

Supraleitung in Mischkristallen des Vanadiums mit Übergangselementen

Autor(en): **Müller, Jean**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **32 (1959)**

Heft III

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113002>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Supraleitung in Mischkristallen des Vanadiums mit Übergangselementen

von **Jean Müller**

Laboratorium für Festkörperphysik, ETH, Zürich

(11. III, 1959)

Summary. The influence of various transition metal solutes on the superconductivity of vanadium has been studied experimentally. For this purpose, very pure mixed crystals were grown by simultaneous thermal decomposition of the iodides. The magnetically observed transition of unalloyed vanadium occurred at 5.30°K , the transition width in good samples being less than 0.03° . The variation of the critical temperature with fractional concentration c of the solutes is given by the following values of dT_c/dc (in $10^2\text{ }^\circ\text{K}$):

Ti: +0.08, Cr: -0.55, Mn: -0.9, Fe: -1.15,
Co: -1.25, Ni: -1.0, Cu: -0.5.

For pure V and some very dilute alloys, the magnetic field penetration data show the temperature dependence predicted by the theory of BARDEEN, COOPER, and SCHRIEFFER¹). Part of the critical temperature variation is due to spin interaction of the conduction electrons with the magnetic ions, investigated theoretically by BALTENSPERGER²). The interpretation of the results agrees qualitatively with the picture of LOMER and MARSHALL³) with regard to the numbers of localized electrons in vanadium-rich solid solutions.

1. Einleitung

Seit der Entdeckung der Supraleitung durch KAMERLINGH ONNES ist eine grosse Menge an experimenteller Information über dieses Tieftemperaturphänomen gesammelt worden. Abgesehen von vielen möglichen Anwendungen der spezifischen Eigenschaften der Supraleiter wurden die Experimente hauptsächlich nach zwei Richtungen durchgeführt. Der weit grössere Teil der Arbeiten befasste sich mit der Beschreibung des Phasenüberganges von der Normalleitung zur Supraleitung und den charakteristischen Effekten im supraleitenden Zustand. Der andere Gesichtspunkt führte zu Untersuchungen über das Auftreten der Supraleitung unter den verschiedenen Elementen, intermetallischen Verbindungen und Legierungen. Mit diesem letzteren Problem befassten sich vor allem MATTHIAS, HULM u. a.⁴), wobei es gelang, durch die Beobachtung der Umwandlung in vielen intermetallischen Verbindungen empirische Regeln anzugeben. Nach diesen Kriterien sind in erster Linie bestimmte mittlere Zahlen von Valenzelektronen pro Atom für das Auftreten der Supraleitung besonders günstig.

Währenddem die bis heute erfolgreichste Theorie der Supraleitung von BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER¹⁾ die meisten Eigenschaften der Supraleiter in befriedigender Weise beschreibt, ist es bedeutend schwieriger, Kriterien für das Auftreten der Supraleitung, beziehungsweise die kritischen Temperaturen, theoretisch zu erfassen. Ansätze hierzu finden sich bei PINES⁵⁾. Nach BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER erfolgt die Phasenumwandlung bei einer Temperatur

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

wobei ω eine typische Phonenfrequenz, $N(0)$ die Dichte der Elektronenzustände an der Fermigrenze und V ein Energieparameter, resultierend aus der attraktiven Elektron-Phonon- und der repulsiven Coulomb-Wechselwirkung, bedeuten. Damit ist unter bestimmten Voraussetzungen der Verlauf der kritischen Temperatur innerhalb beschränkter Legierungsreihen durch Variation der Zustandsdichte berechenbar. Experimentelle Resultate von Zinn- und Indiumlegierungen⁶⁾ stehen mit (1) zumindest nicht im Widerspruch.

Andererseits ist die Beziehung (1) sicher nicht ohne weiteres auf Legierungssysteme anwendbar, in denen eine weitere Wechselwirkung zu der von BARDEEN berücksichtigten hinzutritt. Dies ist insbesondere zu erwarten, sobald magnetische Atome in einen Supraleiter eingebaut werden. Unglücklicherweise ist ein solcher Einbau in die metallurgisch leicht zu handhabenden supraleitenden B-Metalle meistens zufolge Nicht-Mischbarkeit unmöglich. HILSCH, BUCKEL u. a.⁷⁻¹¹⁾ haben dieses Problem mit der Methode abschreckender Kondensation von dünnen Schichten umgangen. Auf die Ergebnisse der betreffenden Arbeiten soll im Abschnitt 4 näher eingetreten werden. Ausgedehnte Bereiche von Mischkristallen findet man jedoch in vielen binären Systemen der Übergangsmetalle. Die Untersuchung der Legierungen des Vanadiums mit den benachbarten Elementen der ersten Übergangsperiode schien deshalb von besonderem Interesse. Allerdings ist bekannt, dass die Supraleitung des Vanadiums durch den Reinheits- und Spannungszustand empfindlich beeinflusst wird¹²⁾. Es wurde deshalb nach einer geeigneten Methode für die Darstellung der Mischkristalle gesucht, deren Beschreibung in Abschnitt 2 folgt.

Während der Durchführung dieser Arbeit berichteten MATTHIAS, SUHL und CORENZWIT^{13) 14)} über die Supraleitung in Legierungen des Lanthans mit seltenen Erden. Die Zusammenhänge zwischen den beiden Untersuchungen werden in Abschnitt 4 diskutiert. Erfreulicherweise gelingt die Interpretation der Lanthan- und Vanadium-Experimente nach demselben Modell. BALTENSBERGER²⁾ berücksichtigt hierzu den Einfluss der Spin-Austauschwechselwirkung zwischen den Leitungselektronen und

denjenigen unvollständiger innerer Schalen. Diese Beschreibung stimmt mindestens qualitativ mit den Experimenten überein, ferner ergeben sich daraus interessante Konsequenzen der Theorie von BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER. Kurze Berichte über einen Teil der experimentellen Resultate wurden bereits an anderer Stelle veröffentlicht^{15) 16)}.

2. Das Verfahren zur Herstellung vanadiumreicher Mischkristalle

Vanadium dürfte eines der Metalle sein, die am schwierigsten in reiner Form darstellbar sind. Dazu ist der Einfluss irgendwelcher Verunreinigungen offenbar zufolge des kleinen Atomvolumens besonders spürbar¹⁷⁾. Geringe Verunreinigungen von Sauerstoff und Stickstoff¹⁸⁾ oder Kohlenstoff beeinflussen die mechanischen Eigenschaften wie beispielsweise die Härte wesentlich. Der Übersicht halber seien kurz die wichtigsten Methoden der Reindarstellung erwähnt. Die Verfahren von MARDEN und RICH¹⁹⁾ sowie McKECHNIE und SEYBOLT²⁰⁾ beruhen auf der Calcium-Reduktion von V_2O_5 , währenddem DÖRING und GEILER²¹⁾ VCl_3 mit sehr reinem Wasserstoff reduzierten. Ausgehend von V_2O_5 , benützten GREGORY *et al.*²²⁾ die Wasserstoffreduktion zur Darstellung des niederen Oxydes V_2O_3 , dessen Reaktion mit Calcium Vanadiumpulver von anscheinend etwas geringerer Reinheit ergab. Die bis heute angewendeten Verfahren sind kürzlich von ROSTOKER²³⁾ zusammenfassend beschrieben worden.

Bedeutend reineres Vanadium lässt sich nach der VAN ARKELschen Methode der thermischen Dissoziation von Halogeniden²⁴⁾ gewinnen. Die metallurgischen Eigenschaften von sehr reinem, auf diese Weise hergestelltem Metall wurden von NASH *et al.*²⁵⁾ beschrieben. Der VAN ARKEL-Prozess ist allgemein anwendbar, wenn von einem Metall eine Verbindung existiert, die bei relativ tiefen Temperaturen, möglichst unterhalb des Schmelzpunktes des reinen Metalls, dissoziiert. Ursprünglich für die Produktion von duktilem Zirkon und Titan entwickelt, wurde die Methode inzwischen auf eine Reihe von weiteren Metallen mit Erfolg angewendet. Als Verbindungen kommen in erster Linie Jodide, Bromide und Chloride in Frage. Nach prinzipiell demselben Verfahren können auch Nichtmetalle, wie beispielsweise Silizium, gewonnen werden.

Um eine nachträgliche Verunreinigung des Vanadiums bei Zulegierung von anderen Metallen möglichst zu vermeiden, scheint es gegeben, Mischkristalle durch simultane Dissoziation der Komponenten herzustellen. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass dies mindestens für gewisse Konzentrationsbereiche möglich ist. Es treten jedoch dabei verschiedene Schwierigkeiten auf, vor allem war von Anfang an klar, dass die Kontrolle des Konzentrationsverhältnisses nicht einfach sein würde.

Reines Vanadium nach der Jodid-Methode

Im Hinblick auf die grössere Zahl der erforderlichen Mischkristallproben wurde der Darstellungsprozess in kleinstmöglichem Maßstab durchgeführt. Fig. 1 zeigt einen Längsschnitt durch das Reaktionsgefäß aus Quarz. Vor dem Zusammensetzen der Einheit wurde ein $50\ \mu$ dicker Wolframfaden horizontal zwischen zwei 6 mm starken Wolfram-, später Molybdän-Stromzuführungen ausgespannt. Sorgfältiges Verdrillen des Fadens über Wolfram-Übergangsspindeln erwies sich geeigneter als

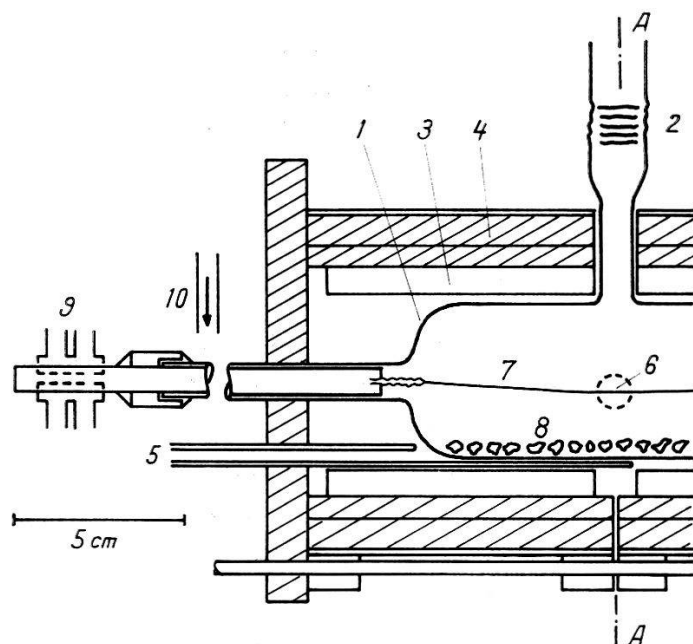


Fig. 1

Schnitt durch das Reaktionsgefäß. Das System ist bezüglich *AA* symmetrisch
 1 Quarzrohr, 2 Quarz-Pyrex-Verbindung, 3 Heizelemente, 4 Isolation, 5 Thermoelemente (Chromel-Alumel), 6 Pyrometeröffnung, 7 Wolframfaden, 8 Ausgangsmetall, 9 Stromzuführungen mit Wasserkühlung, 10 Luftkühlung

