1050 K und

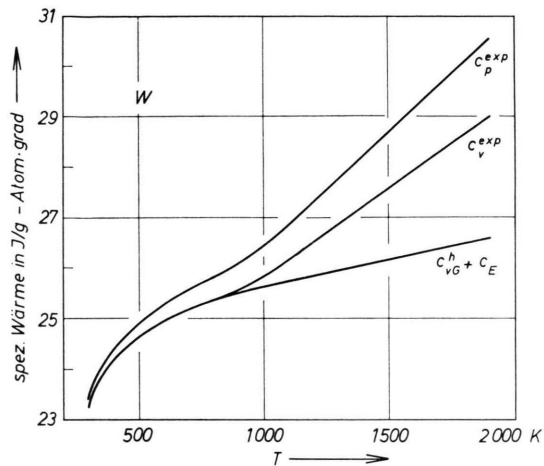


Abb. 4. Die spezifische Wärme von Wolfram und ihre Anteile.

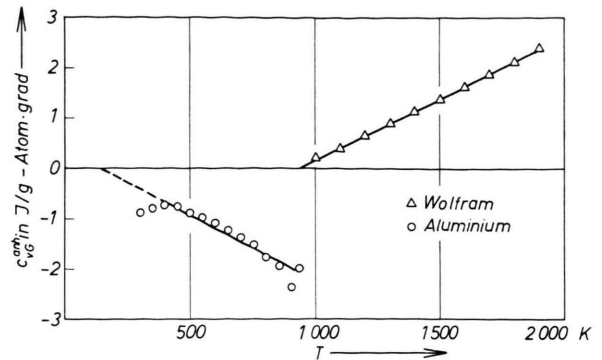


Abb. 5. Der Beitrag der anharmonischen Gitterschwingungen zur spezifischen Wärme bei konstantem Volumen von Aluminium und Wolfram.

1900 K wird der Anteil der anharmonischen Gitterschwingungen durch die Gleichung

$$c_{vG}^{anh}(W) = 1,9 \cdot 10^{-3} (T - 1050) \quad [\text{J/g-Atom grad}]$$

dargestellt. Der hier positive Beitrag wächst mit steigender Temperatur. Ein Fehlerordnungsanteil ist nicht zu erwarten.

Herrn Prof. Dr. H. ALEXANDER gilt unser herzlicher Dank für die Förderung dieser Arbeit durch ausführliche Diskussionen. In dankenswerter Weise stellten uns die Herren Dr. WINKHAUS, Vereinigte Aluminium-Werke AG, Bonn, und Prof. Dr. E. FITZER, Universität Karlsruhe, als Vermittler des AGARD Projektes TX 44 Probenmaterial zur Verfügung.