

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

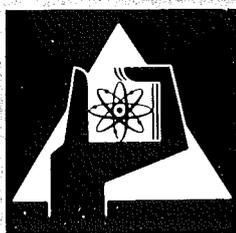
November 1974

KFK 2098

Institut für Experimentelle Kernphysik

**Supraleitende Thoriumverbindungen  
unter hydrostatischem Druck**

M. Dietrich



**GESELLSCHAFT  
FÜR  
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

**KARLSRUHE**

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 2098

Institut für Experimentelle Kernphysik

SUPRALEITENDE THORIUMVERBINDUNGEN

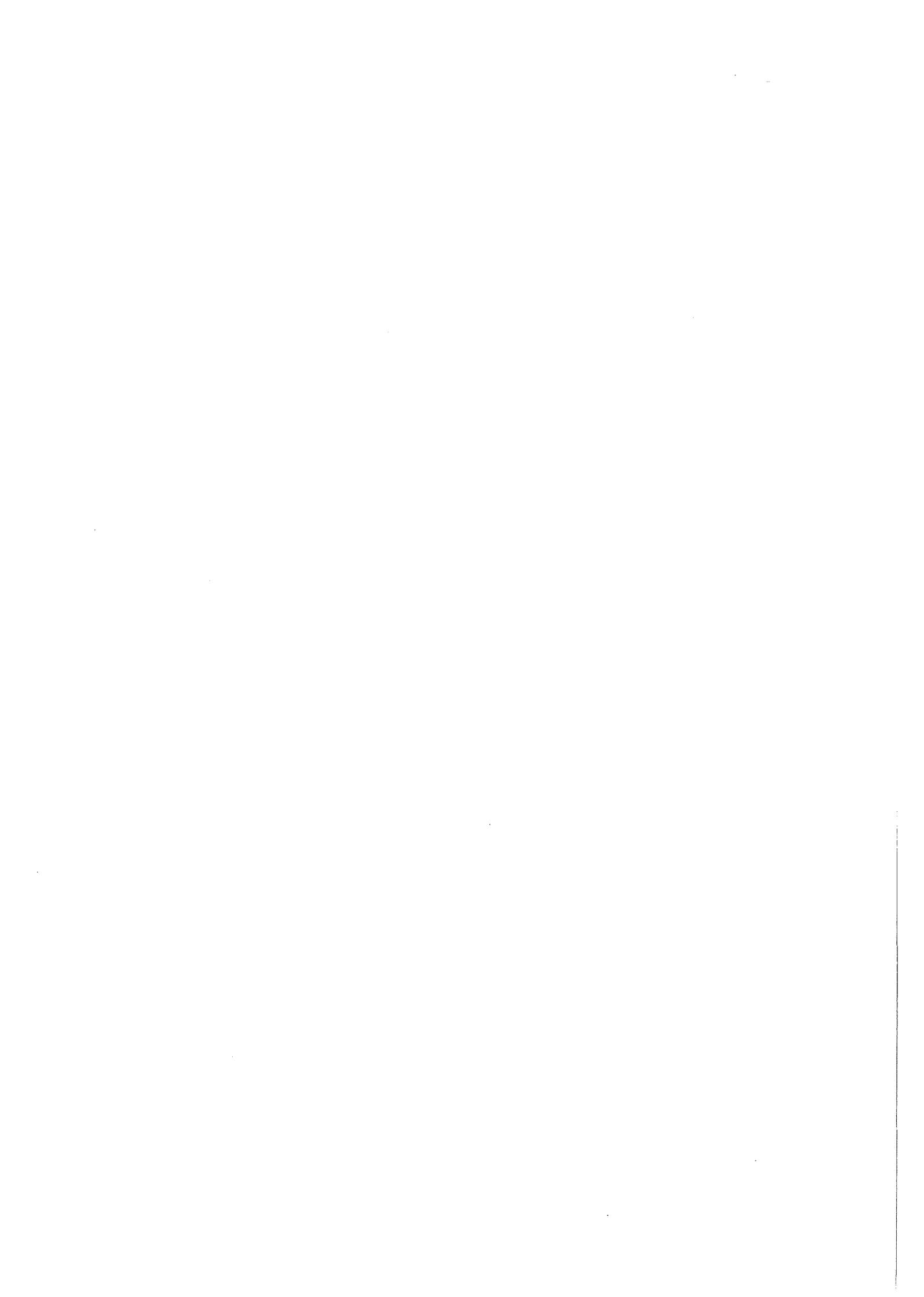
UNTER HYDROSTATISCHEM DRUCK<sup>+</sup>

Manfred Dietrich

Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe

<sup>+</sup> von der Fakultät für Physik der Universität (TH)

Karlsruhe genehmigte Dissertation



## Zusammenfassung

Es wird über Druckexperimente bis 28 kbar an supraleitenden Thoriumverbindungen berichtet. Die Bestimmung der Sprungtemperatur erfolgt über die Suszeptibilitätsänderung der Probe, wobei sich die Nachweisspule im flüssigen Druckmedium befindet. Für Thoriumhydrid  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  und Thoriumdeuterid  $\text{Th}_4\text{D}_{15}$  mit Übergangstemperaturen  $T_c$  von etwa 7.6 K ergab sich ein Anstieg unter Druck von +42 mK/kbar, während eine separate Phase von  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  mit gleicher Gitterkonstante und einem  $T_c$  von 8.6 K einen Anstieg von +53 mK/kbar zeigte. Für die aufgeführten Carbonitrid-Verbindungen von Thorium ergaben sich folgende Werte in mK/kbar:

$$\begin{aligned} \text{ThN} &= -14.6; \text{ThC}_{0.45}\text{N}_{0.55} = -2.7; \text{ThC}_{0.6}\text{N}_{0.4} = +3.5; \\ \text{ThC}_{0.8}\text{N}_{0.2} &= +7.6. \end{aligned}$$

Die Carbonitride des Thoriums weisen einige Parallelen zu den sogenannten Hartstoffen auf; eine ähnliche Analogie zwischen den Hydriden des Thoriums und denen der anderen Übergangsmetalle fehlt. Die Supraleitungseigenschaften der untersuchten Verbindungen werden durch die zusätzliche Streuung der Leitungselektronen an den leichten Nichtmetallelementen erklärt.

## Abstract

Superconducting Thorium Compounds under Hydrostatic Pressure

Pressure experiments on superconducting thorium compounds have been made up to 28 kbar. The transition temperature was determined by the change in susceptibility, the pick-up

coil being located within the fluid pressure medium. For thoriumhydride  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  and thoriumdeuteride  $\text{Th}_4\text{D}_{15}$  with  $T_c$ 's of about 7.6 K, the increase in  $T_c$  with pressure was +42 mK/kbar, whereas a separate phase of  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  with the same lattice constant and a  $T_c$  of 8.6 K had an increase of +53 mK/kbar. The values for the carbonitrides of thorium in mK/kbar are:

$$\text{ThN} = -14.6; \text{ThC}_{0.45}\text{N}_{0.55} = -2.7; \text{ThC}_{0.6}\text{N}_{0.4} = +3.5;$$

$$\text{ThC}_{0.8}\text{N}_{0.2} = +7.6.$$

The carbonitrides of thorium show some similarities with refractory materials; such an analogy between thoriumhydride and the hydrides of the other transition metals is absent. The superconducting properties of the investigated compounds are explained by additional scattering of the conduction electrons at the light nonmetal elements.

## Inhaltsverzeichnis

Seite

1.	Einleitung	1
	1.1 Supraleitung in den 5f Übergangselementen	1
	1.2 Einige Eigenschaften supraleitender Thorium- verbindungen	3
2.	Experimentelles	8
	2.1 Druckapparatur	8
	2.2 Meßprinzip	12
	2.3 Druck- und Temperaturbestimmung	15
3.	Probenherstellung und Handhabung	18
	3.1 Thoriumhydrid und Thoriumdeuterid	18
	3.2 Urandeuterid	20
	3.3 Thoriumnitrid bzw. Thoriumcarbonitride	20
4.	Meßergebnisse und Diskussion	23
	4.1 Thoriumhydrid und Thoriumdeuterid	23
	4.2 Vergleich der Hoch- und Niedrig-T <sub>c</sub> -Komponente von Th <sub>4</sub> H <sub>15</sub>	26
	4.3 Urandeuterid	30
	4.4 Thoriumcarbonitride	33
5.	Gemeinsame theoretische Aspekte aller untersuchten Thoriumverbindungen	36
6.	Abschließende Bemerkungen	43

Literaturverzeichnis

Bildunterschriften

Abbildungen

## 1. Einleitung

### 1.1 Supraleitung des Thorium und seiner Verbindungen

Thorium ist ein Supraleiter mit der bescheidenen Übergangstemperatur von 1.37 K.<sup>1</sup> Zusammen mit seinen - zumindest unter Druck - supraleitenden Nachbarn Protactinium und Uran<sup>2</sup> sind dies die einzigen Supraleiter in der 7. Periode des Periodensystems. Gerade in jüngster Zeit<sup>3</sup> wurde versucht, die Übergangstemperatur der nachfolgenden Elemente Neptunium und Plutonium durch die Sprungpunktserniedrigung von  $\gamma$ -Uran beim Zulegieren dieser Elemente und Extrapolation auf 100% abzuschätzen. Es ergaben sich Werte im Milli-Kelvin-Bereich.

