

Aus dem Laboratorium für Festkörperphysik
der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

Spezifische Wärme und magnetische Suszeptibilität supraleitender, binärer komplexer Phasen von Übergangsmetallen

Von

E. BUCHER, F. HEINIGER und J. MÜLLER

Mit 24 Figuren

(Eingegangen am 15. Oktober 1963)

Von 15 supraleitenden, binären komplexen Phasen der σ - und χ -Struktur wurde die Elektronenwärme im Normal- und teilweise im supraleitenden Zustand bestimmt. Die im einzelnen beschriebene Elektronenstrahl-Schmelzanlage gestattet die Präparation unter Hochvakuum. Es ergibt sich eine starke Korrelation zwischen der supraleitenden kritischen Temperatur T_c und dem Koeffizienten γ der Elektronenwärme im untersuchten Bereich zwischen 6 und 7 mittleren Valenzelektronen. Dieser Sachverhalt, zusammen mit den Resultaten anderer Autoren, führt zu zwangloser Übereinstimmung mit den empirischen Regeln von MATTHIAS. Im Zusammenhang mit den Arbeiten von MOREL und ANDERSON sowie von GARLAND wird es möglich, die beobachteten Daten der Übergangsmetalle auf die Zustandsdichte an der Fermigrenze und einen systematisch variierenden Elektron-Phonon Wechselwirkungsparameter zurückzuführen. Dies gelingt vor allem durch die Berücksichtigung von Abweichungen gegenüber dem normalen Isotopeneffekt. Im supraleitenden Zustand konnte in den 8 untersuchten Fällen im Bereich $T_c/2$ und $T_c/6$ ein Exponentialgesetz in der Elektronenwärme gefunden werden, dessen Parameter jedoch zum Teil von den theoretischen Werten abweichen. Der fehlende Zusammenhang zwischen magnetischer Suszeptibilität und supraleitender kritischer Temperatur kann nun nach den vorliegenden Messungen erklärt werden.

Nous avons déterminé la chaleur spécifique électronique de 15 phases intermédiaires supraconductrices dans des systèmes binaires. Ces phases complexes possèdent la structure σ et χ ; les mesures furent effectuées dans le domaine de conduction normale et en partie dans le domaine de la supraconductibilité. Les échantillons furent préparés sous haut vide à l'aide d'un four à bombardement électronique, décrit en détail. Il existe une corrélation étroite entre la température de transition T_c et le coefficient γ de la chaleur électronique dans le domaine étudié, où le nombre moyen d'électrons varie entre 6 et 7. Ce comportement, y compris les résultats d'autres auteurs, reflète les règles empiriques de MATTHIAS. Nous basant sur les travaux de MOREL et ANDERSON et de GARLAND, nous pouvons interpréter les résultats obtenus en fonction de la densité d'états au niveau de Fermi et d'un paramètre variant systématiquement et exprimant les interactions électrons-phonons. On doit pour cela tenir compte de déviations de l'effet isotopique normal. Dans le domaine supraconducteur, nous trouvons dans les 8 cas étudiés une loi exponentielle pour la chaleur électronique entre $T_c/2$ et $T_c/6$; les paramètres obtenus ne coïncident cependant pas toujours avec les valeurs théoriques. Le manque de corrélation entre susceptibilité magnétique et température critique est expliqué par nos mesures.

Measurements of the electronic specific heat in the normal and superconducting state of 15 superconducting binary complex phases of the σ - and χ -structure are presented. The alloys have been prepared under high vacuum in an electron-beam melting apparatus described in

detail. In the investigated range between 6 and 7 valence-electrons, the obvious correlation between T_c , the superconducting critical temperature, and γ , the coefficient of the electronic specific heat, leads to agreement with the empirical rules, found by MATTHIAS. Recently, MOREL and ANDERSON and GARLAND have calculated the values of the deviation of the normal isotope-effect. With these values it is possible to relate the observed T_c -data for most of the transition metal alloys investigated so far to the density of states at the Fermi level and to a systematically varying electron-phonon interaction parameter. In the superconducting state, an exponential dependence of the electronic specific heat on $1/T$ is found in the range between $T_c/2$ and $T_c/6$. However the parameters are somewhat different from those predicted by theory. The values of γ observed also account for the lack of any correlation between the total magnetic susceptibility and the superconducting critical temperature for these phases.

I. Einleitung

Eine wesentliche Zielsetzung in der Theorie der Supraleitung ist das Verständnis der Gesetzmäßigkeiten im Auftreten der Supraleitung in Elementen, Legierungssystemen und intermetallischen Verbindungen. Dabei ist der Gedanke leitend, die kritischen Temperaturen auf fundamentale elektronische Größen des Normalleiters zurückzuführen. Die Theorie von BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER [1] (im folgenden als BCS-Theorie bezeichnet), enthält als wesentliche Parameter, die die kritische Temperatur bestimmen, eine attraktive Wechselwirkung und die Zustandsdichte an der Fermi-Grenzenergie. Bei den Übergangsmetallen ist die Situation insofern komplizierter als bei den B-Metallen, als in den ersten verschiedene Bänder mit s- und d-Charakter überlappen und die effektiven Massen stark variieren. Ferner sind die Zustandsdichten und die Fermi-Grenzenergien in den beiden Gruppen sehr verschieden. Experimentelle Evidenzen belegen in verschiedener Hinsicht, daß auch in den supraleitenden Eigenschaften wesentliche Unterschiede bestehen. So zeigen z. B. Os [2, 3] und Mo [4] einen reduzierten, und Ru [5, 6] überhaupt keinen Isotopeneffekt, währenddem in B-Metallen in praktisch allen Fällen der volle Isotopeneffekt auftritt [7]. Systematische Untersuchungen der Druckabhängigkeit der supraleitenden kritischen Temperaturen zeigen ebenfalls, daß sich Übergangsmetalle hinsichtlich dieses Effektes von den B-Metallen systematisch unterscheiden [8, 9].

Rein empirisch ist nach den Arbeiten von MATTHIAS *et al.* [10, 11] eine starke Korrelation zwischen der kritischen Temperatur T_c und der mittleren Zahl n von Valenzelektronen bekannt, wobei sich die Stellen der Maxima und Minima der Funktion $T_c(n)$ je nach Kristallstruktur etwas verschieben. Die Frage, inwieweit die Funktion $T_c(n)$ ein grobes Abbild einer mehr oder weniger starren Bandstruktur ist, ist bisher nicht generell abgeklärt worden. Für binäre Systeme von Übergangsmetallen, namentlich der 2. und 3. Reihe, zeigt $T_c(n)$ zwischen 6 und 7 Valenzelektronen ein Maximum (Fig. 19). In dieses Gebiet fällt gerade der überwiegende Teil der bekannten komplexen binären Phasen, welche sich fast ausschließlich als supraleitend erwiesen haben (abgesehen von den isomorphen ferromagnetischen Phasen mit Elementen der ersten Reihe im periodischen System). Die systematische Untersuchung der Elektronenwärme an Legierungen der 1. Periode ergab ausgeprägte Maxima und Minima, und im besonderen ein Maximum bei $n = 6,5$ El./At. [12–15]. Eine theoretische Arbeit von ROCHER und FRIEDEL [16] ließ vermuten, daß besonders hohe Zustandsdichten in komplexen Phasen möglich wären. Unter diesen Gesichtspunkten schien es von Interesse, im Gebiete des T_c -Maximums die Elektronenwärme zu kennen.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich daher vorwiegend mit der Messung der spezifischen Wärme von 15 komplexen Phasen im Temperaturbereich von 1,3 ÷ 20°K, nämlich von Nb-Re, Nb-Os, Nb-Rh, Nb-Ir, Nb-Pt, Nb-Pd, Mo-Re, Mo-Ru, Mo-Os, W-Re, W-Ir und Cr-Re. Das Hauptgewicht soll dabei auf ihrer Beziehung zur kritischen Temperatur liegen. Dadurch lassen sich einige allgemeine Gesichtspunkte der Supraleitung in Übergangsmetallreihen herauskristallisieren (Abschnitt V, 4), wobei sich auch Resultate anderer Autoren [17, 18] sehr gut in diese Betrachtungen einfügen. Ferner ergaben sich numerische Werte für das Exponentialgesetz der Elektronenwärme im supraleitenden Zustand, sowie Θ -Variationen der Gitterwärme. Die Messungen gestatten auch, die fehlende Korrelation zwischen T_c und der beobachteten magnetischen Suszeptibilität χ zu verstehen.

II. Verbreitung und Struktur der komplexen Phasen

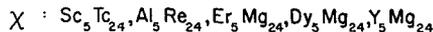
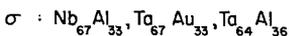
Innerhalb der Übergangsmetalle sind bis heute 8 verschiedene komplexe Phasen beobachtet worden [19, 20] (bezeichnet als σ , χ , P, R, μ , δ , ρ , Φ , von denen die σ - und die χ -Phase in struktureller Hinsicht am häufigsten untersucht wurden. Für das Auftreten der σ - und der χ -Phase gelten relativ strenge Gesetzmäßigkeiten. Wir bezeichnen innerhalb der Übergangselemente als A-Atome solche mit Valenzen von 7 und weniger, als B-Atome solche mit 7 und mehr. Experimentell ist das Auftreten der σ -Phase beschränkt durch die Bedingung:

$$0,93 \leq \frac{R_A}{R_B} \leq 1,15,$$

worin R_A , R_B die Atomradien der Elemente bedeuten [19]. Fig. 1 gibt eine vollständige Übersicht über das Auftreten der σ - und χ -Phase im periodischen System.

A \ B	Mn	Fe	Co	Ni	Tc	Ru	Rh	Pd	Re	Os	Ir	Pt
Ti												
Zr												
Hf												
V												
Nb												
Ta												
Cr												
Mo												
W												
Tc												
Re												

Spezialfälle:



σ : A1%B



χ : A1%B

Fig. 1. Übersicht über die heute bekannten σ - und χ - ($\equiv \alpha$ -Mn)-Phasen

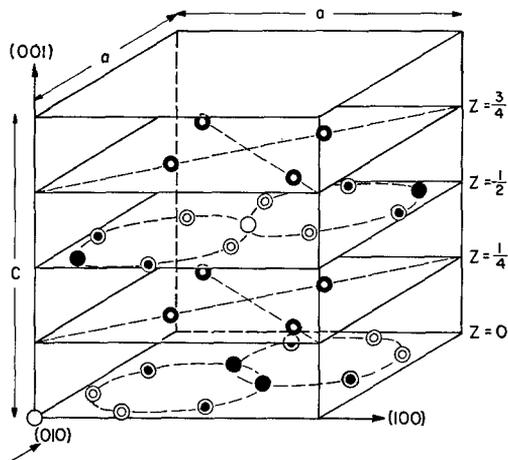
Dabei sind nur binäre Systeme eingetragen. Es ist jedoch bekannt, daß B-Elemente wie Si und Ge als ternäre Komponenten den Homogenitätsbereich stark

erweitern können [19]. Fig. 2 gibt eine Übersicht über die Lage der A- und B-Atome in der Elementarzelle der σ -Phase, sofern die Phase einen Ordnungsgrad aufweist. Die 7-wertigen Elemente Tc, Re können je nach Partner als A- oder B-Atome auftreten. Fig. 2 zeigt die Ordnung für den Fall von Cr — Fe (σ) [21, 22]. Die äquivalente Phase Cr — Ru (σ) ist jedoch völlig ungeordnet [23]. Bisher konnten keine Gesetzmäßigkeiten herausgearbeitet werden, in welchen Fällen Ordnung auftritt.

Die χ -Phase (isomorph zu α -Mn) ist eine der σ -Phase verwandte Struktur, jedoch kubisch, mit 58 Atomen in der Elementarzelle. Ihre Bildung ist schärferen Bedingungen unterworfen [19]:

$$1,017 \leq \frac{R_A}{R_B} \leq 1,207.$$

Dies erklärt ihre geringere Häufigkeit und ihr Ausbleiben in gewissen isoelektronischen Systemen. In der Elementarzelle gibt es 48 Gitterplätze mit den Koordinationszahlen 12 und 13 und 10 mit der Koordinationszahl 16. Daher kommt die häufige Zusammensetzung in der Form $A_5 B_{24}$ vor, mit nahezu verschwindendem Homogenitätsbereich. Die größeren A-Atome nehmen dabei die Gitterplätze mit der Koordinationszahl 16 ein, was notwendigerweise zu einer geordneten Phase führt. Regeln für Ordnungserscheinungen sind auch hier nicht bekannt.



Symbol	Anzahl pro El. zelle	K. Z.	Atomtyp	Z
○	2	12	B	$0, \frac{1}{2}$
⊙	8	12	B	$0, \frac{1}{2}$
⊗	8	14	A, B	$0, \frac{1}{2}$
◌	8	14	A, B	$\frac{1}{4}, \frac{1}{2}$
●	4	15	A	$0, \frac{1}{2}$

Fig. 2. Räumliche Anschauung für eine geordnete σ -Phase vom Cr-Fe-Typ. Die Symbole markieren die Zentren der Atome [21, 22]

III. Experimentelles

1. Präparationstechnik

Kritische Temperaturen und spezifische Wärme der Übergangsmetalle sind erfahrungsgemäß sehr empfindlich auf Verunreinigungen, weshalb einwandfreier Präparation große Bedeutung zukommt. Ein den meisten Übergangsmetallen entsprechend angepaßtes Verfahren ist das Schmelzen durch Elektronenstrahlen im Hochvakuum. Die in Pulverform vorliegenden Ausgangselemente wurden möglichst gut vorgemischt, in einer Achat- oder Stahlform zu zylindrischen Stücken von 10 mm Durchmesser gepreßt und hierauf in einer wassergekühlten Kupferanode mehrmals umgeschmolzen. Fig. 3 zeigt die einfache, aber sehr zweckmäßige Ausführung der Konstruktion. Der Hochvakuumanschluß der Diode wurde direkt mit dem Saugstutzen einer mehrstufigen Quecksilber-Diffusionspumpe großer Saugleistung verschmolzen. Das ganze Vakuumssystem besteht aus Pyrexglas. Anode und Kathode wurden vor dem Einfüllen der Substanzen jeweils sorgfältig entgast. Auf diese Weise wurde es möglich, während des Schmelzprozesses Drucke zwischen 10^{-7} – 10^{-8} mm Hg aufrechtzuerhalten. In vielen Fällen hilft die Getterwirkung der auf die Innenfläche der Pyrexkugel aufgedampften metallischen Schicht das Vakuum zu verbessern. Der Elektronenstrahl wurde elektrostatisch mit

Molybdänblechen auf das Schmelzgut fokussiert. Die Anordnung ermöglicht ein gleichzeitiges Schmelzen von maximal 0,4 Mol Substanz für typische Übergangsmetalle. Für Wolfram ist hierfür eine Leistung von 7,5 kW notwendig. Der Wärmekontakt zwischen Schmelze und kaltem Tiegel ist glücklicherweise sehr schlecht.

