

# Der elektrische Widerstand von Kalium/Cäsium-Legierungen

Wolfgang Bauhofer und Arndt Simon

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, D-7000 Stuttgart 80, Germany

(Z. Naturforsch. 32 a, 1275 – 1280 [1977]; eingegangen am 22. Juli 1977)

## *The Electrical Resistivity of Potassium/Cesium Alloys*

Using a contactless measuring method we have investigated the electrical resistivity in the binary system potassium/caesium as a function of temperature and composition. Below 190 K, the isotherms of the resistivity versus the concentration show minima at the composition of the compounds  $K_2Cs$  and  $K_7Cs_6$ . The sensitivity of the experimental method is sufficient to reveal details of the phase diagram.

## 1. Einleitung

Ordnungsvorgänge in metallischen Systemen sind mit Änderungen des elektrischen Widerstandes verknüpft. In einer Verbindung setzt sich der elektrische Widerstand aus Beiträgen zusammen, die von Gitterschwingungen, Punktdefekten, Verunreinigungen und Korngrenzen verursacht werden. Im Mischkristall kommt zusätzlich eine Unordnungsstreuung hinzu, die durch die statistische Besetzung der Gitterplätze hervorgerufen wird.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Messungen des elektrischen Widerstandes im binären System Kalium/Cäsium. In diesem System wurden kürzlich zwei Verbindungen mit den Zusammensetzungen  $K_2Cs$  und  $K_7Cs_6$  nachgewiesen, die unterhalb von 185 K stabil sind<sup>1</sup>.  $K_2Cs$  ist isotyp mit den beiden bereits länger bekannten Laves-Phasen  $Na_2K$ <sup>2</sup> und  $Na_2Cs$ <sup>3</sup>.  $K_7Cs_6$  stellt dagegen einen neuen Typ unter den binären Verbindungen der Alkalimetalle dar. Die vorliegenden Messungen sollten u. a. zeigen, ob die strukturellen Unterschiede zwischen  $K_2Cs$  und  $K_7Cs_6$  (insbesondere die im  $K_7Cs_6$  nachgewiesenen kurzen Cs – Cs Abstände) auch zu wesentlichen Änderungen des elektrischen Verhaltens führen. Diese Vermutung liegt nahe, da Cäsium unter Druck zunehmend d-Charakter bekommt<sup>4</sup>.

## 2. Experimentelle Angaben

### 2.1. Probenherstellung

Die Proben wurden durch Mischen entsprechender Anteile von doppelt im Vakuum destilliertem Kalium und Cäsium hergestellt. Die genaue Zusammensetzung wird durch Rückwägung der geleerten

Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Bauhofer oder an Prof. Dr. A. Simon, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Büsnauerstraße 171, D-7000 Stuttgart 80.

Ampullen bzw. durch Titration der verbliebenen Metallreste bestimmt. Alle Manipulationen müssen unter Vakuum oder hochgereinigtem Argon als Schutzgas vorgenommen werden<sup>1</sup>. Für die Leitfähigkeitsmessung werden etwa  $0,1\text{ cm}^3$  der Substanz in ein dünnwandiges Glasrörchen mit 2 mm Durchmesser gefüllt. Wir haben Proben  $K_{1-x}Cs_x$  mit  $x = 0,22, 0,33, 0,4, 0,46, 0,5, 0,56, 0,67, 0,8, 1,0$  hergestellt.

### 2.2. Meßmethode

Wegen der Schwierigkeiten mit kontaktierenden Verfahren zur Widerstandsmessung bei reaktiven, luftempfindlichen Materialien erschien die Verwendung einer kontaktlosen Meßmethode sinnvoll. Die verwendete Apparatur wird an anderer Stelle genau beschrieben<sup>5</sup>. Mit der Methode wird die durch Wirbelstromverluste hervorgerufene Änderung der Gegeninduktivität zweier übereinander gewickelter Spulen gemessen, wenn die Probe als Spulenkern eingebracht wird. Dabei interessiert nur der Anteil der Gegeninduktivitätsänderung, der in Phase mit dem Primärstrom ist. Dieser Anteil ist mit sehr guter Genauigkeit (besser als 1%) proportional zur Leitfähigkeit der Probe, wenn die verwendete Frequenz so gewählt wird, daß die klassische Skintiefe größer als der Durchmesser der Probe ist.

