

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 34 (1961)
Heft: VIII

Artikel: Supraleitung und Paramagnetismus in komplexen Phasen der Übergangsmetalle
Autor: Bucher, E. / Heiniger, F. / Müller, J.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-113198>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 19.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Supraleitung und Paramagnetismus in komplexen Phasen der Übergangsmetalle

von E. Bucher, F. Heiniger und J. Müller
Laboratorium für Festkörperphysik, ETH, Zürich

(15. VIII. 1961)

Summary: The superconductivity and paramagnetic susceptibility of binary σ - and α -Mn-phases of the transition elements in the second and third row of the periodic table have been investigated. The specimens of composition $A_x B_{1-x}$ with $A = \text{Ti, Nb, Ta, Mo or W}$ and $B = \text{Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd or Pt}$ were prepared by electron beam-melting in a high vacuum. With the exception of a few Ta-alloys, all those investigated proved to be superconducting above 1.2°K . The observed susceptibility is essentially temperature independent and of the same order of magnitude as that of the elements Mo, W and Re. No obvious correlation has been found between the transition temperature and the atomic susceptibility within this group of alloys.

1. Einleitung

Das Vorkommen von komplexen Phasen mit σ - und α -Mn-Struktur in den binären Systemen der Übergangselemente wurde in letzter Zeit systematisch untersucht^{1), 2)}. Vor allem die σ -Phase dominiert neben den kubischen und hexagonalen Mischkristallen in den Systemen, in welchen die Komponenten der 5. und 6. Kolonne des periodischen Systems einerseits und der 7. bis 10. Kolonne andererseits angehören. Die σ -Phasen der ersten Übergangsreihe sind bei tiefen Temperaturen ferromagnetisch³⁾, über die physikalischen Eigenschaften der komplexen Phasen der zweiten und dritten Reihe ist wenig bekannt. HOARE und MATTHEWS⁴⁾ beobachteten in der σ -Phase $\text{Cr}_{0,44} \text{Fe}_{0,56}$ eine anscheinend extrem hohe Elektronenwärme ($\gamma \sim 30 \cdot 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-2}$). Eine ebenfalls hohe Elektronenwärme zeigt das elementare α Mn ($\gamma = 18 \cdot 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ Grad}^{-2}$)⁵⁾. Da zudem auch die verwandte α -U-Modifikation eine hohe Elektronenwärme und Pauli-Spinsuszeptibilität aufweist, erschien die Vermutung gerechtfertigt, dass die Eigenschaft hoher Zustandsdichten der Elektronen an der Fermigrenze für eine Reihe der komplexen Phasen typisch sein könnte. ROCHER und FRIEDEL⁶⁾ zeigen mit einem Flüssigkeitsmodell, das sich auf solche komplizierten Phasen anwenden

lassen sollte, dass durchaus starke Spitzen in der Zustandsdichte auftreten können. Mit hohen elektronischen Zustandsdichten durfte unter Umständen auch Supraleitung mit hohen kritischen Temperaturen erwartet werden. Nachdem sich die meisten σ - und α -Mn-Phasen als supraleitend erwiesen*), schien die Frage von Interesse, ob ein ähnlicher Zusammenhang zwischen kritischer Temperatur und magnetischer Suszeptibilität besteht, wie dies unter den elementaren Supraleitern der Übergangsmetalle im wesentlichen der Fall ist und nach der Theorie von BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER⁹⁾ verständlich erscheint.

2. σ - und α -Mn-Phasen

Die untersuchten σ -Phasen der zweiten und dritten Periode haben die Zusammensetzung $A_x B_{1-x}$ mit $A = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}$ oder W und $B = \text{Re}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Pd}$ oder Pt . Bis jetzt sind nur zwei binäre σ -Phasen mit einem Nicht-Übergangselement als Komponente B bekannt, nämlich Nb_2Al und Ta_2Au . Die Konzentrationsverhältnisse liegen oft in der Nähe von 40–60 At% der Komponenten, die Ausdehnung des Homogenitätsgebietes variiert zwischen sehr kleinen Bereichen und etwa 30 At%. Über die Temperaturintervalle für die Stabilität gelangten GREENFIELD und BECK¹⁾ und KNAPTON²⁾ zum Teil zu verschiedenen Ergebnissen. In einigen Systemen geht die σ -Phase bei tieferen Temperaturen in die α -Mn-Phase über.

Die σ -Phase gehört zur Raumgruppe $P4_2/mnm$ und entspricht im wesentlichen der Struktur von β -Uran mit einer tetragonalen, 30 Atome enthaltenden Einheitszelle. Für deren Darstellung in Figur 1 wurden die von BERGMAN und SHOEMAKER¹⁰⁾ für das System Cr–Fe angegebenen approximativen Atomkoordinaten verwendet. Über die Verteilung der Atomarten auf die verschiedenen Positionen liegen für Systeme der ersten Übergangsmetallreihe Ergebnisse von Untersuchungen mit Neutronenstreuung vor. KASPER und WATERSTRAT¹¹⁾ fanden, dass die Elemente der 7. bis 10. Kolonne vorwiegend die Plätze mit der kleinsten Koordinationszahl (12) besetzen, die Plätze mit der Koordinationszahl 15 Atome der 5. und 6. Kolonne enthalten und die übrigen Positionen gemischt besetzt sind. STÜWE¹²⁾ untersuchte die Gitterkonstanten von σ -Phasen an einem Modell mit Hilfe der Atomradien. Möglicherweise realisiert die σ -Phase eine Art dichtester Kugelpackung für zwei verschiedene Atomarten.

Mit der σ -Phase ist die α -Mn-Phase insofern verknüpft, als sie in binären Systemen in mehreren Fällen als Tief- oder Hochtemperaturmodifikation

*) Die Arbeit von BLAUGHER und HULM⁷⁾ über Supraleitung in den σ - und α -Mn-Strukturen wurde nach Abschluss der vorliegenden Untersuchungen⁸⁾ veröffentlicht, ihre Messungen der Sprungpunkte sind in Tabelle 4 vergleichsweise aufgeführt.

der ersteren auftritt. Die komplexe kubisch-raumzentrierte α -Mn-Struktur weist 58 Atome in der Elementarzelle auf. Über Ordnungserscheinungen der Komponenten ist nichts bekannt.