Fig. 4 zeigt das Schema für die Emissionsstromstabilisierung, auf welche zufolge heftiger Gasausbrüche bei beginnendem Schmelzen nicht verzichtet werden konnte. Das Gerät diente

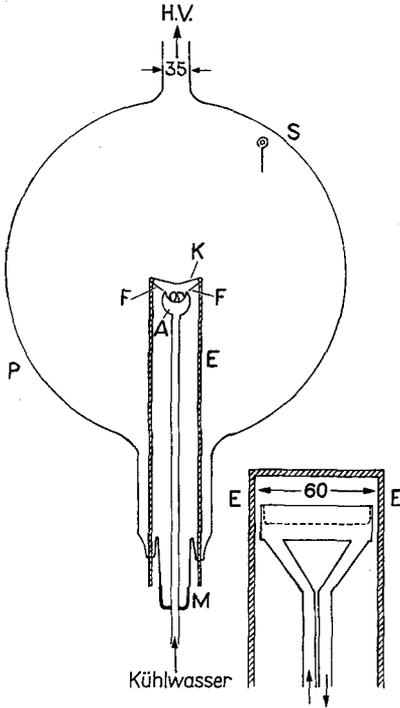


Fig. 3. Hochvakuumschmelzröhre. *K* Wolframkathode 0,12–0,4 mm; *F* Fokussierbleche; *E* 3 mm Wolframeinschmelzungen; *A* wassergekühlte Kupferanode; *P* Pyrexkugel (25 l Inhalt); *M* Kovar-Glas Übergang; *S* Ni-Sichtschirm

in gleicher Weise auch beim Tempern der Proben durch Elektronenbombardement. Die Stabilität der Hochspannungsleistung ist damit nur noch durch Netzspannungsschwankungen bedingt. Die elektronische Stromstabilisierung arbeitet nur im Sättigungsgebiet der Diodencharakteristik. Die obere Temperaturgrenze der Schmelze wird deshalb durch Dampfdruck und Verdampfungsgeschwindigkeit bestimmt ($\sim 0,5$ mmHg), weshalb Cr, Mn, B und dergleichen ausgeschlossen sind. Das Prinzip der Stabilisierung entspricht der von ALLENDEN [24] angegebenen Schaltung, jedoch mit feineren Strombereichen, einer Stufenkapazität $1 \div 100 \mu\text{F}$, sowie einem Schutzkreis zwischen Kathodenfolger-Endstufe und Steuergitter der Thyratrons, der verhindert, daß die Thyratrons vollkommen in cut-off Stellung getrieben werden und dadurch die Heizfäden durchbrennen. Fig. 5 zeigt die blockschematische Anordnung der gesamten Schmelzanlage. Anschließend an den Schmelzprozeß wurden die Proben unter verbesserten Vakuumsbedingungen ($< 10^{-8}$ mmHg) 80–100 Std. getempert. An Niob-, Tantal- oder Molybdändrähten hängend, waren sie dabei von koaxial angeordneten Heizfäden umgeben, welche den Strom für das Aufheizen durch Elektronenstrahlen lieferten. Die Abkühlung erfolgte stets langsam, d. h. ca. $100^\circ\text{C}/\text{h}$.

Im Falle von reinem Niobium konnte erfolgreich nachgeprüft werden, wieweit das beschriebene Präparationsverfahren auch als Reinigungsprozeß wirkt. Tabelle 1 gibt darüber näheren Aufschluß, wobei auffällt, daß die Reinheit durch dieses Schmelzverfahren um Größenordnungen verbessert werden kann. Die Analysenresultate zeigen auch, daß dank intensiver Kühlung der Anode keine Verunreinigung durch Diffusion von Kupfer des Tiegelmaterials in das Schmelzgut zu befürchten ist. Die kritischen Temperaturen mehrerer hergestellter Niobproben schwanken je nach Behandlung zwischen $9,3$ und $9,5^\circ\text{K}$. Der in Tabelle 1 angegebene Sprungpunkt ist der höchste, der mit Niobium je erreicht wurde. Tabelle 2 gibt eine Übersicht über Reinheit und Herkunft der verwendeten Ausgangsmaterialien.

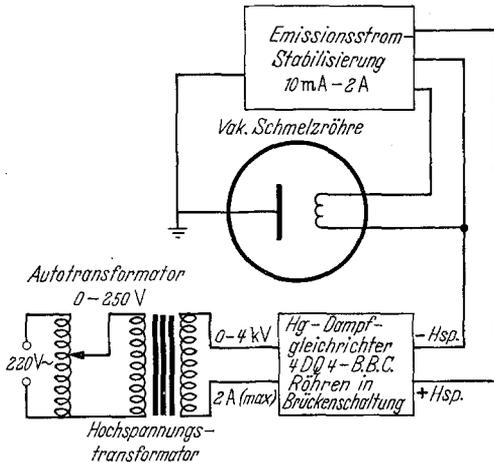


Fig. 5. Blockschemata der Schmelzanlage

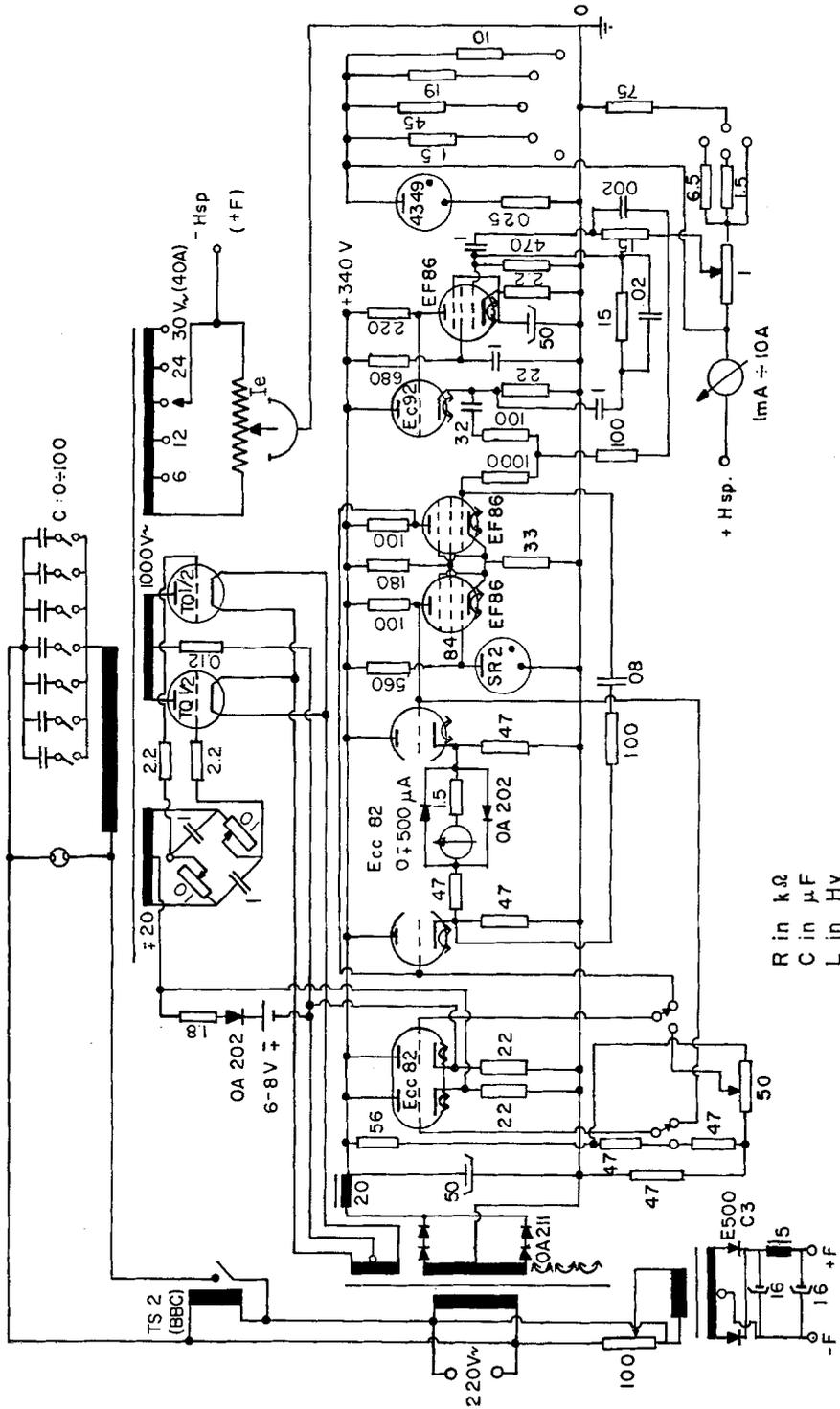


Fig. 4. Schema der Emissionsstromstabilisierung (8 kW)

Es ist auch hier zu erwarten, daß die Legierungen wesentlich reiner sind als ihre entsprechenden Ausgangsmaterialien.

Tabelle 1. *Reinigungstest der Schmelzanlage am Beispiel von Niob*
(Niobium-Analyse)

Verunreinigung	Ausgangsmaterial *	geschmolzener Kristall *
C	0,06	0,0005
Fe	0,037	0,0027
Ni	0,002	0,0006
Cr	< 0,005	< 0,0003
Al	< 0,01	0,0004
Si	0,026	< 0,001
Cu	**	≤ 0,0001
Mg	0,07	< 0,0001
Ca	0,009	< 0,001
Mn	0,007	< 0,0003
V	**	< 0,001
Ti	< 0,005	< 0,003
Zr	**	< 0,003
Mo	**	< 0,003
W	< 0,003	< 0,003
Ta	0,11	0,05

kritische

Temperatur $(8,83 \pm 0,18)^\circ\text{K}$ $(9,49 \pm 0,01)^\circ\text{K}$

* Gewichtsprocente. ** nicht analysiert.

Tabelle 2. *Ausgangsmaterialien für Eichsubstanzen, sowie für σ - und χ -Phasen*

Element	Herkunft	Reinheit [%]	hauptsächliche Verunreinigungen
Nb	Ciba	99,7	siehe Tab. 1*
Ta	Ciba	99,7	wie Nb, siehe Tab. 1*
Re	Bertolus	99,9	Sn, K*
Re	Chase-Brass	99,99	
Os	Heraeus	99,87	Glührückstände
Rh	Heraeus	99,98	
Pd	Heraeus	99,99	
Mo	Heraeus	99,7	C, O, Fe, Si*
W	Heraeus	99,7	C, O, Fe, Si*
Ru	Johnson Matthey	99,95	
Mn	Johnson Matthey	99,995	
Cr	United Mineral & Chem. Corp.	99,999	
Mg	United Mineral & Chem. Corp.	99,995	
Mo	Light & Co. Ltd.	99,99	
Ag	Light & Co. Ltd.	99,999	
Au	Métaux Précieux	> 99,995	
Ir	Métaux Précieux	99,9	
Pt	Engelhard	99,999	
Y	Fluka	99,9	
V	Union Carbide	99,8	O, H, N, C, Fe, Ca

* praktisch quantitativ eliminiert.

Einige der Substanzen konnten nicht im Elektronenstrahl-Ofen hergestellt werden. Es betrifft dies: Cr-Re, Cr-Os, Mo-Mn, Mg-Y, V-Re, Nb-Al, Re-Al. Diese Systeme wurden im Lichtbogen unter Reinstargon (< 10 ppm Fremdgase) erschmolzen.

2. Kalorimetrie

Grundsätzlich wurde an einer Absolutmessung des Quotienten $\Delta Q/\Delta T$ festgehalten. Die sekundäre Temperaturmessung erfolgte mit einem isolierten, aufgepinselten Aquadag-Film. Die Zusatz-spezifische Wärme (Lack, Kupferdrähte und Garnfäden) betrug für unsere Substanzmengen von 0,1–0,3 Mol nicht über 1,5% im ungünstigsten Falle. Die Nichtreproduzierbarkeit der Widerstands-Temperaturkurve macht jedesmal eine neue Eichkurve $R(T)$ notwendig. Es zeigte sich, daß die selbsthergestellten Kohlefilme das empirische Gesetz von CLEMENT und QUINNELL [25]

$$\left(\frac{\log R}{T}\right)^{1/2} = a + b \log R$$

mit konstanten a und b Werten sehr schlecht erfüllen. Von der Verwendung dieses Ausdrucks zu Interpolationszwecken mußte deshalb abgesehen werden. Für $T \leq 4,2^\circ\text{K}$ wurde die Eichkurve in Abständen von $0,1^\circ\text{K}$, oberhalb $4,2^\circ\text{K}$ bis 20°K in Abständen von $0,2$ – $0,5^\circ\text{K}$ aufgenommen, und zwar unterhalb $4,2^\circ\text{K}$ mit Hilfe der Dampfdrucktabelle T_{L55} [26] und oberhalb mit Hilfe eines Gasthermometers, wobei nur der 1. Virialkoeffizient zu berücksichtigen war. Das Gasthermometer wurde im Wasserstoffgebiet geprüft und ergab bei 18°K Abweichungen gegenüber Messungen im He-Dampf von ca. $0,03^\circ\text{K}$, was als befriedigend betrachtet werden kann. Der Widerstand wurde mit Hilfe einer 7stelligen Meßbrücke und einem Galvanometerverstärker als Nullinstrument bestimmt. Der Meßstrom muß sehr präzise stabilisiert werden, da solche Kohlefilme bei sehr kleinen Strömen und tiefen Temperaturen ganz extreme Widerstands-Strom-Charakteristiken aufweisen. Die Reproduzierbarkeit der Eichkurve zwischen $1,3$ und 20°K war in allen Fällen ausgezeichnet. Am Schluß jeder Messung wurde die Eichkurve in groben Schritten überprüft. Auf Austauschgas wurde wegen unkontrollierbaren Adsorptions- und Desorptionswärmern verzichtet und statt dessen ein mechanischer Wärmeschalter in das Hochvakuum-Kalorimeter eingebaut. Für $\text{Mo}_{23}\text{Re}_{77}$ ergab sich z. B. für $T = 1,5^\circ\text{K}$ eine totale spezifische Wärme von $0,1 \text{ mJ}/^\circ\text{K}$; dies entspricht der spezifischen Wärme von nur $0,02 \text{ mg}$ Wasser bei Zimmertemperatur. In günstigen Fällen betrug der Drift $30 \text{ erg}/\text{min}$, in andern Fällen bis $200 \text{ erg}/\text{min}$. Eine ausführliche Beschreibung des Kalorimeters erfolgt später [27]. Der Meßfilm wurde zugleich auch als Heizelement für die Probe benützt. Zur Leistungsbestimmung wurden Strom und Spannung gleichzeitig gemessen; letztere mit einem Digitalvoltmeter von $11 \text{ M}\Omega$ Eingangsimpedanz. Für die Zeitmessung arbeitete ein Timer (50 Hz) synchron mit dem Heizstrom. Die Bestimmung der Energiemenge ΔQ war in jedem Fall genauer als $0,5\%$. Die Hauptursache der Streuung der Meßpunkte ist in der graphischen Auswertemethode für die Temperatur sowie den oft unkontrollierbaren Driftstößen zu suchen. Oberhalb 15°K ist die Empfindlichkeit des Filmes sehr schlecht, was die Streuung ebenfalls erheblich vergrößert. Jede Probe wurde unabhängig 2–3mal mit verschiedenen Filmen gemessen, um allfällige unbemerkte Fehler auszuschalten. Fig. 6 zeigt die mit dieser

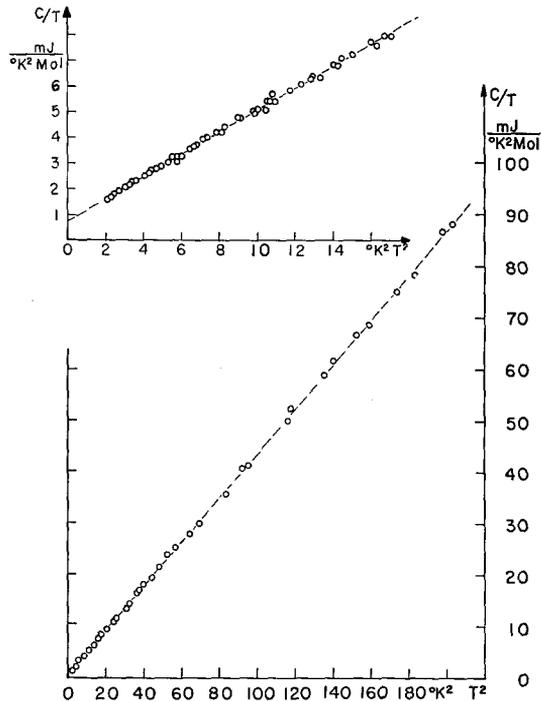


Fig. 6. Testkurve des Kalorimeters an Au ($> 99,995\%$) [28]

Fig. 6 zeigt die mit dieser

Meßmethode aufgenommene Testkurve an Gold (> 99,995%); die Messung ist in bester Übereinstimmung mit den Werten von DU CHATELIER und DE NOBEL [28] (gestrichelte Kurve) mit $\gamma = 0,740 \text{ mJ/}^\circ\text{K}^2\text{Mol}$ und $\Theta = 165,2^\circ\text{K}$. Eine Vergleichsmessung an hochreinem Silber (99,999%, Light & Co.) ergab ebenfalls befriedigende Übereinstimmung mit denselben Autoren [28] innerhalb 1%.

3. Supraleitungsmessung

In den meisten Fällen ergab sich die kritische Temperatur kalorimetrisch. Der Wert T_c^{cal} wurde der Mitte des C/T Sprunges im $C/T - T$ Diagramm zugeordnet. In allen Fällen wurde die kritische Temperatur auch magnetisch (ballistisch) in einem Feld von 1,5 Oersted bestimmt. Dies ergab eine zusätzliche Temperaturkontrolle. Zwischen der magnetischen und kalorimetrischen Sprungtemperatur ergaben sich höchstens Differenzen von $0,03^\circ\text{K}$. Die Sprungbreiten betragen $0,02$ bis $0,4^\circ\text{K}$ im Maximum. Interessante Abweichungen hiervon zeigten sich einzig für $\text{Nb}_{63}\text{Ir}_{37}$ (siehe Abschnitt IV, 1).