Während die Anordnung langsam aufgeheizt wird, bleibt die Probe im Spulensystem. Sie wird nur ab und zu für wenige Sekunden aus der Spule herausgezogen, um die Temperaturdrift der leeren Spule zu bestimmen. Damit wird die Messung in Abhängigkeit von der Temperatur quasi-kontinuierlich. Widerstandsänderungen (z. B. während einer Phasenumwandlung) sind in dieser Weise gut erkennbar.

Die Genauigkeit der Methode hängt in erster Linie von einer genauen Messung des Innendurchmessers der Glaskapillaren ab, der zur 4. Potenz in den Ausdruck für den Widerstand eingeht. Wir schätzen die absolute Genauigkeit auf mindestens



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.

5%, während der relative Fehler kleiner als 3% sein dürfte.

Die Meßergebnisse bei Alkalimetallen können dadurch verfälscht werden, daß die Metalle an der Glaswand haften und aufgrund des unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten Glas/Alkalimetall mechanisch gespannt werden. Dugdale und Gugan<sup>6</sup> führen dazu Vergleiche zwischen in Kapillaren eingeschmolzenen und frei gehaltenen Proben an. Allerdings stammen die angeführten Messungen von verschiedenen Arbeitsgruppen und lassen sich wegen der unterschiedlichen Präparationen nur bedingt miteinander vergleichen. Der in den eigenen Messungen gefundene, im Vergleich zu Dugdale und Phillips<sup>7</sup> geringfügig zu große Widerstandswert für reines Cäsium deutet auf eine Zugbeanspruchung des Metalls in einer Glaskapillare hin.

### 2.3. Probenvorbehandlung

Außerordentlich wichtig für reproduzierbare Messungen ist die thermische Vorbehandlung der Proben. Der Vorgang ist in Abb. 1 am Beispiel des  $K_7Cs_6$  dargestellt. Die Probe wird zunächst auf 78 K abgeschreckt. Beim anschließenden Aufwärmen nimmt der Widerstand anfangs zu und fällt bei etwa 150 K stark ab. Die Probe wird ca. 15 Stunden lang bei 170 K (bzw. jeweils 10–20 K unterhalb der Solvuskurve) gehalten. Dabei nimmt der Widerstand weiter ab. Die Messung beginnt, wenn bei 78 K nach wiederholtem Tempern keine Widerstandsabnahme mehr beobachtbar ist.

Die in Abb. 1 dargestellten Verhältnisse sind bereits aus thermoanalytischen und röntgenografischen Untersuchungen bekannt<sup>1</sup>. In Übereinstim-

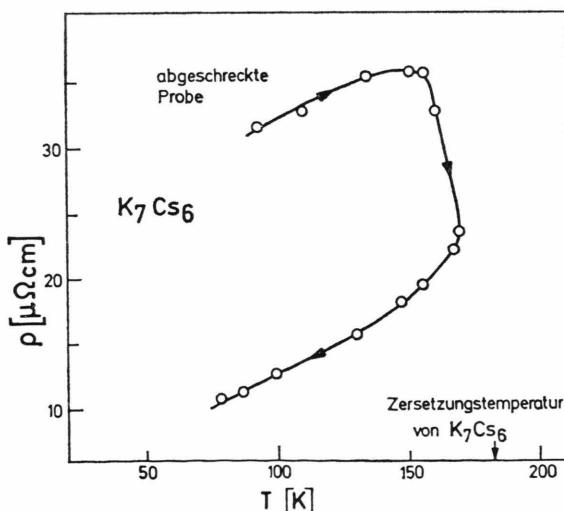


Abb. 1. Temperaturverhalten des elektrischen Widerstandes einer abgeschreckten  $K_7Cs_6$ -Probe.

mung mit diesen Untersuchungen zeigt der in Abb. 1 wiedergegebene Verlauf des elektrischen Widerstandes die Ausbildung des thermodynamischen Gleichgewichts (Bildung der intermetallischen Phasen) durch Einsetzen der Diffusion bei  $T > 150$  K an.