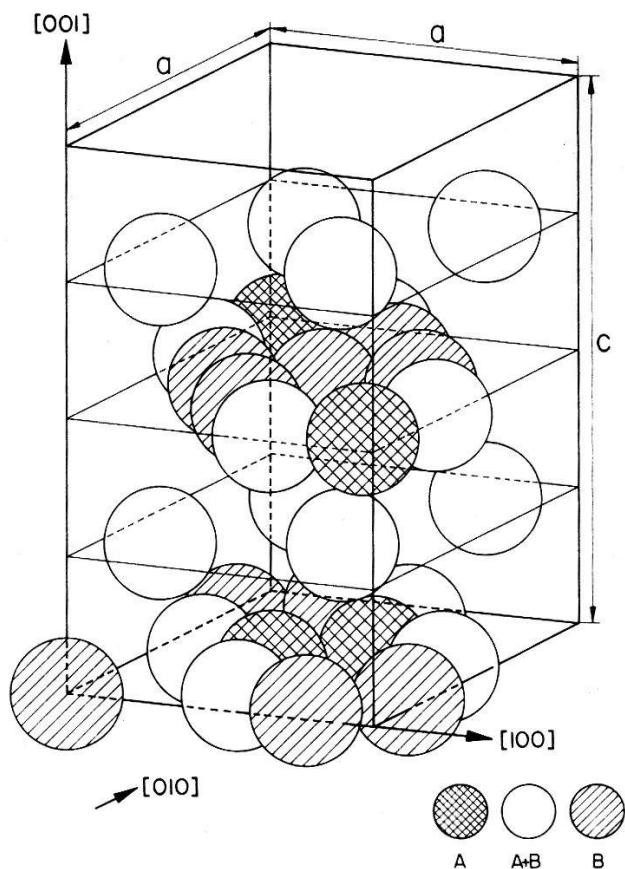


Fig. 1 a

Elementarzelle der σ -Phase. Die Darstellung ist stark verzerrt ($c/a \sim 0,52$)

Die Konzentrationsverhältnisse und die Temperaturbehandlung für die Proben dieser Arbeit wurden nach den bekannten Angaben^{1) 2)} so gewählt, dass mit hoher Wahrscheinlichkeit einphasige σ - oder α -Mn-Strukturen erwartet werden konnten. Bei den meisten Proben war dies auch eindeutig der Fall. Mit $W_{0,6} Ru_{0,4}$ fanden wir, in Übereinstimmung mit BLAUGHER und HULM⁷⁾, eine bisher nicht erwähnte σ -Phase.

Über die Ausgangssubstanzen zur Präparation der Legierungen orientiert Tabelle 1.

Es zeigte sich, dass sämtliche Proben im Hochvakuum durch Elektronenbombardement erschmolzen werden konnten, sofern sie vor dem ersten Schmelzprozess sehr sorgfältig entgast bzw. von leichtflüchtigen Verunreinigungen befreit waren. Die gemischten und zu Pillen von 2–5 g gepressten pulverförmigen Ausgangsmetalle wurden nach dieser thermischen Vorbehandlung mehrmals umgeschmolzen, um eine gute Homogenität zu sichern. Die als Diode gebaute Schmelzanlage befindet sich in

einer Pyrex-Kugel von 25 Liter Volumen. Damit ist die Verwendung von Dichtungen für Durchführungen usw. konsequent vermieden. Als Anode diente ein geeignet geformtes, wassergekühltes Kupferrohr. Der Emissionsstrom kann durch elektronische Steuerung der Heizleistung in den Wolframkathoden auf 1% geregelt und stabilisiert werden. Dank günstiger Fokussierung des Elektronenstrahls auf das Schmelzgut war die Leistung selbst bei 3400°C (für W-Os und W-Re) nicht grösser als 1,2 kW, was bei 4 kV einer Emission von 300 mA entspricht. Bei vorsichtigem Schmelzen konnte in keinem Fall ein starkes Verdampfen des einen Elementes festgestellt werden. Auch Gewichtskontrollen verbürgten, dass die angegebenen Konzentrationen den wirklichen nahezu entsprechen.

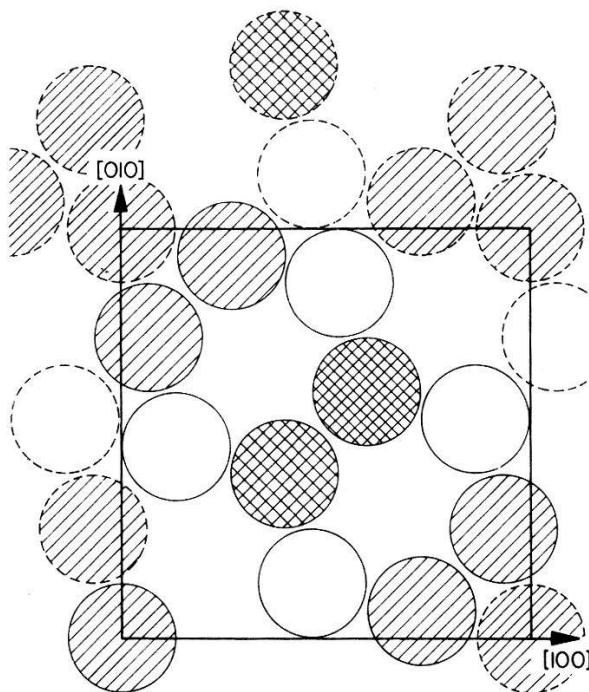


Fig. 1 b
(001)-Ebene der σ -Phase

Dem Schmelzen folgte für einen Teil der Proben eine Temperaturbehandlung durch Temperiern bei 1000 bis 1300°C. Dazu wurde eine ebenfalls für Elektronenbombardement gebaute Röhre mit Molybdäntiegel als Anode verwendet. Die in Tabelle 3 angegebenen Temperaturen wurden bei einem Vakuum von $< 10^{-7}$ mm Hg während 96 Stunden konstant gehalten.

Nachdem feststeht, dass die supraleitende Umwandlung der Elemente der 5. Kolonne des periodischen Systems wesentlich von der Qualität der Metalle beeinflusst wird, untersuchten wir zur Beurteilung von Ausgangsmaterial und Schmelzmethode das Verhalten von verschiedenen Niobium-Proben. Die erzielten guten Resultate sind aus Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 1
Herkunft und Reinheit der Ausgangsmetalle

| Metall | Herkunft | Reinheit |
|--------|-----------------|----------|
| Ti | Dupont | 99,9% |
| Nb | Ciba | 98,6*) |
| Ta | Ciba | 98,6*) |
| Mo | Heraeus | 99,6 |
| W | Heraeus | 99,6 |
| Re | Bertolus | 99,9 |
| Ru | Johnson-Matthey | 99,95 |
| Os | Johnson-Matthey | 99,9 |
| Rh | Métaux précieux | 99,8 |
| Ir | Métaux précieux | ? |
| Pd | Heraeus | 99,9 |
| Pt | Métaux précieux | 99,99 |

*) Hauptsächlichste Verunreinigungen H, O und Cl. Diese wurden durch die Art der Präparation praktisch quantitativ eliminiert.