4. Röntgenanalyse

Die Einphasigkeit der Proben wurde geprüft durch Debye-Scherrer-Aufnahmen in einer Guinier-Kamera. Eine weitere Kontrolle ergab sich aus der Sprungpunktmessung und der spezifischen Wärme. Nur im Falle von $\text{Nb}_{60}\text{Pd}_{40}$ und $\text{Nb}_{60}\text{Rh}_{40}$ ergaben sich Spuren von Fremdlinien einer anderen Phase. Es dürfte sich jedoch kaum um mehr als 10% handeln. Die gemessenen Gitterkonstanten stimmen mit früheren Werten überein [29]. Neu geprüft wurden: $\text{Mo}_{23}\text{Re}_{77}$ ($a = 9,58 \text{ \AA}$), $\text{Cr}_{40}\text{Re}_{60}$ ($a = 9,289 \text{ \AA}$, $c = 4,819 \text{ \AA}$), $\text{Re}_{24}\text{Al}_5$ ($a = 9,60 \text{ \AA}$) sowie mehrere Proben im System Nb-Re (Fig. 21).

5. Suszeptibilitätsmessung

Meßmethode und Werte sind bereits früher beschrieben und diskutiert worden [29].

IV. Experimentelle Resultate

1. Metallurgie der Proben

Einige allgemeine Bemerkungen über die komplexen σ - und χ -Phasen:

Trotz einheitlicher Struktur zeigen diese Kristalle sehr unterschiedliches mechanisches Verhalten. $\text{Mo}_{61}\text{Ru}_{39}$ und $\text{W}_{72}\text{Ir}_{28}$ z. B. sind derart zäh und hart, daß nur mit speziellen Methoden Pulver für eine Debye-Scherrer-Aufnahme gewonnen werden kann. Andere (z. B. $\text{Nb}_{60}\text{Os}_{40}$, $\text{Mo}_{42}\text{Re}_{58}$, $\text{W}_{50}\text{Re}_{50}$) zeigen ein Verhalten, das einem Stück Sandstein sehr ähnlich ist. 8 mm dicke Proben können von Hand entzweigebrochen werden; sie lassen sich mit keinen Mitteln glatt schleifen oder polieren. Eine 3. Gruppe (z. B. Nb-Re, $\text{Mo}_{23}\text{Re}_{77}$, $\text{Cr}_{40}\text{Re}_{60}$) ist extrem brüchig und zeigt eine spiegelglatte Bruchfläche. Alle hergestellten σ -Phasen zeigen einen merkwürdigen Effekt: Auch bei sorgfältigem, speziell aber beim raschen Abkühlen „klingen die σ -Phasen nach“. Die Abklingzeit scheint mit zunehmender Schmelztemperatur zuzunehmen. Bei $\text{W}_{72}\text{Ir}_{28}$ konnten 36 Std. nach dem Abkühlen noch deutlich wahrnehmbare metallische Klänge festgestellt werden, die etwa dem Aufschlagen einer Münze auf eine metallische Unterlage ähnlich sind. Bei den kubischen χ -Phasen tritt dies nicht auf. Dieser Effekt scheint im Zusammenhange mit der tetragonalen Struktur zu sein (Fig. 2) sowie der auffällig hohen Zahl von Gitterfehlern [30] (Stufenversetzungen der (001)-Ebene usw.), welche sich unter dem Einfluß innerer Spannungen selbst bei Zimmertemperatur bilden oder ausheilen können.

Bemerkungen zu den einzelnen Systemen:

Wo nichts Spezielles erwähnt ist, wurden die Proben 72 Std bei 1400°C getempert und innerhalb von 12 Std auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Nb-Re [31–35]

Dieses System bot präparativ erhebliche Schwierigkeiten. Trotz sorgfältigem Abkühlen zerbrachen die Proben mehrmals. Es ist unmöglich, diese Proben in einem Lichtbogen zu erschmelzen, da sie beim Auftreffen des Plasmas unvermeidlich zersplittern. Beim Umschmelzen im Hochvakuum muß die Schmelztemperatur sehr langsam erreicht werden. Beim Abkühlen wurde während 6 Std. gleichmäßig vom Schmelzpunkt ($\sim 2900^\circ\text{C}$) auf ca. 2400°C abgekühlt und im Verlaufe weiterer 8 Std. auf Zimmertemperatur. Die Phasengrenzen von 62 A% Re und 86 A% Re stimmen am besten mit KNAPTONS [31] Werten überein.

Nb-Os [36]

Dieses System bietet keine Schwierigkeiten und ergibt bei 40% Os eine reine σ -Phase.

Nb-Rh [37]

Bei Nb-Rh wurde eine merkwürdige kleine Oberflächenspannung festgestellt. Es gelingt kaum, einen kompakten Kristall zu schmelzen. Bei 40 A% Rh zeigen sich Spuren von Fremdlinien, was sich auch bei magnetischer T_c -Bestimmung und kalorimetrischer Messung durch eine kleine Anomalie zwischen 4,5 und 5°K bemerkbar macht. Die Fremdphase (nicht identifiziert) wird auf ca. 6% geschätzt.

Nb-Ir [36]

Die Phasenverhältnisse in diesem System konnten nicht abgeklärt werden und scheinen im Bereich von 35–46 A% Ir sehr kompliziert zu sein. In Übereinstimmung mit KNAPTON [36] fanden wir bei 37 A% Ir Einphasigkeit (σ) vor. Jedoch ergaben sich stets 2 Sprungpunkte bei $2,3\text{--}2,4^\circ\text{K}$ bzw. $9,8\text{--}10,1^\circ\text{K}$, deren Anteile, magnetisch gemessen, je nach thermischer Behandlung, zwischen 80–20% bzw. 20–80% liegen. Abschrecken begünstigt den tiefern Sprungpunkt, Tempern den höhern. Erhöht man den Iridiumgehalt, so wird die hochsupraleitende Phase noch mehr begünstigt; bei kleinerem entsprechend weniger. Bei 41–46 A% zeigen sich eine neue Phase und noch immer dieselben Sprungpunkte; beim Tempern bei 1200°C verschwinden beide, und es ergibt sich ein Sprungpunkt von $5,6^\circ\text{K}$. Bei 62 A% Ir findet man reine Iridiumphase [36] mit einem Sprungpunkt von $2,5^\circ\text{K}$. Aufschlußreich war nun eine kalorimetrische Messung der $\text{Nb}_{63}\text{Ir}_{37}$ Probe. Magnetisch ergab sich ein Sprung von 80% bei $T_c = 10,1^\circ\text{K}$ und 20% bei $2,32^\circ\text{K}$ nach dem Tempern, währenddem nach dem Abschrecken ihre Anteile 30% bzw. 70% waren. Kalorimetrisch hingegen ergab sich bei der getemperten Probe bei $10,1^\circ\text{K}$ eine kaum meßbare Anomalie in der spez. Wärme, jedoch bei $2,32^\circ\text{K}$ ein Sprung in der spez. Wärme, der einem scharfen Phasenübergang Normalleitung-Supraleitung der übrigen einphasigen Proben entspricht. Es muß daraus geschlossen werden, daß die Phase mit dem hohen Sprungpunkt nur in Spuren ($\sim 3\%$) vorhanden ist und die andere praktisch umschließt. Schlißbilder und Debye-Scherrer Aufnahmen zeigen ein σ -Homogenitätsgebiet zwischen 36–40 A% Ir. Trotz Variation der Ir-Konzentration von A% zu A% und verschiedener thermischer Behandlung ist es nicht gelungen, die Phase mit dem hohen Sprungpunkt zu isolieren und rein herzustellen. Es wäre denkbar, daß sich beim Tempern an den Korngrenzen eine spezielle Konzentration ausscheidet und ordnet und so die Phase mit dem tiefen Sprungpunkt magnetisch abschirmt. Es gibt Anzeichen, daß der Sprungpunkt stark ordnungsabhängig ist [38].

Nb-Pd [37, 39]

$\text{Nb}_{60}\text{Pd}_{40}$ zeigte Linien der Pd-Phase, in Übereinstimmung mit SAVITZKII [39]. Die Reproduzierbarkeit des T_c -Wertes ist infolge des fehlenden Homogenitätsbereiches schwierig und schwankte zwischen 1,3 und 2,4°K.

Nb-Pt [37]

$\text{Nb}_{62}\text{Pt}_{38}$ ist einphasig in Übereinstimmung mit BECK.

Mo-Re [37, 40–42]

$\text{Mo}_{42}\text{Re}_{58}$ war einphasig bei 1700°C und ergab ein T_c von 6,35°K. Der früher gefundene höhere Sprungpunkt von 8,4°K kann nach KNAPTONS Phasendiagramm [40] erklärt werden, da sich die σ -Phase bei 1300°C in $\alpha\text{-Mo} + \chi$ zersetzt. Die peritektische Bildung der χ -Phase von $\text{Mo}_{23}\text{Re}_{77}$ kann ebenfalls bestätigt werden. Beim Abschrecken aus der Schmelze wurden eine unscharfe Umwandlung zur Supraleitung bei 10,25°K (Mitte) und große mechanische Zähigkeit und Härte beobachtet. 100 Std. Tempern bei 1800°C ergeben einen sehr scharfen Sprungpunkt von 9,25°K sowie dieselbe unangenehme Sprödigkeit wie Nb-Re(χ). Debye-Scherrer-Aufnahmen lassen keine Fremdlinien erkennen.

Mo-Ru [37, 43]

$\text{Mo}_{60}\text{Ru}_{40}$ und $\text{Mo}_{61}\text{Ru}_{39}$ sind einphasig (σ) bei $T = 1250^\circ\text{C}$ (96 Std. getempert). Tempert man 24 Std. bei 1800°C so werden die Proben zweiphasig. Die peritektische Bildung der σ -Phase setzt demnach erst unterhalb 1800°C ein, also tiefer als ANDERSON und HUME-ROTHERY angeben [43].

Mo-Os [36, 37, 44]

$\text{Mo}_{62}\text{Os}_{38}$ ergibt bei 1500°C eine reine σ -Phase. Bei 2200°C zersetzt sie sich dagegen. Dies scheint in guter Übereinstimmung mit TAYLOR *et al.* [44] und KNAPTON [36] zu sein.

W-Re [33, 37, 45]

Die Beobachtungen bestätigen die Phasenverhältnisse bei $\text{W}_{50}\text{Re}_{50}$ von DICKINSON und RICHARDSON [45].

W-Ir [36]

$\text{W}_{72}\text{Ir}_{28}$ ist einphasig mindestens oberhalb 1200°C. Getempert wurde 48 Std. bei 2400°C und langsam auf 1200°C abgekühlt.

Cr-Re [37, 46]

$\text{Cr}_{40}\text{Re}_{60}$ wurde im Lichtbogen mit starkem Cr-Überschuß hergestellt. Die gute Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm von SAVITZKII ist schon an anderer Stelle bestätigt worden [47].

Re-Al [48–50]

$\text{Re}_{24}\text{Al}_5$ wurde im Lichtbogen erschmolzen und anschließend 3 Std bei 1300°C getempert. Dies ergab eine reine χ -Phase in Übereinstimmung mit KRYPYAKEVICH und KUZ'MA [49].

V-Re [33, 51, 52]

$\text{V}_{24}\text{Re}_{76}$ wurde im Lichtbogen erschmolzen und abgeschreckt. Die Probe war einphasig wie nach KOMJATHKY [51] und SAVITZKII *et al.* [52] zu erwarten war und zeigte bei 4,52°K einen sehr scharfen Sprungpunkt.

Cr-Os [36], *Mg-Y* [53], *Mo-Mn* [54]

Diese im Lichtbogen erschmolzenen Legierungen wurden nicht näher analysiert. Der Ausfall der Supraleitung in $\text{Mo}_{37}\text{Mn}_{63}$ und $\text{Mo}_{27}\text{Mn}_{73}$ scheint auf magne-

tische Momente hinzuweisen, da ja Mo-Tc [55] und Mo-Re [56] hoch supraleitend sind.

Nb-Al [57]

Die σ -Phase $\text{Nb}_{67}\text{Al}_{33}$ (Nb_2Al) konnte bestätigt werden. Hinsichtlich der Supraleitung existieren jedoch widersprechende Messungen. COBENZWIT [58] findet Sprungpunkte von 6–12°K, RAETZ und SAUR [59] 15,5°K. Die unmittelbar im Lichtbogen erschmolzene und gemessene Probe zeigte einen geringen Anteil an Supraleitung bei 17,5°K, was auf Spuren von Nb_3Al hinweist, jedoch keinen weiteren Phasenübergang oberhalb 1,25°K. Hierauf wurde die Probe 100 Std. bei 500°C getempert. Darauf verschwand der Phasenübergang bei 17,5°K vollständig, und es zeigte sich ein breiter Phasenübergang zwischen 8,5–13,5°K, jedoch mit nur einem Effekt von 30%. Von der Probe wurde vor und nach dem Tempern eine Debye-Scherrer-Aufnahme gemacht. Dabei konnten sämtliche Linien von MCKINSEY und FAURLING [60] aufgefunden werden. Gleichzeitig ergaben sich noch weitere Linien, die nicht von Nb, Al, Nb_3Al und NbAl_3 herrühren, da diese Substanzen vergleichsweise mitgeröntgt wurden. Nach dem Tempern haben sich diese Fremdlinien etwas verstärkt. Vermutlich hängen die nicht identifizierten Linien und das merkwürdige Verhalten der Supraleitung mit der von BROWN und FORSYTH [61] gefundenen Ordnung in dieser Phase zusammen. Besonders fallen die Linien mit sehr hohen d -Werten auf, was auf eine Überstruktur hinweisen könnte.

2. Thermodynamische Daten

Kritische Temperaturen T_c :

Die magnetische Bestimmung der kritischen Temperatur erfolgte mit derselben Anordnung wie sie bereits veröffentlicht worden ist [62]. Eine Zusammenstellung der Werte ist in Tab. 3 zu finden. Eine übersichtliche Darstellung der T_c -Werte, zusammen mit ausgewählten Resultaten anderer Autoren in Funktion der mittleren Zahl von Valenzelektronen gibt Fig. 19.

Elektronenwärme, Gitterwärme, Auswerten der Meßkurven:

Die Elektronenwärme im supraleitenden Zustand C_{es} , der Koeffizient γ der Elektronenwärme im normalleitenden Zustand, sowie die Gitterwärme sind vorerst durch die Interpretation von $C(T)$ zu isolieren. Dabei gehen wir von folgenden Erfahrungstatsachen aus:

1. Die Elektronenwärme im normalleitenden Zustand setzen wir $\gamma \cdot T$ mit $d\gamma/dT = 0$. Die Approximation dürfte in unserem Temperaturbereich von 1,3 bis 20°K sehr gut sein, schon deshalb, weil wir die σ - und χ -Phasen als Legierungen und nicht als Verbindungen betrachten. Diese Approximation ist aber für intermetallische Verbindungen von Übergangsmetallen oder den Elementen der Uranreihe in größerem Temperaturbereich nicht mehr richtig, da hier erwiesenermaßen Bandbreiten von 0,1 eV und weniger auftreten [67, 68].

2. Die Gitterwärme setzen wir an in der Form

$$C_g = \frac{12}{5} \cdot \pi^4 \cdot R \cdot \left(\frac{T}{\Theta(T)} \right)^3$$

und stützen uns auf die Erfahrungstatsache, daß unterhalb $\Theta_0/50$ – $\Theta_0/80$ nie eine Θ -Variation in Übergangsmetallen und deren Legierungen beobachtet werden konnte.

