

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe

Messung der spezifischen Wärme an Zr-Rh-Legierungen zwischen 0,9 und 12 °K

Von

GERALD DUMMER

Mit 7 Figuren im Text

(Eingegangen am 20. April 1965)

The specific heats of Zr-Rh alloys have been measured between 0.9 and 12 °K, and at atomic percent Rh concentrations between 0 and 8. The transition temperatures (T_c), the electronic specific heats (γT), the electronic specific heats of superconducting state and the lattice specific heats [$\alpha(T/\Theta)^3$] are calculated from the specific heat curves. The specimens with concentrations up to 3 At-% Rh are inhomogeneous. No sharp superconducting transitions are observed. The structure of the specimens between 3 and 7 At-% Rh is body centered cubic. In this phase Rh is dissolved nearly homogeneously. In this case the values of T_c , γ , and Θ are all rapidly varying and nearly linear functions of the atomic fractional Rh concentration. With the assumption that the measured γ -values are connected with the density of electronic states according to the relation of the free electron gas one gets a surprising strong dependence of the interaction parameter responsible for superconductivity as a function of the Rh concentration. This change of the interaction parameter is essentially smaller, if additional terms of the specific heat linear in T do not allow to determine the density of electronic states directly from γ . The superconducting state electronic specific heats obey the exponential law of the BCS theory.

I. Einleitung

Die Supraleitung des Legierungssystems Zr-Rh wurde schon mehrfach untersucht¹⁻³. In Fig. 1 sind die Ergebnisse dieser Messungen zusammengestellt. MATTHIAS fand beim Zulegieren geringer Gehalte Rh einen starken Anstieg der Übergangstemperatur (Kurve 1). Das Rh war bei den untersuchten Legierungen nach seinen Angaben im hexagonalen Gitter des Zr gelöst und beeinflusste die Übergangstemperatur gemäß der sog. Matthias-Regel durch eine Erhöhung der mittleren Valenzelektronenzahl des Zr von vier in Richtung auf den besonders günstigen Wert von ca. fünf. Eigene elektrische Messungen der Übergangstemperatur zeigten keineswegs dieses Verhalten (Kurve 2). Daran anschließende Untersuchungen von RAUB und ANDERSEN mittels einer magnetischen Meßmethode ergaben einen Anstieg der Übergangstemperatur in Abhängig-

¹ MATTHIAS, B. T.: Phys. Rev. **97**, 74 (1955).

² BUCKEL, W., G. DUMMER u. W. GEY: Phys. kondens. Materie **1**, 67 (1963).

³ RAUB, CH. J., u. C. A. ANDERSEN: Z. Physik **175**, 105 (1963).

keit von der Rh-Konzentration, jedoch mit einer Strukturumwandlung bei 2 bis 3 At-% Rh (Kurve 3).

Bei diesem metallurgisch schwierigen Legierungssystem ist die Herstellung und Vorgeschichte der Proben von entscheidender Bedeutung. Verschiedene Meßverfahren können bei heterogenen Proben zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Bei der elektrischen Messung genügen durchgehende supraleitende Strombahnen (z. B. netzwerkartige Ausscheidungen an den Korngrenzen, die bei ungefähr 10^{-4} cm Dicke weniger

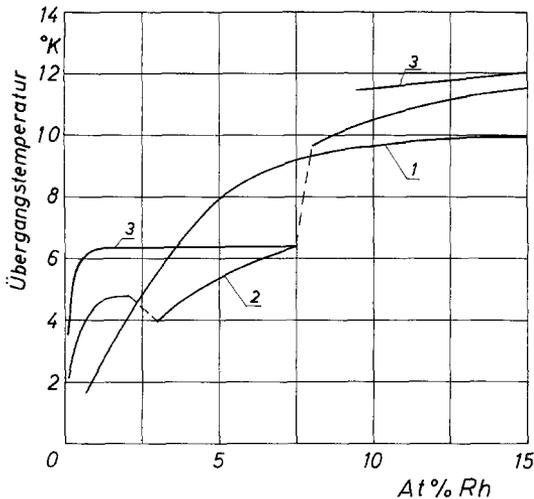


Fig. 1. Zusammenstellung der bisher gemessenen Übergangstemperaturen von Zr-Rh-Legierungen. Kurve 1: Messung von MATTHIAS (magnetisch gemessen); Kurve 2: Messung von RAUB und ANDERSEN (magnetisch gemessen); Kurve 3: frühere eigene Messungen (elektrisch gemessen)

als 1% des Materials ausmachen können), um vollständige Supraleitung vorzutauschen. Die Bereiche mit dem höchsten T_c werden bei dieser Meßmethode bevorzugt. Die magnetische Messung, die ihrem Wesen nach ebenfalls eine elektrische mit anderer Geometrie ist, kann auch T_c -Werte liefern, die nicht für das ganze Material charakteristisch sind. Die Messung der spezifischen Wärme gestattet als einzige Methode in einfacher Weise, das ganze Probenvolumen zu erfassen. Aus dem Verlauf der spezifischen Wärme mit der Temperatur kann man entscheiden, ob eine einheitliche Sprungtemperatur für das überwiegende Probenvolumen vorhanden

ist. In der vorliegenden Arbeit wurden alle drei Meßmethoden an ein und demselben Schmelzling angewandt.

Im Konzentrationsbereich von 3 bis 7 At-% Rh liegen die Proben mit nahezu homogener Phase vor. Es zeigt sich bei den spezifischen Wärmemessungen eine starke Abhängigkeit sowohl der Übergangstemperatur als auch der spezifischen Wärme der Elektronen von der Rh-Konzentration. Hier sollte sich der Zusammenhang zwischen der Dichte der Elektronenzustände an der Fermikante und der Übergangstemperatur T_c prüfen lassen, der in der Theorie der Supraleitung von BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER⁴ gefordert wird. Der Verlauf der spezifischen Wärme im supraleitenden Zustand gestattet ebenfalls einen Vergleich zwischen Theorie und Experiment.

⁴ BARDEEN, J., L. N. COOPER, and J. R. SCHRIEFFER: Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).