Tabelle 2
Kritische Temperatur T_c und Breite der magnetischen Umwandlung ΔT von Nb

| Probe | T_c (Mitte) | ΔT [°K] |
|--|---------------|--------------------|
| Nb Pulver Ciba | 8,83 | 0,35 |
| Nb Ciba, hochvakuumgeschmolzen, abgeschreckt . | 8,51 | 0,25 |
| Nb Ciba, hochvakuumgeschmolzen und getempert . | 9,13 | 0,04 |
| Nb Johnson-Matthey, Cat. Nr. J. M. 600 | 8,85 | 0,06 |

Die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Aufnahme der Debye-Scherrer-Diagramme erfolgte mit Cu-K α -Strahlung (mit Nickelfilter) bei Zimmertemperatur. Zur Elimination von Geometriefehlern wurde durchwegs mit Si-Pulver als Eichsubstanz gearbeitet. Alle angegebenen Werte beziehen sich auf eine Gitterkonstante des Siliziums von $a = 5,4309 \text{ \AA}$ bei Zimmertemperatur. Bei den σ -Phasen waren die tetragonal indizierten Linien durch Vergleich ihrer Intensitäten mit den Strukturfaktoren nach BERGMAN und SHOEMAKER¹⁰⁾ zu identifizieren. Eine Abschätzung der Genauigkeit, im wesentlichen bestimmt durch die Schärfe der Linien, ergab für die σ -Phasen eine Unsicherheit von $1 \div 2\%$ der Gitterkonstanten. Bei den α -Mn-Phasen ist

die Unsicherheit kleiner als 1%₀₀. In den Fällen, in denen im Hinblick auf die Konzentrationsverhältnisse ein Vergleich mit Werten von GREENFIELD und BECK¹⁾ oder KNAPTON²⁾ möglich ist, besteht gute Übereinstimmung. Bei Nb_{0,6}Pd_{0,4} konnten in beiden Fällen (getempert bei 1000°C und anschliessend abgeschreckt oder abgeschreckt vom Schmelzpunkt aus) keine der allerdings unscharfen Linien mit denjenigen der σ-Phase identifiziert werden. Dagegen war die Übereinstimmung mit den Linien der α-Mn-Struktur relativ gut. In der Literatur wird für das System Nb-Pd keine α-Mn-Phase erwähnt.

Die Resultate der Pulveraufnahmen lassen noch einige Vergleiche zu. Die Gitterkonstanten aller Proben unterscheiden sich nur wenig voneinander, am wenigsten ändert sich das Achsenverhältnis c/a . In den untersuchten Homogenitätsbereichen variieren die Gitterparameter systematisch. Wenn in den Systemen Nb-Re, Mo-Re, Ta-Pt die Konzentration der ersten Komponente zunimmt, dann nimmt a ebenfalls zu und c/a nimmt ab. In Tabelle 3 sind ferner die aus den Gitterkonstanten und den Konzentrationen berechneten mittleren Atomvolumina bzw. Röntgendichten enthalten. In zwei Fällen (Nb_{0,4}Re_{0,6} und Ta_{0,4}Re_{0,6}, beide vom Schmelzpunkt abgeschreckt) erlauben die bestimmten Atomvolumina einen Vergleich zwischen σ- und α-Mn-Struktur bei *derselben Konzentration*. Im gleichen System ist das mittlere Atomvolumen für die α-Mn-Phase etwas kleiner als für die σ-Phase; die α-Mn-Phase ist also noch dichter gepackt als die σ-Phase. Ferner sprechen die Proben Nb_{0,4}Re_{0,6} und Ta_{0,4}Re_{0,6} für die Ansicht von KNAPTON²⁾, dass die α-Mn-Phase eher eine Tieftemperatur- als eine Hochtemperaturmodifikation der σ-Phase ist. Durch Temperiern bei 1250° entsteht die α-Mn-Phase, beim Abschrecken vom Schmelzpunkt die σ-Phase.

Vergleichsweise bestimmten wir vorgängig der Röntgenaufnahmen die Dichte der Proben. Zufolge der Streuung in der Dichtemessung scheint uns nur der Durchschnitt über alle einphasigen Proben repräsentativ, dieser beträgt 99,3% der Röntgendichte.

3. Supraleitung

Die Beobachtung der magnetischen Umwandlung zur Supraleitung erfolgte in einer früher beschriebenen Anordnung¹³⁾ durch Messung der Permeabilität in Funktion der Temperatur. Der verwendete Kryostat gestattet eine kontinuierliche Variation und Stabilisierung der Temperatur von 1,2 bis 20°K. Ein ballistischer Galvanometerverstärker mit Sperrschiichtphotozelle erlaubte die Anwendung eines Messfeldes von nur maximal 3 Oersted, so dass die Geometrie der Proben (nahezu Kugelform) keine Verbreiterung des Induktionssprunges bewirkte und die Umwandlung praktisch der kritischen Temperatur im Feld 0 entspricht.