Punktschweissung. Die ursprünglich verwendeten Einschmelzungen zu den Stromzuführungen wurden aus praktischen Gründen für die meisten Proben durch gekühlte Dichtungen aus Apiezonwachs ersetzt. Normalerweise wurden ca. 5 g Vanadium (Union Carbide, 99,7%) in konzentrierter Salzsäure geätzt und als Ausgangsmetall eingefüllt. Nach dem Verschmelzen des Systems mit der Vakuumanlage über eine Quarz-Pyrex-Verbindung erfolgte die Entgasung bei 10^{-6} bis 10^{-5} mm Hg bis zu einer Temperatur von $1000\ ^\circ\text{C}$. Für die Vakuumerzeugung wurde eine Quecksilberdiffusionspumpe bevorzugt, um nicht zufolge allfälliger Öldampfspuren einer Öldiffusionspumpe während der Abscheidung des reinen Metalls Kohlenstoffverunreinigungen befürchten zu müssen.

Die Herstellung des Vanadiumjodids wurde durch Reaktion mit dampfförmigem Jod bei $650\ ^\circ\text{C}$ bewerkstelligt. Die Anordnung dazu ist aus

Fig. 2 ersichtlich. Das in ein Ölbad tauchende Jodgefäß war von einem Hohlmantel umgeben, in dem siedendes Hexanol unter Atmosphärendruck über eine Rückflusskühlung zirkulierte. Nach beendiger Reaktion wurde das überschüssige Jod unter Hochvakuum bei mässiger Temperatur in die Kühlfalle destilliert und hierauf der Dampfdruck des Jodids (VJ_2) bei $680^\circ C$ konstant gehalten. Die Dissoziation, am Wolframfaden beginnend, erfolgte bei $1300^\circ C$ und erforderte für das Anwachsen einer Probe von 1 mm Durchmesser etwa drei Stunden. Die Dimensionen des

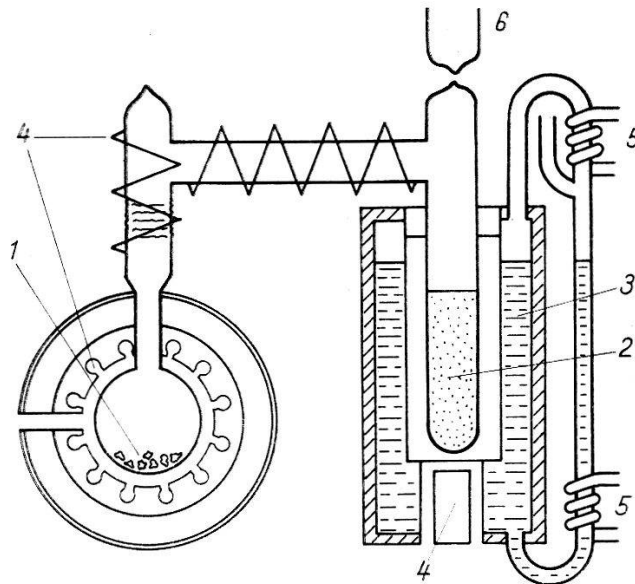


Fig. 2

Darstellung des Jodids

1 Ausgangsmetall, 2 Jodvorrat, 3 Hexanol, 4 Heizelemente, 5 Wasserkühlung, 6 Vakuumschluss

Systems, sowie der äussere Widerstand im Heizkreis der Probe waren so bemessen, dass bei konstanter Spannung auch die Proben temperatur, unabhängig vom Durchmesser, konstant blieb. Diese Stabilität des Prozesses bezüglich thermischer Abstrahlung und innerem Widerstand war für die Herstellung der Mischkristalle wesentlich. In Tabelle 1 sind einige Daten von mehreren Proben mit denjenigen des Ausgangsmetalls verglichen.

Tabelle 1

	Jodid-Vanadium	Ausgangsmetall
Vickers-Härte (kg^*/mm^2) . . .	68-75	ca. 150
Restwiderstand (R_6°/R_{293°) . .	0,02-0,03	—
Kritische Temperatur ($^\circ K$) . .	5,29-5,32	4,90-5,05
Umwandlungsintervall ($^\circ K$) . .	0,03-0,05	ca. 0,25

Vanadium-Mischkristalle

Für den Erfolg einer simultanen Dissoziation zweier Komponenten nach dem Jodidverfahren sind im wesentlichen folgende Faktoren massgebend:

1. Die Sublimationstemperaturen (T_1) und Partialdrucke der Jodide,
2. Das Dissoziationsgleichgewicht bei einer bestimmten Temperatur $T_2 > T_1$,
3. Die Reaktionsgeschwindigkeit Metall-Jod bei bestimmtem Jod-Partialdruck.

Prinzipiell ist auch eine gleichzeitige Verwendung von zwei verschiedenen Halogeniden denkbar, beispielsweise Jodid und Bromid. Vorversuche in dieser Richtung wurden jedoch aus verschiedenen Gründen nicht weiter verfolgt.

Die Darstellung der Mischkristalle soll im folgenden an den beiden typischen Fällen Vanadium-Chrom und Vanadium-Kupfer beschrieben werden. Das einfachere Verfahren führte bei den Chrom-Legierungen zum Ziel und bestand in der gleichzeitigen Herstellung der Jodide bei einem bestimmten Verhältnis der Ausgangsmetalle und anschliessender Dissoziation unter Hochvakuum. Der Prozess ist in diesem Falle deshalb möglich, weil die gebildeten Jodide von Vanadium und Chrom zwar hohe, aber annähernd gleiche Sublimationstemperaturen aufweisen und die Dissoziationsraten bei ca. 1300°C von vergleichbarer Grösse sind. Eine befriedigende Homogenität der Proben ist bei diesem Verfahren allerdings bedeutend schwieriger zu erreichen als bei der Legierungsbildung im flüssigen Zustand. Der Prozess war deshalb nur bei peinlichst genauer Konstanthaltung aller Parameter während der Dissoziation erfolgreich. Ferner zeigte sich, dass bei einer Abscheidung von nur kleinen Mengen aus einem Überschuss von Ausgangsmetall homogenere Kristalle wuchsen. Eine sehr empfindliche Beurteilung der Homogenität gestattet die Messung des magnetischen Überganges zur Supraleitung in Funktion der Temperatur. Hieraus ermittelte Inhomogenitäten betrug beispielsweise bei 3% Chrom etwa $\pm 0,2\%$. Versuche zur weiteren Homogenisierung durch 24- bis 48stündiges Tempern im Hochvakuum bei 1500°C waren wenig erfolgreich und lassen vermuten, dass vor allem noch ein makroskopischer Konzentrationsgradient bestand. Nachdem Messungen an verschiedenen Sektionen derselben Probe genau die gleiche kritische Temperatur ergaben, verläuft der Gradient offenbar in radialer Richtung. Ferner wiesen getemperte Proben meistens einen leicht höheren Restwiderstand auf, was eher auf eine zusätzliche Verunreinigung schliessen lässt. Mehrere Proben zeigten, wie dies auch von anderen Autoren an reinen Metallen beobachtet wurde^{25) 26)}, ein ausgesprochen dendritisches Wachstum. Die Dendriten bildeten sich umso ausgeprägter, je höher

die Konzentration der Legierung und je grösser der Druck bei der Dissoziation gewählt wurden. Diese Erscheinung sollte leider eine Messung der kritischen magnetischen Feldstärken für höhere Konzentrationen verunmöglichen*).

Im Falle von Vanadium-Kupfer-Legierungen ist die Anwendung des für Chrom beschriebenen Verfahrens nicht möglich. Bei einer Temperatur von 650–700°C wäre der Partialdruck des Kupferjodids gegenüber demjenigen des Vanadiumjodids viel zu hoch. Die Überwindung dieser Schwierigkeit gelang in der Weise, dass bei einem Gleichgewicht gearbeitet wurde, welches einerseits aus der Dissoziation des Vanadiumjodids und andererseits aus der Bildung und dem Zerfall des Kupferjodids

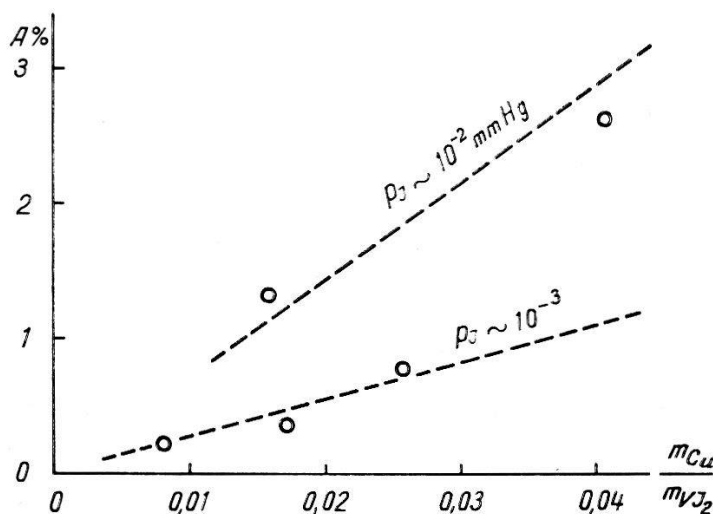


Fig. 3

Konzentrationen von V-Cu-Mischkristallen für entsprechende Mengenverhältnisse und Jod-Partialdrucke

resultiert. Das Vorgehen lässt sich dabei im einzelnen wie folgt charakterisieren: Vanadiumjodid wurde in der beschriebenen Weise hergestellt und das freie Jod durch Destillation entfernt. Hierauf erfolgte unter Argon-Druck die Zugabe einer bestimmten Mischung von reinem Kupfer und Vanadium-Ausgangsmetall und das Aufheizen des Reaktionsgefässes unter Hochvakuum. Bei der anschliessenden Dissoziation war nun das Konzentrationsverhältnis bei festen Temperaturen nur noch durch den Partialdruck des freien Jodes bestimmt, indem die Reaktionsgeschwindigkeit Kupfer-Jod diesem proportional ist. Der Partialdruck des Jodes wurde dabei von Probe zu Probe (grob) durch die Dimension der Pumpleitung vor der Kühlfalle und andererseits durch die Menge des metallischen Vanadiums (Getterwirkung) reguliert. Fig. 3 gibt einen Anhaltspunkt

*) Ein neues Verfahren wird gegenwärtig geprüft und besteht in der Verwendung einer Seele aus dem zuzulegenden Metall (Cr, Fe, Ni usw.), hierauf Abscheidung von reinem Vanadium und schliesslich Homogenisierung durch tiegelfreies Zonenschmelzen mit Elektronenbombardement.

