

Die Elektronenwärme von Legierungen des Systems $MgCu_2$ – $MgNi_2$ *

Helmut Gnann und Walter Eichenauer

Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. 31 a, 288–292 [1976]; eingegangen am 2. Februar 1976)

The Electronic Specific Heat in the System $MgCu_2$ – $MgNi_2$

Measurements of the molar heat capacity in the quasi binary system $MgCu_2$ – $MgNi_2$ from 1.5 to 4.2 K have been made in order to calculate the electronic specific heat. According to previous investigations in other alloy systems (Laves phases) the Sommerfeld model for free electrons does not hold. The shape of the electronic specific heat function versus alloy composition is comparable to that of the susceptibility and in poorer agreement with the hydrogen solubility. Iron impurities in some alloy samples caused an anomalous temperature dependence of the heat capacity.

Eine Reihe physikalischer Eigenschaften von Metallen wie spezifische Wärme, magnetische Suszeptibilität, elektrische Leitfähigkeit und Wasserstofflöslichkeit hängt von der Dichte der Energieeigenwerte der Elektronen an der Fermi-Grenze ab. Diese lässt sich bei bestimmten Metall-Legierungen durch Veränderung der Zusammensetzung – und damit durch Veränderung der Valenzelektronenkonzentration (VEK) – variieren. Besonders geeignet für die Untersuchung der oben erwähnten Zusammenhänge sind Laves-Phasen, quasibinäre Legierungen des Typs $MgCu_2$ – MgX_2 ($X = Zn, Al, Ni, Si$), die in den Strukturtypen des $MgCu_2$, $MgNi_2$ und $MgZn_2$ kristallisieren und sich teilweise durch breite Homogenitätsbereiche auszeichnen.

In früheren Untersuchungen wurden Dichte der Energieeigenwerte der Elektronen und Geometrie des Fermi-Körpers zur Diskussion physikalischer Eigenschaften von Legierungen der Reihe $MgCu_2$ – $MgZn_2$ ^{1–3} herangezogen. Es konnte eine qualitative Übereinstimmung zwischen Elektronenwärme, magnetischer Suszeptibilität, Wasserstofflöslichkeit und abgeschätzter Dichte der Elektronenzustände in Abhängigkeit von der Zusammensetzung^{4–6} nachgewiesen werden.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Messung der Wärmekapazitäten und die Bestimmung der Elektronenwärme einer weiteren Legierungsreihe, $MgCu_2$ – $MgNi_2$, berichtet, von der bisher Angaben über Suszeptibilität⁷ und Wasserstofflöslichkeit⁸ vorliegen.

* Dissertation Helmut Gnann, Darmstadt 1975.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Eichenauer, Physikalische Chemie I, Technische Hochschule, Petersenstraße 15, D-6100 Darmstadt.

Herstellung der Legierungen

Sämtliche Legierungsproben wurden aus den reinen Metallen in Tiegeln aus Sinterkorund in einem Widerstandsofen unter Helium oder Argon erschmolzen. Die Anordnung war so gewählt, daß unter Beibehaltung der Schutzgasatmosphäre die Legierungen im flüssigen Zustand mit einem Rührer aus Sinterkorund gründlich durchgemischt werden konnten.

Das Tempern der Proben (4 Tage dicht unterhalb des jeweiligen Schmelzpunktes) erfolgte ebenfalls unter Schutzgas. Anschließend wurden die Legierungsproben chemisch analysiert und mit Differentialthermoanalyse, in einem Falle auch röntgenographisch, überprüft. Insgesamt wurden auf diese Weise 16 Legierungsproben hergestellt. Die zu Eichzwecken benötigten Kupferproben wurden aus Kupferbarren unter Schutzgas erschmolzen und durch mechanische Bearbeitung auf der Drehmaschine in die notwendige Form gebracht. Anschließend wurde die durch die Bearbeitung deformierte Oberflächenschicht chemisch abgetragen.