II. Experimentelles

1. Herstellung der Proben. Das Ausgangsmaterial war Zr-Schwamm, dessen Reinheit nach Angaben der Lieferfirma* besser als 99,5% sein soll, und Rh-Pulver mit einem Reinheitsgrad von 99,95%.

Die abgewogenen und zusammengepreßten Legierungsanteile wurden im Lichtbogen zwischen einer wassergekühlten und zu einer Mulde ausgebildeten Kupfer-Elektrode und einer stabförmigen Wolfram-Elektrode in Heliumatmosphäre von ca. 80 Torr geschmolzen. Ein Manipulator gestattete, die Proben zu wenden, ohne den Ofen zu öffnen und die He-Atmosphäre zu wechseln. Vor dem Schmelzen wurden eventuell vorhandene Gasverunreinigungen der He-Atmosphäre durch einen glühenden Ti-Draht gegettert. Die Proben wurden etwa sechsmal geschmolzen, um eine gleichmäßige Verteilung des Rhodiums zu gewährleisten. Nach dem Abschalten des Lichtbogens erfolgte ein rasches Abkühlen der Schmelze (2000 bis 400 °C ca. 15 sec) durch die He-Atmosphäre.

Die Gewichtsverluste der Proben während des Schmelzens waren gering, so daß die Legierungszusammensetzung durch das Gewichtsverhältnis der Einwaage gegeben war.

Einige Proben wurden vor der Messung etwa 60 Std bei 700 °C im Vakuum von 10^{-5} Torr getempert. Die hier gewählte Temperatur lag unter dem Wert von ca. 865 °C⁵, der für die Umwandlung der kubischen Hochtemperaturmodifikation des reinen Zr zur hexagonalen Raumtemperaturphase bekannt ist.

Zur Messung der spezifischen Wärme wurde ein Loch von 2,5 mm Durchmesser in die Schmelzlinge gebohrt und die Auflagefläche plan poliert. Sowohl an den massiven Proben als auch an Stücken wurden elektrisches Widerstandsverhalten, Röntgenbeugung und Fluoreszenzstrahlung untersucht. Zur elektrischen Messung der Übergangstemperatur der massiven Proben wurden vier Elektroden an die plane Fläche gepreßt.

2. Struktur- und Fluoreszenzanalyse. Die Röntgenbeugungsaufnahmen wurden an einem Siemens-Kristalloflex IV mit einem Goniometer-Aufsatz durchgeführt. Die K_{α} -Strahlung einer Cu-Röhre wurde auf die Probenoberfläche ausgeblendet und die reflektierte Intensität mit einem

* Lieferfirma: W. C. Heraeus, Hanau. Typische Verunreinigungen sind:

Al 0,0031 %	Hf 0,0052 %	O 0,0731 %
Cl 0,0076 %	Mg 0,0109 %	Si 0,0039 %
Cr 0,0030 %	Mn 0,0019 %	Ti <0,0020 %
Fe 0,042 %	N 0,0008 %	W <0,0040 %

⁵ Zum Beispiel HANSEN, M.: Constitution of Binary Alloys, sec. ed. McGraw-Hill Book Co., J. N. C., 1958.

Szintillationszähler registriert, dem ein Monochromator vorgeschaltet wurde. Als Winkeleichung diente der 111-Reflex von Au bei $2\theta = 38,20^\circ$. Die Berechnung der Gitterkonstanten erfolgte in der üblichen Weise nach der Braggschen Gleichung. Die Genauigkeit, mit der die Gitterkonstanten bestimmt werden konnten, betrug $0,003 \text{ \AA}$.

Die Fluoreszenzanalyse hatte mehr qualitativen Charakter. Sie diente hauptsächlich dazu, den relativen Rh-Anteil in der Legierungsreihe bei den geschmolzenen Proben zu bestimmen. Es konnten keine Verunreinigungen in den Proben festgestellt werden.

3. Apparatur zur Messung der spezifischen Wärme. Zur Messung der spezifischen Wärme im Temperaturbereich des flüssigen Heliums ist eine Apparatur in Anlehnung an gebräuchliche Methoden der Tieftemperaturkalometrie gebaut worden. Mit Ausnahme der Vorpumpe ist sie in ein Gestell mit einem Zementsockel von 250 kg montiert. Dieser wiederum steht zur Verminderung von Erschütterungen, die die thermisch isoliert aufgehängte Probe erwärmen könnten, auf einer Dämpfungsmasse.



Fig. 2. Innerer Teil der Apparatur mit montierter Probe. Die Zange, die die Probe mit dem hier gezeigten inneren He-Gefäß thermisch verbinden kann, ist geöffnet

Fig. 2 zeigt einen Teil der Apparatur, in dem sich die Probe befindet. Er hängt an dünnwandigen Con-
trazidrohren im Innenraum eines Glaskryostaten.

Der Probenhalter besteht aus einer Kupferscheibe von $4 \times 20 \text{ mm}$ Durchmesser mit einem zylindrischen Stiel von 3 mm Durchmesser. Die Probe (im allgemeinen zwei Schmelzlinge von je 20 g), die guten Wärmekontakt mit dem Halter haben muß, wird durch einen Gewindestift aus Kupferberyllium mit einem Konus in der Mitte fest auf die Kupferscheibe geschraubt. Da der Ausdehnungskoeffizient für Kupferberyllium größer ist als für Zirkon, erhöht sich der Anpreßdruck der Probe beim Abkühlen.

Zur Temperaturmessung ist ein Thermoresistor der Firma Allen Bradley im Probenhalter eingekittet. Außerdem ist eine Heizwicklung aus Manganindraht (ca. 2200Ω) bifilar in eine Vertiefung am Umfang der Kupferscheibe gewickelt. Der Probenhalter hängt an dünnen Nylonfäden. Sieben feine Manganindrähte (50μ Durchmesser) zur Messung von Temperatur und Heizung führen vom Probenhalter nach außen. Mit dieser Anordnung lassen sich die Proben sehr leicht wechseln, ohne dabei den Probenhalter aus der Apparatur zu entnehmen.