über die quantitativen Verhältnisse bei diesem Verfahren. Die Darstellung einer Probe in der beschriebenen Art erforderte etwa drei bis vier Tage. Zur Vereinfachung wurden deshalb die einzelnen Phasen mit Hilfe von automatischen Schaltern teilweise nach einem Programm gesteuert.

Im folgenden sollen die Mischkristalle des Vanadiums mit den verschiedenen Elementen der ersten Übergangsperiode in präparativer Hinsicht einzeln kurz charakterisiert werden.

Vanadium-Titan

Die Mischbarkeit in der kubisch-raumzentrierten Phase erstreckt sich mit Sicherheit bis über 50% Titan²³⁾. Als klassisches «Van Arkel-Metall» schien deshalb Titan als Zulegierung zu Vanadium nach dem Jodidverfahren keine Schwierigkeiten zu bereiten. Allerdings sind die Halogenide aller vierwertigen Übergangsmetalle bedeutend flüchtiger als diejenigen des Vanadiums, so dass nur eine Anwendung des «Kupfer-Verfahrens» zum Ziele führte. Auf diese Weise konnten homogene polykristalline Proben bis zu einer Konzentration von etwa 5% Titan hergestellt werden. Dies war für die vorliegenden Experimente ausreichend. Immerhin wurden zusätzlich noch einige Legierungen höherer Konzentration aus Jodid-Vanadium und Jodid-Titan direkt im Lichtbogen erschmolzen. Bis zu 60 Atom-% Titan konnten in getemperten und langsam abgekühlten Präparaten noch keine Ausscheidungen einer α -Phase beobachtet werden.

Vanadium-Chrom

Dieses System ist wahrscheinlich durchgehend mischbar^{27) 28)}. PEARSON, CHRISTIAN und HUME-ROTHERY²⁹⁾ konnten eine vermutete intermediäre σ -Phase nicht nachweisen. Die vanadiumreichen Mischkristalle der vorliegenden Arbeit wurden nach dem beschriebenen Verfahren hergestellt. Die gemessenen Restwiderstände zeigten innerhalb der durch Streuung bedingten Fehlergrenzen eine lineare Zunahme mit der Konzentration.

Vanadium-Mangan

Obschon über das Zustandsdiagramm noch keine Klarheit herrscht, steht die Löslichkeit von Mangan in Vanadium über einen relativ ausgedehnten Bereich fest. Die vanadiumreichen Mischkristalle sind jedoch besonders schwierig zu präparieren. Nach dem «Kupfer-Verfahren» konnte vorläufig nicht mehr als etwa 1% Mangan in Vanadium eingebaut werden. Die Präparation durch Legieren im Lichtbogen wird zufolge der grossen Flüchtigkeit des Mangans bei der Schmelztemperatur des Vanadiums (1900°C) erschwert. Die erreichte Konzentration nach der Jodid-Methode genügt allerdings für die Diskussion der kritischen Temperatur

(Abschnitt 4), jedoch wären im Hinblick auf einen allfälligen Ferro- oder Antiferromagnetismus sehr reine Proben mit grösserem Mangangehalt wünschbar.

Vanadium-Eisen

Bis heute war in diesem System hauptsächlich die eisenreiche Seite von Interesse³⁰⁾. Eine geordnete Phase²⁷⁾³⁰⁾³¹⁾ um FeV mit beidseitiger Löslichkeit, deren Grenzen nicht genau bekannt sind, erstreckt sich von etwa 40 bis 65 Atom-% Eisen. Die Konzentration des Grenzmischkristalls von Eisen in Vanadium dürfte 30 Atom-% übersteigen (vgl. Fig. 17). Die Proben dieser Arbeit wurden sowohl nach dem Chrom- als auch nach dem Kupfer-Verfahren erhalten.

Vanadium-Cobalt

Nach KÖSTER und SCHMIDT³²⁾ bildet Vanadium mit Cobalt ausser einer σ -Phase die Verbindungen V_3Co und Co_3V . Der Mischkristallbereich auf der Seite des Vanadiums soll sich bei tiefen Temperaturen bis zu 8% erstrecken. Die Darstellung der Proben erfolgte analog V-Cr, vergleichsweise auch durch Erschmelzen aus den reinen Metallen (siehe Abschnitt 4).

Vanadium-Nickel

Das Zustandsdiagramm von PEARSON und HUME-ROTHERY³³⁾ enthält mehrere intermediäre Phasen, nach ROSTOKER²⁸⁾ liegt der Vanadium-Grenzmischkristall bei etwa gleicher Konzentration wie bei Cobalt. Nachdem Versuche zur Darstellung von reinem Nickel nach der Jodid-Methode keinen Erfolg brachten, wurde das Problem der simultanen Dissoziation in diesem Falle nicht weiter verfolgt. Die erforderlichen Legierungen wurden deshalb aus den reinen Metallen unter sorgfältigen Bedingungen durch Lichtbogen-Schmelzen in einer gekühlten Kupfer-Anode hergestellt. Speziell bei kleiner Konzentration zeigten allerdings auch getemperte Proben gegenüber den Jodid-Mischkristallen mit anderen Metallen Abweichungen in der kritischen Temperatur*).

Vanadium-Kupfer

Etwelche Unklarheit bestand anfänglich über die Mischbarkeit in diesem System. Obwohl die Konzentration des Vanadium-Grenzmischkristalls mit 7,5 bis 10% angegeben wird²⁸⁾³⁵⁾, wiesen in Vorversuchen durch Schmelzen hergestellte Legierungen häufig schon bei kleineren Konzentrationen Ausscheidungen von reinem Kupfer auf. Dies ist jedoch vermutlich auf eine schlechte Mischbarkeit im flüssigen Zustand zurückzuführen, denn die nach dem bereits beschriebenen Dissoziationsverfahren hergestellten Proben erwiesen sich im untersuchten Bereich als einphasig.

*) Vgl. Fig. 11 und das Verhalten von V-Mo-Legierungen³⁴⁾.

3. Die Helium-Apparatur

Bei den Experimenten im Temperaturbereich des Heliums wurde besondere Sorgfalt auf die Stabilisierung und Messung der Temperatur verwendet. Der benützte Kryostat gestattet eine kontinuierliche Variation der Temperatur von 1,2 bis etwa 20° K. In Fig. 4 ist das Prinzip der Anordnung veranschaulicht. Für Messungen unterhalb etwa 4° war das System innen und aussen von flüssigem Helium umgeben, wobei die Regelung wie üblich durch den Dampfdruck erfolgte. Für die Konstanz der Temperatur sorgte ein Quecksilber-Manostat mit variabler Durchflussöffnung. Dank einer im Druckreferenzraum eingebauten 50-W-Heizung konnte bei konstanter Gasmenge in diesem Volumen der Dampfdruck fein reguliert werden, was eine Einstellgenauigkeit und Stabilität

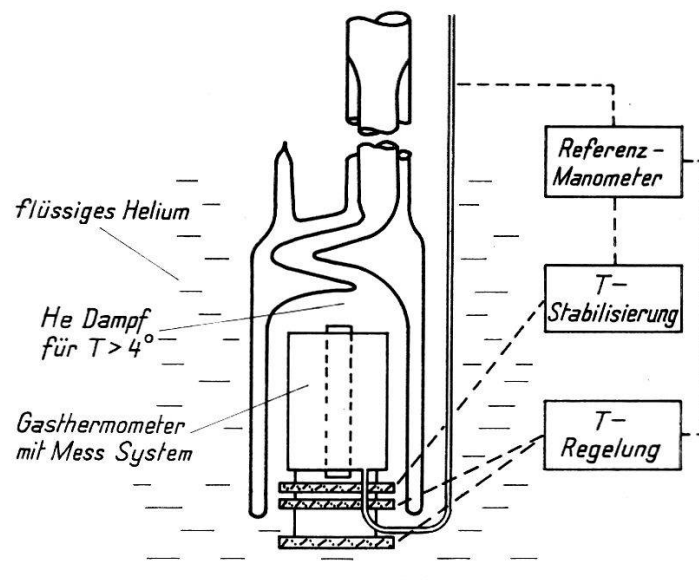


Fig. 4

Anordnung zur Erzeugung von Temperaturen von 1,2 bis ca. 20° K

ergab, die etwa ein bis zwei Tausendstel Grad entspricht. Oberhalb des λ -Punktes des Heliums war über dem Boden des Kryostaten immer eine kleine Heizung in Betrieb. Die Temperaturen wurden, unter Berücksichtigung der Korrekturen für den hydrostatischen Druck des Heliums und der Temperatur des Quecksilbermanometers, der Leidener Skala T_{55}^{36}) entnommen. Zur Druckablesung bei Temperaturen unterhalb 2° K diente ein Manometer mit Phtalsäuredibutylester.