Tieftemperatur-Kalorimeter und Meßanlage

Ein im Institut konstruiertes Tieftemperatur-Kalorimeter konnte bis auf den Probenhalter nach einigen Änderungen zu den Messungen benutzt werden. Als Kühlmedien dienten die verflüssigten Gase Stickstoff, Wasserstoff und Helium. Nach einer Reihe von Probemessungen wurde der in Abb. 1 skizzierte, aus Kupfer gefertigte Probenhalter verwendet. Mit Hilfe einer Klemmschraube konnte er an die Proben, die meist keinen exakt kreisförmigen Querschnitt besaßen, angepreßt werden, so daß der auf seiner Innenseite befestigte Dehnungsmeßstreifen, der als Probenheizung Verwendung fand, guten Kontakt zur Probe besaß. Die beiden Puffer an der Oberseite bilden zusammen mit ihrem Gegenstück,



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

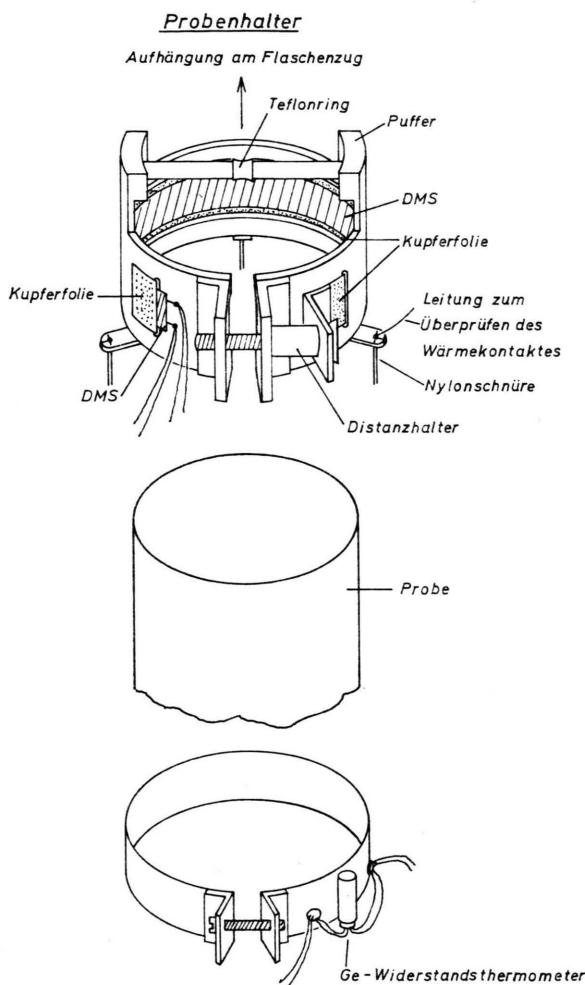


Abb. 1. Probenhalter und Schelle für Widerstandsthermometer.

einer am Heliumtank des Kalorimeters befestigten Silberplatte, den Wärmeschalter. Über einen Seilzug, an dessen unterem Ende ein kleiner Flaschenzug als Kraftverstärker angebracht war, konnte der Wärmeschalter vom Kalorimeterkopf aus betätigt werden.

Das Gewicht des Probenhalters betrug 53 Gramm. Eine zweite Kupferschelle (Gewicht: 4,4 Gramm) trug das Germanium-Widerstandsthermometer.

Die Wärmekapazität des Probenhalters und der Thermometerschelle (einschließlich Thermometer) wurde durch Differenzbildung aus Meßreihen mit 2 unterschiedlich schweren Reinstkupferproben bestimmt.

In Verbindung mit diesem Kalorimeter erfolgten die Messungen mit einer von uns entwickelten halbautomatischen Meßanlage, die im wesentlichen aus Digitalvoltmeter mit Druckwerk, quarzgesteuerter

Schaltuhr und Konstantstromquelle zur Versorgung des Widerstandsthermometers und des Heizwiderstandes bestand. Zeitdauer und Reihenfolge der einzelnen Arbeitsgänge (periodisches Messen des Spannungsabfalls am Germaniumthermometer, Umpolen der Stromrichtung, Schalten des Heizstroms usw.) konnten vorgewählt und dem Verhalten der einzelnen Proben angepaßt werden. In dem untersuchten Temperaturbereich ($1,4 - 4,2 \text{ }^{\circ}\text{K}$) konnten mit dieser Anlage die Wärmekapazitäten mit einem mittleren Fehler von rund 0,7% gemessen werden.