Ab Curium sind alle folgenden Elemente ferromagnetisch. Dies ist auf den Einfluß der 5f Elektronen zurückzuführen, der in mehreren Arbeiten diskutiert wurde<sup>4,5</sup>. Auch die Supraleitung des Urans steht damit in Zusammenhang, was zu mancherlei Spekulation über einen besonderen f-Mechanismus zur Supraleitung Anlaß gab. Dies wurde gestützt durch Beobachtung des anomalen Isotopeneffektes am Uran,<sup>6</sup> sein Verhalten unter Druck<sup>7</sup> oder das seiner zahlreichen magnetischen oder supraleitenden Verbindungen<sup>8</sup>.

Beim metallischen Thorium scheint das f-Band noch ungefüllt zu sein<sup>2</sup>. So verhält sich Thorium auch wie ein ganz normaler BCS Supraleiter. Sein Verhalten unter Druck<sup>9</sup> ist, abgesehen von einer kleinen Anomalie bei 80 kbar, eher das eines einfachen Metalls als das eines Übergangsmetalls (ÜM).

Von Satterthwaite<sup>10</sup> wurde 1970 die Supraleitung des Thoriumhydrids  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  mit der überraschend hohen Übergangstemperatur von 8 K entdeckt. Zuvor war die Suche nach Supraleitung bei den metallischen Hydriden von  $\text{Ti}^{11}$ ,  $\text{Zr}^{11}$ ,  $\text{Nb}^{12}$ , und  $\text{La}^{13}$  erfolglos verlaufen. 1972 wurde die Supraleitung von Pd-H Legierungen von Scoskiewicz<sup>15</sup> gefunden und von Stritzker und Buckel<sup>16</sup> durch höhere Wasserstoffkonzentration auf eine Übergangstemperatur von 9 K gebracht. Vor kurzem gelang es auch<sup>17</sup>, Palladium durch Einbau von Kohlenstoff zu einem Supraleiter mit einem  $T_c$  von 1.2 K zu machen. Die genannten UM-Hydride sind bis heute die einzigen mit einer Übergangstemperatur in dieser Größenordnung geblieben. Trotz dieser Gemeinsamkeit liegen freilich verschiedene Verhältnisse vor: Beim Palladium müssen erst die für die Supraleitung schädlichen Spinfluktuationen<sup>18,19</sup> abgebaut werden. Für die hohe Übergangstemperatur von PdH wurde von Gomersall und Mitarbeitern<sup>20</sup> eine Deutung gegeben. Wir vermuten für  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  damit in Übereinstimmung eine gemeinsame Ursache der verstärkten Elektron-Phonon-WW. Dies wird im theoretischen Teil näher erläutert werden.

Vertrauter als das Hydrid verhalten sich die Nitride bzw. Carbonitride des Thoriums<sup>21</sup>, wenn wir sie mit denen der übrigen vierwertigen Übergangsmetalle vergleichen. Die Übergangstemperaturen dieser Verbindungen betragen ebenfalls ein Vielfaches der reinen Übergangsmetalle. Obwohl dies bei den sogenannten Hartstoffen schon lange bekannt ist, fehlt doch trotz einer Fülle bekannter Merkmale z.B. in den Phononendispersionskurven das eigentliche Verständnis für die Ursache der verstärkten Elektron-Phonon-WW.

In einer ersten Veröffentlichung<sup>22</sup> wurde eine mögliche Deutung für das Vorzeichen des gemessenen Druckeffektes am Thoriumhydrid gegeben. Dies wurde u.a. durch das Verhalten des Nachbar-elementes Uran beim Hydrieren zu  $\text{UH}_3$  nahegelegt. Zur Stützung wurde in der vorliegenden Arbeit die Curietemperatur von Urandeuterid  $\text{UD}_3$  in ihrer Abhängigkeit vom Druck bestimmt.

Da bei allen diesen Verbindungen die Atomabstände des Thoriums gegenüber dem Metall verändert waren, lag es nahe, den Einfluß von Gitterkonstantenänderungen auf diese Verbindungen zu bestimmen, um vorhandene Vorstellungen über den Mechanismus der verstärkten Elektron-Phonon-WW zu prüfen.

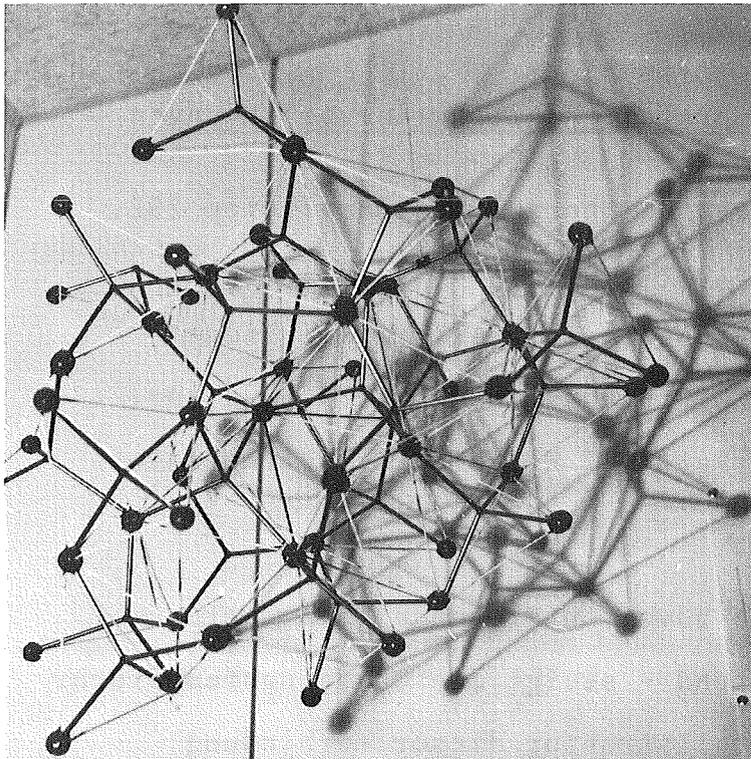
## 1.2 Einige Eigenschaften supraleitender Thoriumverbindungen

Das in den Verbindungen vorliegende Thorium ist das Isotop 232, welches wegen seiner Halbwertszeit von  $1.4 \cdot 10^{10}$  Jahren ohne Strahlenschutzvorkehrungen zugänglich ist. Als Metall liegt es in der fcc Phase mit einer Gitterkonstanten von  $3.59 \text{ \AA}$  vor. Seine Übergangstemperatur beträgt 1.37 K, seine Debyetemperatur liegt bei 170 K.

Beim Hydrieren zu  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  - das zuvor entstehende  $\text{Th H}_2$  ist tetragonal und nicht supraleitend - steigt die Übergangstemperatur auf etwa 8.5 K an<sup>23</sup>. Die Kristallstruktur dieser Verbindung gehört zur Raumgruppe  $I \bar{4}3 d$ , ist also kubisch innen-zentriert mit einer 3 zähligen Symmetrieachse. Die Thoriumatome sitzen dabei an den Ecken von Tetraedern, in deren Mitte ein Wasserstoffatom  $\text{H}_I$  und in deren Seitenmitten 4 Wasserstoffatome  $\text{H}_{II}$  sitzen. Jeweils 3 solche Tetraeder kommen in einem Eckpunkt

zusammen. Es ergibt sich, daß ein Thoriumatom von  $3 \times 3$   $H_{II}$  und 3  $H_I$ -Atomen, also von 12 Wasserstoffatomen umgeben ist. Die "Koordinationszahl" des Thoriums beträgt 11. Bei dem Aufbau eines Modells (siehe Bild) nach der Strukturanalyse von Zachariasen<sup>24</sup> ergab sich, daß ihm bei der Zahl der Thoriumnachbarn ein Fehler unterlaufen ist, der sich auch in der Folgeliteratur vorfindet. Die richtige Zahl der Nachbarn mit Abständen muß lauten:

Th - 3 Th	3.87 Å
- 2 Th	3.95 Å
- 6 Th	4.10 Å.