Zur Erhöhung der Temperatur über etwa 4° K wurde der Heliumspiegel im Innern des in der Wandung evakuierten Pyrex-Hohlmantels bis zum untern Rand abgesenkt. Die noch eintauchende Heizung aus Konstantan erzeugte hierauf einen kontinuierlichen Dampfstrom durch den Messraum. Die Temperatur wurde dabei durch die Intensität der Strömung mittels eines Ventils sowie durch eine zweite Heizung im

Dampfraum grob reguliert, währenddem eine weitere Heizung kleinerer Leistung zur Feinregulierung und als Stabilisator diente. Für die Temperaturregistrierung zur Messung und Stabilisierung wurde ein Gasthermometer von der Form eines Hohlzylinders verwendet, in dessen Axe sich die Mess-Spulen und die Probe befanden. Das Gasthermometer aus Kupfer von 0,2 mm Wandstärke und 25 cm³ Volumen sicherte eine homogene Temperatur im Probenraum. Eine Neusilberkapillare von 0,6 mm Öffnung führte aus dem Kryostaten zu einem mit Wolframspitzen als Niveaufühler versehenen Quecksilbermanometer, welches der Stabilisierung als Referenz diente. Die Füllung des Gasthermometers erfolgte jeweils bei 4,2° K mit Helium, das vor dem Einströmen über mit flüssiger Luft gekühlter Aktivkohle von restlichen Fremdgasen befreit wurde. Bei 4,2° K wurde ein relativ hoher Eichdruck von etwa 100 mm Hg gewählt, dies um Fehler zufolge der thermomolekularen Druckdifferenz und der Gasdesorption klein zu halten. Die Ermittlung der Temperatur erfolgte unter Berücksichtigung der zweiten Virialkoeffizienten, währenddem der

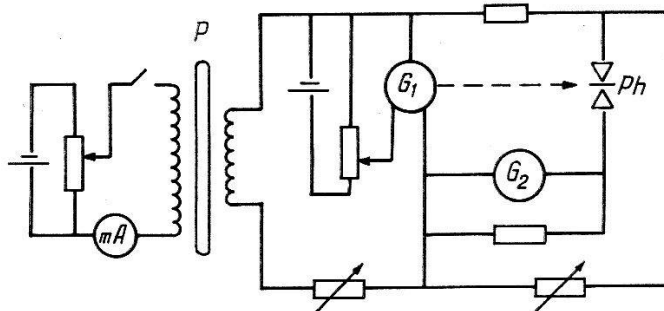


Fig. 5

Schaltung zur ballistischen Messung der Induktion

P = Probe, G_1, G_2 = Primär- und Sekundärgalvanometer,

Ph = Sperrschichtphotozelle

schädliche Raum je nach dem Stand des flüssigen Heliums nur eine kleine Korrektur zur Folge hatte. Die Messgenauigkeit und die Stabilität der Temperatur war bei dieser Anordnung oberhalb des Siedepunktes des Heliums besser als 0,01°.

Der mit flüssiger Luft abgeschirmte Heliumkryostat konnte von einem beweglichen, wassergekühlten Solenoid von 12,5 cm Innendurchmesser umgeben werden. Mit Hilfe von Randkorrekturspulen wurde damit ein über 10 cm in axialer Richtung auf 1⁰/₁₀₀ homogenes Magnetfeld von maximal 1500 Oersted erzeugt. Als Stromquelle diente ein transformatorloser 5 kW-Gleichrichter, wobei die Phasenlage der 6 Thyratrons TX 2/3 impuls-gesteuert wurde.

Die Phasenumwandlung zur Supraleitung wurde durchwegs magnetisch beobachtet. Die Messung umfasste dabei entweder die Bestimmung der Permeabilität im Feld 0 in Funktion der Temperatur, oder der differentiellen Induktion bei steigendem Magnetfeld. Aus Fig. 5 ist das Prin-

zip der Schaltung ersichtlich. Die zylindrischen Proben von ca. 1 mm Durchmesser und etwa 60 mm Länge waren von einer wenige Oersted erzeugenden Meßspule umgeben, währenddem als Induktionsspule etwa 100 Windungen Kupferdraht (0,05 mm) auf die Probe selbst gewickelt wurde. Ein ballistischer Verstärker registrierte den Induktionsstoss beim Einschalten des Messfeldes, wobei dem Unterschied zwischen Normal- und Supraleitung in dieser Anordnung etwa $5 \cdot 10^{-8}$ Vsec entsprechen. Zur Beobachtung des Eindringens des Magnetfeldes wurde die differentielle Induktion in derselben Weise gemessen, jedoch bei konstanter Temperatur und unter Variation des äusseren Feldes in kleinen Schritten. Die gelegentliche Bestimmung der Restwiderstände erfolgte in einer Kompensationsschaltung mit Galvanometerverstärker für die Nullanzeige.

4. Experimentelle Resultate und Diskussion

Für die Untersuchung der Supraleitung in Mischkristallen des Vanadiums ist es wesentlich, vorerst über einen zuverlässigen Wert der kritischen Temperatur des reinen Metalls zu verfügen. Die bisherigen Messungen anderer Autoren lassen erkennen, dass die Umwandlungstemperatur offenbar stark von der Qualität der Probe abhängt. Bei der Entdeckung der Supraleitung in Vanadium beobachteten MEISSNER und

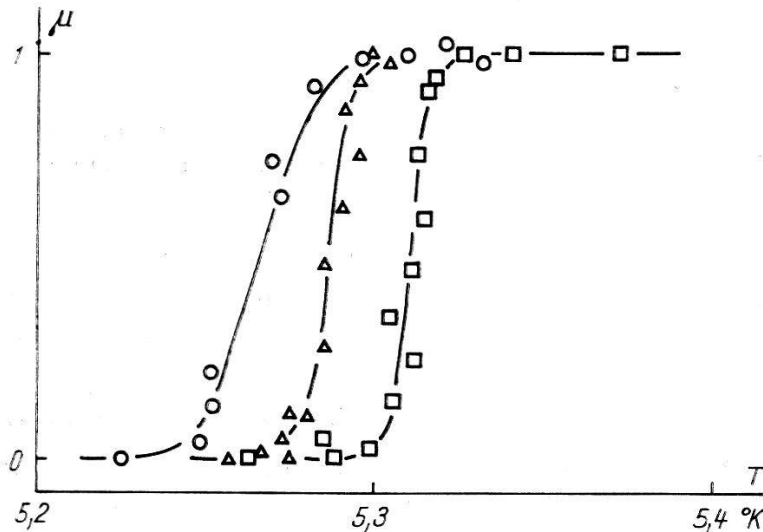


Fig. 6

Umwandlungskurven von 3 Vanadium-Proben. Messfeld 5 Oersted

WESTERHOFF³⁷⁾ den Widerstandssprung bei 4,3 bis 4,5° K. Später wurden aus magnetischen und kalorimetrischen Messungen kritische Temperaturen von 4 bis 4,5°³⁸⁾, 5,13°¹⁷⁾, 4,89°³⁹⁾ und 5,03°⁴⁰⁾ ermittelt. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit gilt für reines, spannungsfreies Metall der Wert $T_c = 5,30^\circ \text{K}$ als der wahrscheinlichste (Fig. 6).

Kritische Temperaturen der Mischkristalle

Als Beispiel der beobachteten Umwandlung in einer Reihe von Kristallen sind in Fig. 7 einige Induktionskurven aus dem System V-Cr dargestellt. Die mit zunehmender Konzentration sich vergrößernde Breite der Umwandlung ist auf die in Abschnitt 2 erwähnte Inhomogenität zurückzuführen. Gelegentlich im Lichtbogen umgeschmolzene Proben

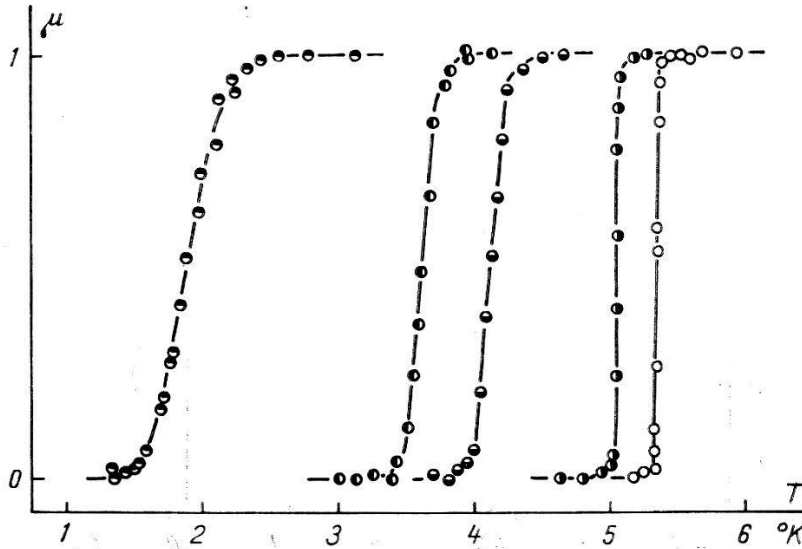


Fig. 7

Umwandlungskurven von V-Cr-Mischkristallen. Messfeld 5 Oersted
 -○- reines V, -●- 0,6 A%, -●- 2,0 A%, -●- 2,6 A%, -●- 5,5 A% Cr

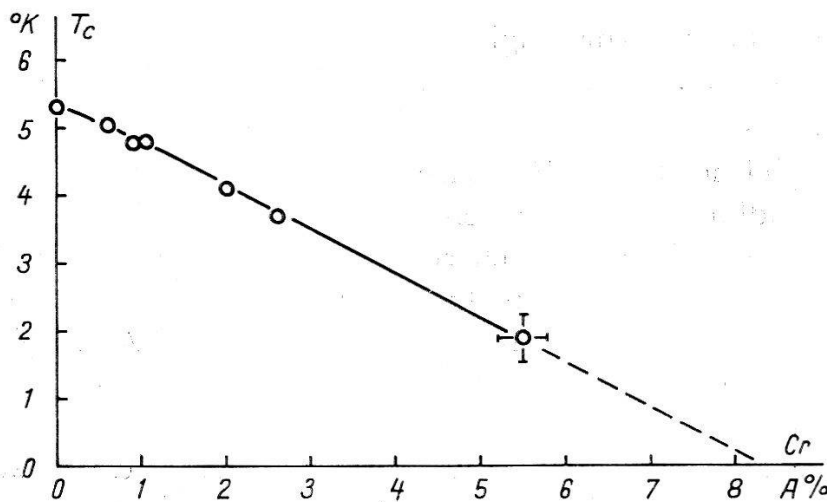


Fig. 8

Kritische Temperatur von V-Cr-Mischkristallen

zeigten, abgesehen von einer Verschiebung von T_c , durchwegs ein Intervall von etwa $0,15^\circ$. Im Gegensatz zu Widerstandsmessungen ist es bei magnetischer Beobachtung der Phasenumwandlung zulässig, $T(\mu = 1/2)$ als wahre kritische Temperatur anzunehmen. Als Funktion der Konzen-

tration aufgetragen (Fig. 8), ergibt sich im wesentlichen eine lineare Abhängigkeit von T_c .