Da die Probe zur Messung thermisch isoliert sein muß, befindet sie sich im Innern eines Messingbechers, der mit einer Diffusionspumpe evakuiert wird und in flüssiges Helium von 4,2 °K taucht. In diesem Becher hängt an Contrazidrohren ein Gefäß für ca. 150 cm³ flüssiges Helium, welches durch Abpumpen auf etwa 0,9 °K abgekühlt werden kann. Über eine Zange (ähnlich dem mechanischen Wärmeschalter von WEBB und WILKS⁶), die mit diesem inneren He-Gefäß verbunden ist und von außen geschlossen und geöffnet werden kann, wird die Probe zum Abkühlen mit dem Helium-Bad verbunden. Eine Füllung des inneren Helium-Gefäßes hält sich ca. 30 Std. Etwa 7 Std vor Beginn jeder Messung wird bereits Helium eingefüllt, um sicher zu sein, daß sich bei 4,2 °K alle Teile im thermischen Gleichgewicht befinden.

4. Messung der spezifischen Wärme. Nach dem Abkühlen der Probe auf eine Temperatur, die etwas tiefer als die Anfangsmeßtemperatur ist, wird die Zange geöffnet und mit der Messung begonnen. Ohne zusätzliche Heizung ergibt die vorliegende thermische Isolation einen Temperaturanstieg, der bei der tiefsten Temperatur einer zugeführten Leistung von ca. $0,2 \cdot 10^{-7}$ Watt ($0,2 \cdot \text{erg/sec}$) entspricht. Die Erwärmung der Probe durch den Thermoresistor entspricht bei 1 °K weniger als 10^{-8} Watt und über 4 °K 10^{-7} Watt. Der Widerstand des Thermoresistors wird in Brückenschaltung durch den Nullabgleich eines empfindlichen Galvanometers gemessen. Die zur Messung verwendete Heizleistung beträgt bei den tiefsten Temperaturen $55 \cdot 10^{-7}$ Watt, bei den höchsten bis $1,4 \cdot 10^{-3}$ Watt. Dies ergibt Aufheizzeiten von 10 bis 60 sec pro 0,1 °K Temperaturerhöhung. Der Heizstrom und der Spannungsabfall am Heizwiderstand wird mit einem Universalpotentiometer der Firma Leeds & Northrup gemessen.

Wie es sich gezeigt hat, ist der thermische Kontakt zwischen Heizwicklung, Probe und Thermoresistor selbst bei den Legierungen so gut, daß der Thermoresistor bei der gewählten Heizleistung immer die Temperatur der Probe anzeigt. Beim Abschalten der Heizung zeigen sich keine Überhitzungen des Probenhalters mit anschließendem Temperaturengleich, was man bei weniger gutem Wärmekontakt von Halter und Probe erwarten würde. Da außerdem die Drift der selbständigen Erwärmung oder auch Abkühlung, je nach der Badtemperatur in bezug auf die Proben-temperatur, nahezu vernachlässigbar ist, kann auf eine schrittweise Erhöhung der Temperatur verzichtet werden. Die Probe wird kontinuierlich aufgeheizt und jeweils die Zeit für einen Temperaturanstieg von etwa 0,1 °K gemessen.

Die spezifische Wärme c der Probe bei der mittleren Temperatur eines Heizintervalls berechnet sich:

$$c = \frac{1}{m} \left\{ \frac{U \cdot J \cdot t}{T_E - T_A} - C_H \right\}. \quad (1)$$

⁶ WEBB, F. J., and J. WILKS: Proc. Roy. Soc. (London) A **230**, 549 (1955).

Dabei ist m die Masse der Probe, I der Heizstrom, U der Spannungsabfall am Heizwiderstand, t die Heizzeit während der Erwärmung von der Anfangstemperatur T_A zur Endtemperatur T_E und C_H die Wärmekapazität des Probenhalters bei der jeweiligen mittleren Temperatur $(T_A + T_E)/2$.

Die Temperatur T_A bzw. T_E erhält man aus den Widerstandswerten des Thermoresistors ($\frac{1}{10}$ Watt Kohlewiderstand mit einem Zimmertemperaturwiderstand $R=51,7 \Omega$) über eine Eichkurve. Zur Eichung dieses Resistors wurde anstelle der Probe ein geeichter Germaniumresistor der Firma Honeywell eingebaut.

Da die spezifische Wärme mit einer elektronischen Rechenmaschine (Z 23) berechnet wird, muß eine analytische Funktion für $T=T(R)$ bestimmt werden. Hierfür wird der von CLEMENT und QUINNELL⁷ oder MOODY et al.⁸ angegebene Ausdruck erweitert, nämlich:

$$\frac{1}{T} = \sum_{v=-3}^{v=+3} a_v (\ln R)^v. \quad (2)$$

Die Konstanten a_v werden durch Minimalisierung des Ausdrucks

$$\sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{Ri}} \right) T_i^2 \right]^2 \quad (3)$$

bestimmt. Dabei ist T_i die absolute Temperatur am Eichpunkt i ; T_{Ri} folgt aus (2). Leider ist es nicht möglich, eine einzige Funktion $T=T(R)$ mit der geforderten Genauigkeit für das gesamte Temperaturintervall von 0,9 bis 12 °K anzugeben. So werden jeweils drei Sätze der Konstanten a_v für die Intervalle von 0,9 bis 4,5 °K, 4 bis 8,5 °K und 8 bis 12 °K bestimmt.

Die Wärmekapazität des Probenhalters* wird einmal direkt gemessen und zum anderen aus der Differenz zweier Messungen mit verschiedenen Mengen Kupfer ($M_1=15$ g und $M_2=70$ g) ermittelt. Folgende Darstellung von C_H in Joule/°K wird zur Berechnung der spezifischen Wärme der Proben verwendet:

$$\begin{aligned} 0,9^\circ \leq T \leq 8,5^\circ, \quad C_H &= a_1 T + b_1 T^3, & \begin{cases} a_1 = 1,67 \cdot 10^{-4} \\ b_1 = 1,40 \cdot 10^{-5} \end{cases} \\ 8^\circ \leq T \leq 12^\circ, \quad C_H &= a_2 T + b_2 T^3, & \begin{cases} a_2 = 1,88 \cdot 10^{-4} \\ b_2 = 1,31 \cdot 10^{-5} \end{cases} \end{aligned}$$

Der Fehler bei der spezifischen Wärme der vorliegenden Messungen wird im wesentlichen durch die Unsicherheit der in Gl. (1) eingehenden

* Die gesamte Masse des Kupfers, der Heizentwicklung, des Resistors, des Kupferberylliumstifts, der Schrauben und des Araldits ist ca. 13,4 g.