Temperaturmessung

Das Germanium-Widerstandsthermometer wurde durch Dampfdruckmessung über flüssigem Helium nach der 1958-He⁴-Temperaturskala geeicht. Für die Interpolation zwischen den einzelnen Eichpunkten erwies sich folgendes Polynom als besonders geeignet:

$$\frac{1}{T^*} = \sum_{v=0}^2 a_v (\ln R)^v. \quad (1)$$

Die Konstanten a_v werden aus drei Eichpunkten (Badtemperatur, λ -Punkt des Heliums, Mittelwert aus den Eichpunkten bei der tiefsten Temperatur) bestimmt. Ein geringfügiges systematisches Abweichen dieser Eichfunktion vom tatsächlichen Temperaturverlauf konnte weitgehend durch folgende zusätzliche Korrekturfunktion berücksichtigt werden:

$$T = T^* + b_0 + b_1 \sin(b_2 T^* + b_3), \quad (2)$$

wobei T^* die aus den Widerstandswerten nach (1) bestimmte Temperatur darstellt. Der maximale Wert für $T - T^*$ betrug 8 mK.

Meßergebnisse und Diskussion

Zur Berechnung der Wärmekapazitäten mit einer Rechenanlage vom Typ IBM 360-168 wurde ein Iterationsverfahren angewendet, das sich – entsprechend dem von uns gewählten diskontinuierlichen Meßverfahren – an die Methode des Zwickelabgleichs anlehnt, jedoch hierbei die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität in der Form

$$C_p = \alpha T^3 + \gamma T + \beta \quad (3)$$

berücksichtigt.

Der Term T^3 mit

$$\alpha = \frac{12}{5} \pi^4 L k \Theta_D^{-3} \quad (4)$$

(L = Loschmidt-Zahl, k = Boltzmann-Konstante, Θ_D = Debye-Temperatur) stellt den Phononenbeitrag bei

tiefen Temperaturen nach der Debyeschen Theorie dar. Der Beitrag der Leitungselektronen, γT , ist nach Sommerfeld für freie Elektronen der Zustandsdichte $Z(\varepsilon_F)$ der Energieeigenwerte an der Fermi-Grenze proportional:

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} k^2 Z(\varepsilon_F) . \quad (5)$$

Die Konstante β berücksichtigt den Beitrag magnetischer Verunreinigungen, wie er durch die Theorie superparamagnetischer Teilchen von Livingston, Bean, Schröder und Cheng^{9–11} beschrieben wird.

Tabelle 1 enthält alle nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmten Konstanten der

Tab. 1. Die Konstanten α , γ und β und die aus γ berechneten Zustandsdichten $Z(\varepsilon_F)$ des Systems $\text{MgCu}_{2-x}\text{Ni}_x$ (bezogen auf 1 Mol Teilchen = 1/3 mol Leg.).

Mol-% MgCu_2	x	α [$\text{mJ K}^{-4} \text{mol}^{-1}$]	γ [$\text{mJ K}^{-2} \text{mol}^{-1}$]	β [$\text{mJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$]	$Z(\varepsilon_F)$ [Elektronen- Atom ⁻¹]
100	0,0	0,0458	1,079	0,293	0,458
	0,0	0,0525	1,025	—	0,435
	0,0	0,0528	1,031	—	0,438
	0,0	0,0520	1,037	—	0,440
95	0,1	0,0511	1,100	0,610	0,467
	0,2	0,0421	1,195	0,668	0,507
80	0,4 *	0,0438	1,024	1,352	0,434
	0,4	0,0408	1,089	1,026	0,462
75	0,5 *	0,0391	1,345	—	0,571
	0,5	0,0414	1,234	—	0,523
70	0,6 *	0,0507	1,021	1,220	0,433
	0,6	0,0410	1,138	0,925	0,483
60	0,8	0,0291	1,467	0,608	0,622
	1,2	0,0327	1,873	0,845	0,794
35	1,3	0,0264	2,204	0,478	0,935
	1,4	0,0318	2,299	1,508	0,975
20	1,6	0,0354	2,845	1,327	1,207
	1,8	0,0301	3,347	0,985	1,420
0	2,0 *	0,0186	3,340	—	1,417
	2,0	0,0173	3,261	—	1,384