3. Die Gitterwärme soll im normal- und supraleitenden Zustand gleich sein [69—72].

Diese 3 Festlegungen sind notwendig, um die Elektronenwärme im supraleitenden Zustand zu bestimmen. Bei kritischen Temperaturen bis ca. 4°K lassen sich γ und Θ_0 noch relativ gut trennen, sofern oberhalb T_c eine Linearität im $C/T - T^2$ Diagramm auftritt. Bei höheren kritischen Temperaturen wurde die Entropie im supraleitenden Zustand als zusätzliches Bestimmungsstück für γ ausgemessen, da eine Messung der spezifischen Wärme, selbst in großen Magnetfeldern, für diese Legierungen zweifelhaft wäre. Da der Phasenübergang Normalleitung-Supraleitung zweiter Ordnung ist, gilt für eine Temperatur $T^* > T_c$, bei welcher die ganze Probe normalleitend geworden ist:

$$S_s(T^*) = S_n(T^*) .$$

Im Falle verschwindender Θ -Variation unterhalb T^* ist:

$$S_n(T^*) = \gamma T^* + \frac{4}{5} \cdot \pi^4 R \left(\frac{T^*}{\Theta_0} \right)^3 .$$

S_s wurde durch graphische Integration im $C/T - T$ Diagramm bestimmt:

$$S_s(T^*) = \int_0^{T^*} \frac{C_s}{T} dT .$$

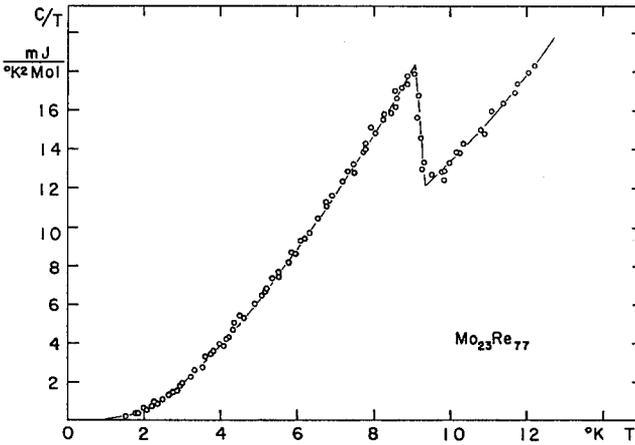


Fig. 7. C/T in Fkt. von T für $\text{Mo}_{23}\text{Re}_{77}(\alpha)$

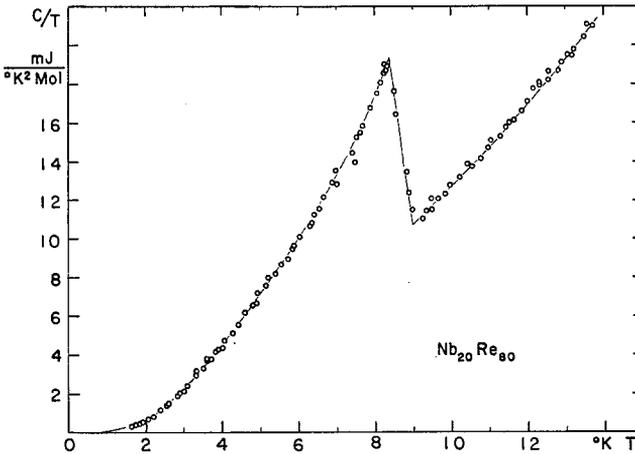


Fig. 8. C/T in Fkt. von T für $\text{Nb}_{20}\text{Re}_{80}(\alpha)$

Fig. 7 und Fig. 8 zeigen an den Beispielen $\text{Mo}_{23}\text{Re}_{77}$ (α -Mn) und $\text{Nb}_{20}\text{Re}_{80}$ (α -Mn) den Verlauf C/T in Funktion von T . Im ersten Falle wurde für $T^* 10^\circ\text{K}$, im zweiten Falle 9°K gewählt. Fig. 10, Fig. 11 und Fig. 12 zeigen in vielen Fällen auch oberhalb T_c eine Linearität im $C/T - T^2$ Diagramm. Dies ist jedoch kein hinreichendes Kriterium dafür, daß Θ in diesem

Temperaturbereich wirklich konstant ist. Aus der Linearität läßt sich stets ein Wert γ' und ein Θ' berechnen. Stimmt S_s mit dem Wert $\gamma' T^* + \frac{4}{5} \cdot \pi^4 R (T^*/\Theta')^3$ überein, so sind γ' und Θ' als die wahren Werte anzusehen. Tritt jedoch im supraleitenden Gebiet eine Θ -Variation ein, so werden γ und Θ zu tief (da Θ mit zu-

nehmender Temperatur meistens abnimmt) und ergeben demnach einen Wert S_n , der weit unterhalb des experimentell bestimmten Wertes S_s liegt. Im Falle von $\text{Mo}_{23}\text{Re}_{77}$, $\text{W}_{50}\text{Re}_{50}$ und $\text{W}_{72}\text{Ir}_{28}$ war die Übereinstimmung der beiden Entropiewerte besser als 0,5%, weshalb hier eine Θ -Variation im supraleitenden Gebiet ausgeschlossen werden kann. In solchen Fällen ergibt sich für γ , Θ_0 und C_{es} eine erhöhte Genauigkeit. Bei $\text{Mo}_{62}\text{Os}_{38}$, $\text{Nb}_{29}\text{Re}_{71}$ und $\text{Mo}_{42}\text{Re}_{58}$ zeigte sich, daß die Θ -Variation unmittelbar oberhalb T_c einsetzt. Wählt man in diesen Fällen ein T^* im völlig normalleitenden Gebiet, jedoch möglichst nahe an T_c , so ergibt das Gleichungssystem:

$$C(T^*) = \gamma T^* + \alpha T^{*3}$$

$$S_s(T^*) = \gamma T^* + \frac{\alpha}{3} T^{*3}$$

$$\alpha = \frac{12}{5} \cdot \pi^4 \frac{R}{\Theta_0^3}$$

Werte für γ und Θ_0 , welche den normalleitenden Kurventeil tangential nach tieferen Temperaturen fortsetzen. Wäre eine weitgehende Θ -Variation im supraleitenden Gebiet vorhanden, so müßte sich an der Stelle T^* ein Knick ergeben. Dieser Umstand trat in den Beispielen $\text{Mo}_{61}\text{Ru}_{39}$ und $\text{Nb}_{20}\text{Re}_{80}$ ein. Es besteht daher in solchen Fällen eine gewisse Willkür in der Analyse der spezifischen Wärme, schon deshalb, weil der BCS-Ausdruck für C_{es} nicht in zuverlässiger Weise zur Analyse herangezogen werden kann. Im Falle eines Legierungssystems wie Nb-Re mit aufsteigenden T_c - und γ -Werten kann man sich auf eine gewisse Kontinuität des generellen Verhaltens der physikalischen Eigenschaften verlassen. In Fig. 9 wird jedoch am Beispiel $\text{Nb}_{20}\text{Re}_{80}$ gezeigt, wie unterschiedlich die Resultate ausfallen können, je nach der Interpretation, die gewählt wird. Kurve b erhält man ohne Verwendung des Entropieintegrals $S_s(T^*)$. Dies führt zu einer wenig sinnvollen Diskrepanz von C_{es} gegenüber $\text{Nb}_{29}\text{Re}_{71}$. Kurve a wird erhalten, sofern man nach BARRON und MORRISON [73] für C_g ansetzt:

$$C_g = \alpha T^3 + \beta T^5 + \delta T^7.$$

α , β , γ , δ wurden bestimmt mit dem Wert $S_s(T^*)$ sowie 3 Punkten $C(T)$ im normalleitenden Gebiet. Die Kurven a erscheinen ebenfalls unwahrscheinlich im Vergleich zu $\text{Nb}_{29}\text{Re}_{71}$. Eine In-

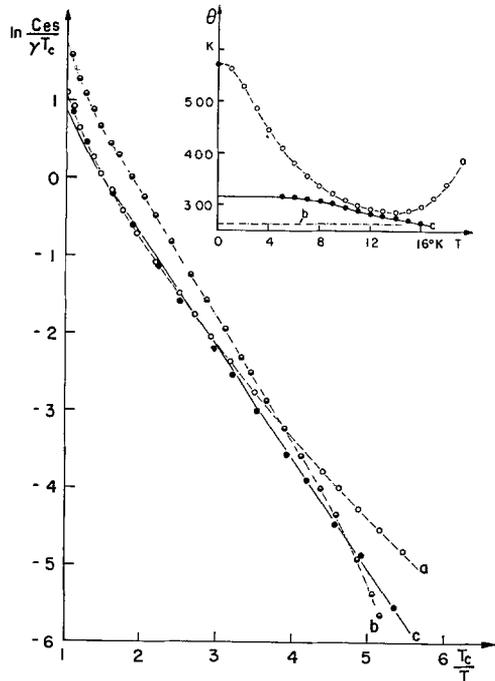


Fig. 9. Extreme Interpretationsvarianten für $\text{Nb}_{20}\text{Re}_{80}$.
 Kurve a: $\Theta(T)$ nach BARRON und MORRISON [73],
 Kurve b: ohne Berücksichtigung der Entropie $S_s(T^*)$,
 Kurve c: $\Theta(T)$ nach BLACKMAN [74]

terpretation nach BLACKMANS [74] Argument führt in diesem Fall zu den vernünftigsten Resultaten. Wir schreiben daher:

$$T \leq T_0: C_n = \gamma T + \alpha T^3$$

$$T \geq T_0: C_n = \gamma T + \alpha T^3 \{1 + a(T - T_0)^2 + b(T - T_0)^4 + \dots\}$$

$$\alpha = \frac{12}{5} \cdot \pi^4 \frac{R}{\Theta_0^3}$$

Die Bestimmung der Unbekannten α , γ , a , b erfolgte mit Hilfe der Entropiegleichung und 3 Werten der spezifischen Wärme im Normalleiter bei nicht allzu hohen Temperaturen. Für T_0 wurde dabei ein plausibler Wert von 5°K angenommen, der sich nach der Betrachtung der Θ -Variation von Nb₂₉Re₇₁ und Nb₃₈Re₆₂ rechtfertigen läßt (Fig. 13), obwohl sich T_0 prinzipiell auch berechnen ließe. Dieser Ansatz führt in jeder Beziehung zu befriedigenden Resultaten: Der Θ_0 -Wert nimmt im Legierungssystem monoton ab, die Θ -Variation verstärkt sich mit zunehmendem Re-Gehalt, die reduzierten Elektronenwärmen $\frac{C_{es}}{\gamma T_c}$ stimmen in Nb₂₉Re₇₁ und Nb₂₀Re₈₀ überein und der reduzierte Sprung der spez. Wärme $\frac{C_{es}(T_c)}{\gamma T_c}$ nimmt monoton zu. (Fig. 9, Kurve c, Fig. 13, Fig. 16, Fig. 21, Tab. 3) Mo₆₁Ru₃₉ wurde nach derselben Überlegung mit einem Werte von $T_0 = 6^\circ\text{K}$ ausgewertet. Glücklicherweise hängt γ nur sehr schwach von T_0 ab. Eine Änderung von T_0 um $\pm 1^\circ\text{K}$ ändert γ um $\mp 1\%$. Dagegen bedeutet der Ansatz für T_0 einen starken Eingriff in den gesamten Verlauf der Θ -Variation. In Fig. 10, 11, 12 sind einige der Meßkurven dargestellt.

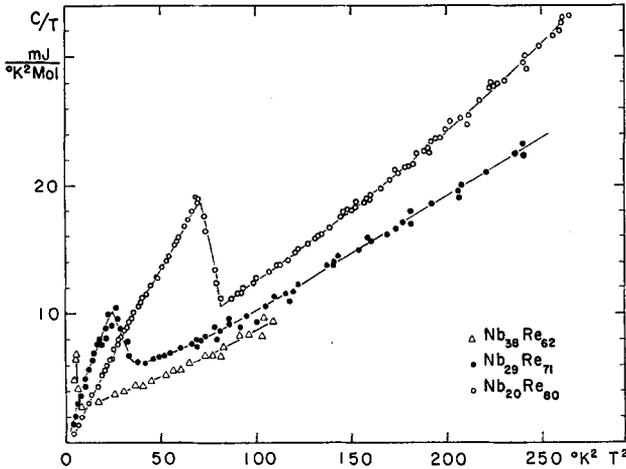


Fig. 10. C/T in Fkt. von T^2 für 3 Nb-Re(χ) Phasen

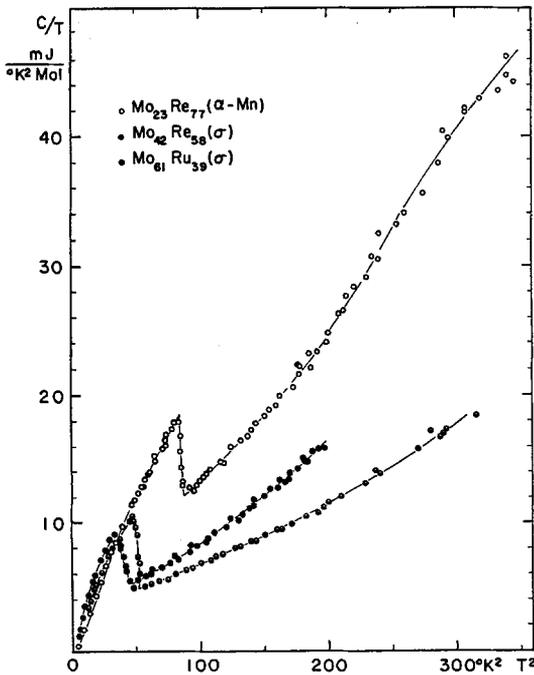


Fig. 11. C/T in Fkt. von T^2 für Mo₂₃Re₇₇(χ), Mo₄₂Re₅₈(σ), Mo₆₁Ru₃₉(σ)

Θ_0 -Wert nimmt im Legierungssystem monoton ab, die Θ -Variation verstärkt sich mit zunehmendem Re-Gehalt, die reduzierten Elektronenwärmen $\frac{C_{es}}{\gamma T_c}$ stimmen in Nb₂₉Re₇₁ und Nb₂₀Re₈₀ überein und der reduzierte Sprung der spez. Wärme $\frac{C_{es}(T_c)}{\gamma T_c}$ nimmt monoton zu. (Fig. 9, Kurve c, Fig. 13, Fig. 16, Fig. 21, Tab. 3) Mo₆₁Ru₃₉ wurde nach derselben Überlegung mit einem Werte von $T_0 = 6^\circ\text{K}$ ausgewertet. Glücklicherweise hängt γ nur sehr schwach von T_0 ab. Eine Änderung von T_0 um $\pm 1^\circ\text{K}$ ändert γ um $\mp 1\%$. Dagegen bedeutet der Ansatz für T_0 einen starken Eingriff in den gesamten Verlauf der Θ -Variation. In Fig. 10, 11, 12 sind einige der Meßkurven dargestellt.

Fig. 13, Fig. 14, Fig. 15 zeigen die sich aus diesen Überlegungen ergebenden Variationen für Θ .