Trägt man für V-Ti und V-Cr die kritischen Temperaturen als Funktion der mittleren Zahl n der Valenzelektronen pro Atom auf (Fig. 9), so ergibt sich in Übereinstimmung mit den Regeln von MATTHIAS⁴) das Maximum von T_c für $n < 5$, in diesem Fall wahrscheinlich etwa bei 4,5.

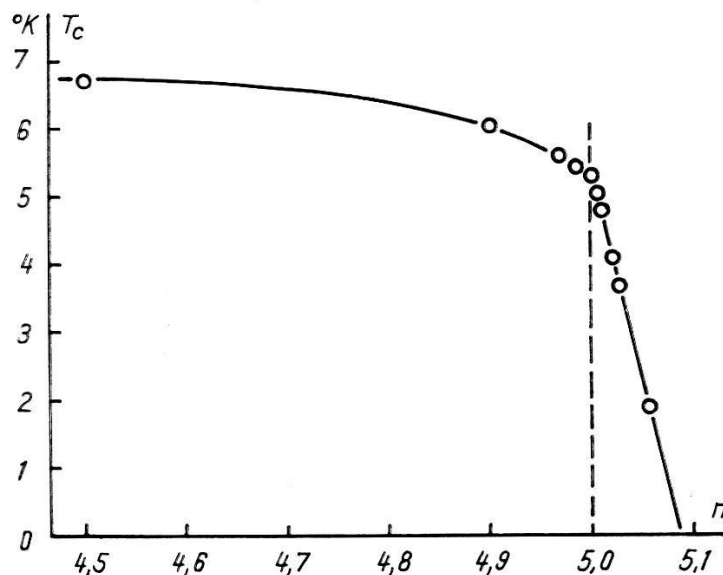


Fig. 9

Kritische Temperatur von V-Ti- und V-Cr-Mischkristallen als Funktion der Valenzelektronenzahl pro Atom

Es ist jedoch aus der Unstetigkeit in der Kurve bereits ersichtlich, dass bei der Chrom-Zulegierung nicht nur die Zahl der Valenzelektronen von Bedeutung ist.

Am Beispiel der Cobalt-Mischkristalle ist in Fig. 10 der Einfluss der Probenbehandlung auf die kritische Temperatur festgehalten. Aus Jodid-Vanadium und spektroskopisch reinem Cobalt (Johnson-Matthey) geschmolzene und abgeschreckte Proben zeigten tiefere kritische Temperaturen, jedoch im Konzentrationsbereich bis etwa 2 Atom-% ungefähr denselben Gradienten dT_c/dc im Vergleich mit den entsprechenden, nach dem Dissoziationsverfahren erhaltenen Legierungen. Nach dem Tempern der geschmolzenen Proben näherten sich die Werte den für zuverlässig angesehenen der Dissoziationskristalle, wenn man vom Verhalten der kleinen Konzentrationen absieht. Im letzteren Fall sind entweder die Verunreinigungen wesentlicher, oder es sind Spannungen durch thermische Behandlung schwieriger zu eliminieren. Bei den beiden geschmolzenen Proben mit der höchsten Konzentration waren vor dem Tempern bei Gefügaufnahmen Ausscheidungen einer zweiten Phase sichtbar, damit ist vermutlich die höhere kritische Temperatur zu erklären.

Die Nickel-Legierungen (Fig. 11) sind in ihrem Verhalten denjenigen mit Cobalt ähnlich. Die für die Interpretation wesentliche Ableitung der kritischen Temperatur nach der Konzentration zeigt jedoch, dass der Einbau von Nickel die Supraleitung weniger stört als derjenige von Cobalt.

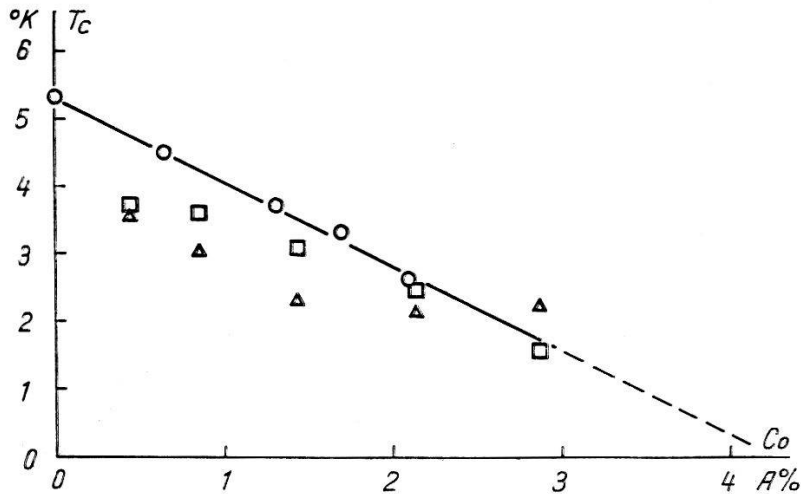


Fig. 10

Einfluss der Probenbehandlung auf die kritische Temperatur von V-Co-Legierungen
 -○- Dissoziationskristalle, △ geschmolzen und abgeschreckt, □ getempert

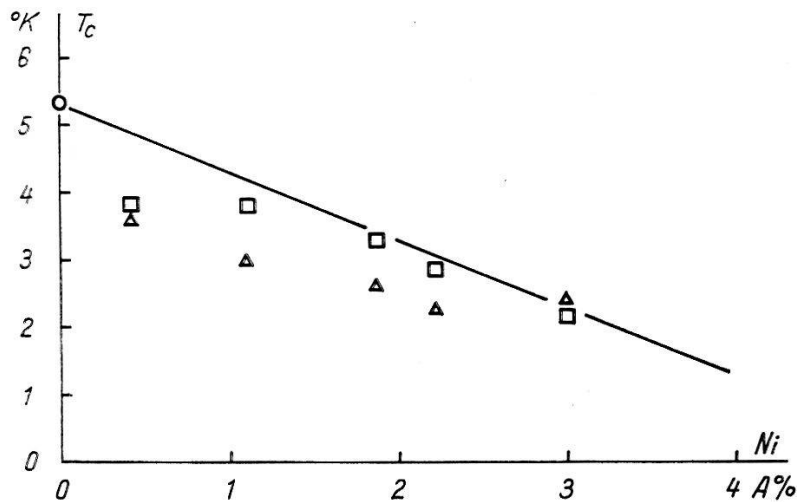


Fig. 11

Kritische Temperatur von V-Ni-Legierungen. Signaturen wie in Fig. 10

Bei den Mischkristallen des Vanadiums mit Kupfer (Fig. 12) ist für Konzentrationen unterhalb etwa 0,5 Atom-% eine leichte Abweichung von der Linearität erkennbar. Es muss vorläufig dahingestellt bleiben, ob diese Abweichung mit dem von LYNTON, SERIN und ZUCKER^{6) 41)} für Zinn-, Indium- und Aluminiumlegierungen beobachteten Einfluss der freien Weglänge in Zusammenhang steht. Bei dem von den erwähnten Autoren beschriebenen Effekt handelt es sich um eine dem Restwiderstand oder der reziproken freien Weglänge proportionale Erniedrigung

der kritischen Temperatur. Die Größenordnung der Abweichung in den Vanadium-Kupfer-Legierungen von etwa $0,1^\circ\text{K}$ und der Konzentrationsbereich würde jenen Resultaten nicht widersprechen. Falls der Abweichung in diesem Sinne reelle Bedeutung zukäme, wäre der Betrag der

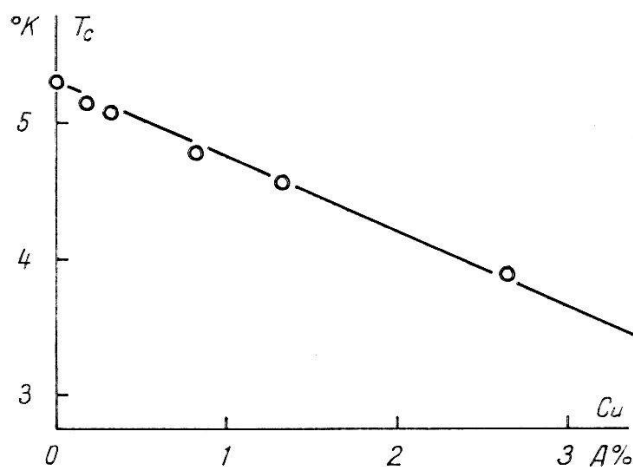


Fig. 12

Kritische Temperatur von V-Cu-Mischkristallen

spezifisch vom Kupfer herrührenden Veränderung von T_c etwas kleiner als in Fig. 12 und 13 angenommen.

Supraleitung und Elektronenkonfiguration

Ein Vergleich des Einflusses der verschiedenen in Vanadium eingebauten Übergangsmetalle und Kupfer auf die Supraleitung führt zu dem in Fig. 13 dargestellten Bild. Die Resultate passen in qualitativ befriedigender Weise zu einer kürzlich von LOMER und MARSHALL³⁾ vorgeschlagenen Beurteilung der Elektronenkonfiguration innerhalb der ersten Übergangsperiode. Wesentlich hierzu ist ein von HERRING und SUHL⁴²⁾ vorgeschlagenes, auf der Theorie von BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER aufgebautes Modell eines Supraleiters mit nicht kompensiertem Spin lokalisierter Elektronen. Nach der Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften eines solchen Systems durch BALTENSPERGER²⁾ ist der Einfluss geringer magnetischer Zulegerungen gegeben durch die Beziehung

$$\frac{dT_c}{dc} = - \frac{\pi^2}{4,0 k} J^2 S(S+1) \frac{\nu_0}{N}. \quad (2)$$

Dabei bedeuten T_c die kritische Temperatur, c die Konzentration der magnetischen Ionen mit dem Spin S , k die BOLTZMANN'sche Konstante, ν_0 die Zustandsdichte an der Fermigrenze und N die Zahl der Atome pro Volumeneinheit. Die Austauschenergie J bezieht sich auf die Spin-Koppelung zwischen einem Ion und einem Leitungselektron.