⁷ CLEMENT, J. R., and E. H. QUINNELL: Rev. Sci. Instr. **23**, 213 (1952).

⁸ MOODY, D. E., and P. RHODES: Cryogenics **3**, 77 (1963).

Tabelle 1

Probe	Reinheit der eigenen Proben (%)	γ (mJ/Mol °K ²)		Θ (°K)		T_c (°K)
		eigene Messungen	Literaturwerte	eigene Messungen	Literaturwerte	
Cu	99,9	$0,69_5 \pm 0,012$	0,69 bis 0,74*	342 ± 3	342 bis 345*	
Al	99,999	$1,33_6 \pm 0,020$	1,35**	416 ± 4	427**	1,16
Zn	99,999	$0,59_0 \pm 0,014$	0,64***	300 ± 3	309***	< 0,9
Ti	> 99,5	$3,31 \pm 0,03$	3,35*	412 ± 5	428*	< 0,9
Zr	> 99,5	$2,77 \pm 0,03$	2,79 bis 2,82*	$289,5 \pm 2,5$	290 bis 293*	< 0,9
Zr + 50 At-% Ti		$4,16 \pm 0,03$	4,205†	295 ± 3	304†	1,65

* KNEIP, G. D. Jr., J. O. BETTERTON, Jr., and J. O. SCARBROUGH: Phys. Rev. **130**, 1687 (1963).

** PHILLIPS, N.E.: Phys. Rev. **114**, 676 (1959).

*** SEIDEL, G., and P. H. KEESOM: Phys. Rev. **112**, 1083 (1958).

† HAKE, R.R., and J. A. CAPE: Phys. Rev. **135**, A 1151 (1964).

Meßgrößen gegeben. Das Produkt UJt ist besser als 0,2% bekannt. Den größten Fehler liefert die Temperaturbestimmung und die Differenz $T_E - T_A$. Mit obiger Anordnung der Temperaturmessung erhält man $T_E - T_A$ auf etwa 1%. Durch Vergrößerung des Temperaturintervalls kann dieser Fehler kleiner gehalten werden; dann jedoch wächst der Fehler durch die Nichtlinearität der spezifischen Wärme z.B. bei 1 °K von 0,05% bei $\Delta T = 0,1$ °K auf ca. 1% bei $\Delta T = 0,5$ °K. Hinzu kommt ein Fehler von maximal 1% bei der Berechnung von ΔT aus der analytischen Approximation $T = T(R)$. Somit ergibt sich ein Gesamtfehler von ca. 2,5%. Eine Bestimmung der spezifischen Wärme an verschiedenen Testsubstanzen, z.B. Kupfer, Aluminium, Zink, Zr + 50 At-% Ti und Ti führten zu den γ - und Θ -Werten in Tabelle 1, die gut mit den aus der Literatur bekannten Werken übereinstimmen.

III. Ergebnisse

Aus den einzelnen Meßwerten ist mittels einer elektronischen Rechenmaschine (Z 23) die spezifische Wärme bestimmt und mit einer Zeichenmaschine (Z 64) punktwise aufgetragen worden*.

Fig. 3 zeigt einen großen Teil der Messungen (im Temperaturgebiet von $0 < T < 7$ °K) an den ungetemperten Proben in der Auftragung c/T über T^2 . Parameter der Kurven ist die Rhodiumkonzentration. Der Übergang zur Supraleitung ist verantwortlich für die negative Steigung von c/T . Bei höheren Temperaturen — im normalleitenden Zustand der

* Ich danke Herrn W. HILGNER und Herrn D. KRETSCHMANN für die Hilfe bei der Aufstellung des Rechen- und Zeichenprogramms.

Probe – sind die Kurven nahezu linear. Die eingezeichneten Geraden genügen der Beziehung*:

$$C(T) = \gamma T + \alpha \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3, \quad (4)$$

wobei der Beitrag γT im allgemeinen den Leitungselektronen und $\alpha(T/\Theta)^3$ den Gitterschwingungen zuzuschreiben ist. Man erhält somit aus der

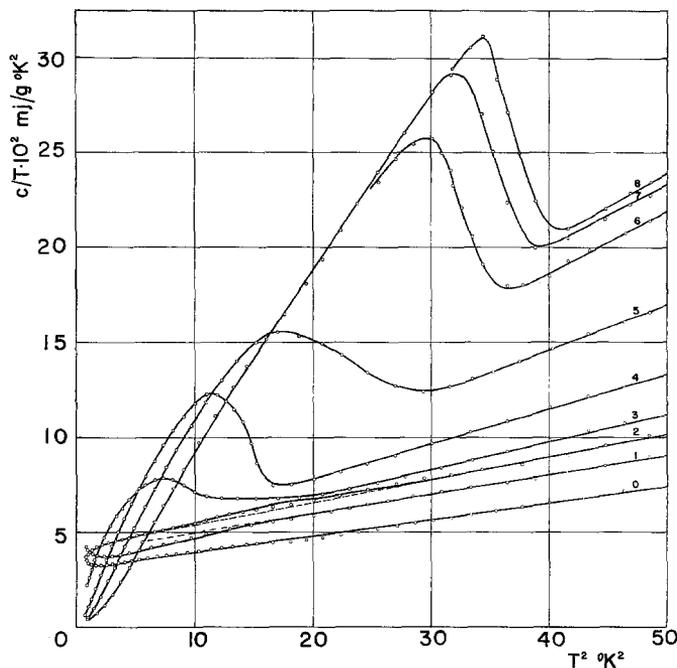


Fig. 3. Spezifische Wärme verschiedener Legierungen im Temperaturbereich von 0,9 bis 7 °K. Die Zahlen an den Kurven geben die Rh-Konzentration in At-% an