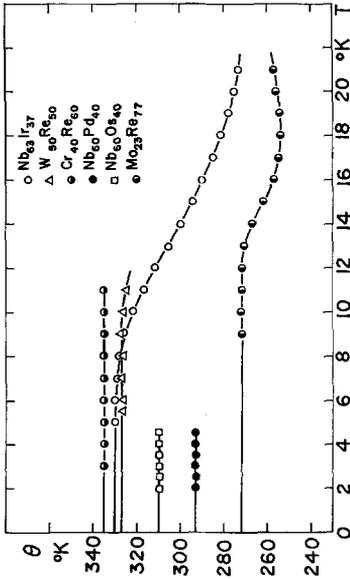


Fig. 14. $\Theta(T)$ für 5 verschiedene σ -Phasen

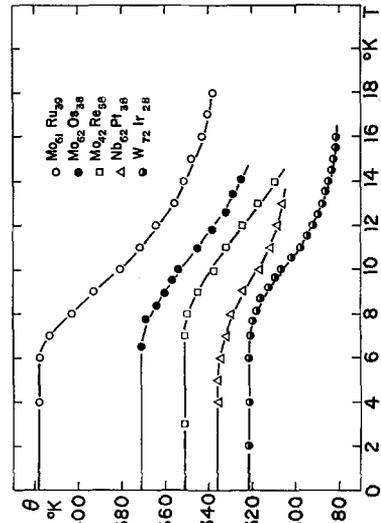


Fig. 15. $\Theta(T)$ für 5 verschiedene σ -Phasen und 1 χ -Phase

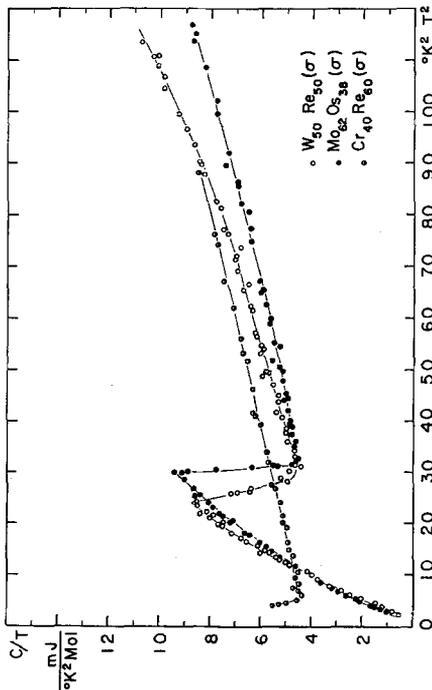


Fig. 12. C/T in Ekt. von T^2 für $W_{60}Re_{40}(\sigma)$, $Mo_{62}Os_{38}(\sigma)$ und $Cr_{40}Re_{60}(\sigma)$

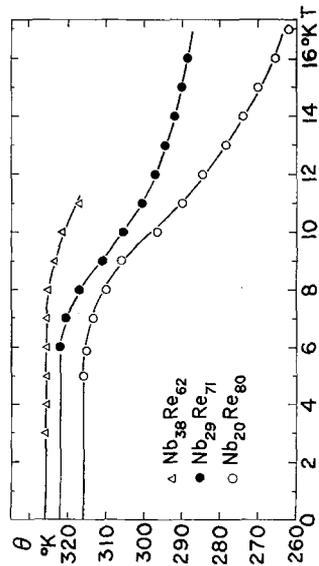
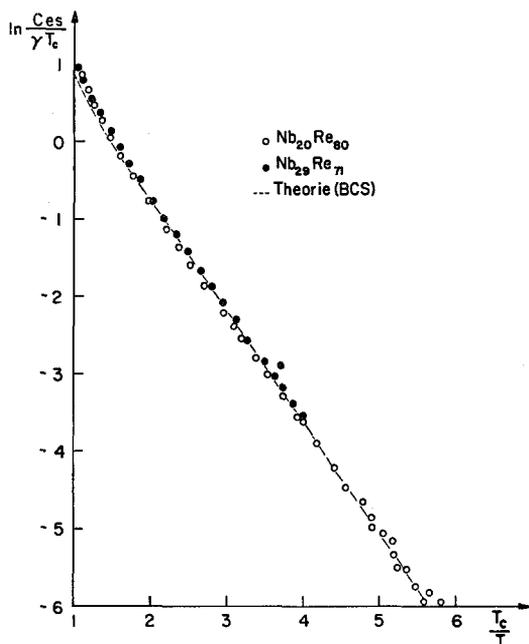
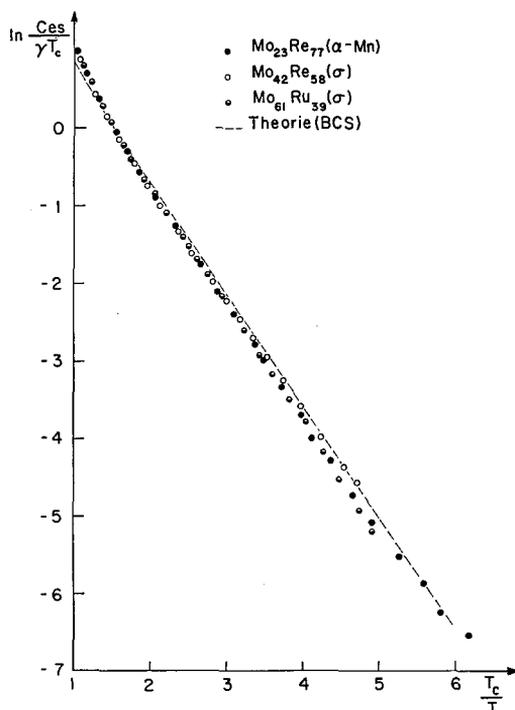
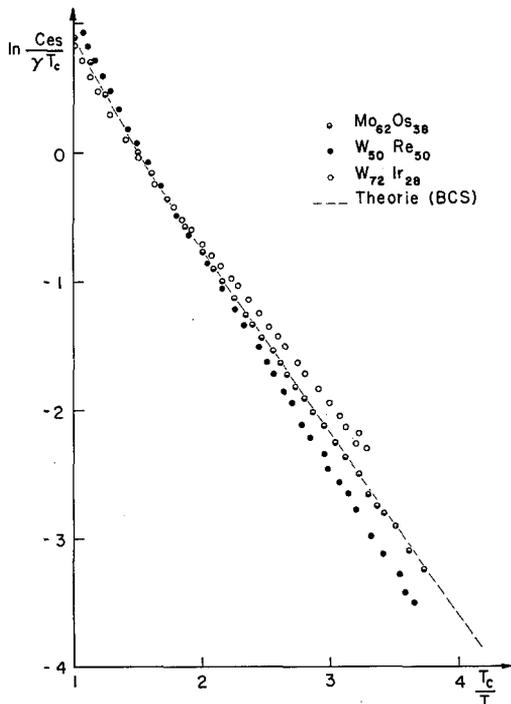


Fig. 13. $\Theta(T)$ für 3 Nb-Re(χ)-Phasen

Die obigen Überlegungen bestimmen die Elektronenwärme C_{es} vollständig. Im supraleitenden Gebiet wurde $\ln \frac{C_{es}}{\gamma T_c}$ gegen T_c/T aufgetragen. Für $T_c/T \geq 2$ ergab sich in allen Fällen ein geradliniger Kurventeil, so daß für C_{es} auf ein Exponen-

Fig. 16. $\ln \frac{C_{es}}{\gamma T_c}$ in Fkt. von $\frac{T_c}{T}$ für 2 Nb-Re(χ)-PhasenFig. 17. $\ln \frac{C_{es}}{\gamma T_c}$ in Fkt. von $\frac{T_c}{T}$ für 3 komplexe Mo-PhasenFig. 18. $\ln \frac{C_{es}}{\gamma T_c}$ in Fkt. von $\frac{T_c}{T}$ für 3 σ -Phasen

tialgesetz in diesem Temperaturgebiet bis ca. $T_c/T = 6$ geschlossen werden kann:

$$C_{es} = A \cdot \gamma \cdot T_c e^{-bT_c/T}.$$

Bis auf die Fälle $W_{50}Re_{50}$ und $W_{72}Ir_{28}$ stimmen die theoretischen Werte $A=8,5$ und $b=1,44$ recht gut [1]. Die Werte $\frac{C_{es}(T_c)}{\gamma \cdot T_c}$ wurden im $C/T - T$ -Diagramm bestimmt. Dazu wurde der normalleitende und supraleitende Kurventeil bis zur Mitte des C/T -Abfalles verlängert und an dieser Stelle $\Delta(C/T)$ bestimmt. Der Wert $\frac{C_{es}(T_c)}{\gamma \cdot T_c}$ ist dann $1 + 1/\gamma \Delta(C/T) r_c$.

Fig. 16, Fig. 17 und Fig. 18 zeigen die in reduzierten Einheiten aufgetragene Elektronenwärme im supraleitenden Zustand.

Tab. 3 gibt eine Gesamtübersicht über alle thermodynamischen Daten der untersuchten komplexen Phasen.

Tabelle 3. Zusammenstellung der thermodynamischen Daten der σ - und γ -Phasen

Substanz	n El./At.	T_c °K	$\theta(0^\circ)$ °K	γ mJ/°K ² Mol	b	A	$\frac{C_{es}(T_c)}{\gamma T_c}$	Struktur
Nb ₃₈ Re ₆₂	6,24	2,43	326	2,35			2,65	$\alpha - \text{Mn}$
Nb ₂₉ Re ₇₁	6,42	5,60	322	3,58	1,45	8,9	2,85	$\alpha - \text{Mn}$
Nb ₂₀ Re ₈₀	6,60	8,83	316	5,00	1,43	7,8	3,16	$\alpha - \text{Mn}$
Nb ₆₀ Os ₄₀	6,20	1,89	310	2,70			2,36	σ
Nb ₆₀ Rh ₄₀	6,60	4,21	329	3,52				$\sigma + ?$
Nb ₆₃ Ir ₃₇	6,48	2,32	330	2,78			2,40	σ
Nb ₆₀ Pd ₄₀	7,00	1,60	293	2,66				$\sigma + \text{f.z.}$
Nb ₆₂ Pt ₃₈	6,88	4,21	336	3,40			1,90	σ
Mo ₄₂ Re ₅₈	6,58	6,35	351	3,31	1,41	7,5	2,83	σ
Mo ₂₃ Re ₇₇	6,77	9,25	272	3,80	1,48	8,6	2,77	$\alpha - \text{Mn}$
Mo ₆₁ Ru ₃₉	6,78	7,18	418	4,11	1,50	9,2	2,76	σ
Mo ₆₂ Os ₃₈	6,75	5,60	371	3,32	1,43	8,0	2,50	σ
W ₅₀ Re ₅₀	6,50	5,12	327	2,69	1,64	11,7	2,91	σ
W ₇₂ Ir ₂₈	6,84	4,49	322	2,62	1,26	6,2	2,26	σ
Cr ₄₀ Re ₆₀	6,60	2,15	335	4,18				σ
Theorie	BCS				1,44	8,5	2,43	

Ferner:	Substanz	n El./At.	T_c °K	T_n °K	Struktur
	V ₂₄ Re ₇₆	6,52	4,52		σ
	Nb _{66,7} Al _{33,3}	4,33	(8,5—13,5)	(1,25)	σ
	Mg ₂₄ Y ₅	2,17		1,30	$\alpha - \text{Mn}$
	Re ₂₄ Al ₅	6,33	3,35		$\alpha - \text{Mn}$
	Cr ₆₀ Os ₄₀	6,80		1,30	σ
	Mo ₃₇ Mn ₆₃	6,63		1,30	σ
	Mo ₂₇ Mn ₇₃	6,73		1,30	σ

V. Interpretation

1. Gitterwärme, $\Theta(T)$ -Kurven

Wie in einfacheren Strukturen der Übergangsmetalle und deren Legierungen, zeigen auch die komplexen Phasen z. T. beträchtliche Abweichungen vom idealen T^3 -Gesetz der Gitterwärme (Fig. 13, Fig. 14, Fig. 15). In grober Weise scheint jedoch die Annahme berechtigt, daß in einer Elementarzelle von 30 bzw. 58 Atomen die Approximation durch das Kontinuum eher gültig wäre als für einfachere Strukturen der Elemente. Das reiche Erfahrungsmaterial zeigt, daß das BLACKMANSsche Argument richtig ist, daß unterhalb $\Theta_0/50 - \Theta_0/80$ das T^3 -Gesetz stets sehr gut erfüllt wird. Wie in der Gruppe VIa (Cr, Mo, W), so ergeben sich auch in einigen Legierungen dieser Gruppe mit Re sehr konstante Θ -Werte bis zu relativ hohen Temperaturen (Cr₄₀Re₆₀, Mo₂₃Re₇₇, W₅₀Re₅₀). Interessant ist jedoch, daß die σ -Phase Mo₄₂Re₅₈ eine viel stärkere Θ -Variation als Mo₂₃Re₇₇ (χ) aufweist; ebenso Nb₂₀Re₈₀. Man darf daraus den Schluß ziehen, daß der Rheniumcharakter mit seiner sehr starken Θ -Variation wesentlich von der A-Komponente beeinflusst wird, trotzdem letztere in diesen Legierungen sehr viel schwächer vertreten ist.

Bemerkenswert sind die relativ niedrigen Θ -Werte, welche in keiner Weise im Zusammenhang mit den hohen Schmelzpunkten der Legierungen stehen. So besitzt z. B. Mo₂₃Re₇₇ bei einem Schmelzpunkt von nahezu 3000°C ein Θ_0 von 272°K während Mo bei einem Schmelzpunkt von 2630°C ein Θ von 470°K [17] und Re bei 3180°C ein Θ von ca. 410°K aufweisen [17, 75]. Es ist wahrscheinlich, daß die vorliegenden Θ -Werte nicht sehr charakteristische thermodynamische Größen sind. Mindestens 2 Gründe lassen sich dafür angeben. Die extrem hohe Konzen-

tration von Gitterdefekten bläht das Molvolumen auf. Experimentell kann dies direkt durch Vergleich der makroskopischen Dichte mit der Röntgendichte nachgewiesen werden. (Dieser Vergleich ist zulässig, da ja die Proben in vollständig flüssigem Zustand waren und nicht etwa gesintert wurden.) Die Abweichungen betragen 0,5–4% und geben Anlaß zu einer Θ -Reduktion von

$$\Delta\Theta = \gamma_G \cdot \Theta \cdot \Delta\rho/\rho$$

worin γ_G der Grüneisenparameter bedeutet. Dieser Effekt kann beträchtlich sein und ist von MÖNCH [76] am Beispiel von abschreckend kondensierten Metallfilmen demonstriert worden. In reinem Niob hingegen stimmen Röntgendichte und makroskopische Dichte besser als auf 0,2% überein [77]. Auch getemperte Pulver geben nie so scharfe Röntgeninterferenzen, wie dies bei den Elementen der Fall ist. Der hohe Fehlordnunggrad bewirkt auch zusätzliche „unerlaubte“ Schwingungsmodi, was die Debye-Temperatur ebenfalls reduziert [78]. Ferner ist anzunehmen, daß unter den 15 gemessenen komplexen Phasen einige geordnet und andere ungeordnet sind; letzteres ist wahrscheinlich für Systeme mit großem Homogenitätsbereich. In geordneten Systemen ist Θ höher als in ungeordneten [79].

2. Elektronenwärme im supraleitenden Zustand

Von 2 Ausnahmen abgesehen (Fig. 18), zeigen die komplexen Phasen das auf Grund der BCS-Theorie erwartete Verhalten im Bereich zwischen $T_c/2$ und $T_c/6$ [1]. Die Mengenkennkonstanten A streuen jedoch wesentlich stärker als die Exponenten b . Auffallend in Tab. 3 ist ferner, daß der experimentelle Wert $\frac{C_{es}(T_c)}{\gamma \cdot T_c}$ in den meisten Fällen den theoretischen Wert von 2,43 übertrifft. Eine systematische Untersuchung dieser 3 Größen von Übergangsmetall-Legierungen ist bisher nicht gemacht worden. Fig. 16, Fig. 17 und Fig. 18 sind ein Hinweis dafür, daß in den meisten Fällen

$$2 \cdot A(0) = 3,52 k T_c$$

für Legierungen erfüllt ist. $A(0)$ bedeutet den Betrag der Energielücke bei $T = 0$, von der Fermigrenzenergie aus gemessen. Eine Abweichung vom Exponentialgesetz für $T_c/2 \geq T \geq T_c/6$ konnte nicht gefunden werden. Dies kann ein Hinweis für die Richtigkeit der Vorstellung von ANDERSON [80] sein, wonach die Anisotropie von $A(0)$ in reinen Elementen durch Zulegieren verschwindet [81, 82]. Interessant sind die beiden Extremwerte $b = 1,64$ und $1,26$ für $W_{50}Re_{50}$ bzw. $W_{72}Ir_{28}$, welche beide völlig der letzten Übergangsreihe angehören und auf eine starke Abweichung von der idealen Funktion $A(T)$ nach BCS [1] hinweisen. In solchen Fällen sollte der Verlauf $A(T)$ rückwärts aus C_{es} berechnet werden. Da man in diesem Bereich C_{es} sehr genau messen und zudem Θ -Variationen ausschließen kann, ergäbe sich für $A(T)$ eine sehr zuverlässige Kurve. Leider hängt aber C_{es} von $A(T)$, dA/dT und vom Dispersionsgesetz $E_k(\epsilon_k, \Delta_k)$ ab. Zudem ist der Zusammenhang nicht linear und durch eine Integral-Differentialgleichung gegeben, so daß auf eine numerische Lösung verzichtet werden mußte. Eine gewisse Systematik läßt sich in den Größen $\frac{C_{es}(T_c)}{\gamma \cdot T_c}$ feststellen. Diese Werte werden mit zunehmendem Gehalt an Edelmetallen kleiner. Man vergleiche beispielsweise die

Werte in der Reihenfolge Nb-Re, Nb-Os, Nb-Ir, Nb-Pt oder W-Re, W-Ir. Jedenfalls ist aber bemerkenswert, daß das Ähnlichkeitsgesetz in 6 von 8 Fällen erstaunlich gut erfüllt ist, trotz der Verschiedenheit der Substanzen.