Für die vorliegende Arbeit ist vor allem die Annahme wichtig, dass Titan und Vanadium im metallischen Zustand *keine* Elektronen in der

3*d*-Schale besitzen sollen. LOMER und MARSHALL³⁾ begründen dies mit Neutronenbeugungsexperimenten von SHULL und WILKINSON⁴³⁾ sowie aus dem Verlauf der magnetischen Sättigungsmomente in Nickellegierungen (Abweichungen im SLATER-PAULING-Diagramm). Im Falle des Vanadiums wird diese Auffassung auch durch die normale Volumenabhängigkeit der spezifischen Elektronenwärme unterstützt^{44) 45)}. Besonders auf Grund von exakten Röntgenanalysen von WEISS und DE MARCO⁴⁶⁾ *) gelangen sodann LOMER und MARSHALL zum Schluss, dass die Elektronenkonfigurationen der übrigen Metalle wie folgt zu beschreiben seien:

Chrom: Cr erscheint als Mischung von $3d^4c^5$ und $4c^6$ -Zuständen**). Diese Konfiguration dürfte in der Matrix des Vanadiums erhalten bleiben.

Mangan: Im reinen Metall und in der Vanadium-Umgebung besitzt Mn die Mischkonfiguration $3d^4c^6-3d^24c^5$.

Eisen: Die kubisch-raumzentrierte Modifikation dürfte die reine Konfiguration $3d^24c^6$ aufweisen. Die nach der Röntgenmethode⁴⁶⁾ ermittelte *d*-Elektronenzahl von 2,3 ist mit dieser Auffassung verträglich. Während dem Eisenlegierungen mit Nickel oder Cobalt hohe Sättigungsmomente pro Atom ergeben, und damit (vom Beitrag des Bahnmomentes abgesehen) sich die Zahl der *d*-Elektronen erhöht, ist vermutlich in Vanadium eingebautes Eisen gegenüber dem reinen Metall unverändert.

Cobalt: Die nach WEISS und DE MARCO⁴⁶⁾ resultierende Zahl von 8,4 *d*-Elektronen und das Sättigungsmoment $\mu = 1,7 \mu_{\text{Bohr}}$ lassen im reinen Metall auf eine Mischkonfiguration $3d^84s-3d^9$ schliessen. Bei einer Vernachlässigung des Bahnmomentes und der Polarisierung der Leitungselektronen wären die Anteile je 70% und 30%. Jedoch ist anzunehmen, dass Cobalt in der Umgebung des Vanadiums zufolge der hohen Dichte der Leitungselektronen im Sinne eines Ladungsausgleichs die Zahl der lokalisierten Elektronen reduziert.

Nickel: Bei ähnlichen Verhältnissen wie im Falle des Cobalts sind die entsprechenden Werte 9,5 *d*-Elektronen⁴⁶⁾, $0,6 \mu_{\text{Bohr}}$, bzw. ein Gleichgewicht $3d^94s-3d^{10}$. Beim Einbau in das nach der Konfiguration stark verschiedene Vanadium dürfte sich die *d*-Schale des Nickels analog zu Cobalt verändern.

Aus Fig. 13 ist ersichtlich, dass für die Ableitung der kritischen Temperatur nach der Konzentration der Mischkristalle offenbar zwei Anteile unterschieden werden müssen. Währenddem das unmagnetische Titan in Vanadium eine leichte Erhöhung von T_c bewirkt, liegt der Wert für

*) Neuerdings äusserten HUME-ROTHERY *et al.*⁴⁷⁾ einige grundsätzliche Bemerkungen im Sinne einer Kritik der Weiss'schen Daten.

***) LOMER und MARSHALL bezeichnen die sich im Leitungsband befindlichen *s*- und *p*-Elektronen mit 4*c* (conduction states).

Kupfer beinahe auf der durch die Punkte von Titan und Vanadium gelegten Geraden. Es ist naheliegend, für diesen Anteil eine Veränderung der Parameter von (1) verantwortlich zu machen. Andererseits zeigen die Elemente von Chrom bis Nickel eine zusätzliche Erniedrigung von T_c , die nach der Beziehung (2) wohl in erster Linie dem effektiven Spin zuzuschreiben ist. Unter der versuchsweisen Voraussetzung, dass insbesondere die in (2) figurierenden Austauschintegrale von Cr bis Ni etwa den

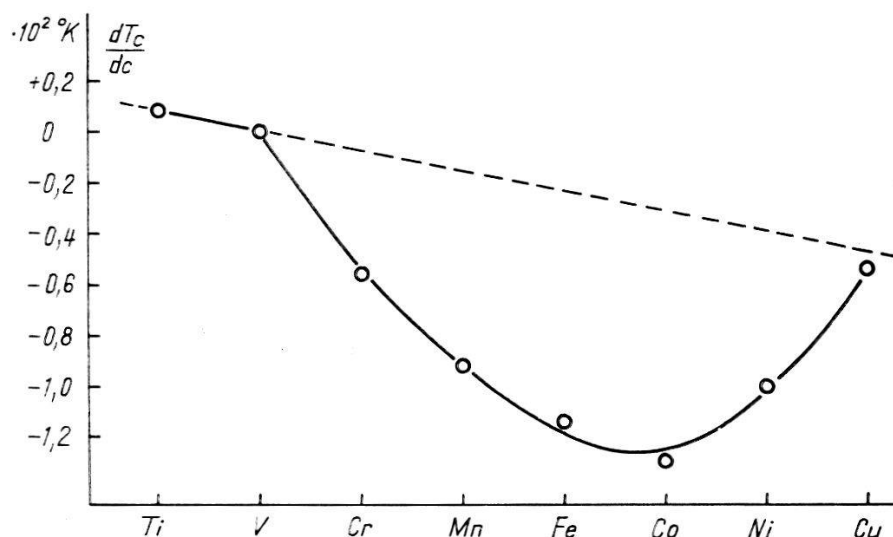


Fig. 13

dT_c/dc für die Übergangsmetalle in Vanadium

gleichen Wert behalten und Eisen in Vanadium wirklich die Konfiguration $3d^24c^6$ aufweist, würden sich nach Fig. 13 für die in Vanadium gelösten Übergangsmetalle die folgenden Spins ergeben:

Tabelle 2

Metall	Ti	V	Cr	Mn	(Fe)	Co	Ni	Cu
S	0	0	0,65	0,85	(1)	1	0,75	0

Diese Werte sind mit den von LOMER und MARSHALL³⁾ postulierten Konfigurationen zu vergleichen. Die Zahlen für Mangan, Cobalt und Nickel sind damit verträglich, letztere beiden unter Berücksichtigung eines gegenüber den reinen Metallen erhöhten Spins in der Umgebung des Vanadiums. Dagegen ist wahrscheinlich der Wert für Chrom zu hoch. Eine bessere als nur qualitative Bestätigung der Vorstellungen von LOMER und MARSHALL kann jedoch auch nicht erwartet werden. Nachdem dieses Modell im vorliegenden Fall erfolgreich scheint, darf jedoch nicht vergessen werden, dass sich damit beispielsweise bei der Interpretation der Elektronenwärmen gewisser Übergangsmetalle Schwierigkeiten ergeben.

Kritische Magnetfelder

Für den Versuch zur Messung der kritischen Magnetfelder in Vanadium-Mischkristallen war der Gedanke leitend, daraus auf die spezifische Elektronenwärme γT und hiermit auf die Dichte der Elektronenzustände zu schliessen. Aus der Thermodynamik des Phasenüberganges folgt die Verknüpfung der Entropiedifferenz $s_n - s_s$ zwischen normal- und supraleitenden Zustand mit den kritischen Feldern $H_c(T)$ nach der Beziehung

$$s_n - s_s = -\frac{\mu_0}{2} \frac{\partial}{\partial T} (H_c^2)$$

wobei μ_0 die Induktionskonstante bedeutet. Bei einem Molvolumen V_m folgt daraus unter Benützung des 3. Hauptsatzes und der Annahme, dass die supraleitende Entropie am absoluten Nullpunkt rascher verschwindet als die normaleitende, für den Koeffizienten der (normalen) Elektronenwärme

$$\gamma = -V_m \frac{\mu_0 H_0^2}{T_c^2} \left[\frac{\partial^2 (H_c/H_0)}{\partial (T/T_c)^2} \right]_{T=0} \text{ mit } H_0 = H_c(T=0).$$

In Fig. 14 ist eine Messkurve für das Eindringen des Magnetfeldes in eine Probe mit etwa 1% Chrom wiedergegeben. Es verdient jedoch hervorgehoben zu werden, dass weder bei reinem Vanadium, noch bei Misch-

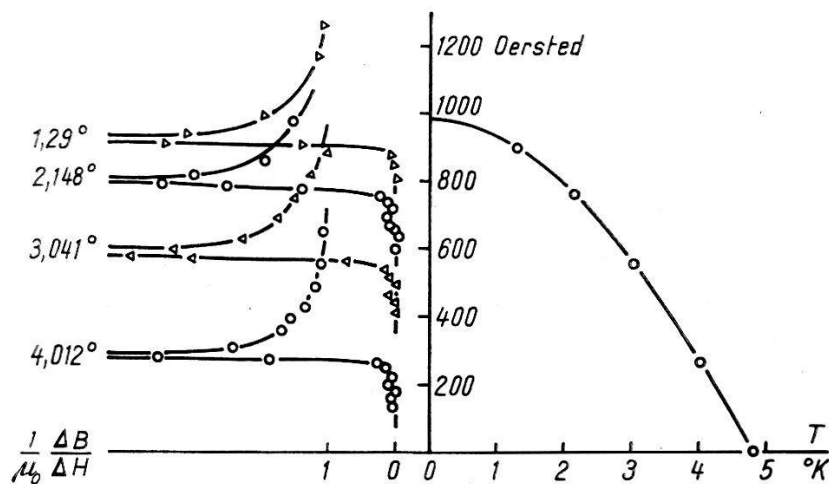


Fig. 14

Differentielle Induktion und kritische Felder von V+1,05 A% Cr

kristallen ein vollständiger Meissner-Effekt beobachtet wurde, d. h. bei der Reduktion des Magnetfeldes blieb, besonders bei tiefen Temperaturen, stets ein Teil des Flusses im Supraleiter «eingefroren». In einem «idealen» Supraleiter würde die differentielle Induktion (Fig. 14 links) für konstante Temperatur bei $H = H_c$ von 0 über unendlich den Wert 1 erreichen.