Tabelle 3
Strukturparameter der untersuchten Proben

| A-B | conc. <i>A</i> [a%] | <i>T</i> [°C] | σ | | | α Mn [Å] <i>a</i> | andere Pha- sen | mittl. At.- Vol. [Å ³] <i>σ</i> | mittl. At.- Gew. | Röntgen- dichte [g/cm ³] | | |
|-------|---------------------------|------------------|-----------------|-----------------|------------|--------------------------------|-----------------------|---|------------------------|--|-------------|------|
| | | | <i>a</i> [Å] | <i>c</i> [Å] | <i>c/a</i> | | | | | σ | α Mn | |
| Ti-Re | 17 | Smp. | | | | 9,595 | | | 15,23 | 162,4 | | 17,7 |
| Nb-Re | 50 | 1250 | 9,79 | 5,10 | ,520 | | kub.rz. 3,189 | 16,29 | | 139,6 | 14,4 | |
| | 40 | 1250 | | | | 9,781 | | | 16,13 | 148,9 | 15,3 | |
| Nb-Ru | 40 | Smp. | 9,77 | 5,14 | ,526 | 9,773 | ? | 16,35 | 16,09 | 148,9 | 15,1 | 15,4 |
| | 40 | 1300 | | | | | | | | 97,8 | | |
| Nb-Os | 60 | Smp. | 9,85 | 5,06 | ,514 | | | 16,36 | | 131,8 | 13,4 | |
| Nb-Rh | 50 | Smp. | | | | 9,760 | | | 16,03 | 141,6 | | 14,7 |
| | 60 | 1000 | 9,80 | 5,07 | ,518 | | | 16,23 | | 96,9 | 9,9 | |
| Nb-Ir | 63 | Smp. | 9,86 | 5,06 | ,513 | | | 16,40 | | 129,6 | 13,1 | |
| Nb-Pd | 60 | 1000 | | | | 9,77 | | | 16,08 | 98,3 | | 10,2 |
| | 60 | Smp. | | | | 9,77 | | | 16,08 | 98,3 | | 10,2 |
| Nb-Pt | 62 | 1300 | 9,91 | 5,13 | ,517 | | | 16,79 | | 131,2 | 13,0 | |
| Ta-Re | 40 | 1250 | | | | 9,783 | kub.rz. 3,179 | | 16,14 | 184,1 | | 18,9 |
| | 40 | Smp. | 9,77 | 5,09 | ,521 | 9,783 | | 16,19 | 16,14 | 184,1 | 18,9 | 18,9 |
| Ta-Os | 35 | 1250 | | | | 9,762 | | 16,04 | 184,4 | | | 19,1 |
| | 70 | 1300 | 9,88 | 5,14 | ,520 | | | 16,72 | | 183,7 | 18,2 | |
| Ta-Rh | 60 | 1000 | 9,80 | 5,09 | ,519 | | | 16,30 | | 149,7 | 15,3 | |
| Ta-Ir | 65 | Smp. | 9,86 | 5,09 | ,516 | | | 16,50 | | 184,9 | 18,6 | |
| Ta-Pt | 80 | 1000 | 10,02 | 5,20 | ,519 | | | 17,40 | | 183,8 | 17,5 | |
| | 70 | 1300 | 9,93 | 5,16 | ,520 | | | 16,94 | | 185,2 | 18,15 | |
| Mo-Re | 70 | Smp. | 9,93 | 5,16 | ,520 | | | 16,94 | | 185,2 | 18,15 | |
| | 50 | 1250 | 9,61 | 4,98 | ,518 | | | | | | | |
| Mo-Ru | 42 | 1300 | 9,59 | 4,97 | ,519 | | | 15,33 | | 141,1 | 15,3 | |
| | 35 | 1300 | 9,57 | 4,97 | ,520 | | | 15,24 | | 147,9 | 16,1 | |
| Mo-Os | 60 | 1300 | 9,55 | 4,95 | ,518 | | | 15,17 | | 154,6 | 16,9 | |
| Mo-Ir | 62 | 1300 | 9,60 | 4,93 | ,514 | | | 15,05 | | 98,0 | 10,8 | |
| W-Re | 74 | Smp. | 9,63 | 4,96 | ,515 | | β W 4,972 | 15,14 | | 131,3 | 14,4 | |
| | 50 | 1250 | 9,63 | 5,01 | ,520 | | | 15,33 | | 121,0 | 13,1 | |
| W-Ru | 60 | 2200 | 9,57 | 4,96 | ,518 | | | 15,49 | | 185,0 | 9,9 | |
| | 66 | 1300 | 9,63 | 4,98 | ,517 | | | 15,14 | | 150,8 | 6,5 | |
| W-Os | 72 | Smp. | 9,67 | 5,00 | ,517 | | | 15,40 | | 186,0 | 20,1 | |
| W-Ir | | | | | | | | 15,59 | | 186,2 | 19,8 | |

Tabelle 4 enthält die gemessenen kritischen Temperaturen T_c bzw. die Sprungintervalle ΔT . Ein Vergleich der Umwandlungskurven mit den Resultaten der Röntgenuntersuchungen ergab, dass der Übergang zur Supraleitung empfindlich von der Qualität der Proben abhängt. Legierungen, die nach den Debye-Scherrer-Diagrammen als zweiphasig erkannt wurden, zeigten keine scharfe Umwandlung. Handelte es sich bei den beiden Phasen um σ - und α -Mn-Struktur, so konnte nur ein verbreiterter Abfall der Permeabilität in Funktion der Temperatur festgestellt werden. In den drei Fällen dagegen, in denen neben einer komplexen Phase noch eine andere vorhanden war, traten im wesentlichen zwei Teilübergänge auf. Bei der Röntgenanalyse von $\text{Mo}_{0,74} \text{Ir}_{0,26}$ waren neben der σ -Phase noch schwache β -W-Linien erkennbar. Die Umwandlungskurve zeigt Übergänge bei $6,70^\circ\text{K}$ und $9,05^\circ\text{K}$, wobei der höhere Wert etwa der kritischen Temperatur von $\text{Mo}_3 \text{Ir}$ ($8,8^\circ\text{K}$) entspricht¹⁴⁾. Nach diesen Feststellungen ist anzunehmen, dass die kritischen Temperaturen für die σ - und die α -Mn-Phasen bei gleicher Stöchiometrie nicht weit auseinander liegen, da andernfalls auch hier zwei getrennte Übergänge festgestellt werden müssten. Umgekehrt war nicht in allen Proben, die im wesentlichen als einphasig beurteilt wurden, eine scharfe Umwandlung zu beobachten. Die Grösse des Intervalls dürfte hier vorwiegend durch Konzentrationsschwankungen und thermische Spannungen bedingt sein.

Beim Vergleich der kritischen Temperaturen mit den von BLAUGHER und HULM⁷⁾ sowie MATTHIAS, COMPTON und CORENZWIT¹⁶⁾ angegebenen Sprungpunkten (in Tabelle 4 mit BH und M gekennzeichnet) sind verschiedene Gesichtspunkte zu berücksichtigen. Die Temperaturen, die gegenüber unseren Legierungen nicht annähernd derselben Zusammensetzung entsprechen, sind eingeklammert. Ferner geben MATTHIAS *et al.* für T_c den oberen Beginn der Umwandlung an, BLAUGHER und HULM dagegen die Mitte. In Fällen, in denen Inhomogenitäten den Übergang verbreitern können, scheint es richtig, die Mitte als T_c zu definieren. Daher geben unsere Werte T_c für $\mu = 0,5$ an. Schliesslich ist zu beachten, dass die Vergleichswerte im Lichtbogen erschmolzene Proben betreffen, während wir die unseren im Hochvakuum herstellten. Die Differenzen sind jedoch bis auf zwei Ausnahmen nicht wesentlich. Im Falle der α -Mn-Phase Nb-Re bezieht sich der Wert $8,89^\circ\text{K}$ ¹⁶⁾ auf $\text{Nb}_{0,18} \text{Re}_{0,82}$, eine von $\text{Nb}_{0,4} \text{Re}_{0,6}$ stark verschiedene Konzentration. Die kritische Temperatur der σ -Phase $\text{Nb}_{0,63} \text{Ir}_{0,37}$ lag nach unserer Messung bei $2,40^\circ\text{K}$, während MATTHIAS *et al.*¹⁶⁾ für $\text{Nb}_{0,6} \text{Ir}_{0,4}$ $9,8^\circ\text{K}$ angeben. Bei den übrigen Proben sind unsere Werte mit Ausnahme jener der W-Legierungen leicht höher.