Bei der entsprechenden Deuteridverbindung  $Th_4D_{15}$  fand Satterthwaite<sup>10</sup> im Rahmen der vorhandenen  $T_C$ -Streuung keinen nennenswerten Isotopeneffekt. Von Thorium ist neben der erwähnten Übergangstemperatur von 1.37 K und der Debyetemperatur von 170 K auch die Zustandsdichte  $N(0)$  an der Fermikante mit

0.84 Zust/eV-Atom bekannt. Daraus läßt sich unter Benutzung der McMillan-Formel<sup>25</sup>.\*

$$T_C = \frac{\theta_D}{1.45} \exp\left(-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^* (1+0.62\lambda)}\right)$$

\*Im Abschnitt 5 wird darauf näher eingegangen

die Größe des Parameters  $\lambda$  der Elektron-Phonon-WW berechnen, wobei wie üblich für das abstoßende Coulombpotential  $\mu^* = 0.13$  eingesetzt wird. Man erhält für  $\lambda_{\text{Th}} = 0.53$ . Für die nackte Bandstrukturzustandsdichte ergibt sich damit  $N_{\text{BS}}(0) = 0.55$  Zust/eV-Atom.

Ähnlich läßt sich für das Thoriumhydrid verfahren. Aus Messungen der spezifischen Wärme<sup>26</sup> zwischen 1.2 K und 15 K ergab sich ein Koeffizient der elektronischen spezifischen Wärme  $\gamma$  von  $6.2 \pm 0.2$  mJ/Mol-K<sup>2</sup> und eine Debyetemperatur  $\Theta_D$  von  $201 \pm 3$  K. Aus  $\gamma$  erhält man eine Zustandsdichte  $N(0)$  von 1.11 Zust/eV-Atom, woraus sich unter Benutzung von

$\mu^* = -0.1 + 0.7 N(0) / [1 + 1.8 N(0)]^{27}$  für  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  ein  $\mu^*$  von 0.16 ergibt. Damit erhält man schließlich  $\lambda_{\text{Th}_4\text{H}_{15}} = 0.99$  und  $N_{\text{BS}}(0) = 0.56$  Zust/eV-Atom.

Im Rahmen dieser einfachen Abschätzung erkennt man, daß die vergrößerte (aus der spez. Wärme gewonnene) Zustandsdichte des Thoriumhydrids eine Folge des um 80% gestiegenen Elektron-Phonon-Parameters  $\lambda$  ist, während die Bandstrukturzustandsdichte nahezu konstant bleibt.

Im Gegensatz zu PdH ist für  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  wegen der komplexen Struktur mit 76 Atomen pro Elementarzelle keine Bandstrukturrechnung bekannt. Das vorgenannte Ergebnis läßt allerdings auch keine wesentliche Veränderung der Bandstrukturzustandsdichte an der Fermikante erwarten.

Von Schreiber<sup>28</sup> wurde eine Kernspinresonanzmessung am  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  durchgeführt. Die Absicht war, eine Aussage über die räumliche Ladungsdichte am Ort des Wasserstoffkerns zu gewinnen. Dem

Ergebnis kann man entnehmen, daß ein nennenswerter Anteil der Elektronen an der Fermikante am Ort des Wasserstoffatoms verbleibt.

Die Herstellung und allgemeinen Eigenschaften der Hydride von Thorium und Uran sind seit etwa 1950 eingehend studiert worden. Eine Übersicht gibt die Arbeit von Libowitz<sup>29</sup>. In der Reaktortechnik dienen diese Actiniden als Brennelemente, wobei die Hydride bzw. Deuteride als sehr wirksame Moderatoren Anwendung finden. Dies wird durch die hohe Wasserstoffkonzentration verständlich: Dividiert man beim Thoriumhydrid  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  das Einheitszellvolumen mit einer Gitterkonstante von  $9.11 \text{ \AA}$  durch die Zahl der darin befindlichen H-Atome (= 60) so erhält man  $1.2 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ . Umgekehrt entspricht dies etwa  $8 \cdot 10^{22}$  H-Atomen pro  $\text{cm}^3$ , während diese Zahl bei festem Wasserstoff lediglich etwa  $5 \cdot 10^{22}$  pro  $\text{cm}^3$  beträgt!

Es ist naheliegend, in diesem Zusammenhang an metallischen Wasserstoff zu denken. Der mittlere Abstand der H-Atome bei einer hypothetischen metallischen Hochdruckphase soll etwa  $1.8 \text{ \AA}$  betragen<sup>30</sup>. Die im  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  vorliegenden Abstände von  $\text{H}_I$  (Tetraedermitte) zu den 4  $\text{H}_{II}$  (Seitenmitten) betragen etwa  $2.46 \text{ \AA}$  und der  $\text{H}_{II}-2\text{H}_{II}$  Abstand beträgt  $2.02 \text{ \AA}$ . Allerdings ist der über das Volumen gemittelte Abstand (ohne Thorium) mit  $2.3 \text{ \AA}$  noch deutlich zu groß, um auf metallischen Wasserstoff hoffen zu können. Auch die Möglichkeit von einer bei Raumtemperatur stabilen Verbindung mit Höchstdruckexperimenten im Megabarbereich beginnen zu können, scheidet wegen des Vorhandenseins der Thoriumatome aus.

Die Carbonitride des Thoriums sind bezüglich ihrer Supraleitungseigenschaften von Giorgi, Szklarz und Krupka<sup>21</sup> untersucht worden (Abb.1). Ebenso wie bei den anderen vierwertigen Übergangsmetallen ist beim Nitrid und einem weiten Bereich von Carbonitriden die Sprungtemperatur wesentlich höher als die des Ausgangsübergangsmetalls. Auch hier ist das reine Carbid nicht supraleitend ( $T_c < 1$  K). Sie kristallisieren in der kubischen NaCl-Struktur und sind beliebig untereinander mischbar. Trotz eines dabei durchlaufenen relativ großen Gitterkonstantenbereichs ist die Vegard'sche Regel, wonach die Konzentration aus der gemessenen Gitterkonstanten ermittelt werden kann, gültig.

In diesem Zusammenhang sei noch eine andere Klasse von Carbiden erwähnt. Diese sogenannten Sesquicarbide mit einer bcc  $Pu_2C_3$ -Struktur, die beim reinen  $Th_2C_3$  ein  $T_c$  von 4.1 K aufweisen<sup>21</sup>, führten bei  $(Y_{0.7} Th_{0.3})_2 C_3$  zu einem  $T_c$  von 17 K und einem positiven Druckeffekt von + 33 mK/kbar<sup>31</sup>. Es handelt sich hierbei um Vertreter aus einem  $T_c$ -Bereich, der bisher nur der A 15 bzw. B 1 Struktur vorbehalten schien.

## II. Experimentelles

### 2.1 Druckapparatur

Eine schematische Ansicht des Meßaufbaus zeigt Abb.2. Die Druckapparatur befindet sich in einem mit Heliumaustauschgas gefüllten Einsatz innerhalb eines normalen Heliumkryostaten. Die Größenverhältnisse gibt Abb.3 wieder. Ursprünglich für die Untersuchung von A 15-Verbindungen im Temperaturbereich von 20 K konzipiert, wird als tiefste Temperatur lediglich 1.25 K erreicht. Die Temperaturveränderung geschieht oberhalb 4.2 K durch Heizen einer die ganze Apparatur umschließende Reinstkupferhülle. Dabei findet entweder eine Temperaturregelung<sup>32</sup> mit getrennt einstellbarer Zeitkonstante für den differentiellen bzw. integralen Teil der Regelcharakteristik oder aber eine simple Stromrampe mit einstellbarer Stromanstiegsgeschwindigkeit Verwendung.

Da die zu untersuchenden Materialien durchwegs hart und spröde waren, wurde ein 1:1 Gemisch von n-Pentan und Isoamylalkohol<sup>33</sup> als flüssiges Druckmedium verwendet, welches sich unterhalb 60 kbar bei Raumtemperatur nicht verfestigt. Die Druckerzeugung geschieht in einer Stempel-Zylinder-Anordnung, wie sie in ähnlicher Form in der Dissertation von Chu<sup>34</sup> beschrieben wurde. Eine Gesamtansicht zeigt Abb.4. Die Kraft wird mittels einer hydraulischen Presse<sup>35</sup> jeweils bei Raumtemperatur über eine Tellerfederanordnung auf einen Hartmetallstempel<sup>36</sup> übertragen, der in der Bohrung des eigentlichen Hochdruckzylinders steckt. Dies ist in Abb.5 maßstabsgetreu wiedergegeben. Dabei entsteht der Druck in einer mit den Proben und der Druckflüssigkeit

gefüllten Teflonzelle. Hat man mit der Presse den gewünschten Druck erreicht, kann er mit einer Schraube fixiert werden. Danach wird die hydraulische Presse entlastet, die Apparatur in flüssigem Stickstoff vorgekühlt und schließlich in den Kryostaten zur weiteren Abkühlung eingebaut.

Die Abdichtung der Meßzelle erfolgt oben durch eine Cu-Be Scheibe mit Dichtlippe, unten anfangs durch Teflon, danach wird sie von einem mit Preßpassung eingebauten Kupferberylliumstempel übernommen. Wenn der umgebende Druckzylinder ebenfalls aus Kupferberyllium besteht, ist die Abdichtung problemlos. Leider ließen sich mit CuBe 2<sup>37</sup> oder Berylco 25<sup>38</sup> trotz sorgfältiger Wärmebehandlung durch Ausscheidungshärtung nur etwa 20 kbar für CuBe 2 bzw. 22 kbar für Berylco 25 erreichen. Mit diesen Materialien konnten die von Smith<sup>39</sup> veröffentlichten Werte nicht erreicht werden.