Anpassung der Meßwerte im normalleitenden Zustand der Proben durch eine Gerade aus dem Achsenabschnitt γ , wenn der in T lineare Term der spezifischen Wärme ausschließlich von den Elektronen herrührt, und aus der Steigung die Debyetemperatur Θ . Die so erhaltenen Werte für γ und Θ sind in Tabelle 2 angegeben und in Fig. 4 und 5 über der Rh-Konzentration aufgetragen. Die Bestimmung der γ - und Θ -Werte für die höchsten Rh-Konzentrationen mögen etwas unsicher sein, da Θ unterhalb 6 °K (dem Sprungpunkt dieser Legierungen) temperaturabhängig sein könnte. Die γ -Werte wachsen mit der Rh-Konzentration stark an; die Debyetemperatur nimmt ab.

* Die spezifische Wärme der Proben mit niederen Rh-Gehalten weicht oberhalb ca. 8 °K von Gl. (4) ab.

Fig. 4. Der Koeffizient der spezifischen Wärme der Elektronen in Abhängigkeit von der Rh-Konzentration. Die strich-punktierte Gerade gibt diejenigen γ_s -Werte, die sich ergeben, wenn man den Wechselwirkungsparameter konstant (0,31 eV) annimmt

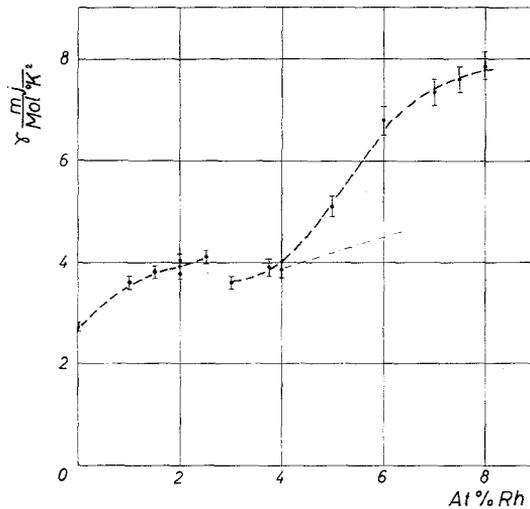


Fig. 5. Debye-Temperatur in Abhängigkeit von der Rh-Konzentration

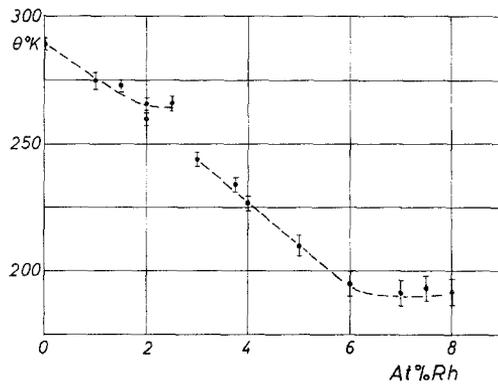
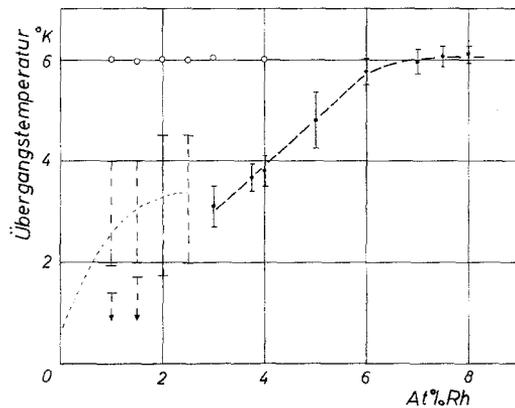


Fig. 6. Übergangstemperaturen der ungetemperten Zr-Rh-Legierungen in Abhängigkeit von der Rh-Konzentration. Die gestrichelt eingezeichneten Temperaturintervalle sollen andeuten, daß schon ein geringes Abweichen der c/T -Werte von einer Geraden (Fig. 3) ein Anzeichen für einen allmählichen Übergang zur Supraleitung ist. Die Kreise bei 6 °K sind elektrisch gemessene Übergangstemperaturen der massiven Proben. Die durchgezogenen Temperaturintervalle geben die Übergangsbreite an



Mit $T_{c\max}$ und $T_{c\min}$, den Temperaturen an den Extremalwerten von c/T , wird als Übergangstemperatur zur Supraleitung $T_c = (T_{c\max} + T_{c\min})/2$ und als Übergangsbreite $\Delta T_c = T_{c\max} - T_{c\min}$ in Tabelle 2 und Fig. 6 angegeben. Bei der Rh-Konzentration K von 5 At-% erhält man für die prozentuale Änderung von γ , Θ und T_c

$$\frac{d \ln \gamma}{dK} \simeq +25, \quad \frac{d \ln \Theta}{dK} \simeq -7,5, \quad \frac{d \ln T_c}{dK} \simeq +19.$$

Die gestrichelt eingezeichneten Temperaturintervalle bei den kleinen Rh-Konzentrationen sollen andeuten, daß schon ein geringes Abweichen

Tabelle 2

K (At-% Rh) *	γ (mJ/Mol °K ²)	Θ (°K)	T_c (°K)	ΔT_c (°K)	V (eV) **
0	2,77 ± 0,03	289,5 ± 2,5			0,28
1,0	3,62 ± 0,08	275 ± 3			
1,5	3,83 ± 0,08	273 ± 2,5			
2,0	3,83 ± 0,10	261 ± 4			
2,5	4,12 ± 0,08	262 ± 3			
3,0	3,62 ± 0,07	244 ± 3	3,1	0,9	0,31
3,75	3,95 ± 0,08	234 ± 3	3,65	0,5	0,30
4,0	3,83 ± 0,07	226 ± 3	3,8	0,65	0,31
5,0***	5,08 ± 0,12	210 ± 4	4,8	1,2	0,26
6,0	6,80 ± 0,23	196 ± 4	5,75	0,5	0,21
7,0	7,36 ± 0,20	192 ± 5	5,95	0,5	0,19
7,5	7,60 ± 0,22	193 ± 5	6,05	0,5	0,19
8,0	7,88 ± 0,22	192 ± 5	6,1	0,4	0,18

* Die Unsicherheit in der Rh-Konzentration betrug etwa 0,1 At-%.