In Figur 2 sind im Sinne der empirischen Regeln von MATTHIAS¹⁷⁾ die kritischen Temperaturen in Funktion der mittleren Elektronenzahl aufgetragen. Die höchsten Temperaturen liegen bei ca. 6,65 Elektronen pro

Tabelle 4
Kritische Temperatur und magnetische Suszeptibilität

| A-B | conc. <i>A</i> [a%] | <i>T</i> [°C] | mittl. El.- Zahl pro At. | krit. Temperatur [°K] | | | magn. Suszept. | | |
|----------------------|---------------------------|------------------|-----------------------------------|---------------------------------|-----------|-----------------------|-------------------------------------|--|---------------|
| | | | | Messung <i>T_c</i> | <i>ΔT</i> | Lit. 7) 16) | $10^7 \chi$ [cm ³ /g] | $10^7 \chi_{At}$ [cm ³ /Mol] | $10^7 \kappa$ |
| Ti-Re | 17 | Smp. | 6,48 | 5,1 | 0,7 | 6,6 M | 5,6 | 910 | 99 |
| Nb-Re | 50 | 1250 | 6,00 | 3,8–2,0 | | 2,0 BH | 6,1 | 850 | 88 |
| | 40 | 1250 | 6,20 | 2,36 | 0,2 | (8,89 M) | | | |
| | 40 | Smp. | 6,20 | 2,5 | 0,2 | 2,0 BH | 6,6 | 980 | 100 |
| Nb-Ru | 40 | 1300 | 6,80 | 2,5 | | | 6,0 | 590 | |
| Nb-Os | 60 | Smp. | 6,20 | 1,85 | 0,1 | { 1,78 M 1,4 BH | 7,4 | 980 | 99 |
| | 50 | Smp. | 6,50 | 2,86 | 0,2 | (2,52 M) | 6,0 | 850 | 89 |
| Nb-Rh | 60 | 1000 | 6,60 | 4,04 | 0,2 | 4,1 BH | 8,2 | 790 | 81 |
| Nb-Ir | 63 | Smp. | 6,48 | 2,40 | 0,1 | { (9,8 M) (7,9 BH) | 6,3 | 820 | 83 |
| | 60 | 1000 | 7,00 | 2,04 | 0,1 | | 5 | 500 | 52 |
| Nb-Pd | 60 | Smp. | 7,00 | 2,47 | 0,4 | | | | |
| Nb-Pt | 62 | 1300 | 6,88 | 4,01 | 0,2 | { 3,73 M 2,4 BH | 5,1 | 670 | 66 |
| Ta-Re | 40 | 1250 | 6,20 | 3,3–1,5 | | | | | |
| | 40 | Smp. | 6,20 | 1,4 | 0,5 | 1,3 BH | 4,1 | 750 | 77 |
| | 35 | 1250 | 6,28 | 1,58 | 0,2 | (1,46 M) | 4,5 | 830 | 86 |
| Ta-Os | 70 | 1300 | 5,90 | < 1,2 | | < 1,0 BH | 4,7 | 860 | 86 |
| Ta-Rh | 60 | 1000 | 6,60 | 2,35 | 0,2 | 2,0 BH | 4,4 | 660 | 67 |
| Ta-Ir | 65 | Smp. | 6,40 | < 1,2 | | < 1,0 BH | 3,3 | 610 | 61 |
| Ta-Pt | 80 | 1000 | 6,00 | < 1,2 | | (1,0 BH) | 4,1 | 750 | 72 |
| | 70 | 1300 | 6,50 | 1,45–< 1,2 | | | | | |
| | 70 | Smp. | 6,50 | 1,5–< 1,2 | | | 3,3 | 610 | 60 |
| Ta-Au ¹⁴⁾ | 67 | 1700 | 7,00 | < 1,2 | | | | | |
| Mo-Re | 50 | 1250 | 6,50 | 7,3/6,4 | | 6,0 BH | 5,2 | 730 | 80 |
| | 42 | 1300 | 6,58 | 8,4 | 1,5 | | 4,4 | 650 | 71 |
| | 35 | 1300 | 6,65 | 8,6 | 1,0 | | 4,1 | 630 | 69 |
| Mo-Ru | 60 | 1300 | 6,80 | 7,0 | 0,1 | 6,9 BH | 9,4 | 920 | 102 |
| Mo-Os | 62 | 1300 | 6,75 | 5,65 | 0,2 | 5,2 BH | 5,6 | 740 | 81 |
| Mo-Ir | 74 | Smp. | 6,78 | 9,6/6,7 | | | 6,9 | 830 | 90 |
| W-Re | 50 | 1250 | 6,50 | 5,03 | 0,5 | 5,2 BH | 3,7 | 680 | 74 |
| W-Ru | 60 | 2200 | 6,80 | 4,67 | 0,1 | 5,2 BH | 4,6 | 690 | 76 |
| W-Os | 66 | 1300 | 6,68 | 3,81 | 0,3 | 4,4 BH | 3,0 | 560 | 60 |
| W-Ir | 72 | Smp. | 6,84 | 4,46 | 0,1 | | 3,0 | 560 | 59 |

Atom, die niedrigsten bei Elektronenzahlen kleiner als 6,4 bzw. grösser als 7,0. Diese Aussage deckt sich mit dem von BLAUGHER und HULM⁷⁾ gefundenen Verhalten, sowie im wesentlichen mit demjenigen mehrerer β -Wolfram-Phasen¹⁷⁾. Im Homogenitätsbereich von Mo-Re nimmt T_c stetig zu mit steigender Elektronenzahl. Leider fehlen solche Messungen jenseits des Maximums.