Die erreichbaren Enddrücke sind bei dieser Anordnung allein eine Funktion des Zylindermaterials. Aus diesem Grunde wurden einige Materialien bzw. deren Kombinationen getestet<sup>40</sup>. In Abb.6a und b sind neben den Druckapparaturen die unterschiedlichen Bauweisen wiedergegeben:

Hohlzylinder aus einem Stück oder aber aus bis zu drei konzentrischen Schrumpfringen, die mit entsprechender Vorspannung aufeinandergepreßt (konisch) oder thermisch aufgeschrumpt werden (zylindrisch).

Bei Drücken über 22 kbar haben sich jedoch nur zwei Ausführungen bewährt, nämlich Zylinder aus dem Martensitstahl Ultrafort 303 ohne Einsatz und die mit einem konischen Hartmetalleinsatz TH 10 unter extrem starker Vorspannung. Die letztere Möglichkeit erfordert jedoch einen großen Aufwand bei der Bearbeitung der

innenliegenden Mantelflächen. Da vorerst noch keine Steigerung gegenüber den wesentlich einfacher herzustellenden reinen Ultrafort 303 Zylindern erreicht werden konnte, sind mit Ausnahme der  $UD_3$  und einer  $Th_4D_{15}$  Messung alle in dieser Ausführung vorgenommen worden. Ultrafort 303 läßt sich unausgehärtet noch gut bearbeiten. So kann der Außendurchmesser bereits auf die gewünschten Endmaße abgedreht und die Nut für die Zuführungen eingefräst werden. Lediglich die Innenbohrung behält 3/10 mm Untermaß. Erst nach einer Wärmebehandlung von 6 h bei  $490^{\circ}C$  unter Schutzgas ist die gewünschte Härte erreicht (etwa 60 HRC). Danach wird der Innendurchmesser mit größter Maßhaltigkeit ausgeschliffen ( $\pm 2 \mu m$ ). Die gewünschte Preßpassung zur guten Abdichtung an die mit ebenso großer Genauigkeit<sup>+</sup> hergestellten gehärteten CuBe 2-Stempel wird bei einem Übermaß der Stempel von 5-8  $\mu m$  erreicht.

Der bei Raumtemperatur maximal erzielte Druck betrug etwa 35 kbar, was einem Druck von 27.8 kbar bei tiefen Temperaturen entspricht, weil die stärkere thermische Ausdehnung des flüssigen Druckmediums einen Druckverlust verursacht. Selbst bei weiterer Beanspruchung platzt die Zylinderwandung nicht, sondern es setzt die bei Kupferberyllium (hier allerdings schon ab 18 kbar) vertraute Aufweitung des Innendurchmessers ein, was einen weiteren Druckaufbau verhindert. Sehr deutlich wird dies bei dem Auftrag der von der Presse wirkenden Kraft über den bei tiefen Temperaturen erzielten Druck. Hier liegen die Meßwerte trotz

<sup>+</sup>Für die erwiesene Sorgfalt und Genauigkeit bei der Herstellung der Zellenbauteile danke ich an dieser Stelle Herrn Maurer von der feinmechanischen Werkstatt des IEKP sehr herzlich.

Zwischenschaltung sehr starker Tellerfedern aus Ultrafort 303 (siehe Abb.4) um etwa 6 kbar parallelverschoben über der Ursprungsgeraden aus Kraft = Fläche × Druck. Oberhalb 25 kbar weicht dieser Zusammenhang wegen der Vergrößerung der Fläche vom linearen Verlauf ab. Über 28 kbar hinaus wären Drucksteigerungen nur noch unter dem Material nicht mehr zumutbar hohen Zugspannungen möglich.

Zur Erzielung hoher Drücke verdient noch die Zuführung der Drähte in die Druckzelle Beachtung. Bewährt hat sich folgendes Vorgehen: Durch den ausgehärteten und gereinigten (Trichloräthylen und Ultraschall) Kupferberylliumstempel (Abb.7) werden in das dreifach abgesetzte Bohrloch (von oben je ein Drittel 0.7, 0.5, 0.3 mm) - zwei Kupferdrähte (0.1 mmØCuL) eingesetzt. Danach wird das Bohrloch mit Quarzpulver (1-5 µm) gefüllt und unter Vakuum mit einem niedrigviskosen Harz<sup>41</sup> vergossen,<sup>+</sup> nachdem vorher alle nicht mit Harz zu benetzenden Teile mit einem Trennmittel<sup>42</sup> überzogen worden waren. Durch die Kapillarwirkung, aber auch unter dem Einfluß des anschließenden Belüftens, durchdringt das Harz das Quarzpulver und füllt sogar (Kontrolle!) die untere Quernut aus. Anschließend findet eine 1-stündige Wärmebehandlung bei 90°C und eine 3-4 stündige bei 130°C zur Aushärtung statt. Das Quarzpulver erhöht hierbei die Festigkeit des ohnehin recht harten Harzes und vermittelt bei der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung von Harz und Metall.

<sup>+</sup>Für die Hilfestellung bei diesem Vorgang danken wir Herrn Dr. Hartwig vom IEKP im KFZ Karlsruhe.

## 2.2 Meßprinzip

Da aus mehreren Gründen eine mechanische Kontaktierung der Proben nicht angestrebt wurde - oder nicht möglich war (Pulverproben) - kam nur eine magnetische Nachweismethode in Frage. Da vermieden werden sollte, die Suszeptibilitätsänderungen der Apparaturmaterialien mit aufzunehmen, kam die sonst übliche Wechselinduktionsmethode mit Lock-In Verstärker nicht in Frage, weil sich dabei aus technischen Gründen Primär- und Sekundärspule außerhalb des eigentlichen Druckzylinders befinden. So blieb nur der Weg, die Meßspule in das flüssige Druckmedium zu plazieren. Um in der verschleißfreudigen Hochdruckumgebung möglichst störunanfällige Verhältnisse zu schaffen, wurde in das vorhandene Volumen der Meßzelle nur eine Spule eingebaut. So erreicht man außerdem eine große Empfindlichkeit. Für einen einwandfreien Nachweis der Übergangstemperatur genügen Bruchteile eines mg Probensubstanz. Die Größenverhältnisse gehen aus Abb.7 hervor.

Diese Spule mit der Selbstinduktivität  $L_0$  ist nun Bestandteil eines Schwingkreises. Dieses Prinzip ist schon von Schawlow und Devlin<sup>43</sup> zur Messung der Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe eines Magnetfeldes in den Supraleiter verwendet worden. Eine moderne Version findet sich in<sup>44</sup>, allerdings würde eine solche Schaltung um Größenordnungen zuviel Wärme in der Spule dissipieren. Die Induktivität der Spule mit Probe L läßt sich schreiben als

$$L = L_0 (1 + \chi' + i\chi'')$$

wobei  $\chi'$  der Real- und  $\chi''$  der Imaginärteil der Suszeptibilität ist. Eine Änderung des Realteils hat eine proportionale Änderung  $\Delta L$  zur Folge. Über die relative Frequenzänderung  $\Delta f/f = \frac{1}{2} \Delta L/L$  ist so die Änderung des Realteils der Suszeptibilität erkennbar. Auf die Aufnahme des Imaginärteils  $\chi''$  der Suszeptibilität - sonst die um  $90^\circ$  verschobene Spannung an der Spule - wurde verzichtet. Bei der Dimensionierung der Schaltung<sup>+</sup> mußte einmal auf große Frequenzkonstanz, zum anderen auf kleine Verlustleistung in der Spule geachtet werden, um Temperaturerhöhungen zu vermeiden. Mit der benützten Schaltung wurde unter Einsatz von Feldeffekttransistoren beides erreicht. Bei einer mittleren Frequenz von 15 kHz und einer Selbstinduktivität von 4.6 mH lag bei 4.2 K noch ein Gleichstromwiderstand kleiner  $2 \Omega$  einschließlich Zuleitung vor. Dies entspricht einem Resonanzwiderstand des Parallelkreises von etwa  $300 \Omega$ . Zusammen mit der Effektivspannung an der Spule von kleiner 3 mV, ergibt sich eine dissipierte Leistung für den Gesamtkreis von

$$N = \frac{U_{\text{eff}}^2}{R_{\text{res}}} \leq \frac{9 \cdot 10^{-6}}{300} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ W.}$$

Für den Spitzenwert des Magnetfeldes erhält man entsprechend (zur Vereinfachung lange Spule)

$$H = \frac{I_n}{l} \approx \frac{10^{-5} \cdot 12 \cdot 10^2}{3.6 \cdot 10^{-3}} \approx 4 \cdot 10^{-6} \text{ Tesla}$$

Zum Vergleich: Erdfeld  $\approx 2 \cdot 10^{-5}$  Tesla.