## 3. Ergebnisse

### 3.1. Widerstandsisothermen

Abbildung 2 zeigt das binäre Phasendiagramm Kalium/Cäsium. Der Teil unterhalb von 180 K stammt aus thermoanalytischen (Punkte) und röntgenografischen Messungen (Kreise)<sup>1</sup>. Die Solidus-

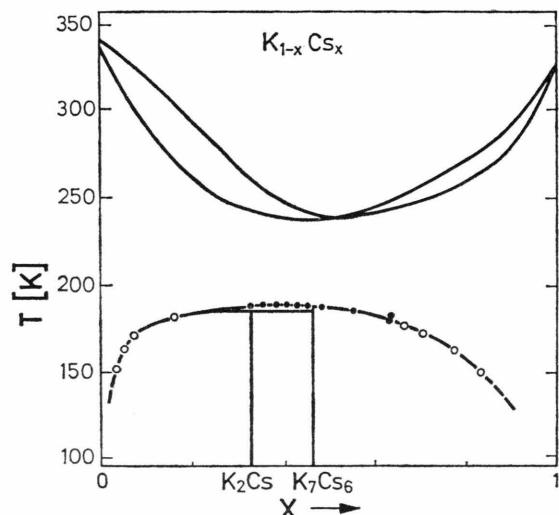


Abb. 2. Binäres Phasendiagramm Kalium/Cäsium. Punkte (thermoanalytisch) und Kreise (röntgenografisch nach<sup>1</sup>). Solidus-Liquidus-Verlauf nach Goates et al.<sup>8</sup>.

und Liquiduskurven sind der Arbeit von Goates et al.<sup>8</sup> entnommen. Das Diagramm lässt sich in Abhängigkeit von der Temperatur in 3 Gebiete einteilen: Oberhalb von 320 K liegt eine für alle Zusammensetzungen flüssige Legierung, zwischen 230 K (min.) und 185 K (max.) ein homogener Mischkristall vor. Unterhalb von 185 K treten die beiden Verbindungen  $K_2Cs$  und  $K_7Cs_6$  auf. Entsprechend dieser Einteilung sind in Abb. 3 drei Widerstandsisothermen bei 373 K, 180 K und 78 K dargestellt, die jeweils für ein Temperaturgebiet charakteristisch sind. Im Bereich der flüssigen Legierung sowie im Mischkristallbereich erhält man eine parabelförmige Abhängigkeit des Widerstandes von der Zusammensetzung. Das Maximum liegt jeweils bei etwa 66 Atom-% Cäsium.

Die Widerstandsisotherme bei 78 K zeigt einen grundsätzlich anderen Verlauf. Es treten Minima

des Widerstandes bei den Zusammensetzungen  $K_2Cs$  und  $K_7Cs_6$  auf. Die Effekte weisen auf die Ausbildung langreichweiterer Ordnungen hin. Auf der Cs-reichen Seite wandelt sich der Mischkristall offenbar nicht mehr vollständig um. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit den thermoanalytischen Messungen<sup>1</sup>.

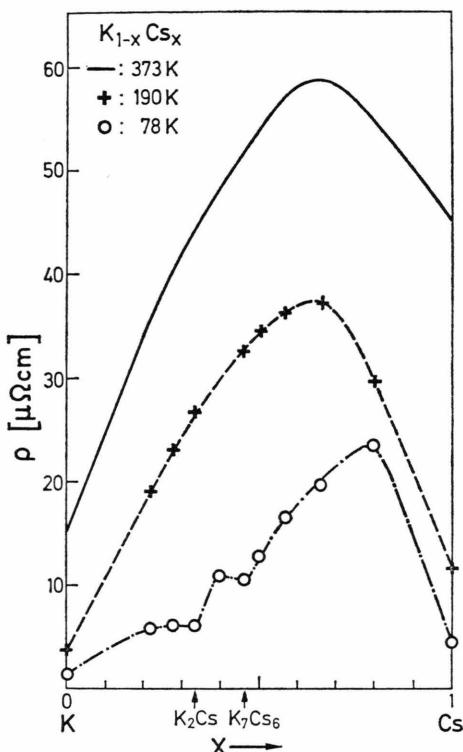


Abb. 3. Widerstandsizothermen als Funktion der Zusammensetzung im System Kalium/Cäsium. Die Kurve bei 373 K ist der Arbeit von Hennephof et al.<sup>9</sup> entnommen.