3. $T_c - \gamma$ - Korrelation

Der Untersuchung dieses Zusammenhanges kommt das Hauptgewicht dieser Arbeit zu. Fig. 19 zeigt, daß in der Gegend von 6,6 mittleren Valenzelektronen die

kritischen Temperaturen für komplexe Phasen maximal werden. Die Darstellung ergänzt diejenige von MATTHIAS *et al.* [10, 11], insbesondere für Cr_3Si -Strukturen. Aus der Gruppe der komplexen Phasen (Fig. 19) wurden 15 verschiedene Legierungen aus dem Maximumbereich von T_c sowie diesseits und jenseits davon ausgewählt. In den 15 Systemen sind Elemente aus allen Übergangsreihen vertreten. Um von der Individualität der Komponenten absehen zu können, wurde der $T_c - \gamma$ -Verlauf ferner im großen Homogenitätsbereich von Nb-Re (χ) untersucht (Tab. 3). In Fig. 20 ist für die untersuchten Phasen T_c gegen γ aufgetragen. Eine genauere Betrachtung zeigt, daß auch γ bei ca. 6,6 Valenzelektronen ein Maximum aufweist.

Um dies deutlicher zu machen, muß jedoch berücksichtigt werden, aus welcher Über-

gangsreihe die Komponenten stammen. Die Eigenschaft, daß die γ -Werte in einer vertikalen Kolonne von Elementen von oben nach unten abnehmen, überträgt sich auch auf Legierungssysteme. Die $T_c - \gamma$ -Korrelation wird daher um so klarer, je verwandter die Phasen sind, wie Fig. 21 zeigt. Darin sind T_c , γ und die Gitterkonstante a in Funktion der Re-Konzentration aufgetragen [83]. Damit ist in allen bisher bekannten Fällen ein Zusammenhang zwischen T_c und γ sichergestellt worden. Besonders schlüssig wird dieser Sachverhalt auch in einem isoelektronischen System wie Ti-Zr mit fester Valenzelektronenzahl, wo T_c und γ bei $Ti_{50}Zr_{50}$ ein Maximum aufweisen [84]. Eine quantitative Analyse dieser $T_c - \gamma$ -Beziehung ist zunächst nicht ganz unproblematisch. Die Beziehung von BCS [1]

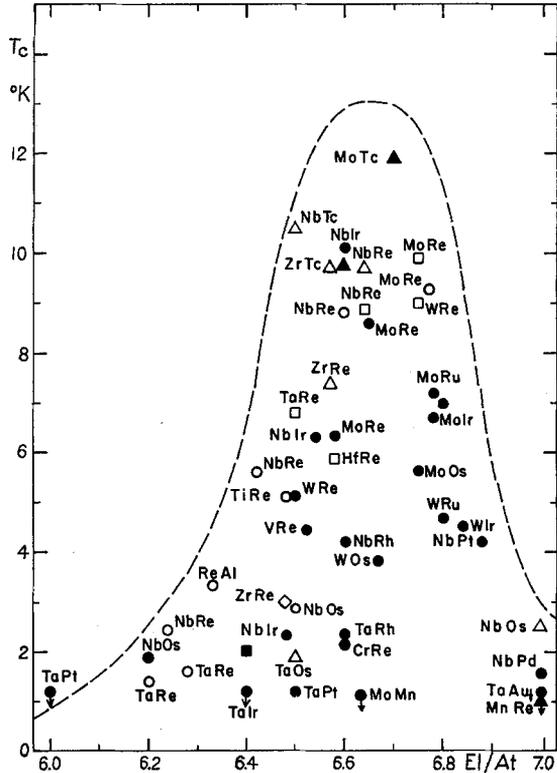


Fig. 19. T_c in Fkt. der mittleren Zahl n von Valenzelektronen für σ - und χ -Phasen; schwarze Symbole: σ -Phasen, leere Symbole: χ -Phasen, \circ ● eigene Messungen (Tab. 3), \triangle ▲ [55, 63], \square ■ [64, 65], \diamond [66]

$$k \cdot T_c = 1,14 \cdot \langle \hbar \omega \rangle \cdot e^{-\frac{1}{N(0)V}}$$

wo $N(0)$ die Zustandsdichte, V die Wechselwirkung und ω die Phononenfrequenz bedeutet, ergibt einen Isotopeneffekt von 0,5, während bei Mo [4] nur 0,37, in Os [3] nur 0,21 und in Ru [5, 6] gar keiner gefunden wurde. Rechnungen von

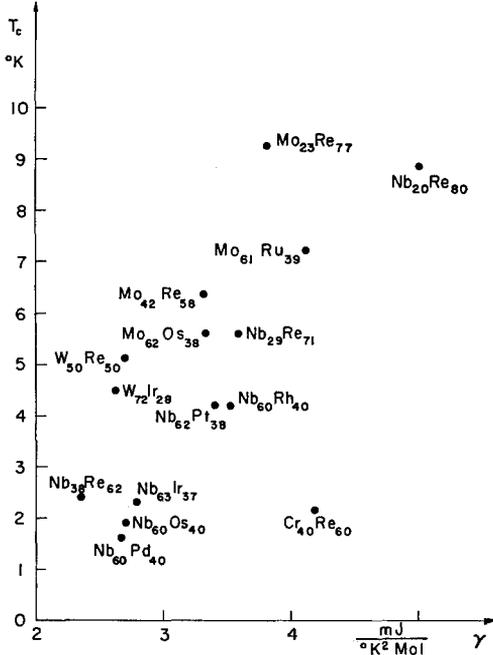


Fig. 20. T_c gegen γ für 15 σ - und χ -Phasen (Tab. 3)

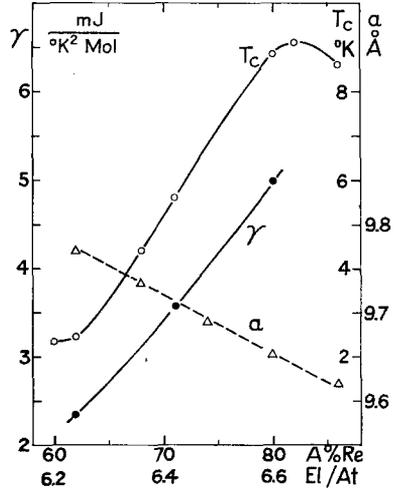


Fig. 21. Kritische Temperaturen, Elektronenwärme und Gitterkonstanten im Homogenitätsbereich der Nb-Re(z)-Phase

MOREL und ANDERSON [85] und GARLAND [86, 87] haben jedoch diese Diskrepanz beseitigt, sofern man dem Produkt $N(0) \cdot V$ eine etwas modifizierte Bedeutung gibt (Abschnitt V. 4). PINES [88] vermutete, daß in Übergangsmetallen mit

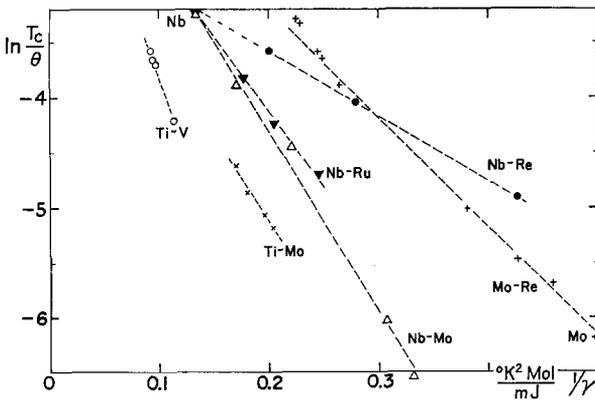


Fig. 22. $\ln T_c/\theta$ in Fkt. von $1/\gamma$.

- Ti-V: [14]
- Nb-Mo: [17, 18, 89]
- Mo-Re: [17]
- Ti-Mo: [90]
- Nb-Ru: [77]
- Nb-Re: diese Messung

rasch veränderlicher Zustandsdichte $N(0)$, $N(0)$ und V entkoppelt sind und V nur sehr schwach variiert. MORIN und MAITA [17] haben daher für eine größere Zahl von Übergangsmetall - Legierungen und intermetallische Verbindungen in T_c/θ gegen $1/\gamma$ aufgetragen. Es ergeben sich im wesentlichen zwei nahezu parallele Geraden, deren Steigung mit einem konstanten Wert $1/V$ identifiziert wird. Repräsentativ für die eine Gruppe ist z. B.

Zr-Nb-Mo, während für die andere Mo-Re (kubischraumzentriert) typisch ist. Ob eine Substanz zur einen oder anderen Gruppe gehört, würde dann davon abhängen, auf welcher Seite des Minimums der Zustandsdichte (bei $\sim 5,7$ El/At) ihre Komponenten liegen. MORIN und MAITA haben jedoch keine Übergangsmetall-Legierungen untersucht, deren Komponenten beidseits dieses Minimums liegen. Das System Nb-Re(χ) ist ein solches Beispiel und schneidet die beiden Geraden Nb-Mo, Mo-Re; sogar das Element Nb liegt trotz stark unterschiedlicher Struktur auf der Nb-Re(χ) Geraden. Fig. 22 zeigt für 6 verschiedene Systeme $\ln T_c/\Theta$ gegen $1/\gamma$. Numerisch ergibt sich für Nb-Mo, Mo-Re und Nb-Re:

$$T_c = \alpha \cdot \Theta e^{-\beta/\gamma},$$

$$\begin{aligned} \text{Nb}_{100}\text{Mo}_0\text{-Nb}_{50}\text{Mo}_{50}: & \alpha = 0,263 \quad \beta = 14,6 \frac{\text{mJ}}{\text{°K}^2\text{Mol}} \\ \text{Mo}_{100}\text{Re}_0\text{-Mo}_{60}\text{Re}_{40}: & \alpha = 0,30 \quad \beta = 10,0 \\ \text{Nb}_{38}\text{Re}_{62}\text{-Nb}_{20}\text{Re}_{80}: & \alpha = 0,089 \quad \beta = 5,86 \end{aligned}$$

$$[\gamma] = \frac{\text{mJ}}{\text{°K}^2\text{Mol}}$$

Das System Nb-Re(χ) widerspricht der Auffassung der konstanten V -Werte [17], es sei denn, der Parameter γ messe nicht die Zustandsdichte, welche für die Supraleitung maßgebend ist. Es ist auch nicht möglich, irgendwelche Unterschiede in den mittleren Atomvolumina verantwortlich zu machen [11]. Nb₂₀Re₈₀ besitzt mit 15,34 Å³/At. ein nahezu gleiches mittleres Atomvolumen wie Mo₆₀Re₄₀ mit 15,39 Å³/At. Die Annahme, daß in einem Zustandsdichteminimum der Parameter V sein Vorzeichen wechsele, ist physikalisch nicht sinnvoll und auch mathematisch falsch, da der Differentialquotient $\frac{\partial \ln T_c/\Theta}{\partial (1/\gamma)}$ in einem Gebiet mit variablem V nicht V mißt. Dieser Differentialquotient kann 0 werden, nämlich dann, wenn das Produkt $\gamma \cdot V$ stationär ist. Die erwähnte Interpretation bringt außerdem das Problem mit sich, den von 1 wesentlich verschiedenen Faktor α zu erklären, der bei Θ auftritt, und zudem stark variiert. Im Falle des Legierungssystems Ti-Zr, wo T_c und γ bei Ti₅₀Zr₅₀ ein Maximum aufweisen [84] und Ti trotz höherer Zustandsdichte die tiefere kritische Temperatur besitzt, wird die Problematik der konstanten Wechselwirkung besonders drastisch. Diese Diskrepanz muß selbstverständlich an den Anfangs- und Endgliedern der Übergangsreihe auftreten, da ja V hier sehr rasch verschwindet. In Fig. 23 wurde für die Gesamtheit der komplexen Phasen $\ln T_c/\Theta$ gegen $1/\gamma$ aufgetragen, wobei ebenfalls eine erhebliche Streuung zu bemerken ist. Diese Darstellung hat aber immerhin den Vorteil, daß sie eine

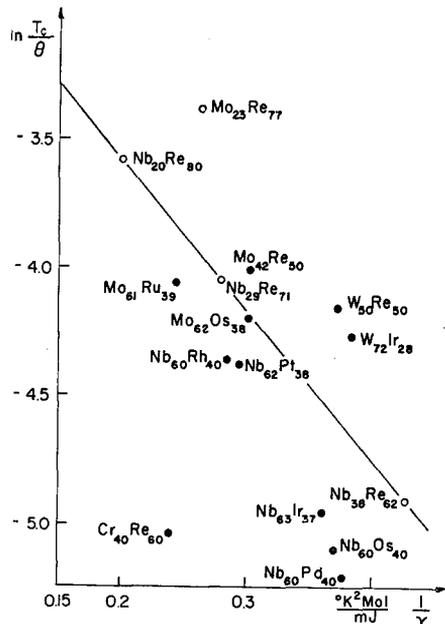


Fig. 23. $\ln T_c/\Theta$ in Fkt. von $1/\gamma$ für 15 σ - und χ -Phasen

gewisse Systematik der Übergangsmetalle erkennen läßt (Fig. 22). Nach Fig. 22 und 23 darf geschlossen werden, daß die Lage der Komponenten im periodischen System wesentlich ist. Offensichtlich ist die Elektronenwärme für ein bestimmtes Verhältnis T_c/Θ in Supraleitern mit Komponenten der ersten Periode am größten. Obschon für die theoretische Beurteilung die Elektronenwärme pro Volumeneinheit von primärer Bedeutung sein dürfte, sind die Unterschiede zwischen den Systemen der ersten, zweiten und dritten Periode in der vorliegenden Darstellung mit der molaren Elektronenwärme geringer.

4. Allgemeine Bemerkungen zur Supraleitung in Übergangsmetallen

Die nunmehr verfügbaren Daten der spezifischen Wärmen und der kritischen Temperaturen lassen die Supraleitung in Übergangsmetallen von einem etwas allgemeineren Standpunkt aus beurteilen. Die wesentlichen Ideen hierzu stammen von MOREL und ANDERSON [85] und von GARLAND [86, 87]. Dabei werden folgende Voraussetzungen gemacht:

a) Die Idee der Paarbildung [I] (\mathbf{k} , σ , $-\mathbf{k}$, $-\sigma$) durch Austausch virtueller Phononen wird beibehalten.

b) Die BCS-Theorie wird durch Einführung einer Coulomb-Wechselwirkung, welche nicht bei $\hbar\omega_0$ abgeschnitten wird, verfeinert.

c) Die Coulomb-Wechselwirkung wird auf die grundsätzlich verschiedene Bandstruktur von Übergangsmetallen und B-Metallen zurückgeführt.

GARLAND [86, 87] gelang es, durch eine feinere Untersuchung von c) den variablen Isotopeneffekt der Übergangsmetalle sowie die Druckeffekte zu erklären, ohne einen neuen Supraleitungsmechanismus einführen zu müssen.

T_c und Θ definieren einen Wert K , der dem Produkt $N(0) \cdot V$ der BCS-Theorie [I] entspricht,

$$T_c = 1,14 \Theta e^{-1/K},$$

wobei K den Kern der folgenden Integralgleichung darstellt [86, 87]:

$$\Delta(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon' \operatorname{Re} \{ \Delta(\varepsilon') \} K(\varepsilon, \varepsilon') \operatorname{tgh} \frac{E'}{2kT}.$$

ε , ε' ist die Energie von der Fermigrenze aus gemessen,

E' ist die Quasiteilchenenergie $E' = \operatorname{Re} \sqrt{\varepsilon'^2 + \Delta'^2}$,

Δ ist die Energielücke.

K wird in zwei Anteile K_p und K_c^* aufgespalten, worin K_p der Kern der Elektron-Phonon-Wechselwirkung ist und K_c^* der Kern der effektiven Coulomb-Wechselwirkung [86, 87].

$$K = K_p - K_c^*$$

Dabei wurde berücksichtigt, daß $K_c^* > 0$ bedeutet, daß die Coulombwechselwirkung repulsiv ist. PERETTI [91], KONDO [92] und GARLAND [93] haben jedoch gezeigt, daß in gewissen Fällen $K_c^* < 0$ auch möglich ist, K_c^* soll also alle Wechselwirkungen wie s-s, s-d usw. enthalten, an denen keine Phononen direkt beteiligt sind. Für die Abweichung ζ vom idealen Isotopeneffekt $1/2$, definiert durch

$$T_c \sim M^{-1/2(1-\zeta)},$$

erhält man [85, 86]:

$$\zeta = \left(\frac{K_c^*}{K_p - K_c^*} \right)^2.$$

K_c^* ist eine effektive Coulombwechselwirkung, die mit der wahren Wechselwirkung K_c in folgender Beziehung steht [86]:

$$K_c^* = \frac{K_c}{1 + K_c \ln \frac{\varepsilon_0}{k\Theta}}.$$

Dabei ist mit ε_0 die Fermi-Grenzenergie bezeichnet. Die Hauptschwierigkeit ist die Berechnung von K_c ; es ist jedoch zu erwarten, daß K_c für Übergangsmetalle größer ist als für B-Metalle [85]. Durch den Abschirmfaktor $\left(1 + K_c \ln \frac{\varepsilon_0}{k\Theta}\right)^{-1}$ erzeugt auch K_c^* einen Isotopeneffekt. Da außerdem ε_0 für B-Metalle ca. 10mal größer ist als für Übergangsmetalle, so wird bei gleichen K_p -Werten ζ für Übergangsmetalle größer als für B-Metalle.