Die Frequenzstabilität in dem thermostatisierten Gehäuse ist besser als  $10^{-4}$  pro Tag.

<sup>+</sup>Für seinen Einsatz sei hier Herrn Esswein von der Elektronikwerkstatt des IEKP im KFZ Karlsruhe gedankt.

Beim Messen der Übergangstemperatur können sich mehrere Proben beliebiger Geometrie in dem Spulenkörper befinden, solange die Übergangstemperaturen hinreichend voneinander getrennt sind.

Bei Normalleitung dringt das Magnetfeld bis in eine Tiefe  $\lambda_{NL}$  ein, die von der Leitfähigkeit des Metalls und der Frequenz  $\omega$  abhängt:  $\lambda_{NL} = \sqrt{\frac{1}{2\mu\sigma\omega}}$ . Die Eindringtiefe in den Supraleiter, die sog. Londoneindringtiefe, ist hingegen nahezu frequenzunabhängig. Die Temperaturabhängigkeit wird näherungsweise durch  $\lambda_L(T) \approx \frac{\lambda_0}{\sqrt{1-(T/T_0)^4}}$  wiedergegeben.  $\lambda_0$  ist dabei größenordnungsmäßig 500 Å.

Bei der Leitfähigkeit der untersuchten Proben von etwa 10-100  $\mu\Omega\text{cm}$  liegt die normalleitende Eindringtiefe im Bereich der Proben-dimensionen. Hiergegen ist die Londoneindringtiefe stets vernachlässigbar. Die geringe  $T_c$ -Verbreiterung durch die Temperaturabhängigkeit von  $\lambda_L$  ist, gemessen an den vorkommenden Übergangsbreiten, ebenfalls zu vernachlässigen. Bei Verwendung von Reinstmaterialien wie Sn oder Pb zur Druckbestimmung bedingt die hohe Leitfähigkeit auch im normalleitenden Fall nur eine geringe Eindringtiefe, so daß hier die zu erwartende Frequenzänderung gering ist. Wegen der hohen Frequenzkonstanz sind aber auch Frequenzänderungen von wenigen Hz gut aufzulösen.

Ein Effekt, der mit diesem Meßprinzip ursächlich zusammenhängt, ist gerade an  $T_c$ -Übergängen von Reinst-Sn und Reinst-Pb zur Druckbestimmung beobachtet worden. Unmittelbar am Einsatz zur Supraleitung zeigte sich ein kleiner Peak (Abb. 8). Von Varmazis und Strongin<sup>4,5</sup> ist soeben eine Arbeit erschienen, die genau den gleichen Effekt am Niob bei einer 1000-fach höheren

Frequenz (15 MHz) beschreibt. Aber hier findet sich noch keine Erklärung. Eine Erklärung für den beobachteten Peak ergibt sich aus folgender Betrachtung: Beim normalen Skineffekt, d.h. bei großer Eindringtiefe  $\lambda$  des Magnetfeldes gegenüber der mittleren freien Weglänge der Elektronen, gilt für die Oberflächenimpedanz  $Z$  einer elektromagnetischen Welle im Metall ( $\mu = \mu_0$ )

$$Z = E/H = (1 + i)\omega\mu_0\lambda = R + iX$$

( $\mu_0 = 1.26 \cdot 10^{-6}$  Vs/Am,  $R =$  Oberflächenwiderstand,  $X =$  Reaktanz)

Insbesondere erkennt man, daß beim normalen Skineffekt  $\vec{E}$  und  $\vec{H}$  um  $45^\circ$  gegeneinander verschoben sind und  $|R| = |X| = \omega\mu_0\lambda$  ist. In diesem Fall haben wir Dissipation. Beim Übergang zur Supraleitung wird diese Dissipation in der Meissnerphase nahezu Null. Die dissipative Komponente von  $Z$ , nämlich  $R$ , nimmt kontinuierlich ab, wobei die Phasenverschiebung von  $\vec{E}$  und  $\vec{H}$  gegen  $90^\circ$  geht. Dabei steigt, wie von Lyneis<sup>4,6</sup> gezeigt wurde, die Reaktanz  $X$  und somit  $\lambda$  zunächst geringfügig an. Seine Messungen bei 8.6 GHz an Nb zeigten diese Zunahme im Bereich  $0.997 \lesssim T/T_c \leq 1$ .

Dieser Effekt trat wegen der schlechteren Normalleitung bei den Thoriumverbindungen nicht auf.

### 2.3 Druck- und Temperaturbestimmung

Die Druckbestimmung erfolgte im Kalten aus der Sprungpunktserniedrigung von Zinn oder Blei. Die genauen Messungen von Jennings und Swenson<sup>4,9</sup> für Zinn bis 10 kbar waren im untersuchten

Druckbereich nicht ausreichend, die veröffentlichten Parabel-fits<sup>48</sup> nicht genau genug bei Drücken bis 28 kbar. In einer Arbeit von Smith, Chu und Maple<sup>49</sup> wird ein von Birch<sup>50</sup> angegebener Zusammenhang zwischen dem Druck  $p$  und der relativen Volumenverminderung  $\Delta V/V$  benutzt, um den Zusammenhang zwischen Druck und Sprungpunktsabsenkung herzustellen. Dabei wird ein linearer Zusammenhang zwischen  $\Delta T_c$  und  $\Delta V/V$  vorausgesetzt. Ebenso soll die Volumenabhängigkeit der Kompressibilität  $\kappa$  nicht von der Temperatur abhängen<sup>49</sup>, so daß man aus Raumtemperaturmessungen der Kompressibilitätskurve unter Berücksichtigung der thermischen Kontraktion die Tieftemperaturkompressibilität erhält. Damit wäre Zinn bis zu seiner Phasenumwandlung bei etwa 110 kbar als Manometer geeignet. Die Übereinstimmung mit der Bleieichung von Eichler und Wittig<sup>57</sup> ist im untersuchten Meßbereich befriedigend.

Es wird als bekannt vorausgesetzt:

$$V = V(p) \quad \text{aus Kompressibilitätsmessungen}$$

$$\left. \frac{dT_c}{dp} \right|_p = 0$$

Aus den in<sup>49</sup> angegebenen Daten für Sn und Pb, ausgehend von der erwähnten Annahme  $\Delta T_c = c \Delta V/V$ , wobei

$$c = B \left. \frac{dT_c}{dp} \right|_p = 0 \quad \text{mit Bulk-Modul } B = \frac{1}{\kappa} = -V dp/dV \text{ ist,}$$

und dem Zusammenhang zwischen  $\Delta V/V$  und  $p$  erhält man die gewünschte Relation

$$\Delta T_c = \Delta T_c(p).$$

Wegen des etwas komplizierten Zusammenhangs zwischen  $p$  und  $\Delta V/V^{50}$  wurde ein kleines Computerprogramm benutzt, um den gewünschten Zusammenhang in 1 mK Schritten für die  $T_c$ -Absenkung als Funktion des Druckes für Zinn und Blei bis 100 kbar ausdrucken zu lassen.

Somit konnte nach erfolgter Bestimmung der  $T_c$ -Absenkung von Sn oder Pb (je nach  $T_c$ -Bereich der zu untersuchenden Proben) der Druck unmittelbar der Tabelle entnommen werden.

Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Germaniumwiderstand<sup>51</sup> bzw. einem Platinwiderstand<sup>52</sup>, die auf der Höhe der Probe bis an den Druckzylinder heranreichten. Zur Vermeidung thermischer Gradienten innerhalb der Apparatur ist diese nochmals mit einer 3 mm starken Reinstkupferhülle umgeben. Jede Übergangskurve wird in einem Zeitraum von etwa 30 Minuten durchfahren, um sicher zu sein, daß die in der erstarrten Flüssigkeit befindliche Probe die außen gemessene Temperatur angenommen hat. In beiden Richtungen durchlaufene Sprungkurven zeigen dann unter 4.2 K typische Temperaturdifferenzen kleiner 0.003 K, oberhalb 4.2 K (Heizung) Temperaturdifferenzen kleiner 0.01 K.