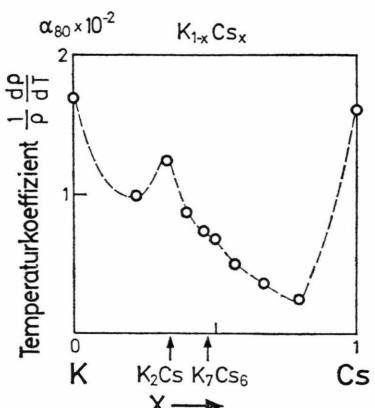


Abb. 4. Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes bei 80 K in Abhängigkeit von der Konzentration.

Abbildung 4 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes bei 80 K. Hier macht sich hauptsächlich die Verbindung  $K_2Cs$  bemerkbar, während von  $K_7Cs_6$  nur andeutungsweise eine Schulter zu sehen ist. Dies liegt im wesentlichen am unterschiedlichen Restwiderstand, der bei den beiden Verbindungen erreicht werden kann. Das Verhältnis des Widerstandes bei 78 K zu dem bei 4,2 K beträgt beim  $K_2Cs$  4,5, während es beim  $K_7Cs_6$  auch nach langem Temperiern nicht möglich war, ein Verhältnis von mehr als 2 zu erreichen.

Dieser Sachverhalt steht im Einklang mit röntgenografischen Untersuchungen<sup>1</sup>, die stets durch Fehlordnungen in der (komplizierten) Struktur des  $K_7Cs_6$  erheblich erschwert worden sind.

### 3.2. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes

In Abb. 5 ist der Temperaturverlauf des spezifischen Widerstandes für  $K_7Cs_6$ ,  $K_2Cs$  und die reinen Metalle Kalium und Cäsium wiedergegeben. Bei allen Kurven wurde der Restwiderstand abgezogen, so daß sie dem „idealen“ Widerstand entsprechen. Die Temperaturabhängigkeit des Volumens wurde nicht berücksichtigt.

Der Widerstand der beiden intermetallischen Phasen liegt nur bei tiefen Temperaturen zwischen den reinen Komponenten. Bei Temperaturen über 50 K ist der spezifische Widerstand größer als der der beiden Elemente Kalium und Cäsium.

Die Dichte der freien Ladungsträger der Verbindungen liegt zwischen den Elektronendichten von Kalium und Cäsium. Unter der Annahme, daß pro Atom ein Elektron zur Leitfähigkeit beiträgt, erhält man bei 180 K folgende Elektronendichten:

$$\begin{aligned} K &: 1,36 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3} \\ K_2Cs &: 1,14 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3} \\ K_7Cs_6 &: 1,11 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3} \\ Cs &: 0,88 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}. \end{aligned}$$

In den komplizierteren Strukturen der intermetallischen Verbindungen kommen höhere Phononenzufrequenzen vor<sup>10</sup> als in dem einfachen Gitter der reinen Alkalimetalle, die bei 1 Atom pro Elementarzelle nur akustische Zweige aufweisen. Da der Temperaturverlauf des elektrischen Widerstandes im wesentlichen vom Gitterschwingungsspektrum bestimmt wird, sind es wahrscheinlich diese höherfrequenten Phononen, die das abweichende Verhalten

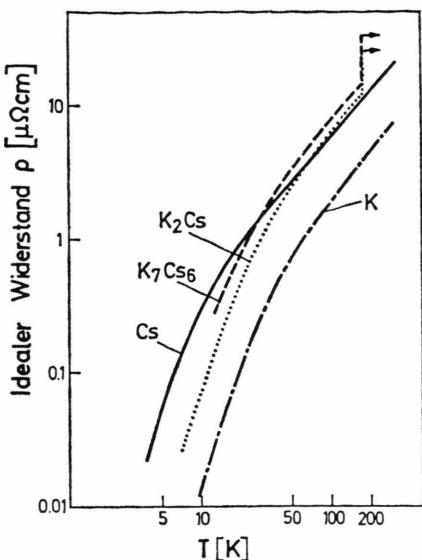


Abb. 5. Temperaturverlauf des idealen Widerstandes für Kalium,  $K_2Cs$ ,  $K_7Cs_6$  und Cäsium. Die Werte für reines Kalium und reines Cäsium sind von Dugdale und Phillips<sup>7</sup>.

der Verbindungen gegenüber dem einfachen Mittelwert der beiden Komponenten bewirken.