** V wurde nach Gl. (7) berechnet. Für reines Zr wurde T_c zu 0,6 °K angenommen.

*** Nach der Fluoreszenzanalyse war in den beiden zur Messung verwandten Proben ein Unterschied in der Rh-Konzentration von etwa 0,3 At-%.

der c/T -Werte von einer Geraden (Fig. 3) ein Anzeichen für einen allmählichen Übergang zur Supraleitung ist. Hierauf wird in der Diskussion noch eingegangen werden. Unterhalb ca. 1,4 °K zeigt sich bei den Proben mit 1 und 1,5 At-% Rh (Fig. 3) ein leichter Anstieg der spezifischen Wärme. Dies ist ebenfalls mit einem einseitig offenen Intervall gestrichelt in Fig. 6 eingetragen.

Die Übergangsbreiten liegen bei 0,5 °K. Ähnlich breite Übergänge findet HAKE⁹ bei Ti-Mo-Legierungen. Er hat gezeigt, daß breite Übergangskurven beim Vorliegen einer starken Konzentrationsabhängigkeit von T_c nicht auf makroskopische Konzentrationsschwankungen in den Proben zurückgeführt werden müssen. Durch statistische Schwankungen

⁹ HAKE, R. R.: Phys. Rev. **123**, 1926 (1961).

innerhalb von Bereichen mit der Größe der Kohärenzlänge, die bei diesen Legierungen verhältnismäßig klein sein sollte, können ebenfalls breite Übergangskurven erklärt werden.

Zum Vergleich der kalorischen Messungen mit früheren elektrischen Untersuchungen wurde an den vorliegenden Proben die Übergangstemperatur auch noch einmal elektrisch bestimmt (Kreise Fig. 6).

Die Röntgenbeugungsdiagramme zeigen, daß in den Proben bis etwa 3 At-% Rh die hexagonale Phase vorhanden ist. Es kann keine Änderung der Gitterkonstanten dieser Phase festgestellt werden. Bei höheren Rh-Gehalten bis 8 At-% Rh treten lediglich noch die Linien der kubischen Phase auf. Im Gegensatz zu einer früheren Arbeit² sind diesmal mit einer verbesserten Nachweismethode kleine Änderungen der Gitterkonstanten a der kubischen Phase in Abhängigkeit vom Rh-Gehalt gefunden worden. Für 3,75% Rh erhält man $a=3,566 \text{ \AA}$ und für 7,5% $a=3,540 \text{ \AA}$.

Auf die Wiedergabe der Messungen an getemperten Proben wird verzichtet. Sie zeigen, daß bei etwa 11 °K ein bestimmter Anteil der Proben supraleitend wird. Dieser Anteil verringert sich mit abnehmender Rh-Konzentration.

IV. Diskussion

Für die Diskussion der Ergebnisse ist es zweckmäßig, zwei Konzentrationsbereiche zu unterscheiden. Im Bereich von 0 bis 3 At-% Rh sind die hier untersuchten Proben mit Sicherheit heterogen. Im Konzentrationsbereich von 3 bis 7 At-% dagegen scheinen die Proben im wesentlichen in einer homogenen kubischen Phase vorzuliegen. Einige Gründe sprechen dafür, daß in diesem Bereich die beobachteten Größen T_c , Θ und γ der kubischen Phase zugeordnet werden können.

1. Der Konzentrationsbereich von 0 bis 3 At-% Rh. Für alle Proben aus diesem Konzentrationsbereich zeigen die Messungen der spezifischen Wärme keine Andeutung eines Überganges zur Supraleitung im Gebiet um 6 °K (Fig. 3). Damit ist erwiesen, daß die hier und in einer früheren Arbeit² aus dem Verschwinden des Widerstandes beobachteten Übergangstemperaturen bei 6 °K Ausscheidungen zugeschrieben werden müssen.

Die vorliegenden Messungen zeigen aber auch bei den von RAUB und ANDERSEN angegebenen Übergangstemperaturen der hexagonalen Phase keine ausgeprägten Übergänge der Supraleitung. Um sicherzustellen, daß nicht paramagnetische Verunreinigungen auf Grund lokalisierter Momente für das Fehlen der Übergänge verantwortlich sind, wurde mit dem verwendeten Ausgangsmaterial eine $Zr_{50}-Ti_{50}$ -Legierung unter den gleichen Bedingungen wie die Zr-Rh-Legierungen hergestellt. Für diese ebenfalls hexagonal vorliegende Legierung wurde ein Übergang zur Supraleitung bei 1,65 °K (Tabelle 1) gefunden. Das Fehlen ausgeprägter Übergänge muß demnach aus der Struktur der Proben erklärt werden.

Bei der Messung der spezifischen Wärme treten scharfe Übergänge nur dann auf, wenn genügend große Teile einer Probe nahezu einheitliche Übergangstemperatur haben. Sind die Proben dagegen hinsichtlich der Übergangstemperatur stark inhomogen, so werden die Übergänge sehr verwaschen*. Eine Andeutung solcher Übergänge ist in den Messungen für 1,5; 2,0 und 2,5 At-% Rh zu sehen. Insbesondere der Abfall von c/T unterhalb ca. 2,5 °K (Fig. 3) deutet auf das Auftreten von Supraleitung hin. Leider lassen sich aus den verwaschenen Übergängen nur Bereiche für die Übergangstemperatur angeben (gestrichelte Bereiche in Fig. 6).