Aus den Daten T_c , Θ , ζ läßt sich K_p berechnen:

$$K_p = \frac{1 + \sqrt{\zeta}}{\ln \frac{1,14\Theta}{T_c}}.$$

Bereits an anderer Stelle [94] wurde darauf hingewiesen, daß im Rahmen der Formel von BCS γ und V für eine Vielzahl von Supraleitern immer gegensinnig variieren. Dies gilt auch für K_p/γ und γ , wobei sich experimentell zeigt, daß stets gilt:

$$\frac{dK_p}{d\gamma} > 0, \quad \frac{d(K_p/\gamma)}{d\gamma} < 0.$$

Dabei ist zu bemerken, daß in den verschiedenen Legierungssystemen ζ linear bezüglich der Konzentration der Komponenten interpoliert wurde. Da die von GARLAND [87] berechneten ζ -Werte sehr gut mit den experimentell beobachteten Werten übereinstimmen, scheint diese Approximation gerechtfertigt. Die obigen empirischen Beziehungen zwischen K_p , K_p/γ und γ legen nun die Vermutung nahe, daß K_p/γ nicht der wahre Elektron-Phonon-Wechselwirkungsparameter ist, sondern ein anderer, durch die Zustandsdichte abgeschirmter Wert. Es ist deshalb vernünftig, für K_p den folgenden Ansatz zu machen

$$K_p = V_p \cdot \gamma \cdot S(\gamma),$$

worin V_p der wahre, nicht abgeschirmte Elektron-Phonon-Parameter ist und $S(\gamma)$ eine Abschirmfunktion [87]. $S(\gamma)$ sollte für alle Übergangsmetalle eine universelle Funktion von γ sein und ungefähr verlaufen wie $\gamma^r/(1 + a\gamma)^2$ wobei $r \sim 1$ ist [95]. Aus physikalischen Gründen kann man erwarten, daß S asymptotisch für sehr große γ -Werte wie $1/\gamma$ verschwinden sollte, da K_p einem Grenzwert zustreben sollte [96]. Fig. 24 zeigt K_p/γ aufgetragen in Funktion von γ für eine große Anzahl Elemente und Legierungen. Empirisch zeigt sich, daß die Funktion $S = 1/(1 + a\gamma)$ den Daten am besten angepaßt ist. Der Parameter V_p wird dann eine sehr langsam veränderliche Größe, welche in der Bandmitte ein flaches Maximum besitzt und an den Bandrändern scharf abfällt. V_p wäre von der Kristallstruktur nahezu unabhängig und würde für die d-Bänder im großen ganzen

ähnlich aussehen, jedoch mit etwas verschobenen Maxima und schwach zunehmenden Werten in der Richtung vom 3 d- zum 5 d-Band. Die Parameter V_p und a wurden versuchsweise mit 2 typischen Elementen wie Nb und Mo bestimmt und ergeben numerisch:

$$\frac{K_p}{\gamma} = \frac{24,4}{1 + 0,40 \gamma}; \quad [\gamma] = \frac{\text{mJ}}{^\circ\text{K}^2\text{Mol}}.$$

Interessanterweise werden auch einige Cr_3Si -Strukturen mit diesem Ansatz erfaßt, obschon seine Parameter in einem Gebiet angepaßt wurden, welche 5 bis

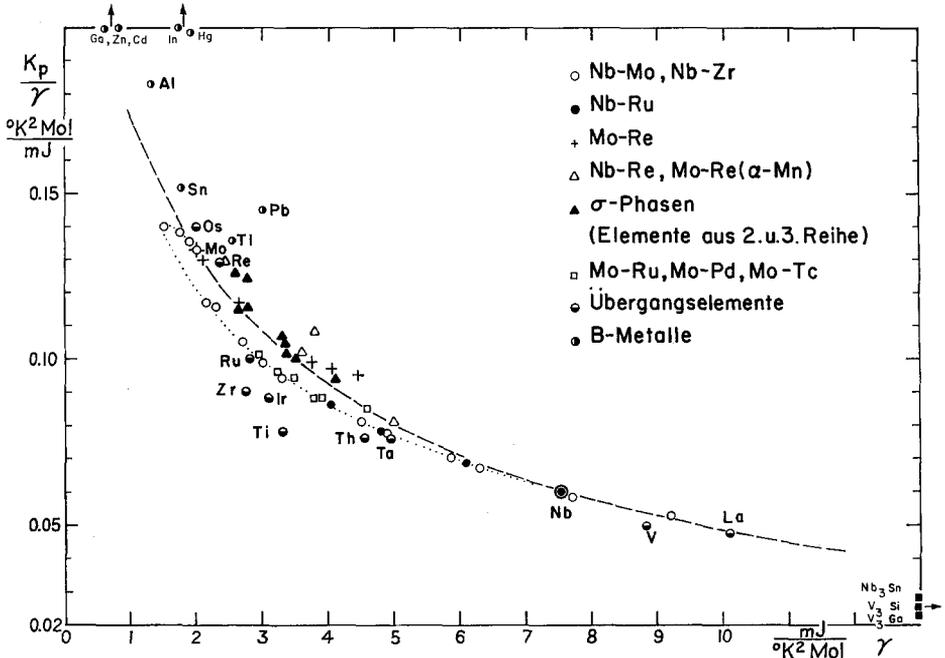


Fig. 24. K_p/γ in Fkt. von γ für ausgewählte Übergangsmetalle und Systeme, sowie B-Metalle, Ref. wie in Fig. 22

15 mal kleinere γ -Werte aufweisen. Dies ist insofern befriedigend, als die Cr_3Si -Strukturen (Nb_3Sn , V_3Si , V_3Ga usw.) zu den Übergangsmetallsupraleitern zu zählen sind, da die B-Komponenten offenbar eine Kontraktion der d-Bänder bewirken [67], was derart hohe γ -Werte erzeugt. Ob die Funktion $S = 1/(1 + a\gamma)$ physikalisch sinnvoll ist, kann in keiner Weise behauptet werden. Im Falle von $S = 1/(1 + a\gamma)$ würde die Abschirmfunktion im Grenzfall sehr kleiner Zustandsdichten ihre Abschirmwirkung verlieren, während im Falle $S = \gamma/(1 + a\gamma)^2$ die Abschirmwirkung bei sehr kleinen und sehr hohen Zustandsdichten sehr stark wäre. Es wäre schon viel gewonnen, wenn Studien von Elektron-Phonon-Prozessen in Übergangsmetallen den Verlauf von S im Grenzfall sehr hoher und sehr niedriger Zustandsdichten ergeben könnten. Mindestens ein wesentliches Resultat scheint, soweit die Untersuchungen reichen, festzustehen.

Die von MATTHIAS [10, 11] empirisch gefundenen Regeln für die Supraleitung können nun nach all den verfügbaren Resultaten [14, 17, 18, 77, 90] mit hinreichender Befriedigung als das Resultat einer mehr oder weniger starren Bandstruktur gedeutet werden, zusammen mit einem Elektron-Phonon-Wechselwir-

kungsparameter V_p , der in der Bandmitte nahezu konstant ist und an den Bandrändern, d. h. bei 4 und 8 mittleren Valenzelektronen scharf abfällt. Die Abhängigkeit der kritischen Temperatur von γ ist sogar auch dort gesichert, wo V_p stark variiert, wie das System Ti-Zr [84] eindrücklich zeigt. Wie die Erfahrung lehrt, versagen umgekehrt die Regeln von MATTHIAS völlig, wo das Modell der starren Bänder unzureichend ist. Dies zeigen beispielsweise Messungen der kritischen Temperaturen im Falle fester Lösungen von B-Elementen wie Al, Si, Ga, Ge, Sn in V, welche gegenteilig wie Elemente der Gruppe IV a wirken [11, 97, 98]. Messungen von Knight-Verschiebung und magnetischer Suszeptibilität von VAN OSTENBURG *et al.* [99] in V-Al sind mit dieser Auffassung in bester Übereinstimmung.

Die von ROCHER und FRIEDEL [16] geäußerte Vermutung, wonach ein Flüssigkeitsmodell auf σ - und χ -Phasen anwendbar wäre, in welchem sehr hohe Zustandsdichten (wie in α -Mn) auftreten sollten, kann nicht bestätigt werden. Im Gegensatz zu Nb besitzt $\text{Mo}_{23}\text{Re}_{77}$ (χ) einen γ -Wert, der trotz gleichen kritischen Temperaturen nur die Hälfte desjenigen von Nb beträgt.

Fig. 24 zeigt, daß die Systematik der Übergangsmetalle nicht mit denselben Parametern auf B-Metalle anwendbar ist. Leider existieren viel zu wenig Messungen an Systemen der B-Metalle, um eine Gesetzmäßigkeit erarbeiten zu können. Sofern der Funktion $S(\gamma)$ und dem Parameter V_p reelle physikalische Bedeutung zukommen, ist es vernünftig anzunehmen, daß diese Größen genau wie ζ im Rahmen der Bändertheorie verstanden werden müßten. Die gesamte Darstellung ist sehr global und berücksichtigt nicht feinere Effekte, wie den Einfluß von Ordnungserscheinungen [38], lokalisierten magnetischen Momenten [10, 100–102] oder Spinwellen [103] auf die kritischen Temperaturen; sie eröffnet aber immerhin das Verständnis für den Umstand, daß innerhalb von Legierungssystemen kaum bedeutend höhere als die bisher beobachteten Sprungpunkte zu erwarten sind [104]. Zur Entdeckung von Supraleitern mit höheren kritischen Temperaturen müßten demnach vor allem intermetallische Verbindungen systematisch untersucht werden.

Nach einem Hinweis von GARLAND [95] wären auch in Fig. 24 die Daten der Elektronenwärme pro Volumeneinheit einzutragen. Eine solche Darstellung vergrößert jedoch die Streuung, und die Unterschiede zwischen Supraleitern mit vorwiegend 3 d-, bzw. 4 d- und 5 d-Charakter werden ausgeprägter.

5. Suszeptibilität

In einer früheren Arbeit [29] wurde bereits auf einen Ausfall irgendwelcher Korrelation zwischen der totalen magnetischen Suszeptibilität χ und den supraleitenden kritischen Temperaturen für die komplexen Phasen hingewiesen. Die vorliegenden Messungen der Elektronenwärme dieser Phasen können diesen fehlenden Zusammenhang erklären. Wir schreiben für die totale Suszeptibilität:

$$\chi = \chi'_p + \chi_{LP} + \chi_{\text{ion}} + \chi_R.$$

Dabei bedeutet χ'_p die um den Faktor $(1 - |K_c^*|)^{-1}$ erhöhte Paulispinsuszeptibilität χ_p , jedoch für Elektronen effektiver Masse [105]:

$$\chi'_p = \frac{\chi_p}{1 - |K_c^*|}$$

K_c^* kann berechnet werden durch:

$$K_c^* = \frac{\sqrt{\xi}}{\ln \frac{1,14 \Theta}{T_c}}$$

oder mit der Formel

$$K_c^* = \frac{K_c}{1 + K_c \ln \frac{\epsilon_0}{k \Theta}}$$

$$\text{mit } K_c = \frac{x}{2} \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{x} \right) \quad \text{und} \quad x = \frac{(e\hbar)^2 \cdot N(0)}{8 \cdot m^* \cdot \epsilon_0}$$

abgeschätzt werden [85]. Die Symbole haben dabei dieselbe Bedeutung wie im Abschnitt (V, 4).

χ_p wurde mit Hilfe des γ -Wertes berechnet:

$$\chi_p = \frac{1}{4\pi\mu_0} \cdot 3 \left(\frac{\mu_\beta}{kT} \right)^2 \cdot \gamma$$

$$\text{mit } \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{Vs}{A \cdot m} \quad \mu_\beta = \mu_0 \frac{e\hbar}{2m}$$

oder numerisch:

$$\chi_p = 1,37 \cdot 10^{-2} \cdot \gamma \quad \begin{aligned} [\gamma] &= \frac{J}{K^2 \text{ Mol}} \\ [\chi_p] &= \frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}} \end{aligned}$$

Der Zusammenhang zwischen χ_p und γ ist nur näherungsweise richtig, da die Coulomb- und die Elektron-Phonon-Wechselwirkung die Paulispinsuszeptibilität und den Sommerfeldschen Koeffizienten γ der Elektronenwärme verschieden beeinflussen [112, 113]

$$\gamma' = \frac{\gamma}{1 + F_p + F_c}$$

$$\chi_p' = \frac{\chi_p}{1 - |K_c^*|}$$

Darin bedeuten F_p die Elektron-Phonon- und F_c die Elektron-Elektron-Wechselwirkung. F_p ist negativ, F_c kann beiderlei Vorzeichen aufweisen. γ und χ_p' bedeuten den Koeffizienten der Elektronenwärme bzw. die Paulispinsuszeptibilität, jedoch für Elektronen effektiver Masse.

Der diamagnetische Landau-Peierls Term χ_{LP} dürfte der meist hohen effektiven Massen wegen in Übergangsmetallen gegenüber χ_p' klein sein.

Der Ionendiamagnetismus χ_{ion} wurde für jede bestimmte Legierung aus der Summe des Ionendiamagnetismus ihrer einzelnen Komponenten bestimmt. Dabei wurde für die Korrektur nur der Ionenrumpf ohne d -Elektronen in Betracht gezogen. Diese Festlegung ist besonders wichtig für Legierungen, welche einen großen Anteil von Elementen der 5d-Übergangsmetallreihe enthalten, da hier die γ -Werte relativ niedrig sind und die diamagnetischen Beiträge entsprechend zunehmen. Die obigen Annahmen sind zwar durchaus diskutabel, die sich ergebende Schlußfolgerung für die magnetische Suszeptibilität ist jedoch nicht wesentlich an ihre Gültigkeit geknüpft.

Die Restsuszeptibilität χ_R schließlich wurde als Ergänzung zu den übrigen Termen χ'_p , χ_{LP} und χ_{ion} hinzugefügt, um den experimentellen Wert χ zu erhalten. Über ihre Herkunft kann nichts mit Sicherheit ausgesagt werden.

Tabelle 4. Zusammenstellung der Suszeptibilitätswerte für 11 komplexe Phasen der Übergangsmetalle. χ_{ion} : Ref. [106]

Substanz	n El./At.	χ_{exp} cm ³ /Mol	χ_p cm ³ /Mol	χ_p' cm ³ /Mol	χ_{ion} cm ³ /Mol	χ_R cm ³ /Mol
Nb ₆₀ Os ₄₀	6,20	98 · 10 ⁻⁶	37 · 10 ⁻⁶	42 · 10 ⁻⁶	-10 · 10 ⁻⁶	66 · 10 ⁻⁶
Nb ₃₈ Re ₆₂	6,24	98	32	36	-11	73
Nb ₆₃ Ir ₃₇	6,48	82	38	43	-10	49
W ₅₀ Re ₅₀	6,50	68	37	42	-10	36
Mo ₄₂ Re ₅₈	6,58	65	45	51	-10	24
Nb ₆₀ Rh ₄₀	6,60	79	48	55	-9	33
Mo ₆₂ Os ₃₈	6,75	74	45	51	-9	32
Mo ₆₁ Ru ₃₉	6,78	92	56	65	-7	34
W ₇₂ Ir ₂₈	6,84	56	36	41	-13	28
Nb ₆₂ Pt ₃₈	6,88	67	46	52	-11	26
Nb ₆₀ Pd ₄₀	7,00	50	36	41	-9	18

Aus Tabelle 4 ist ersichtlich, daß die Restsuszeptibilität χ_R die korrigierte Paulispinsuszeptibilität χ'_p übertreffen kann. Die Restsuszeptibilität scheint in den untersuchten Legierungen insofern systematisch zu variieren, als die Werte mit größerer mittlerer Valenzelektronenzahl abnehmen. Nb₆₀Pd₄₀ mit einer mittleren Zahl von 7 Valenzelektronen besitzt ein χ_R , das gegenüber dem entsprechenden Term von reinem Niob 5 mal kleiner ist. Da die Paulispinsuszeptibilität von einem Betrag χ_R derselben Größenordnung überdeckt wird, der mit zunehmender Elektronenzahl abnimmt, ist es verständlich, weshalb zwischen T_c und χ in diesen Legierungen keine einfache Beziehung erwartet werden kann. Es ist sehr schwierig, den temperaturunabhängigen Anteil χ_R näher zu analysieren. Wie in verwandten Legierungen [77, 107–111] und Verbindungen dürfte jedoch auch in den komplexen Phasen ein Bahnparamagnetismus wesentlich beteiligt sein.