* ungetemperte Proben

untersuchten Legierungen. Zusätzlich sind die nach (5) berechneten Werte für $Z(\varepsilon_F)$ angegeben. Der Tabelle ist zu entnehmen, daß bei einem Teil der Proben $\beta = 0$ ist. Chemische Analysen ergaben, daß alle Proben mit einem von 0 verschiedenen β geringe Menge (90–100 ppm) von Eisen enthielten, das aus einem Teil des zur Probenherstellung verwendeten Kupfers und Magnesiums stammte.

Eine Gegenüberstellung des Temperaturverlaufs einer mit Eisen verunreinigten MgCu_2 -Probe mit einer entsprechenden eisenfreien Probe ist in Abb. 2 dargestellt. Man entnimmt der Abbildung, daß der durch die Verunreinigungen verursachte „anomale“

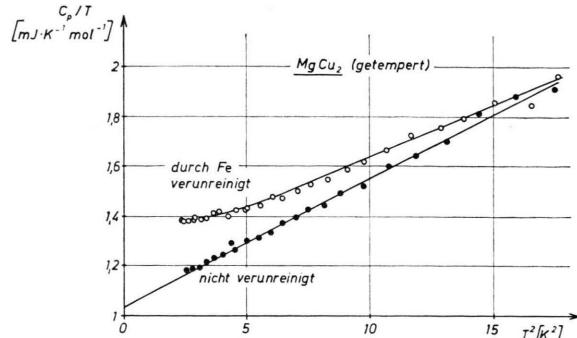


Abb. 2. Temperaturverlauf der Wärmekapazitäten zweier MgCu_2 -Proben unterschiedlicher Reinheit.

Beitrag zur Wärmekapazität eine schwache negative Temperaturabhängigkeit besitzt und somit nicht allein durch die temperaturunabhängige Größe β dargestellt wird. Es muß daher damit gerechnet werden, daß die γ -Werte von Proben mit relativ hohen β -Werten mit einem zusätzlichen systematischen Fehler behaftet sind. Die Größe β ist offensichtlich proportional dem Eisengehalt und unabhängig von der Zusammensetzung. Für eine eingehendere Diskussion sind Untersuchungen an Proben mit gezielt vorgegebenen Verunreinigungen erforderlich. Die mit * bezeichneten Proben waren ohne thermische Vorbehandlung untersucht worden. Ein Vergleich mit den entsprechenden getemperten Legierungen läßt deutlich den Einfluß dieser Vorbehandlung erkennen.

Tabelle 2 enthält eine Gegenüberstellung von eigenen Meßwerten an Kupfer und MgCu_2 mit entsprechenden Literaturwerten. Sie vermittelt einen Eindruck von der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit unserer Messungen und vom Einfluß der Vorbehandlung der Proben.

Abbildung 3 zeigt den Verlauf der experimentell bestimmten γ -Werte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Das Diagramm enthält weiterhin die entsprechenden Werte, berechnet für freie Elektronen. Wie zu erwarten war und wie bereits früher beim System $\text{MgCu}_2\text{-MgZn}_2$ festgestellt wurde, besteht kaum eine Übereinstimmung zwischen dem Experiment und dem Modell der freien Elektronen. Besonders bei hohen Nickelgehalten, im Gebiet der MgNi_2 -Struktur, werden die Abweichungen sogar

Metall/Legierung	γ [mJK ⁻² mol ⁻¹]	α [mJK ⁻⁴ mol ⁻¹]	Autor
Kupfer (Probe 1)	0,6965	0,04787	
Kupfer (Probe 2)	0,6960	0,04809	diese Arbeit
Kupfer	0,6960	0,04783	G. Ahlers ¹²
MgCu ₂ (ungetemp.)	1,0245	0,05245	
MgCu ₂ (ungetemp.)	1,0313	0,05283	diese Arbeit
MgCu ₂ (getemp.)	1,0372	0,05203	C. A. Bechman et al. ¹³
MgCu ₂	1,027	0,0529	G. W. Shanette ¹⁴
MgCu ₂	—	0,05106	P. I. Slick, C. W. Massena, R. S. Craig ¹⁵
MgCu ₂ (getemp.)	1,0379	—	

Tab. 2.
Vergleich mit früheren
Messungen.