Zwischen  $K_2Cs$  und  $K_7Cs_6$  treten keine charakteristischen Unterschiede im Temperaturverlauf des elektrischen Widerstandes auf. Das ähnliche Verhalten beider Verbindungen ist vor allem im Hinblick auf die strukturellen Besonderheiten von  $K_7Cs_6$  erwähnenswert. Die im  $K_7Cs_6$  beobachteten Paare eng benachbarter Cs-Atome ( $d_{Cs-Cs} = 4,67 \text{ \AA}$ ) könnten im Sinne kovalenter Bindungsanteile (wie in den  $\mu$ -Phasen) gedeutet werden.

In Abb. 6 ist die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes einer Probe mit der Zusammensetzung

setzung  $K_2Cs$  bis zum Schmelzpunkt dargestellt. Von tiefen Temperaturen kommend steigt der Widerstand zunächst linear an. Beim Übergang in den Mischkristall erfolgt ein Sprung auf etwa den doppelten Wert. Die Widerstands zunahme beim Schmelzen erstreckt sich entsprechend dem Phasendiagramm über einen größeren Temperaturbereich und beträgt etwa 20%.

$K_2Cs$  geht in 2 Stufen in einen Mischkristall entsprechender Zusammensetzung über: Bei 182,6 K zerfällt  $K_2Cs$  zunächst in  $K_7Cs_6$  + Mischkristall. Bis 184,4 K ist auch das vorübergehend gebildete  $K_7Cs_6$  in Mischkristall zerfallen. Diese beiden röntgenografisch nachgewiesenen Effekte zeigen sich bei hinreichend langsamer Aufheizgeschwindigkeit auch im elektrischen Widerstand (Abbildung 7). Der erste Anstieg im Widerstand, der bei 182 K beginnt, entspricht dem Zerfall von  $K_2Cs$ . Der zweite Effekt um 184 K weist darauf hin, daß die Solvuskurve oberhalb der peritektoiden Bildung von  $K_7Cs_6$  zunächst eine große Steigung hat, so daß sich die Zusammensetzung des koexistierenden Mischkristalls und dessen Anteil bei weiterer Temperatursteigerung zunächst wenig ändern.

Mit Hilfe einiger vereinfachender Annahmen läßt sich der Verlauf eines Teils der Solvuskurve aus der Widerstandsänderung berechnen.

1. Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_g$  einer Probe mit der Zusammensetzung  $K_2Cs$  setzt sich im betrachteten Temperaturbereich aus der Leitfähigkeit  $\sigma_{K_2Cs}$  von  $K_2Cs$  und der Leitfähigkeit  $\sigma_{MK}$  des koexistierenden Mischkristalls zusammen:

$$\begin{aligned}\sigma_g(T) &= \sigma_g(182,6) - \Delta\sigma_g(T) \\ &= C_{MK}(T) \sigma_{MK}[C_{Cs}(T)] + C_{K_2Cs}(T) \sigma_{K_2Cs}.\end{aligned}$$

$C_{MK}$  und  $C_{K_2Cs}$  sind die Konzentrationen des Mischkristalls und von  $K_2Cs$ , die sich aus dem Phasendiagramm gemäß dem Hebelgesetz ergeben.  $C_{Cs}$  ist die Cäsium-Konzentration im Mischkristall, die durch die Bedingung festgelegt ist, daß insgesamt Kalium und Cäsium im Verhältnis 2 : 1 vorliegen.

2. Die durch Gitterschwingungen verursachte Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit kann wegen des kleinen Temperaturintervalls vernachlässigt werden.