Bei der starken Abhängigkeit der Übergangstemperatur der hexagonalen Phase vom Rh-Gehalt³ sind große Schwankungen von T_c innerhalb einer Probe verständlich. Je nach den Abkühlbedingungen wird das Rh aus der hexagonalen Phase mehr oder weniger stark ausgeschieden**. Als Folge dieser Ausscheidungsvorgänge können starke Konzentrationsgradienten in der hexagonalen Phase auftreten. Für die starke Schwankung von T_c in diesen Proben sprechen auch die Ergebnisse an gepulvertem Material. Pulverproben zeigen sowohl elektrisch als auch magnetisch sehr breite Übergangskurven zwischen 4 °K und 2 °K. Das an die Korngrenzen ausgeschiedene Rh stabilisiert dort die kubische Phase und wird in dieser Phase zumindest bereichsweise bis zur Grenzkonzentration von ca. 7% angereichert. Diese Bereiche, die wohl als ein Netzwerk innerhalb der überwiegend hexagonalen Probe vorliegen, ergeben für Widerstandsmessungen am kompakten Material den Übergang bei 6 °K.

2. Der Konzentrationsbereich 3 bis 7 At-% Rh. Röntgenbeugungsaufnahmen zeigen, daß in diesem Konzentrationsbereich die Proben überwiegend in der kubisch raumzentrierten Phase vorliegen. Die beobachteten Änderungen der Gitterkonstanten dieser Phase beweisen, daß Rh in dieser Phase eingebaut ist. Die Messungen der spezifischen Wärme lassen erkennen, daß der überwiegende Teil der Proben ein einheitliches T_c hat. Demnach müssen die kalorimetrisch bestimmten Übergangstemperaturen der kubischen Phase mit gelöstem Rh zugeschrieben werden.

* Es sei $f(T_c)$ der Anteil der Probe, der bei T_c supraleitend wird. Nimmt man z.B. an, daß $f(T_c)$ von $T_c=0^\circ\text{K}$ bis zu einem $T_{c\text{max}}$ linear abnimmt, so erhält man bei der Messung der spezifischen Wärme aufgrund des Überganges nur Änderungen von etwa 10% im Temperaturbereich $T_{c\text{max}}/5 < T < T_{c\text{max}}$. Eine ähnliche Analyse hat J. MÜLLER [Phys. Rev. **134**, A 1407 (1964)] zur Bestimmung des supraleitenden Anteils von Legierungen angewandt.

** Messungen an getemperten Proben zeigen, daß im Gleichgewicht nur sehr geringe Mengen von Rh in der hexagonalen Phase löslich sein können. Das T_c des in der hexagonalen Phase vorliegenden Anteils dieser Proben liegt unterhalb von 1,3 °K. Neuere Arbeiten¹⁰ an Ti-Legierungen haben ebenfalls gezeigt, daß im Gegensatz zu früheren Annahmen die hexagonale Phase des Ti nur max. 0,5 At-% Mn, Cu, Fe, Co oder Ni zu lösen vermag.

¹⁰ HAKE, R. R., and J. A. CAPE: Phys. Rev. **135**, A 1151 (1964).

Oberhalb von 7 At-% treten Ausscheidungen in Form einer Zr-Rh-Verbindung auf (möglicherweise Zr_3Rh), die bei Widerstandsmessungen eine Übergangstemperatur von ca. 11,5 °K zeigt. Sie wird bei den kalorischen Messungen wegen des geringen Anteils jedoch noch nicht beobachtet. Die in den Fig. 4, 5 und 6 dargestellte Konzentrationsabhängigkeit von γ , Θ und T_c deutet darauf hin, daß bei der hier angewandten Herstellungsart 7,5 bis 8% die Grenzkonzentration für die Löslichkeit des Rh in der kubischen Phase des Zr ist.

Die aufgeführten Gründe berechtigen dazu, die kalorisch gemessenen Werte von γ , Θ und T_c der kubischen Phase mit variablem Rh-Gehalt zuzuordnen. Damit ergibt sich die Möglichkeit, diese Werte in eine von der BCS-Theorie gegebene Beziehung einzusetzen und Aussagen über den für die Supraleitung verantwortlichen Wechselwirkungsparameter V zu machen.

Die Theorie ergibt die Beziehung:

$$kT_c = 1,14 \langle \hbar \omega \rangle_{av} \exp(-1/N(E_F) \cdot V). \quad (5)$$

k ist die Boltzmannkonstante, $\langle \hbar \omega \rangle_{av}$ eine Mittelung über die Phononenenergien und $N(E_F)$ die Anzahl der Elektronenzustände einer Spinrichtung pro Energie und Atom an der Fermikante. Mit der Näherung von GOODMAN¹¹

$$\langle \hbar \omega \rangle_{av} = \frac{3}{4} k \Theta \quad (6)$$

ergibt sich:

$$T_c = 0,85 \Theta \exp(-1/N(E_F) \cdot V). \quad (7)$$

T_c und Θ können direkt aus den kalorischen Messungen entnommen werden. Macht man noch die zunächst naheliegende Annahme, daß die beobachteten γ -Werte mit der Zustandsdichte $N(E_F)$ durch die für das freie Elektronengas gültige Beziehung

$$\gamma = \frac{2}{3} \pi^2 k^2 N(E_F) \quad (8)$$

verknüpft sind, so kann man für die Legierungen im Bereich von 3 bis 7 At-% Rh den Wechselwirkungsparameter V berechnen. Die aus (7) erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 Spalte 6 angegeben. Für die relativen Änderungen von $N(E_F) \cdot V$ bzw. V zwischen 4 und 6 At-% Rh ergeben sich ungewöhnlich große Werte*. Zum Beispiel erhält man bei 5 At-% Rh

$$\frac{d \ln N(E_F) \cdot V}{dK} \simeq +7 \quad \text{und} \quad \frac{d \ln V}{dK} \simeq -18.$$

* Die Änderungen von $N \cdot V$ bzw. V hängen entscheidend von dem numerischen Faktor vor der Exponentialfunktion ab. Je kleiner der Faktor, um so kleiner sind auch die Änderungen.

¹¹ GOODMAN, B. B., J. HILLAIRET, J. J. VEYSSIE, and L. WEIL: Proceedings of the Seventh Internat. Conference on Low-Temperature Physics, 1960, p. 350.