### 3. Probenherstellung und Handhabung

#### 3.1 Thoriumhydrid und Thoriumdeuterid

Das Hydrieren von Thorium, Uran und Plutonium ist wegen seiner Bedeutung in der Reaktortechnologie seit 1950 eingehend studiert worden. Eine Übersicht gibt die Arbeit von Libowitz<sup>29</sup>. Dabei spielt es im allgemeinen keine Rolle, daß diese Hydride wegen der Volumenvergrößerung bei der Herstellung in feine Pulver ( $\sim 1-10 \mu$ ) zerfallen, da man durch Zusammenpressen die gewünschte Formgebung erreichen kann. Beim  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  ist es Satterthwaite<sup>23</sup> 1971 gelungen, durch geeignete Versuchsbedingungen diese Verbindung in massiver Form direkt herzustellen. Solche Massivproben in den Abmessungen von  $\sim 0.9 \times 1.1 \times 4$  mm wurden uns von ihm freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Da die Supraleitungseigenschaften offensichtlich wesentlich von den Herstellungsbedingungen beeinflußt werden, sollen diese kurz skizziert werden:

Wenn ein Zerpulvern der Probe bei der Herstellung in Kauf genommen wird, ist diese sehr einfach. Wasserstoff hat eine sehr hohe Löslichkeit in Thorium und bereits bei Temperaturen oberhalb  $200^\circ\text{C}$  (bis  $300^\circ\text{C}$ ) bildet sich das Dihydrid  $\text{ThH}_2$  und bei weiterem Angebot von Wasserstoff mit etwa 1 atm bildet sich das höhere Hydrid  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ . Wegen der großen freiwerdenden Bildungswärme geht man so vor, daß Thoriummetall auf  $850^\circ\text{C}$  erwärmt und eine definierte Menge  $\text{H}_2$  mit etwa 1.5 atm angeboten wird. Bei dieser Temperatur ist der Dissoziationsdruck von Thoriumhydrid bedeutend größer als der äußere Wasserstoffdruck, so daß die Reaktion erst beim Abkühlen langsam in Gang kommt.

Bei etwa 600°C ist dann die Bildung von ThH<sub>2</sub> erfolgt. Ab 300°C erfolgt dann eine weitere starke Wasserstoffaufnahme zum Th<sub>4</sub>H<sub>15</sub>, welche ab 200°C beendet ist. Massives Th<sub>4</sub>H<sub>15</sub> kann sich bei diesem Vorgehen zwischen 200-300°C wegen der inneren Spannungen beim Aufblähen der Thoriummatrix um 11% (linear) durch die Wasserstoffaufnahme nicht bilden. Es kam nur eine Bildung bei hoher Temperatur - und damit hohem Druck - in Frage.

Satterthwaite verschloß dazu Thoriummetall und getrennt hiervon pulverförmiges Th<sub>4</sub>H<sub>15</sub> in einem langen, dickwandigen Quarzglasrohr. Danach wurde erst das Thorium, dann das Th<sub>4</sub>H<sub>15</sub> auf 850°C aufgewärmt. Dabei entsteht ein Wasserstoffdruck von 750 atm. Dieser ist ausreichend für die Bildung von Th<sub>4</sub>H<sub>15</sub> bei 850°C. Unter gleichbleibendem Druck von 750 atm wird das nun gebildete massive Th<sub>4</sub>H<sub>15</sub> langsam abgekühlt. Erst danach wird durch Abkühlen des in 4-fachem Überangebot vorgelegenen, pulverförmigen Th<sub>4</sub>H<sub>15</sub> der Wasserstoffdruck abgebaut. Das massive Th<sub>4</sub>H<sub>15</sub> hat die ursprüngliche Form des Metalls behalten. Die Korngröße des polykristallinen Materials wird aus Laue-Aufnahmen auf 10 μ abgeschätzt.

Es ist verständlich, daß bei dieser Herstellungsmethode im Gegensatz zur Pulverherstellung wenig Möglichkeit zur Einflußnahme auf die Stöchiometrie bleibt. Dies wird bei der Diskussion der von Satterthwaite und Caton<sup>53</sup> beobachteten zwei Hydridphasen eine wichtige Rolle spielen.

Sämtliche in dieser Arbeit untersuchten Massivproben wurden wegen der Gefahr der Bildung des extrem stabilen ThO<sub>2</sub> in einer Glove-Box unter Reinstargonspülung einem Quarzglasrohr entnommen und in die Meßzelle eingebaut. Ein Meßversuch an einer pulverförmigen Th<sub>4</sub>D<sub>15</sub>-Probe scheiterte an der chemischen

Unverträglichkeit mit der verwendeten Druckflüssigkeit, weil vermutlich das darin unvermeidbar enthaltene Wasser und gelöster Sauerstoff zur raschen Oxidation führt.

### 3.2 Urandeuterid

Beim pulverförmigen Urandeuterid<sup>+</sup> geht die Herstellung ganz analog der geschilderten Reaktion beim Thorium. Zur Aktivierung werden Uranspäne von ca. 20 mg in einem VA Rohr auf etwa 400°C unter Vakuum erwärmt. Nach erfolgter Abkühlung auf etwa Raumtemperatur (diese Bedingungen sind völlig unkritisch) wird Deuterium aus einem UD<sub>3</sub> Zwischenspeicher durch Aufwärmen schubweise mit etwa 1.5 atm zugegeben, um eine zu große Erwärmung bei der Reaktion zu verhindern. Beim UD<sub>3</sub> ist die Bildungswärme bekannt; sie beträgt immerhin etwa 31 Kcal/Mol<sup>54</sup>. Die Stöchiometrie ließ sich durch vorheriges Abwiegen der Uranspäne und Abmessen der Wasserstoffmenge bestimmen. Die Zusammensetzung der untersuchten Probe ergab sich zu UD<sub>3.029</sub> ± 3%:

### 3.3 Thoriumnitrid bzw. Carbonitride<sup>++</sup>

Das Nitrid und auch die Carbonitride wurden in einer Überdrucklichtbogenanlage unter Argon- bzw. Stickstoffdruck von 0.5 bis max 20 atm hergestellt. Über die Anlage wurde in <sup>55</sup> berichtet. Durch das Schmelzen unter hohem Stickstoffdruck lassen sich

<sup>+</sup>Die Herstellung wurde freundlicherweise von Dr. A. Schmidt vom IAK im KFZ Karlsruhe übernommen.

<sup>++</sup>Die Herstellung und Gitterkonstantenbestimmung wurde von Herrn Ing. Politis vom IMF im KFZ Karlsruhe durchgeführt.

hochschmelzende Metalle unmittelbar zu Nitriden umwandeln, auch wenn diese wie ThN einen hohen Zersetzungsdruck aufweisen. Dazu werden Thoriumstücke von ca. 5 g Gewicht je nach gewünschter Zusammensetzung mit spektralreinem Graphit unter 10 atm N<sub>2</sub> im Lichtbogen geschmolzen. Nach dem Schmelzen haben die zu kleinen Knöpfen erstarrten Proben neben ThN auch einen nennenswerten Anteil an Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (etwa 10%). Sowohl ThC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> als auch ThN-Proben sind sehr hygroskopisch und oxidieren an Luft zu ThO<sub>2</sub>. Deshalb wurden die Knopfproben beim Herausnehmen unmittelbar in wasserfreiem Xylol aufbewahrt. In noch feuchtem Zustand werden sie mit einer 25 µm starken reinst Tantalfolie umwickelt und in einem Tantaltiegel zusammen mit UN-Pulver (zwecks Getterung) bei 1900 K etwa 24 h lang bei 2·10<sup>-6</sup> Torr geglüht. Bei dieser Wärmebehandlung zersetzt sich das vorhandene Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub> zu ThN. Es folgt nochmals für etwa 24 h eine Homogenisierung bei 1300 K sowie eine normale Ofenabkühlung bis zur Raumtemperatur.

Das ThN zeigt eine goldfarbene metallische Oberfläche. Bei ThC<sub>0.45</sub>N<sub>0.55</sub> (+ 250 ppm O) ist die goldgelbe Färbung verschwunden und durch einen matten silbrigen Glanz ersetzt. Bei ThC<sub>0.6</sub>N<sub>0.4</sub> (+ 1300 ppm O) ist die Probe dunkler verfärbt. Bei ThC<sub>0.8</sub>N<sub>0.2</sub> (keine chemische Analyse) ist die Probe matt dunkelbraun. Wegen der Gültigkeit der Vegard'schen Regel bei Mischkristallen wie ThC-ThN<sup>56</sup> konnte aus einer Gitterkonstantenbestimmung die C,N-Konzentration ermittelt werden. Der Vergleich mit der chemischen Analyse, aus der auch noch die Sauerstoffanteile gewonnen wurden, zeigt gute Übereinstimmung der unabhängigen Methoden. Durch eine zu geringe Probenmenge bei ThC<sub>0.8</sub>N<sub>0.2</sub> war eine chemische Analyse nicht möglich. Die

angegebene Zusammensetzung ist aber auch im Einklang mit der supraleitenden Übergangstemperatur aus Ref.<sup>21</sup>.(s.Abb.1)

Die Proben werden dann unter Schutzgas auf die für die Druckzelle erforderlichen Abmessungen gebracht. Der Einbau in die Spule geschieht mit großer Eile, um die in der Druckflüssigkeit vorhandenen störenden Anteile wie H<sub>2</sub>O rasch auf den kleinen Bruchteil zu begrenzen, der in der kleinen Teflonhülle unvermeidbar noch vorhanden ist. So wird nur eine kleine Oberflächenschicht zerstört. Unmittelbar nach dem Einbau wird rasch auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs abgekühlt. Probenreste, die in dem mit etwa 200 cm<sup>3</sup> Druckflüssigkeit gefüllten Präparierschälchen verbleiben, haben sich nach einem Tag vollständig zersetzt.