Es liegt uns sehr daran, bei dieser Gelegenheit Herrn Prof. Dr. G. BUSCH, Vorstand des Laboratoriums für Festkörperphysik, für die Förderung dieser Arbeit durch seine wertvolle Erfahrung und seine Ratschläge herzlichst zu danken. Herrn Prof. Dr. J. L. OLSEN verdanken wir viele Anregungen und seine Unterstützung. Herr Dr. JAMES W. GARLAND erlaubte uns freundlicherweise, seine Resultate vor der Publikation verwenden zu dürfen. Gleichfalls dankbar sind wir auch den Herren Dr. J. MUHEIM und H. VON PHILIPSBORN für die experimentelle Mithilfe.

Die Firma Ciba in Basel stellte uns hochreines Niob und Tantal zur Verfügung, wofür ihr an dieser Stelle nochmals bestens gedankt sei.

Der Schweiz. Nationalfonds, sowie die Eidg. Kommission zur Förderung der Forschung durch Arbeitsbeschaffungskredite des Bundes unterstützten die vorliegende Arbeit finanziell.

Literatur

- [1] BARDEEN, J., L. N. COOPER und J. R. SCHRIEFFER: Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [2] GEBALLE, T. H., und B. T. MATTHIAS: IBM J. Research Develop. **6**, 256 (1962).
- [3] HEIN, R. A., und J. W. GIBSON: Int. Conf. on the Science of Superconductivity. Colgate University, Hamilton, Aug. 1963.
- [4] MATTHIAS, B. T., T. H. GEBALLE, E. CORENZWIT und G. W. HULL, Jr.: Phys. Rev. **129**, 1025 (1963).

- [5] GEBALLE, T. H., B. T. MATTHIAS, G. W. HULL, Jr. und E. CORENZWIT: Phys. Rev. Letters **6**, 275 (1961).
- [6] FINNEMORE, D. K., und D. E. MAPOTHER: Phys. Rev. Letters **9**, 288 (1962).
- [7] LYNTON, ERNEST A.: Superconductivity. London: Methuen 1962, S. 75.
- [8] OLSEN, J. L., K. ANDRES, H. MEIER und H. DE SALABERRY: Z. Naturforsch. **18a**, 125 (1963).
- [9] OLSEN, J. L., E. BUCHER, E. CORENZWIT, T. GEBALLE, M. LEVY und J. MÜLLER: Int. Conf. on the Science of Superconductivity. Colgate University, Hamilton, Aug. 1963.
- [10] MATTHIAS, B. T.: Progress in Low-Temperature Physics. Band II. Amsterdam: North Holland Publishing Company 1957.
- [11] MATTHIAS, B. T., T. H. GEBALLE und V. B. COMPTON: Rev. Modern. Phys. **35**, 1 (1963).
- [12] CHENG, C. H., C. T. WEI und P. A. BECK: Phys. Rev. **120**, 426 (1960).
- [13] SCHRÖDER, K.: Phys. Rev. **125**, 1209 (1962).
- [14] CHENG, C. H., K. P. GUPTA, E. C. VAN REUTH und P. A. BECK: Phys. Rev. **126**, 2030 (1962).
- [15] STARKE, E. H., Jr., C. H. CHENG und P. A. BECK: Phys. Rev. **126**, 1746 (1962).
- [16] ROCHER, Y. A., und J. FRIEDEL: J. Phys. Chem. Solids **21**, 287 (1961).
- [17] MORIN, F. J., und J. P. MAITA: Phys. Rev. **129**, 1115 (1963).
- [18] BLAUGHER, R. D., J. K. HULM, B. W. VEAL und R. A. HEIN: Proc. 8th Int. Conf. Low-Temperature Physics (London 1962). London: Butterworth 1963.
- [19] NEVITT, M. V.: Alloy Chemistry of Transition Elements. In Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements. Interscience Publishers John Wiley & Sons, New York, London edited by Paul A. Beck.
- [20] WATERSTRAT, R. M., B. N. DAS und P. A. BECK: Trans. AIME **224**, 512 (1962).
- [21] BERGMAN, G., und D. P. SHOEMAKER: Acta Cryst. **7**, 857 (1954).
- [22] KASPER, J. S.: Theory of Alloy Phases. American Society for Metals (Cleveland 1956), S. 264.
- [23] WATERSTRAT, R. M., und J. S. KASPER: Trans. AIME **209**, 872 (1957).
- [24] ALLENDEN, D.: J. Sci. Instrum. **36**, 66 (1959).
- [25] CLEMENT, J. R., und E. H. QUINNELL: in Handbuch der Physik, Bd. 14, S. 297. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956.
- [26] VAN DIJK, H., und M. DURIEUX: Physica **22**, 760 (1956).
- [27] MUHEIM, J., und J. MÜLLER: Publikation demnächst in Phys. kondens. Materie.
- [28] DU CHATELIER, F. J., und J. DE NOBEL: Physica **28**, 181 (1962).
- [29] BUCHER, E., F. HEINIGER und J. MÜLLER: Helv. Phys. Acta **34**, 843 (1961).
- [30] MARCINKOWSKI, M. J., und D. S. MILLER: Phil. Mag. **7**, 1025 (1962).
- [31] KNAPTON, A. G.: J. Less-Common Metals **1**, 480 (1959).
- [32] LEVESQUE, P., W. R. BEKEBREDE und H. A. BROWN: Trans. ASME **53**, 215 (1961).
- [33] SAVITZKII, E. M., und M. A. TYLKINA: Rhenium Papers Symp. Chicago, 1960, 67—83 (1962).
- [34] GIESSEN, B. C., R. NORDHEIM und N. J. GRANT: Trans. AIME **221**, 1009 (1961).
- [35] GREENFIELD, P., und P. A. BECK: Trans. AIME **206**, 265 (1956).
- [36] KNAPTON, A. G.: J. Inst. Metals **87**, 28 (1958).
- [37] HANSEN, M.: Constitution of Binary Alloys. New York: McGraw-Hill 1958.
- [38] HANAK, J. J., G. D. CODY, J. L. COOPER und M. RAYL: Proc. 8th Int. Conf. Low-Temperature Physics (London 1962). London: Butterworth 1963.
- [39] SAVITZKII, E. M., V. V. BARON und A. N. KHOTINSKAYA: Zhur. Neorg. Khim. **6**, 2603 (1961).
- [40] KNAPTON, A. G.: J. Inst. Metals **87**, 62 (1959).
- [41] SAVITZKII, E. M., M. A. TYLKINA und K. B. POVAROVA: Zhur. Neorg. Khim. **4**, 424 (1959).
- [42] DICKINSON, J. M., und L. S. RICHARDSON: Trans. ASME **51**, 1055 (1959).
- [43] ANDERSON, E., und W. HUME-ROTHERY: J. Less-Common Metals **2**, 443 (1960).
- [44] TAYLOR, A., N. J. DOYLE und B. J. KAGLE: J. Less-Common Metals **4**, 436 (1962).
- [45] DICKINSON, J. M., und L. S. RICHARDSON: Trans. ASME **51**, 758 (1959).
- [46] SAVITZKII, E. M., M. A. TYLKINA und K. B. POVAROVA: Zhur. Neorg. Khim. **4**, 1928 (1959).

- [47] BINKERT, T., E. BUCHER, F. HEINIGER und J. MÜLLER: Frühjahrstagung der SPG, Bern, Mai 1963.
- [48] SAVITZKII, E. M., M. A. TYLKINA und K. B. POVAROVA: Zhur. Neorg. Khim. **6**, 1962 (1961).
- [49] KRYPYAKEVICH, P. I., und Y. B. KUZ'MA: Kristallografiya **7**, 309 (1962).
- [50] D'ALTE DA VEIGA, L. M.: Phil. Mag. **8**, 1241 (1963).
- [51] KOMJATHKY, S.: J. Less-Common Metals **3**, 468 (1961).
- [52] TYLKINA, M. A., K. B. POVAROVA und E. M. SAVITZKII: Zhur. Neorg. Khim. **5**, 1906 (1960).
- [53] KRYPYAKEVICH, P. I., und V. I. EVDOKIMENKO: Dopovidi Akad. Nauk Ukr. BSR (1962), 1610.
- [54] DAS, B. N., und P. A. BECK: Trans. AIME **218**, 733 (1960).
- [55] COMPTON, V. B., E. CORENZWIT, J. P. MAITA, B. T. MATTHIAS und F. J. MORIN: Phys. Rev. **123**, 1567 (1961).
- [56] ROBERTS, B. W.: Superconductive Materials and some of their Properties, General Electric Co., Rpt. No. 63-RL-3252 M (März 1963).
- [57] BARON, V. V., und E. M. SAVITZKII: Zhur. Neorg. Khim. **6**, 182 (1961).
- [58] CORENZWIT, E.: J. Phys. Chem. Solids **9**, 93 (1959).
- [59] RAETZ, K., und E. SAUR: Z. Physik **169**, 315 (1962).
- [60] MCKINSEY, C. R., und G. M. FAULRING: Acta Cryst. **12**, 701 (1959).
- [61] BROWN, P. J., und J. B. FORSYTH: Acta Cryst. **14**, 362 (1961).
- [62] MÜLLER, J.: Helv. Phys. Acta **32**, 141 (1959).
- [63] MATTHIAS, B. T., V. B. COMPTON und E. CORENZWIT: J. Phys. Chem. Solids **19**, 130 (1961).
- [64] BLAUGHER, R. D., und J. K. HULM: J. Phys. Chem. Solids **19**, 134 (1961).
- [65] BLAUGHER, R. D., A. TAYLOR und J. K. HULM: IBM J. Research Develop. **6**, 116 (1962).
- [66] ALEKSEEVSKII, N. E., und N. N. MIKHAILOV: Zhur. Eksper. i. Teoret. Fiz. **43**, 2110 (1962).
- [67] CLOGSTON, A. M., und V. JACCARINO: Phys. Rev. **121**, 1357 (1961).
- [68] BLATT, F. J.: J. Phys. Chem. Solids **17**, 177 (1960).
- [69] ALBERS, G. A., und D. L. WALDORF: Phys. Rev. Letters **6**, 677 (1961).
- [70] WIEDEMANN, W. H., P. KIENLE und F. POBELL: Z. Physik **166**, 109 (1962).
- [71] YAQUB, M. und C. HOHENEMSER: Phys. Rev. **127**, 2028 (1963).
- [72] CHANDRASEKHAR, B. S., und J. A. RAYNE: Phys. Rev. **124**, 1011 (1961).
- [73] BARRON, T. H. K., und J. A. MORRISON: Can. J. Phys. **35**, 799 (1957).
- [74] BLACKMAN, M.: Repts. Prog. Phys. **8**, 11 (1941).
- [75] KEESOM, P. H., und C. A. BRYANT: Phys. Rev. Letters **2**, 260 (1959).
- [76] MÖNCH, WINFRIED: Z. Physik **170**, 93 (1962).
- [77] BENDER, D., E. BUCHER und J. MÜLLER: Phys. kondens. Materie **1**, 225 (1963).
- [78] Siehe z. B. Lattice vibrations of imperfect crystals. Progr. Theoret. Phys. (Kyoto) Suppl. **23**, (Kyoto 1962).
- [79] RAYNE, J. A.: Phys. Rev. **108**, 649 (1957).
- [80] ANDERSON, P. W.: J. Phys. Chem. Solids **11**, 26 (1959).
- [81] GEISER, R., und B. B. GOODMAN: Phys. Letters **5**, 30 (1963).
- [82] RICHARDS, P. L.: Phys. Rev. Letters **7**, 412 (1961).
- [83] Unsere Gitterkonstanten sind systematisch um ca. $7 \cdot 10^{-3}$ Å kleiner als in Ref. [31]; dies könnte von der unterschiedlichen Präparation herrühren.
- [84] BUCHER, E., F. HEINIGER, J. MUHEIM und J. MÜLLER: Int. Conf. on the Science of Superconductivity. Colgate University, Hamilton, Aug. 1963.
- [85] MOREL, P., und P. W. ANDERSON: Phys. Rev. **125**, 1263 (1962).
- [86] GARLAND, JAMES W., Jr.: Phys. Rev. Letters **11**, 114 (1963).
- [87] GARLAND, JAMES W., Jr.: Phys. Rev. (Publikation demnächst).
- [88] PINES, D.: Phys. Rev. **109**, 280 (1958).
- [89] HEIN, R. A., J. W. GIBSON und R. D. BLAUGHER: Phys. Rev. Letters **11**, 6 (1963).
- [90] HAKE, R. R.: Phys. Rev. **123**, 1986 (1961).
- [91] PERETTI, J.: Phys. Letters **2**, 275 (1962).

- [92] KONDO, J.: Progr. Theoret. Phys. (Kyoto) **29**, 1 (1963).
- [93] GARLAND, JAMES W., Jr.: Phys. Rev. Letters **11**, 111 (1963).
- [94] BUCHER, E., J. MUHEIM und J. MÜLLER: Proc. 8th Int. Conf. Low-Temperature Physics (London 1962). London: Butterworth 1963.
- [95] GARLAND, JAMES W., Jr.: private Mitteilung.
- [96] TOLMACHEV, V. V., und S. V. TIABLIKOV: Zhur. Eksper. i Teoret. Fiz. **34**, 66 (1958).
- [97] BUCHER, E., F. HEINIGER und J. MÜLLER: unveröffentlicht.
- [98] MATTHIAS, B. T.: private Mitteilung.
- [99] VAN OSTENBURG, D. O., D. J. LAM, H. D. TRAPP und D. PRACHT: Bull. Am. Phys. Soc. **7**, 537 (1962).
- [100] MATTHIAS, B. T., M. PETER, H. J. WILLIAMS, A. M. CLOGSTON, E. CORENZWIT und R. C. SHERWOOD: Phys. Rev. Letters **5**, 542 (1960).
- [101] CLOGSTON, A. M., B. T. MATTHIAS, M. PETER, H. J. WILLIAMS, E. CORENZWIT und R. C. SHERWOOD: Phys. Rev. **125**, 541 (1961).
- [102] WOLFF, P. A., P. W. ANDERSON, A. M. CLOGSTON, B. T. MATTHIAS, M. PETER und H. J. WILLIAMS: J. Appl. Phys. **33**, 1173 (1962).
- [103] BALTENSPERGER, W., und S. STRÄSSLER: Phys. kondens. Materie **1**, 20 (1963).
- [104] MATTHIAS, B. T.: Rev. Mod. Phys. **33**, 499 (1961).
- [105] PINES, D., und J. R. SCHRIEFFER: private Mitteilung.
- [106] SELWOOD, P. W.: Magnetochemistry. London u. New York: Interscience Publishers 1956, S. 78.
- [107] TANIGUCHI, S., R. S. TEBBLE und D. E. G. WILLIAMS: Proc. Roy. Soc. (London)A **265**, 502 (1962).
- [108] CHILDS, B. G., W. E. GARDNER und J. PENFOLD: Phil. Mag. **5**, 1267 (1960).
- [109] CHILDS, B. G., W. E. GARDNER und J. PENFOLD: Phil. Mag. **8**, 419 (1963).
- [110] JONES, D. W., und A. D. McQUILLAN: J. Phys. Chem. Solids **23**, 1441 (1962).
- [111] KOJIMA, H., R. S. TEBBLE und D. E. G. WILLIAMS: Proc. Roy. Soc. (London) A **260**, 237 (1961).
- [112] SIMKIN, D.: Ph. D. Thesis, University of Illinois, 1963 [unpubliziert].
- [113] SILVERSTEIN, S.: Phys. Rev. **130**, 1703 (1963).