3. Die Leitfähigkeit des Mischkristalls kann als Funktion der Zusammensetzung in dem in Frage kommenden Bereich ( $0,24 \leq C_{Cs} \leq 0,33$ ) als linear angenommen werden. Aus Abb. 3 ergibt sich

$$\sigma_{MK} = 87,4 - 147 C_{Cs} (\text{1/m}\Omega\text{cm}).$$

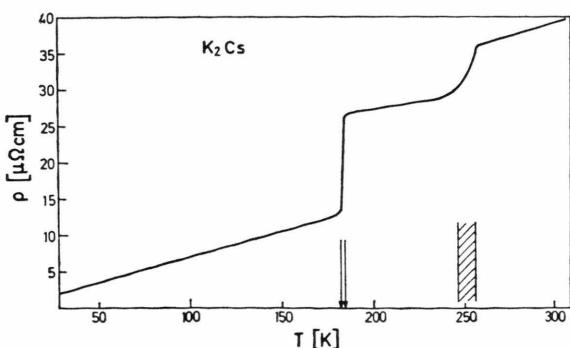


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes einer Probe der Zusammensetzung  $K_2Cs$ . Die Pfeile zeigen Übergänge im Phasendiagramm an. Im schraffierten Temperaturgebiet schmilzt die Probe.

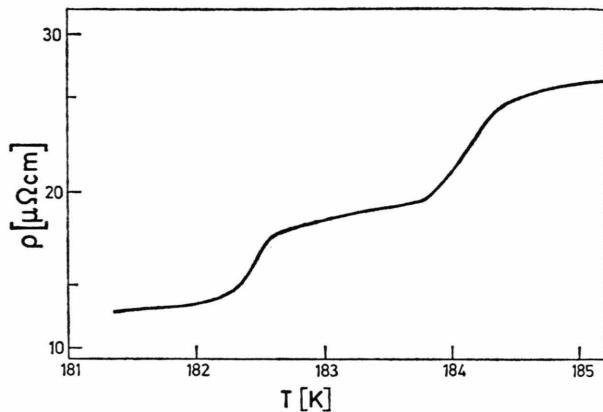


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerandes einer Probe mit der Zusammensetzung  $K_2Cs$  im Bereich der Bildung und des Zerfalls von  $K_7Cs_6$  bei sehr langsamem Aufheizen (1 K/50 min).

4. Bei 182,6 K ergibt die in reinem  $K_6Cs_6$  gemessene Leitfähigkeit (incl. Restwiderstand) von 47,6 ( $1/\text{m}\Omega\text{cm}$ ) zusammen mit der Leitfähigkeit des Mischkristalls einen geringeren Wert als die gemessene Gesamtleitfähigkeit  $\sigma_g$ . Dies ist überraschend, da Korngrenzen etc. die Leitfähigkeit eher erniedrigen als erhöhen würden. Wir müssen daher annehmen, daß  $K_7Cs_6$  in Gegenwart von Mischkristall einen geringeren Restwiderstand hat als phasenreines  $K_7Cs_6$ . Der Grund für dieses Verhalten liegt in der Rekristallisationsmöglichkeit der Verbindung  $K_7Cs_6$  in Gegenwart von Mischkristall. Die bessere Ordnung des Gitters von  $K_7Cs_6$  wird in den vergleichsweise scharfen Guinier-Aufnahmen von kaliumreichen Proben deutlich<sup>1</sup>. Die Leitfähigkeit von  $K_7Cs_6$  setzen wir derart fest, daß sich der bei 182,6 K gemessene Wert für  $\sigma_g$  ergibt. Das führt auf einen Restwiderstand von  $2 \mu\Omega\text{cm}$  für  $K_7Cs_6$  umgeben von Mischkristall gegenüber  $6,6 \mu\Omega\text{cm}$  im reinen  $K_7Cs_6$ . Unter den genannten Voraussetzungen erhält man für das Konzentrations-Verhältnis Mischkristall zu  $K_7Cs_6$

$$\frac{C_{K_7Cs_6}}{C_{MK}} = \frac{X(T)}{X_0} = \frac{2,29 - 0,128 \Delta\sigma_g(T)}{23,6 + \Delta\sigma_g(T)} \cdot \frac{1}{0,128}.$$

Dabei sind die Leitfähigkeitswerte ( $1/\text{m}\Omega\text{cm}$ ) einzusetzen. Abbildung 8 a zeigt den aus der Meßkurve in Abb. 7 berechneten Verlauf von  $\Delta\sigma_g(T)$  und Abb. 8 b stellt die sich daraus ergebende Kurve  $X(T)$  dar. Man sieht deutlich den bereits qualitativ beschriebenen Temperaturverlauf der Solvuskurve.