#### 4. Meßergebnisse und Diskussion

##### 4.1 Thoriumhydrid $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ und Thoriumdeuterid $\text{Th}_4\text{D}_{15}$

Die Original-Schreiberkurven des supraleitenden Übergangs sind in Abb.9 wiedergegeben. Mehrere  $T_c$ -Definitionen sind gekennzeichnet, weil sich zeigen wird, daß die verschiedenen Punkte in charakteristischer Weise ein etwas unterschiedliches Druckverhalten zeigen. Der verlängerte lineare Teil der Übergangskurve gibt mit dem horizontalen Verlauf vor und nach dem Übergang zwei Schnittpunkte, die mit SO (oben) und SU (unten) bezeichnet werden. Die aus diesen Punkten gewonnene Breite des Übergangs beträgt etwa 0.65 K. Auf den linearen Teil entfallen etwa 0.2 bis 0.3 K. M bezeichnet die Mitte des Übergangs.

Zunächst sei in Abb.10 das Ergebnis von Druckmessungen zweier Thoriumhydridproben aus verschiedenen Chargen und einer Deuteridprobe einander gegenübergestellt. Als  $T_c$  wurde der Mittelpunkt M zugrundegelegt. Das erste Augenmerk richtet sich auf das unterschiedliche  $T_{c0}$ . Dazu muß gesagt werden, daß hier die Stöchiometrie eine Rolle spielen kann. In einer Arbeit von Satterthwaite<sup>10</sup> konnte im Rahmen der vorhandenen  $T_c$ -Streuung keine systematische Isotopieabhängigkeit festgestellt werden. In der Tat streuen die aus verschiedenen Chargen stammenden Massivproben um wenige Zehntel Grad.

Zur besseren Charakterisierung der Proben wurden deshalb Diffraktometeraufnahmen zur Ermittlung der Gitterkonstanten durchgeführt.<sup>+</sup> Zur Eichung wurde ein Si-Standard mit  $a = 5.4305 \pm 2 \text{ \AA}$  verwendet.

<sup>+</sup>Herrn Ing. Politis vom IMF im KFZ Karlsruhe sei für die sorgfältige Arbeit an dieser Stelle gedankt.

Die Ergebnisse der Diffraktometeraufnahmen sind in Abb.11 dargestellt. Zur eindeutigen Identifizierung der Kristallsymmetrie und zur Berechnung der Gitterkonstanten wurde mit einem vorhandenen Indizier- und Verfeinerungsprogramm auf einer IBM 360/65 gerechnet. Es wurden alle 36 ausgewerteten Reflexe als zur Symmetriegruppe  $I \bar{4}3d$  gehörig nachgewiesen. Für das Hydrid konvergierte das Rechenprogramm bei einem Wert von  $9.131 \pm 0.003 \text{ \AA}$ , beim Deuterid konvergierte es bei einem Wert von  $9.112 \pm 0.003 \text{ \AA}$ .

Die verminderte Gitterkonstante des Deuterids könnte als "Vordruck" interpretiert werden: Mit der Kompressibilität des Thoriums entspricht die Gitterkonstantenverringerung einem Druck von 6.8 kbar. ( $\frac{\Delta l}{l} \approx 2 \cdot 10^{-3} \Rightarrow \frac{\Delta V}{V} \approx 6 \cdot 10^{-3}$ ; mit  $B_{Th} = 543 \text{ kbar}$  ergibt sich 6.8 kbar). Aus dem  $T_C$ -Anstieg unter Druck (Tabelle I) erhält man damit eine  $T_C$ -Erhöhung von ungefähr 0.26 K, die auch etwa dem  $T_C$ -Unterschied von Hydrid und Deuterid entspricht.

Ob diese Gitterkonstantendifferenz allerdings von der kleineren Nullpunktsschwingung des Deuterids herrührt - was wahrscheinlich ist - oder ob es sich um Stöchiometrieunterschiede o.ä. handelt, die innere Verspannungen des Gitters zur Folge haben, kann nicht mit Sicherheit geklärt werden.

Ein Computerfit 2.Grades durch die Meßpunkte liefert für die verschiedenen  $T_C$ -Definitionen nach der Formel

$$T_C = T_{CO} + ap + bp^2$$

folgende Werte, wobei  $T_C$  in Kelvin, p in kbar eingesetzt werden:

Tabelle I

		$T_{co}$	$a \left  \frac{mK}{kbar} \right $	$b \left  \frac{mK}{kbar^2} \right $
Th <sub>4</sub> H <sub>15</sub> Probe 1	SO	7.632	+ 42.8	- 0.43
	ML	7.557	+ 42.1	- 0.43
	M	7.496	+ 39.5	- 0.37
	SU	7.368	+ 37.6	- 0.31
Th <sub>4</sub> H <sub>15</sub> Probe 2	SO	7.994	+ 54.0	- 0.60
	AL	7.894	+ 52.4	- 0.55
	M	7.553	+ 46.2	- 0.35
	EL	7.472	+ 44.1	- 0.32
	SU	7.227	+ 38.3	- 0.18
Th <sub>4</sub> D <sub>15</sub>	SO	8.191	+ 46.9	- 0.77
	M	7.843	+ 40.5	- 0.44
	SU	7.532	+ 33.7	- 0.09

Der Tabelle I läßt sich entnehmen, daß die Anfangssteigung für die Mitte etwa +42 mK/kbar beträgt, jedoch wird bereits hier die Tendenz deutlich, daß die höheren  $T_c$ -Definitionen einen stärkeren Druckanstieg zeigen. Insbesondere die Hydridprobe 2 (Abb. 9b) mit ihren zwei Anteilen in der Übergangskurve und die Deuteridprobe (Abb. 9e) machen dies deutlich.

Die dadurch bewirkte Verbreiterung des Übergangs ist allerdings völlig reversibel, was den Einfluß irgendwelcher Druckinhomogenitäten praktisch ausschließt. Vielmehr scheint die Breite des Übergangs durch Differenzen in der Wasserstoff- bzw. Deuteriumskonzentration der Probe bedingt, und die für die Supraleitung - durch bessere Stöchiometrie - optimaleren Anteile weisen einen stärker ausgeprägten Druckeffekt auf. Dieser Umstand wird im folgenden noch mehr zutage treten.

#### 4.2 Vergleich der Hoch- und Niedrig- $T_c$ -Komponente von $\text{Th}_4\text{H}_{15}$

Von Satterthwaite wurde bereits darauf hingewiesen<sup>53</sup>, daß durch feine Unterschiede bei der Herstellung des massiven  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  eine zweite "Phase" auftreten kann, deren  $T_{c0}$  in den Bereich 8.5 - 9 K fällt. Dies wird durch eigene Messungen an den Proben von Satterthwaite bestätigt. Leider ist es nicht gelungen, die Hoch- $T_c$ -Phase separat herzustellen. In Abb. 9c und d sind die Übergänge von zwei Proben dargestellt, die sowohl die Tief- $T_c$ -Phase I als auch die Hoch- $T_c$ -Phase II enthalten. Zur Charakterisierung wurden wiederum Diffraktometeraufnahmen durchgeführt. Der Abb. 11 entnimmt man innerhalb der Meßgenauigkeit von  $\pm 0.003 \text{ \AA}$  dieselbe Gitterkonstante von  $9.131 \text{ \AA}$  wie bei der vorher untersuchten Probe ohne einen Anteil von Phase II. Bei den mit etwa 1 K deutlich unterschiedenen Übergangstemperaturen erhebt sich die Frage nach dem Unterschied der beiden Phasen. Trotz einiger Bemühungen der Hersteller<sup>53</sup> ist diese Frage ungeklärt.

Eine Möglichkeit bleibt allerdings immer in der Frage nach der Stöchiometrie. Den Herstellungsangaben für das massive  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  kann man entnehmen, daß bei den geschilderten Verfahren wenig Einflußnahme auf die richtige Stöchiometrie bleibt. Vielmehr

ergab eine nachträgliche Analyse durch Aufheizen von  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  und Messung des entweichenden Wasserstoffs meist ein geringes Überangebot an  $\text{H}_2$ . Wegen der kleinen Probenmengen ist diese Analyse jedoch ungenau. Verständlich wird das Fehlen unterstöchiometrischer Proben durch eine relativ große Reaktionsenthalpie beim Hydrieren von Thorium. Wird ausreichend  $\text{H}_2$  angeboten, so werden die Tetraederplätze auch besetzt. Preßt man bei  $850^\circ\text{C}$  und 750 atm Wasserstoffdruck jedoch noch mehr Wasserstoff in die Verbindung  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ , so wird sich die Gitterkonstante bei einer relativ geringen Raumerfüllung<sup>+</sup> von etwa 57% kaum noch ändern. Vermutlich werden einige Thoriumatome aus ihren Gleichgewichtslagen verschoben - das Gitter etwas verspannt.