Bisher wurde allgemein angenommen, dass das erste Eindringen des Feldes nahezu dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht. Die vorliegenden Messungen lassen allerdings an der Berechtigung dieser Annahme zweifeln. Leider war es aus zwei Gründen nicht möglich, aus den Experimenten eine eindeutige Information über den Verlauf der Absolutwerte von H_0 (Fig. 15) zu erhalten: Einmal war die Streuung schon bei reinem Vanadium für verschiedene Proben zu gross und andererseits verunmöglichte das bei höheren Konzentrationen auftretende dendritische Wachstum (vgl. Abschnitt 2) eine Messung bei vielen Kristallen. Wurden solche Proben im Lichtbogen umgeschmolzen, so konnte nur noch eine graduelle Umwandlung im Magnetfeld beobachtet werden. Die Streuung bei reinem Vanadium von etwa 200 Oersted ist umso weniger verständlich, als die zugehörigen kritischen Temperaturen innerhalb

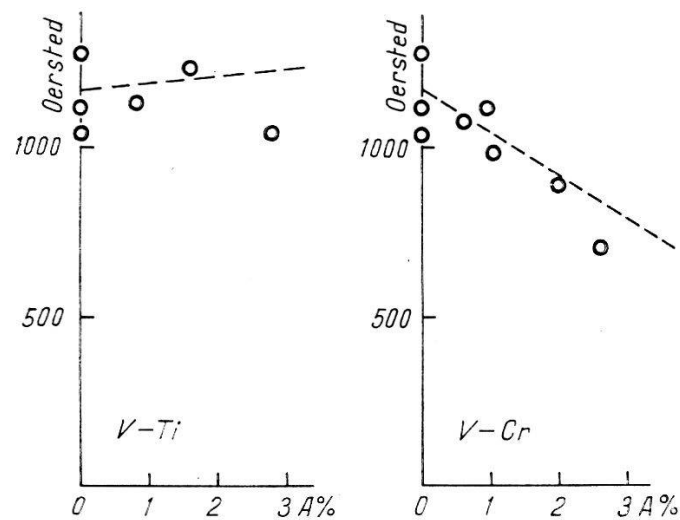


Fig. 15

 H_0 für V-Ti und V-Cr

Die Neigung der gestrichelten Geraden entspricht der Annahme $\gamma = \text{const.}$

einiger Hundertstel Grad praktisch identisch waren und die H_0 -Werte tiefer liegen als die den kalorimetrischen Messungen entsprechenden⁴⁰⁾.

Demgegenüber liessen die nach der Form geeigneten Proben eine genaue Messung der Temperaturabhängigkeit des kritischen Feldes zu. In Fig. 16 sind die reduzierten Grössen in der Weise aufgetragen, dass eine dem GORTER-CASIMIR-Modell*) entsprechende quadratische Abhängigkeit eine Gerade ergibt. Die Abweichungen hiervon, $1 - (T/T_c)^2 - H_c/H_0$, waren im Maximum 0,04 bis 0,05. Dies entspricht der von BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER¹⁾ geforderten Temperaturabhängigkeit. Die Extrapolation von H_c für $T \rightarrow 0$ bot mindestens für Vanadium keine

*) Siehe z. B. D. SHOENBERG, Superconductivity, p. 56 ff.⁴⁸⁾.

Schwierigkeit, da leicht reduzierte Temperaturen bis 0,23 erreicht werden. Die untersuchten Mischkristalle mit Cr und Co ($< 1\%$) zeigten keine signifikante Änderung dieser Temperaturabhängigkeit. Insbesondere liessen sich daraus noch keine Anzeichen einer Phasenumwandlung erster Ordnung auch für $H = 0$ feststellen, wie dies BALTENSBERGER²⁾ 49) nach seinem Modell erwartet.

Vergleichende Diskussion der kritischen Temperaturen

Nachdem die Messungen von MATTHIAS *et al.*¹⁴⁾ an Lanthan-Legierungen einen den Resultaten dieser Arbeit qualitativ ähnlichen Verlauf der kritischen Temperaturen ergaben, drängt sich in erster Linie ein Vergleich mit jenen Werten auf. Die Legierungen des Lanthans mit seltenen Erden zeigen eine, der Konzentration proportionale, starke Erniedrigung der kritischen Temperatur. Der grösste Effekt wird mit dem

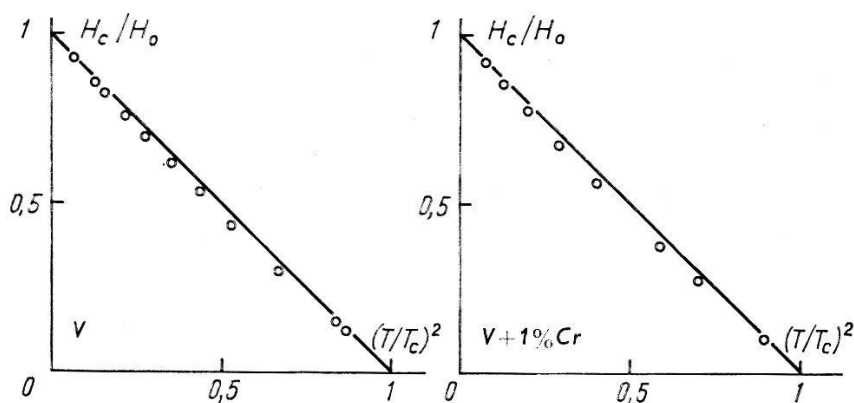


Fig. 16

Temperaturabhängigkeit der kritischen Felder
Die Gerade entspricht $H_c/H_0 = 1 - (T/T_c)^2$

Einbau von Gadolinium beobachtet, wobei dieses Metall unter den seltenen Erden den höchsten Spin aufweist. Allerdings ist die Situation bei den seltenen Erden insofern einfacher zu beurteilen, als hier die Elektronenkonfiguration im Kristallverband, im Gegensatz zu den Übergangselementen, eindeutig feststeht. Die Elektronenzahlen der inneren $4f$ -Schalen bleiben sogar in chemischen Verbindungen gegenüber den freien Atomen vielfach unverändert.

Berechnet man beispielsweise in den beiden Fällen V-Fe und La-Gd nach dem Modell von BALTENSBERGER²⁾ aus Formel (2) die entsprechenden Austauschintegrale J , so ergeben sich die in Tabelle 3 zusammengestellten Werte. Für Eisen in Vanadium wurde dabei der Spin-Anteil von dT_c/dc aus Fig. 13 entnommen. Die in (2) eingehenden Zustandsdichten sind nach der SOMMERFELD'schen Beziehung, deren Anwendbar-

keit auf Übergangsmetalle allerdings etwas fraglich ist, auf die spezifischen Elektronenwärmen zurückgeführt. Mit dem für Eisen in Vanadium postulierten Spin 1 resultieren in den beiden Fällen zwar kleine, aber durchaus vergleichbare Werte für die Austauschenergien.

Tabelle 3

	$-dT_c/dc$ °K	γ Joule Mol ⁻¹ °K ⁻²	S	J eV
V-Fe	$0,9 \cdot 10^2$	$9 \cdot 10^{-3}$	1	0,029
La-Gd	$5,7 \cdot 10^2$	$10 \cdot 10^{-3}$ ⁵⁰⁾	7/2	0,025

Schwierigkeiten bereitet hingegen ein Vergleich der Vanadium-Resultate mit den Beobachtungen von HILSCH *et al.* an dünnen Schichten mit magnetischen Fremdatomen. Diese Arbeiten umfassen Messungen an Zinn-, Indium-, Wismut- und Bleifilmen mit verschiedenen magnetischen Zusätzen. Durch das Kaltaufdampfen solcher Schichten wird eine starke Fehlordnung erzeugt⁷⁾, die offenbar durch die Zumischung verschiedener nichtmagnetischer Fremdmetalle wesentlich stabilisiert werden kann. Die Fehlordnung hat meistens eine höhere kritische Temperatur zur Folge, während andererseits schon sehr kleine Konzentrationen von Zusätzen gewisser Übergangsmetalle die Supraleitung zerstören. Der Einfluss einiger Metalle auf die Supraleitung von Indium-⁹⁾ und Wismutschichten¹⁰⁾ ist in Tabelle 4 zusammen mit den entsprechenden Werten für Vanadium wiedergegeben.

Tabelle 4

Supraleiter	Cr	Mn	Fe	Co
V	0,55	0,9	1,15	1,25
In	60	50	2,4	~0,07
Bi	3	14	?	

Werte von $-dT_c/dc$ (in 10^2 °K) für magnetische Zusätze

Die Diskrepanzen sind derart gross, dass für das Verhalten der Vanadium-Mischkristalle einerseits und der dünnen Schichten andererseits schwerlich derselbe Mechanismus direkt verantwortlich sein kann. Ein schlüssiger Vergleich könnte allerdings nur dann gezogen werden, wenn Experimente am selben Supraleiter nach den beiden Methoden vorlägen. Für makroskopische Mischkristalle ist dies im Falle von Zinn, Indium usw. aus metallurgischen Gründen unmöglich. Es bliebe somit nur die

Untersuchung von Vanadium- (oder eventuell Lanthan-)Schichten nach der Methode von HILSCH *et al.*, was allerdings zufolge der hohen Verdampfungstemperaturen schwierig sein dürfte. Immerhin bleibt bei diesem Vergleich zu bedenken, dass schon der Einfluss der Fehlordnung auf die kritische Temperatur bis heute unverstanden ist.