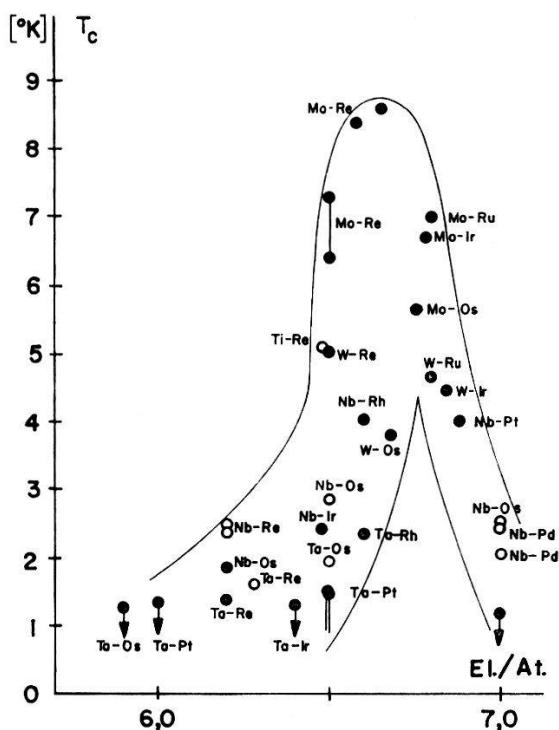


Fig. 2
Kritische Temperatur der komplexen Phasen
● σ ○ α Mn

Ersetzt man in den komplexen Phasen eine Komponente durch ein leichteres oder schwereres Element derselben Kolonne im periodischen System, so variiert T_c etwa so mit dem Atomgewicht, wie dies für eine Reihe von Supraleitern der Übergangsmetalle der Fall ist¹⁷⁾. Figur 3 zeigt deshalb die Werte $T_c \cdot \bar{M}$ als Ordinate, wobei \bar{M} das mittlere Atomgewicht bedeutet. Die Darstellung wurde durch einige weitere α -Mn-Legierungen^{7) 16)} ergänzt. Damit gruppieren sich die Punkte um zwei hypothetische Kurven, deren tiefere der σ -Phase entspricht. Die steilen Flanken haben zur Folge, dass sich auch die erwähnten Diskrepanzen bei Nb-Re und Nb-Ir in die Kurven einfügen.

Durch einen Vergleich der gemessenen kritischen Temperaturen mit den aus den Röntgendiffraktionsdaten bestimmten mittleren Atomvolumina (Fig. 4)stellten wir in Übereinstimmung mit BLAUGHER und HULM⁷⁾ fest, dass

sich bei grösserem Atomvolumen die niedrigeren Sprungtemperaturen häufen. Dies steht im Gegensatz zu einer vielfach beobachteten umgekehrten Volumenabhängigkeit von T_c , wäre jedoch nach der Beurteilung von Figur 3 konsistent mit der bereits erwähnten Feststellung, dass die α -Mn-Struktur gegenüber der σ -Struktur eine noch etwas dichtere Packung aufweist.

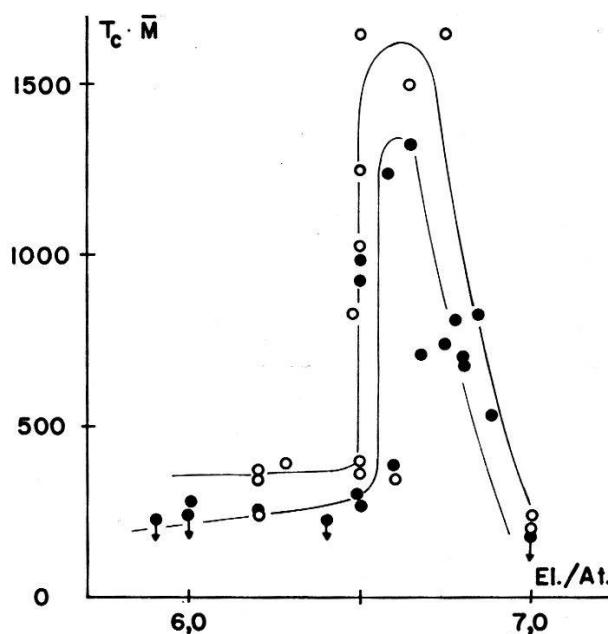


Fig. 3
Supraleitung in σ - und α -Mn-Phasen
● σ ○ α Mn \bar{M} = mittleres Atomgewicht

4. Magnetische Suszeptibilität

Über magnetische Eigenschaften von binären komplexen Phasen ist ausser dem Verlauf der Curie-Temperaturen³⁾ in σ -Phasen der ersten langen Periode nichts bekannt. Die Messung der Suszeptibilität unserer Proben erfolgte mit Hilfe einer empfindlichen Apparatur^{18) 19)} nach der Methode von GOUY. Während die Kraftmessung durch Kompensation mit einem Dynamometer und automatischem Abgleich sehr genau durchgeführt werden konnte, waren die Messfehler nur durch die Geometrie der mengenmässig kleinen Proben bestimmt. Messungen an der gleichen pulverförmigen Legierung konnten auf etwa 1% genau reproduziert werden. Die Apparatur wurde mit drei verschiedenen Substanzen geeicht, nämlich Pulver von Pt, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Die Unsicherheiten der absoluten Werte der gemessenen Suszeptibilitäten betragen im Maximum 3%, dagegen dürften für die Legierungen die Werte relativ zueinander auf 1 bis 2% genau sein.