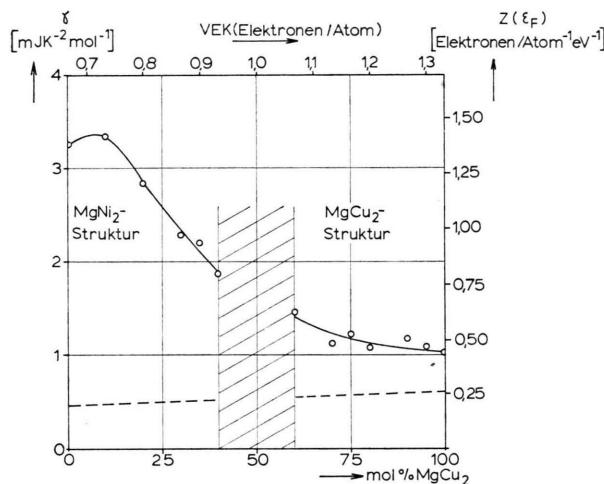


Abb. 3. Die γ -Werte der Elektronenwärme in Abhängigkeit von der Legierungs-Zusammensetzung (bzw. der VEK). Die gestrichelte Linie kennzeichnet den erwarteten Verlauf für das Modell der freien Elektronen. Das heterogene Gebiet der Legierungsreihe ist durch Schraffur gekennzeichnet.

größer als im System MgCu₂-MgZn₂. Diese Unterschiede zwischen dem experimentell gewonnenen und den theoretischen Werten von γ lassen sich durch die Einführung der effektiven Elektronenmasse m berücksichtigen:

$$\frac{\gamma(\text{exp.})}{\gamma(\text{theor.})} = \frac{m^*}{m} = \left(\frac{m^*}{m} \right)_{\text{BS}} \quad (6)$$

$$\cdot \left\{ 1 + \left(\frac{\delta m}{m} \right)_{\text{El-Ph}} + \left(\frac{\delta m}{m} \right)_{\text{El-El}} \right\},$$

wobei $(m/m)_{\text{BS}}$ die Wechselwirkung der Leitungselektronen mit dem periodischen Gitterpotential darstellt, die zur Bandstruktur führt, während die beiden anderen Glieder die Elektron-Phonon- und die Elektron-Elektron-Wechselwirkung beschreiben. Nach den Meßergebnissen und den theoretischen Berechnungen von Schnabl ¹⁶ und Rice ¹⁷ lässt sich für die

Legierung MgCu₂ die Größenordnung der einzelnen Beiträge bestimmen:

$$\left(\frac{m^*}{m} \right)_{\text{BS}} = 1,17; \quad \left(\frac{\delta m}{m} \right)_{\text{El-El}} = 0,01;$$

$$\left(\frac{\delta m}{m} \right)_{\text{El-Ph}} = 0,39.$$

Für die anderen von uns untersuchten Legierungen liegen keine Bandstrukturberechnungen vor. Sowohl beim Spinparamagnetismus des Elektronengases als auch bei der Wasserstofflöslichkeit ist ein ähnlicher Verlauf mit der Zusammensetzung zu erwarten, da beide Größen proportional der Zustandsdichte sind. Abbildung 4 zeigt die Grammsuszeptibilität (nach v. Bernus und Bode ⁷) und die Wasserstofflöslichkeit (nach Siegelin, Lieser und Witte ⁸) in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung. Im Falle der Suszeptibilität ist die Übereinstimmung besser als man erwarten kann, da die eigentlich notwendige