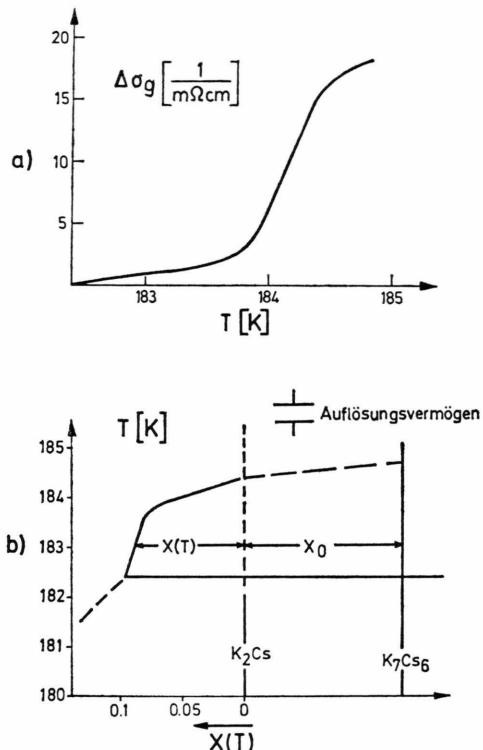


Abb. 8. a) Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit einer Probe mit der Zusammensetzung  $K_2Cs$  zwischen 182,6 K und 184,4 K,  $\Delta\sigma_g = \sigma_g(T) - \sigma_g(182,6 \text{ K})$ . — b) Ausschnitt aus dem binären Phasendiagramm K/Cs um die Zusammensetzung  $K_2Cs$ . Der Teil der Solvuskurve zwischen 182,6 K und 184,4 K ist aus der gemessenen Leitfähigkeit berechnet.

Da die Zersetzung des  $K_2Cs$  bei konstanter Temperatur erfolgt, sollte sich auch der elektrische Widerstand sprunghaft ändern. Wir können daher die Verschmierung dieses Effekts (siehe in Abb. 7 den Bereich um 184,4 K) als Auflösungsvermögen der Meßmethode definieren, sie beträgt etwa 0,4 K.

#### 4. Zusammenfassung

Alle Einzelheiten des Subsolidusbereiches im Phasendiagramm K/Cs zeigen sich auch in der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des elektrischen Widerstandes. Das angewandte kontaktlose Meßverfahren erscheint gut geeignet für temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen an reaktiven metallischen Substanzen, insbesondere auch als Ergänzung zu thermoanalytischen und röntgenografischen Messungen. Die Methode ist besonders für Systeme interessant, in denen die Ordnungsvorgänge nicht zu hinreichend großen, röntgenografisch

beobachtbaren Bereichen führen. So lässt sich beispielsweise die Linienvverbreiterung in Guinier-Aufnahmen von K/Rb-Mischkristallen als beginnende Verbindungsbildung deuten. Die in diesem System

ablaufenden Vorgänge sollen mittels Leitfähigkeitsmessungen weiter verfolgt werden.

Wir danken Herrn F. Kögel für die Präparation der Proben.

<sup>1</sup> A. Simon, W. Brämer, B. Hillenkötter u. H.-J. Kullmann, Z. anorg. allg. Chemie **419**, 253 [1976].

<sup>2</sup> F. Laves u. H. J. Wallbaum, Z. anorg. allg. Chemie **250**, 110 [1942].

<sup>3</sup> A. Simon u. G. Ebbinghaus, Z. Naturforsch. **29 b**, 616 [1974].

<sup>4</sup> S. G. Louie u. M. L. Cohen, Phys. Rev. B **10**, 3237 [1974].

<sup>5</sup> W. Bauhofer, J. Phys. E [im Druck].

<sup>6</sup> J. S. Dugdale u. D. Gugan, J. Sci. Instrum. **40**, 28 [1963].

<sup>7</sup> J. S. Dugdale u. D. Phillips, Proc. R. Soc. **287 A**, 381 [1965].

<sup>8</sup> J. R. Goates, J. B. Ott u. H. T. Hall jr., J. Chem. Eng. Data **16**, 83 [1971].

<sup>9</sup> J. Hennephof, W. van der Lugt, G. W. Wright u. T. Marien, Physica **61**, 146 [1972].

<sup>10</sup> H. Eschrig, K. Feldmann, K. Hennig u. L. Weiss, Neutron Inelastic Scattering, IAEA, Vienna 1972, 157.