Ferromagnetismus

Die indirekte Austauschwechselwirkung von eingelagerten Ionen mit nicht verschwindendem Spin via Leitungselektronen lässt bei hinreichend tiefen Temperaturen in normalleitender Phase einen Ferromagnetismus erwarten. Derartige Systeme wurden von OWEN, BROWNE, KNIGHT und KITTEL⁵¹⁾, sowie von BALTENSBERGER²⁾ untersucht. Bei starker Verdünnung ergibt sich eine der Konzentration proportionale Curietemperatur. Lanthan-Gadolinium-Legierungen¹⁴⁾ zeigen tatsächlich oberhalb

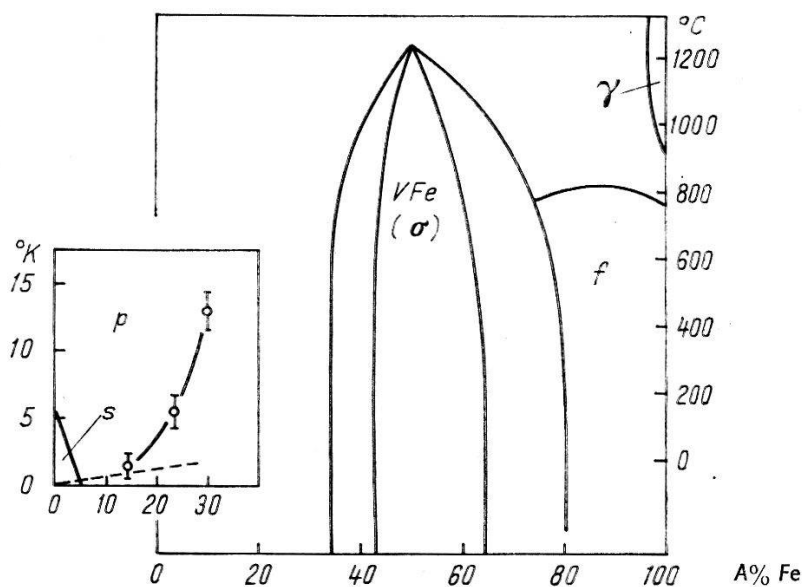


Fig. 17

Phasendiagramm Vanadium-Eisen.

f ferromagnetisch, *p* paramagnetisch, *s* supraleitend
○ Maxima der Suszeptibilität. --- siehe Text

etwa 3% Gd einen Ferromagnetismus, der mit dieser Beschreibung quantitativ verträglich ist²⁾).

In Fig. 17 ist das Phasendiagramm für Vanadium-Eisen mit den strukturellen und magnetischen Umwandlungen dargestellt. Die Curiekurve in der ungeordneten eisenreichen Phase wurde den Daten von WEVER und JELLINGHAUS³⁰⁾ entnommen, diejenigen von FALLOT⁵²⁾ weichen nur

wenig davon ab*). Auf der vanadiumreichen Seite ist einerseits das supraleitende Gebiet abgegrenzt (die kritische Temperatur verschwindet bei etwa 5% Fe) und andererseits (gestrichelt) die Gerade durch den Nullpunkt gelegt, auf der bei kleinen Konzentrationen die ferromagnetischen Curie-temperaturen erwartet würden. Unter Benützung des Wertes für das Austauschintegral aus dem Verlauf der supraleitenden kritischen Temperaturen und der Annahme $S = 1$ ergibt sich für die Eisenkonzentration c

$$T_{curie} = 6 c [^{\circ} \text{K}].$$

Einige Legierungen mit Konzentrationen, die ausserhalb des supraleitenden Bereiches liegen, wiesen oberhalb dieser Temperatur ausgeprägte Maxima der nach der Gegeninduktionsmethode beobachteten Suszeptibilität auf. Bei diesen hohen Konzentrationen wird vermutlich eine direkte Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn dominieren. Möglicherweise zeigt in Vanadium gelöstes Eisen ausserhalb der supraleitenden Phase eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Verhalten von Mangan in Kupfer^{51) 54) 55)}.

5. Schluss

An dieser Stelle liegt mir besonders daran, Herrn Professor G. BUSCH, Vorstand des Laboratoriums für Festkörperphysik an der ETH, für die Anregung zu dieser Arbeit und sein grosses Interesse während der Durchführung herzlich zu danken. Äusserst wertvoll für mich waren auch viele Diskussionen mit Herrn Dr. W. BALTENSPERGER, der mich über seine theoretische Arbeit stets auf dem Laufenden hielt. Sehr verbunden bin ich ferner Herrn Professor O. GÜBELI, ETH, für mehrere colorimetrische und polarographische Analysen sowie der A.G. BROWN, BOVERI & CIE., Baden, für die kostenlose Überlassung verschiedener Geräte. Der Schweizerische Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützte diese Arbeit finanziell, wofür ich ebenfalls meinen besten Dank schulde.

Literaturverzeichnis

- 1) J. BARDEEN, L. N. COOPER und J. R. SCHRIEFFER, Phys. Rev. *108*, 1175 (1957).
- 2) W. BALTENSPERGER, Helv. Phys. Acta *32*, 197 (1959).
- 3) W. M. LOMER und W. MARSHALL, Phil. Mag. *3*, 185 (1958).
- 4) B. T. MATTHIAS, Progress in Low Temperature Physics, C. G. Gorter ed., Vol. II, 138, Amsterdam 1957.
- 5) D. PINES, Phys. Rev. *109*, 280 (1958).
- 6) E. A. LYNTON, B. SERIN und M. ZUCKER, J. Phys. Chem. Solids *3*, 165 (1957).

*) Nach NEVITT und BECK⁵³⁾ ist auch die σ -Phase unterhalb 200° K ferromagnetisch.

- 7) W. BUCKEL und R. HILSCH, *Z. Physik* **131**, 420 (1952).
- 8) A. SCHERTEL, Dissertation Erlangen 1950.
- 9) W. OPITZ, *Z. Physik* **141**, 263 (1955).
- 10) N. BARTH, *Z. Physik* **142**, 58 (1955).
- 11) N. BARTH, *Z. Physik* **148**, 646 (1957).
- 12) G. BUSCH und J. MÜLLER, *Helv. Phys. Acta* **30**, 230 (1957).
- 13) B. T. MATTHIAS, Kamerlingh Onnes Conference on Low Temperature Physics, Leiden 1958.
- 14) B. T. MATTHIAS, H. SUHL und E. CORENZWIT, *Phys. Rev. Letters* **1**, 92 (1958).
- 15) G. BUSCH und J. MÜLLER, *Helv. Phys. Acta* **31**, 291 (1958).
- 16) G. BUSCH und J. MÜLLER, Kamerlingh Onnes Conference on Low Temperature Physics, Leiden 1958.
- 17) A. WEXLER und W. S. CORAK, *Phys. Rev.* **85**, 85 (1952).
- 18) S. BEATTY, *J. Metals* **4**, 987 (1952).
- 19) J. W. MARDEN und M. N. RICH, *Ind. Eng. Chem.* **19**, 786 (1927).
- 20) R. K. McKECHNIE und A. U. SEYBOLT, *J. Electrochem. Soc.* **97**, 311 (1950).
- 21) I. DÖRING und J. GEILER, *Z. anorg. allg. Chem.* **221**, 56 (1934).
- 22) E. D. GREGORY, W. C. LILLIENDAHL und D. M. WROUGHTON, *J. Electrochem. Soc.* **98**, 395 (1951).
- 23) W. ROSTOKER, *The Metallurgy of Vanadium*, Wiley, New York (1958).
- 24) A. E. VAN ARKEL, *Metallwirtschaft* **13**, 405 (1934).
- 25) J. W. NASH, H. R. OGDEN, R. E. DURTSCHI und I. E. CAMPBELL, *J. Electrochem. Soc.* **100**, 272 (1953).
- 26) K. MOLIÈRE und D. WAGNER, *Z. Elektrochemie* **61**, 65 (1957).
- 27) H. MARTENS und P. DUWEZ, *Trans. Am. Soc. Metals* **44**, 484 (1952).
- 28) W. ROSTOKER und A. YAMAMOTO, *Trans. Am. Soc. Metals* **46**, 1136 (1954).
- 29) W. B. PEARSON, J. W. CHRISTIAN und W. HUME-ROTHERY, *Nature* **167**, 110 (1951).
- 30) F. WEVER und W. JELLINGHAUS, *Mitt. K. Wilh. Inst. f. Eisenforsch. Düsseldorf* **12**, 317 (1930); **13**, 93, 143 (1931).
- 31) J. S. KASPER und R. M. WATERSTRAT, *Acta Cryst.* **9**, 289 (1956).
- 32) W. KÖSTER und H. SCHMIDT, *Z. Metallkunde* **46**, 195 (1955).
- 33) W. B. PEARSON und W. HUME-ROTHERY, *J. Inst. Metals* **80**, 641 (1951).
- 34) E. BUCHER, G. BUSCH und J. MÜLLER, *Helv. Phys. Acta* **32** (1959), demnächst.
- 35) *Reactor Handbook, Materials: General Properties*, U. S. Atomic Energy Commission, 453. New York (1955).
- 36) H. VAN DIJK und M. DURIEUX, *Physica* **22**, 760 (1956).
- 37) W. MEISSNER und H. WESTERHOFF, *Z. Physik* **87**, 206 (1934).
- 38) R. T. WEBBER, J. M. REYNOLDS und T. R. MCGUIRE, *Phys. Rev.* **76**, 293 (1949).
- 39) R. D. WORLEY, M. W. ZEMANSKY und H. A. BOORSE, *Phys. Rev.* **99**, 447 (1955).
- 40) W. S. CORAK, B. B. GOODMAN, C. B. SATTERTHWAITE und A. WEXLER, *Phys. Rev.* **102**, 656 (1956).
- 41) E. A. LYNTON und B. SERIN, Kamerlingh Onnes Conference on Low Temperature Physics, Leiden 1958.
- 42) C. HERRING, Kamerlingh Onnes Conference on Low Temperature Physics, Leiden 1958.
- 43) C. G. SHULL und M. K. WILKINSON, *Rev. mod. Phys.* **25**, 100 (1953).
- 44) J. MÜLLER und H. ROHRER, *Helv. Phys. Acta* **31**, 289 (1958).
- 45) B. LÜTHI und H. ROHRER, *Helv. Phys. Acta* **31**, 294 (1958).
- 46) R. J. WEISS und J. J. DE MARCO, *Rev. mod. Phys.* **30**, 59 (1958).
- 47) W. HUME-ROTHERY, P. J. BROWN, J. B. FORSYTH und W. H. TAYLOR, *Phil. Mag.* **3**, 1466 (1958).

- 48) D. SHOENBERG, Superconductivity, Cambridge University Press (1952).
 - 49) W. BALTENSPERGER, Kamerlingh Onnes Conference on Low Temperature Physics, Leiden 1958.
 - 50) A. BERMAN, M. W. ZEMANSKY und H. A. BOORSE, Phys. Rev. *109*, 70 (1958).
 - 51) J. OWEN, M. BROWNE, W. D. KNIGHT und C. KITTEL, Phys. Rev. *102*, 1501 (1956).
 - 52) M. FALLOT, Ann. de Phys. *6*, 305 (1936).
 - 53) M. V. NEVITT und P. A. BECK, J. Metals *7*, 669 (1955).
 - 54) J. OWEN, M. E. BROWNE, V. ARP und A. F. KIP, J. Phys. Chem. Solids *2*, 85 (1957).
 - 55) A. J. DECKER, Physica *24*, 697 (1958).
-