HAKE⁹ findet an ebenfalls kubisch raumzentrierten Ti-Mo-Legierungen bei 7 At-% Mo den Wert:

$$\frac{d \ln V}{dK} = -3.$$

Für kubisch raumzentrierte Ti-V-Legierungen (30 bis 100 At-% V) geben CHENG u. Mitarb.¹² ein nahezu konstantes V von 0,1288 eV an. Die Legierungspartner der hier zitierten Legierungen stehen im Periodensystem nahe beieinander. Bei den vorliegenden Zr-Rh-Legierungen (Zr in der 4., Rh in der 8. Gruppe des Periodensystems) wird das periodische Gitterpotential des Wirtsgitters durch Zulegieren von Rh lokal stark verändert. Damit wird sich auch V ändern.

Die für diese Auswertung der Meßergebnisse wichtige Annahme liegt in der Zuordnung einer Zustandsdichte $N(E_F)$ zu den beobachteten γ -Werten. Es wäre denkbar, daß die Berechnung von $N(E_F)$ aus dem in T linearen Anteil des spezifischen Wärme nicht zulässig ist. Wie JONES¹³ gezeigt hat, kann z. B. eine spezielle Wechselwirkung der Elektronen mit transversalen Gitterschwingungen zu einem erheblichen Beitrag zur spezifischen Wärme führen, der ebenfalls linear in T ist.

Es sei
$$C_{E-Rh} = \gamma' T. \quad (9)$$

Dann wäre unter Verwendung von (4)

$$\gamma = \frac{2}{3} \pi^2 k^2 N(E_F) + \gamma'. \quad (10)$$

Nimmt man versuchsweise an, daß V für die kubische Phase konstant und gleich dem Wert bei 3 At-% Rh sei, so läßt sich aus (7) $N(E_F)$ für größere Rh-Konzentrationen berechnen. Daraus würde man mit (4) γ_s -Werte erhalten, die in Fig. 4 strichpunktiert eingezeichnet sind.

Es muß offenbleiben, ob in den betrachteten Legierungen der Wechselwirkungsparameter mit der Rh-Konzentration besonders stark variiert oder ob zusätzliche in T lineare Anteile zur spezifischen Wärme die unmittelbare Bestimmung von $N(E_F)$ aus γ verbieten.

Aus dem Verlauf der spezifischen Wärme im supraleitenden Zustand einer Probe läßt sich mit Hilfe der folgenden Annahmen die spezifische Wärme der supraleitenden Ladungsträger C_{es} ableiten: Die Gitterwärme $C_G \propto (T/\Theta)^3$ soll sich beim Übergang zur Supraleitung nicht ändern, Θ unterhalb T_c keine Temperaturabhängigkeit mehr zeigen und schließlich sollen unterhalb $T_{c,max}$ keine makroskopischen Bereiche der Probe mehr normalleitend sein. Auch letzteres scheint bei den abgeschreckten Proben mit mehr als 3 At-% Rh erfüllt zu sein. Es ist dann:

$$C_{es} = C - \alpha \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3. \quad (11)$$

¹² CHENG, C. H., K. P. CUPTA, E. C. VAN REUTH, and P. A. BECK: Phys. Rev. **126**, 2030 (1962).

¹³ JONES, H.: Proc. Roy. Soc. (London) A **240**, 321 (1957).

In Fig. 7 ist $\ln C_{es}/\gamma T_c$ über T_c/T aufgetragen. Im Temperaturbereich $T_c/T > 2$ bis 3 bzw. 5, je nach der Rh-Konzentration, nimmt $C_{es}/\gamma T_c$ exponentiell mit wachsendem T_c/T ab. Man erhält aus Fig. 7:

$$C_{es} = a \cdot \gamma T_c \cdot \exp(-b T_c/T) \quad (12)$$

mit $a = 8,5$ bis $9,5$ und $b = 1,45$ bis $1,7$ für die verschiedenen Konzentrationen. Die BCS-Theorie gibt näherungsweise ebenfalls diesen Ausdruck

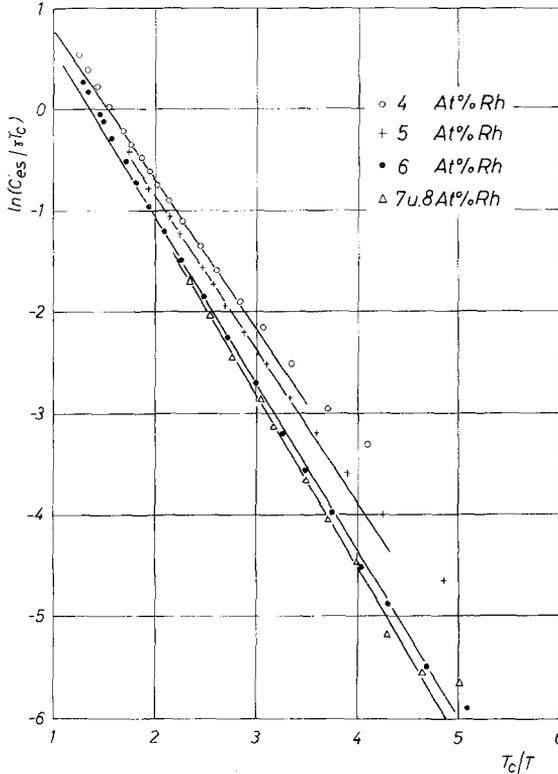


Fig. 7. Die spezifische Wärme der supraleitenden Ladungsträger C_{es} in der Auftragung $\ln(C_{es}/\gamma T_c)$ über T_c/T für verschiedene Rh-Konzentrationen

mit $a = 8,5$ und $b = 1,44$. Die Abweichung der in Fig. 7 eingetragenen Werte von der entsprechenden Geraden für $T_c/T < 2$ folgen dem T^3 -Gesetz, diejenigen bei $T_c/T > 3$ bzw. 5 sind Meßfehlern in C zuzuschreiben, die sich wegen der Differenzbildung in (11) so stark bemerkbar machen. Berücksichtigt man auch hier die geänderten γ_s -Werte, so nähern sich die Kurven in Fig. 7 der Kurve für 4 At-% Rh.

Ich danke Herrn Professor Dr. W. BUCKEL für wertvolle Hinweise und Diskussionen. Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.