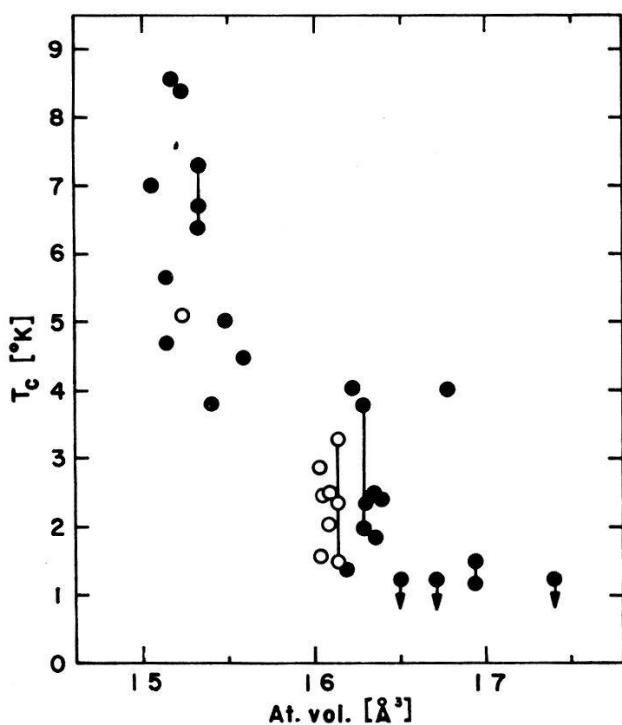


Fig. 4
Kritische Temperatur und mittleres Atomvolumen
 ● σ ○ α Mn

Tabelle 5
Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität

| Substanz | $10^7 \chi_{\text{At}} [\text{cm}^3/\text{Mol}]$ bei 85° K | $10^7 \chi_{\text{At}} [\text{cm}^3/\text{Mol}]$ bei 300° K |
|---|---|--|
| Pt | 2190 | 1900 |
| Nb _{0,6} Os _{0,4} | 980 | 980 |
| Nb _{0,63} Ir _{0,37} | 820 | 820 |
| Ta _{0,7} Pt _{0,3} | 610 | 610 |
| Ta _{0,8} Pt _{0,2} | 750 | 750 |
| Mo _{0,5} Re _{0,5} | 730 | 730 |
| Mo _{0,42} Re _{0,58} | 610 | 650 |
| W _{0,6} Ru _{0,4} | 680 | 690 |
| W _{0,72} Ir _{0,28} | 580 | 560 |

Sämtliche Proben wurden nach dem Pulverisieren in Salzsäure geätzt und anschliessend bei drei stark verschiedenen Magnetfeldern gemessen, um auf diese Weise allfällige ferromagnetische Verunreinigungen zu erfassen. In den meisten Fällen war die Suszeptibilität χ feldunabhängig. Bei einigen Proben konnte mit kleinen Korrekturen auf $H = \infty$ extra-

poliert werden; einzig der Wert für $\text{Nb}_{0,6} \text{Pd}_{0,4}$ wurde durch eine grössere Extrapolation gewonnen und ist auf 10% genau.

Die ermittelten Grössen für die Massensuszeptibilität χ , die Atomsuszeptibilität χ_{At} und die Volumensuszeptibilität \varkappa bei 300°K sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Die Angaben beziehen sich auf elektromagnetische cgs-Einheiten, χ_{At} entspricht der Formeleinheit $A_x B_{1-x}$, das heisst ist pro mittleres Atomgewicht gerechnet. Bei etwa einem Drittel der Proben bestimmten wir die Suszeptibilität auch bei 85°K. Tabelle 5 zeigt, dass keine wesentliche Temperaturabhängigkeit vorhanden ist.

Interessanterweise ist festzustellen, dass die Absolutwerte der paramagnetischen Suszeptibilitäten keinesfalls besonders hoch sind. Ein Vergleich mit den Daten einiger Übergangselemente²⁰⁾ ergibt folgende Übersicht:

| | | |
|-------------------------------|----------|---------|
| $\chi_{\text{At}} \cdot 10^7$ | Nb: 2140 | Mo: 790 |
| für | | |
| [cm ³ /Mol] | Ta: 1540 | W: 530 |

$$\sigma\text{- und } \alpha\text{-Mn-Phasen: } 500 < 10^7 \chi_{\text{At}} < 1000 \text{ cm}^3/\text{Mol.}$$

Figur 5 und 6 zeigen die beobachteten Atomsuszeptibilitäten in Funktion der mittleren Elektronenzahl. Einzig die Molybdän-Legierungen lassen eine gewisse Systematik erkennen. Gesamthaft erscheint die mittlere Elektronenzahl von 6,65, bei der die höchsten kritischen Temperaturen auftreten, nicht irgendwie ausgezeichnet. Schliesslich ergibt ein Vergleich der supraleitenden kritischen Temperaturen mit den gemessenen Atomsuszeptibilitäten (Fig. 7) keine offensichtliche Korrelation zwischen den beiden Grössen. Mit ähnlichen Suszeptibilitätswerten sind die

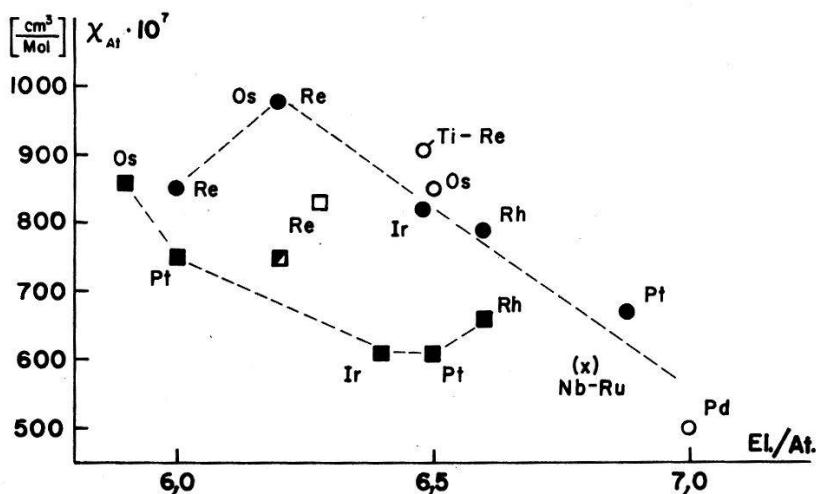


Fig. 5

Atomsuszeptibilität von σ - und α -Mn-Phasen mit Ti, Nb und Ta

● ■ σ ○ □ α Mn ● ○ Nb-Leg. ■ □ Ta-Leg.

Molybdän und Wolfram enthaltenden Phasen bei höheren Temperaturen supraleitend als die Niob- und Tantal-Legierungen.

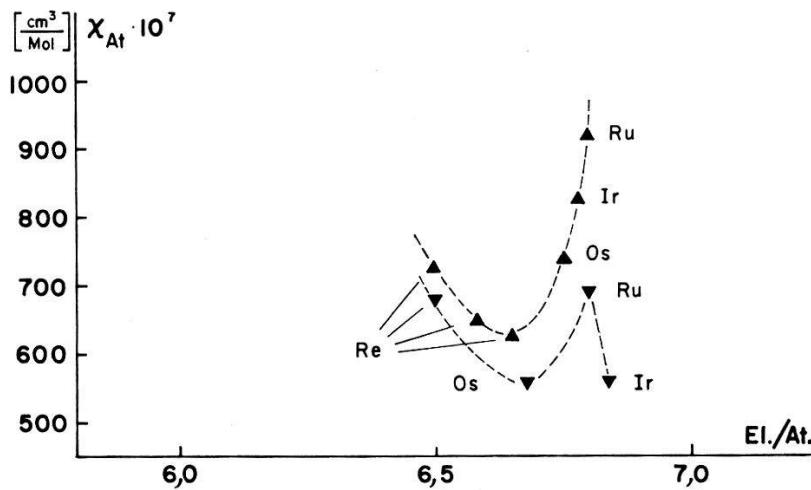


Fig. 6
Atomsuszeptibilität von σ -Phasen mit Mo und W

▲ Mo-Leg. ▼ W-Leg.