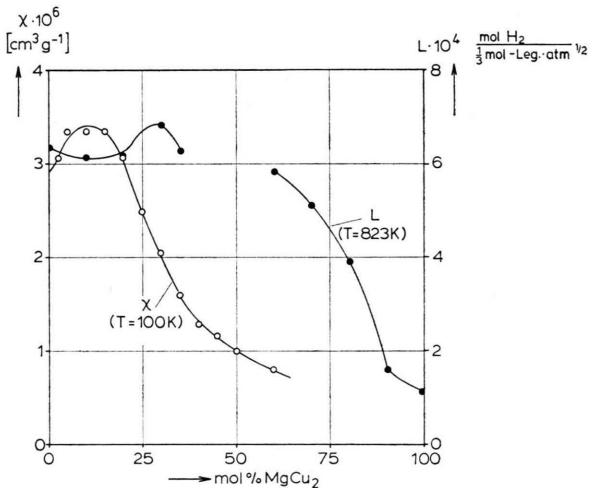


Abb. 4. Verlauf der Grammsuszeptibilität (nach von Bernus und Bode) sowie der Wasserstofflöslichkeit (nach Siegelin, Lieser und Witte) bei der gleichen Legierungsreihe.

Berücksichtigung des Bahndiamagnetismus und des Diamagnetismus der Ionenhülle sowie besonders des Spin-Bahn-Paramagnetismus der nicht aufgefüllten Nickelschale mangels zuverlässiger Daten unterblieb.

Bei der Wasserstofflöslichkeit ist lediglich in der Tendenz eine gewisse Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen γ -Werten zu erkennen.

Die Autoren danken recht herzlich Herrn Priv.-Doz. Dr. G. Kraft, Metallgesellschaft, Frankfurt a. M.,

für die freundliche Hilfe bei zahlreichen analytischen Problemen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung der Arbeit mit Leihgaben, Herrn Prof. Dr. G. Weber, Institut für Festkörperphysik, Technische Hochschule, Darmstadt, für kollegiale Hilfe bei der Versorgung mit flüssigem Helium, der Firma Preussag, Goslar, für kostenlose Lieferung von Reinstkupfer und nicht zuletzt Herrn Mechanikermeister W. Hoffmann für die Lösung vieler, teilweise recht ungewöhnlicher mechanischer Probleme.

- ¹ K. H. Lieser u. H. Witte, Z. Physik Chem. Leipzig **202**, 321 [1953].
- ² A. Moeller u. H. Witte, Z. Physik. Chem. Frankfurt a. M. **18**, 130 [1958].
- ³ H. Klee u. H. Witte, Z. Physik. Chem. Leipzig **202**, 352 [1953].
- ⁴ D. Steiner, Z. Naturforsch. **22 a**, 1284 [1967].
- ⁵ H. J. Bode, Z. Elektrochem. **61**, 376 [1957].
- ⁶ H. Schnabl, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **68**, 549 [1964].
- ⁷ F. L. v. Bernus u. H. J. Bode, Z. Phys. Chem. N. F. **17**, 315 [1958].
- ⁸ W. Siegelin, K. H. Lieser u. H. Witte, Z. Elektrochem. **61**, 359 [1957].
- ⁹ J. D. Livingston u. C. P. Bean, J. Appl. Phys. **32**, 1964 [1961].
- ¹⁰ K. Schröder, J. Appl. Phys. **32**, 880 [1961].
- ¹¹ K. Schröder u. C. H. Cheng, J. Appl. Phys. **31**, 2154 [1960].
- ¹² G. Ahlers, Rev. Sci. Instrum. **37**, 477 [1966].
- ¹³ C. A. Beckman et al., J. Chem. Phys. **54**, 898 [1970].
- ¹⁴ G. W. Shanette et al., J. Appl. Phys. **42**, 2799 [1971].
- ¹⁵ P. I. Slick, C. W. Massena u. R. S. Craig, J. Chem. Phys. **43**, 2788 [1965].
- ¹⁶ H. Schnabl, Z. Elektrochemie **68**, 549 [1964].
- ¹⁷ T. M. Rice, Ann. Physik **31**, 100 [1965].