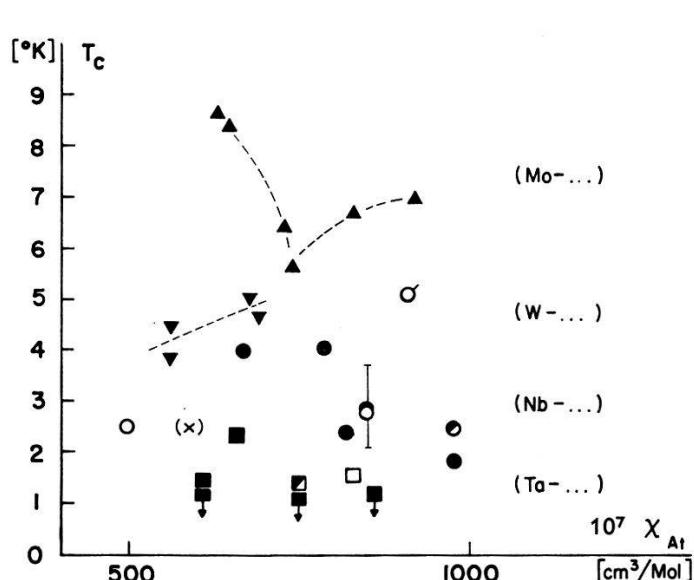


Fig. 7
Kritische Temperatur und Atomsuszeptibilität. Signaturen wie in Fig. 5/6.

5. Schluss

Zusammenfassend können über das Verhalten der komplexen Phasen die folgenden hauptsächlichen Feststellungen gemacht werden:

Die σ - und α -Mn-Phasen der 2. und 3. Periode sind bis auf wenige Ausnahmen über 1°K supraleitend und zeigen einen im wesentlichen temperaturunabhängigen Paramagnetismus.

Die beobachteten Atomsuszeptibilitäten sind *nicht* ausserordentlich gross. Sie sind mit denjenigen der entsprechenden Elemente der 6. und 7. Kolonne (Mo, W und Re) vergleichbar.

Innerhalb der Gruppe der komplexen Phasen besteht kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der supraleitenden kritischen Temperatur einerseits und der totalen Suszeptibilität andererseits.

Im Hinblick auf die Grössenordnung der effektiven Suszeptibilitäten ist allerdings die Frage offen, ob der Verlauf von χ_{At} auch nur vergleichsweise für den Pauli-Spinparamagnetismus und hiermit für die Dichte der Elektronenzustände repräsentativ ist. Schon der Diamagnetismus der Ionen ist in den vorliegenden Fällen bedeutend, und auch andere Beiträge beiderlei Vorzeichens können einen wesentlichen Einfluss haben. Eine bessere Klärung der Korrelation zwischen Supraleitung und elektronischer Zustandsdichte könnte durch die Messung der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen oder eventuell der KNIGHT-Verschiebung erfolgen.

Zum Schluss danken wir Herrn Professor G. BUSCH, Vorsteher des Laboratoriums für Festkörperphysik, für seine stete Unterstützung. Herrn B. NATTERER sind wir für seine Mitarbeit beim Bau der Suszeptibilitäts-Apparatur sowie den entsprechenden Messungen dankbar. Der Schweizerische Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützte die vorliegende Arbeit finanziell.

Literatur

- ¹⁾ P. GREENFIELD und P. A. BECK, J. Metals 8, 265 (1956).
- ²⁾ A. G. KNAPTON, J. Inst. Met. 87, 28 (1958).
- ³⁾ M. V. NEVITT und P. A. BECK, J. Metals 7, 669 (1955).
- ⁴⁾ F. E. HOARE und J. C. MATTHEWS, Proc. Phys. Soc. 71, 220 (1958).
- ⁵⁾ N. M. WOLCOTT, Conf. Phys. basses temp., Paris (1955).
- ⁶⁾ Y. A. ROCHER und J. FRIEDEL, noch nicht veröffentlicht.
- ⁷⁾ R. D. BLAUGHER und J. K. HULM, J. Phys. Chem. Sol. 19, 134 (1961).
- ⁸⁾ E. BUCHER, F. HEINIGER und J. MÜLLER, Frühjahrstagung der Schweiz. Phys. Gesellschaft in Rolle, Helv. Phys. Acta 34, 413 (1961).
- ⁹⁾ J. BARDEEN, L. N. COOPER und J. R. SCHRIEFFER, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- ¹⁰⁾ G. BERGMAN und D. P. SCHOEMAKER, Acta Cryst. 7, 857 (1954).
- ¹¹⁾ J. S. KASPER und R. M. WATERSTRAT, Acta Cryst. 9, 289 (1956).
- ¹²⁾ H. P. STÜWE, Trans. Amer. Inst. Min. Engrs. 215, 408 (1959).
- ¹³⁾ J. MÜLLER, Helv. Phys. Acta 32, 141 (1959).
- ¹⁴⁾ E. RAUB, Z. Metallkunde 52, 189 (1961).
- ¹⁵⁾ B. T. MATTHIAS, Phys. Rev. 97, 74 (1955).
- ¹⁶⁾ B. T. MATTHIAS, V. B. COMPTON und E. CORENZWIT, J. Phys. Chem. Sol. 19, 130 (1961).

- ¹⁷⁾ B. T. MATTHIAS, Progress in Low Temperature Physics, Vol. II, 138, Amsterdam 1957.
- ¹⁸⁾ G. BUSCH und E. MOOSER, Helv. Phys. Acta 26, 611 (1953).
- ¹⁹⁾ M. HUBER, Diplomarbeit ETH (1960), unveröffentlicht; M. HUBER und B. NATTERER, demnächst.
- ²⁰⁾ H. KOJIMA, R. S. TEBBLE und D. E. G. WILLIAMS, Proc. Roy. Soc. (A) 260, 237 (1961).