Wenn man mit dieser Vermutung die Diffraktometeraufnahmen in Abb.11 nochmals vergleicht, so stellt man fest, daß die Reflexe bei der Probe mit Phase I + II intensiver sind (Aufnahme erfolgte unter gleichen Bedingungen) und besonders bei großen Winkeln bessere Auflösung der benutzten  $\text{Cu-K}_\alpha$ -Strahlung zeigen. Dies kann als Anzeichen für ein geordnetes, entspannteres Gitter interpretiert werden. Diese Aussage könnte mit mehr Sicherheit getroffen werden, wenn nicht die ebenfalls leider vorhandene Phase I die Verhältnisse etwas verschleiern würde.

Nach Satterthwaite<sup>2,3</sup> zeigt die Übergangstemperatur von  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  bei Annäherung an die Stöchiometrie ein flaches Maximum, der Restwiderstand ein deutlich ausgeprägtes Minimum. Die Erklärung

<sup>+</sup>Für die Ermittlung der Raumerfüllung wurden Kugeln angenommen, deren Radius beim Wasserstoff gleich dem Bohr'schen- und beim Thorium gleich dem metallischen Radius gesetzt wurde.

der unterschiedlichen Übergangstemperaturen der beiden Phasen I und II könnte nun so aussehen: Bei richtiger Wahl der Versuchsbedingungen bei der Herstellung wie Temperatur, Quarzraumvolumen und Mengenverhältnis  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ -Pulver zu Thorium bildet sich - zumindest teilweise - die ideal-stöchiometrische Phase. Ein Überangebot an Wasserstoff erzwingt zusätzlichen Wasserstoffeinbau auf bestimmten Gitterplätzen. Die dadurch hervorgerufene Störung der Ordnung senkt  $T_c$  und erhöht den Restwiderstand der Proben. Bei der  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ -Herstellung zwischen 200 - 300°C in gepulverter Form hat man auf die Stöchiometrie einen größeren Einfluß als bei der Massivprobenherstellung. So weist denn auch der magnetisch bestimmte Übergang am  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ -Pulver<sup>10</sup> zwar wegen der feinen Körnung von 1 - 10  $\mu$  eine Breite von mehreren Grad auf, sein Einsatz liegt jedoch bei 8.64 K, dem Einsatzpunkt der Phase II (Tabelle II). Leider war die Messung des Druckeffektes an einer solchen gepulverten Probe nicht möglich, da die Druckflüssigkeit die sauerstoffempfindliche Probe oxidierte.

Tabelle II

	$T_c$ -Definition	$T_{co}$  K	Lin.Koeff. a  mK/kbar	Quadr.Koeff. b  mK/kbar <sup>2</sup>
	SO	8.654	+ 54.6	- 0.47
	AL II	8.592	+ 54.1	- 0.47
	ML II	8.496	+ 53.2	- 0.48
$\text{Th}_4\text{H}_{15}$	EL II	8.381	+ 51.9	- 0.45
I + II	AL I	7.139	+ 41.7	- 0.20
	ML I	7.024	+ 41.7	- 0.23
	EL I	6.911	+ 41.5	- 0.24
	SU	6.677	+ 41.3	- 0.33

Aus diesen Überlegungen läßt sich der Schluß ziehen, daß die in dieser Arbeit mit "Phase II" bezeichnete Komponente das stöchiometrisch richtige  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  ist und die "Phase I" wegen des Überangebots an  $\text{H}_2$ <sup>2,3</sup> ein größeres Verhältnis von Wasserstoff zu Thorium besitzt als 3.75. Warum allerdings die Übergänge nicht kontinuierlich ineinander übergehen, könnte vielleicht durch ein eingehendes Studium der vom Wasserstoff zusätzlich eingenommenen Gitterplätze geklärt werden.

Der Druckeffekt an der  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ -Probe II mit beiden Phasen ist in Abb.12 gezeigt. Für den Computerplot ergeben sich die auf Seite 28 aufgeführten Werte (Tab.II).

Der maximale Druck dieser Meßreihe betrug 26.16 kbar. Nach Entlasten auf  $p \approx 0$  waren die Ausgangswerte für  $T_{\text{CO}}$  innerhalb 0.02 K wieder erreicht. Wegen der Weitung des Druckzylinders im unteren Bereich der Zelle, der sich die Dichtscheibe anpassen muß, gelingt es allerdings auch nicht, den Druck restlos abzubauen. Vielmehr bleibt in der Regel ein Restdruck von  $\leq 0.5$  kbar, der die nach Entlastung etwas höher liegenden Werte erklärt.

Man erkennt jetzt deutlich, daß die höhere Phase II auch mit etwa + 53 mK/kbar einen höheren Druckanstieg besitzt als die Phase I mit + 41 mK/kbar. (Bei der separaten Messung an der Tief- $T_{\text{C}}$ -Phase ergab sich + 42 mK/kbar, also innerhalb der Meßgenauigkeit von  $\pm 1$  mK/kbar Übereinstimmung). Allerdings ist die Krümmung der Hoch- $T_{\text{C}}$ -Phase auch höher (vgl. Tabelle I), so daß die  $T_{\text{C}}$ -Zunahme früher zu sättigen scheint.

Um einen möglichen Einfluß des Druckmediums auf das Meßergebnis zu testen, wurde die Messung mit entgastem Reinstdiffusionspumpenöl<sup>5,8</sup> als Druckmedium wiederholt. Diese Messung wurde

bis 22 kbar durchgeführt. Es ergaben sich dieselben Werte für  $T_{CO}$  und die lineare Anfangssteigung. Lediglich die Krümmung war, vor allem oberhalb 10 kbar, stärker und oberhalb 15 kbar war eine Auswertung nicht mehr möglich, da die Meßwerte stark streuten. Die Ursache ist in der bei Raumtemperatur stattgefundenen Verfestigung des Druckmediums zu suchen. Die Aussage über die Verfestigung sowie sogar die Kompressibilität des festen Druckmediums kann aus folgender Betrachtung gewonnen werden: Solange sich die Flüssigkeit unter Druck (bei Raumtemperatur) nicht verfestigt, wird die Geometrie der Spule nicht verändert. Damit bleibt die Resonanzfrequenz des Schwingkreises annähernd konstant. Ab dem Verfestigungspunkt wird die gesamte erstarrte Flüssigkeitssäule mit der darin enthaltenen Spule in der Richtung der Spulenachse verkleinert. Aus der sich daraus ergebenden Eigenfrequenzänderung erhält man die Verkürzung der Spule und damit eine Abschätzung der Kompressibilität. Als Verfestigungsdruck bei 300 K ergab sich ein Wert von  $3 \pm 1$  kbar.

Beim Ausbau der Probe zeigte sich, daß der einseitig wirkende Druck die spröde Probe zerbrochen hatte, wodurch die Streuung der Meßwerte verständlich wird.

Immerhin konnte so gezeigt werden, daß das im bisher verwendeten Druckmedium unvermeidbar enthaltene Wasser bzw. gelöster Luft-sauerstoff wegen der geringen Menge in der kleinen Druckzelle keinen Einfluß auf die Messungen hatte.

#### 4.3 Urandeuterid

In der Periode der Actiniden ist der übernächste Nachbar von Thorium, nämlich Uran, das letzte Element, an dem noch Supra-

leitung gefunden wurde<sup>2</sup>. Durch den wachsenden Einfluß der 5f-Elektronen bei höherer Ordnungszahl setzt schließlich ein antiferro- oder ferromagnetischer Ordnungsprozeß ein. Hydriert man das supraleitende  $\gamma$ -Uran zu  $\beta$ -UH<sub>3</sub>, also einer vergleichbar wasserstoffreichen Verbindung wie Th<sub>4</sub>H<sub>15</sub>, so ist die Supraleitung einem Ferromagnetismus mit einer Curietemperatur von etwa 180 K gewichen<sup>29</sup>.

Nach einer Studie von Matthias<sup>9</sup> an vielen Uranverbindungen, die eigentümlicherweise alle entweder Supraleitung oder Ferromagnetismus zeigen, erwies sich der U-U-Abstand als ordnender Parameter: Oberhalb etwa 3.3 Å fand er Ferromagnetismus, unterhalb Supraleitung.

Dies kann so verstanden werden, daß mit zunehmender Separation der Uranatome deren Atomwellenfunktion-Überlapp geringer wird. Daraus ergeben sich schmälere Bänder und diese begünstigen magnetisches Verhalten.

In der Tat wird beim Hydrieren zu  $\beta$ -UH<sub>3</sub> der U-U-Abstand von 2.75 Å auf 3.32 Å vergrößert (+ 21%)<sup>29</sup>, wenn man bei der vorliegenden A 15-Struktur den Abstand innerhalb der linearen Ketten zugrundelegt. Wenn man nun noch berücksichtigt, daß der f-Elektroneneinfluß im Gegensatz zu Thorium auch schon beim metallischen Uran merklich war<sup>2</sup>, wird der beobachtete Ferromagnetismus verständlicher.

Überträgt man das gewonnene Bild auf die Hydrierung von Thorium zu Th<sub>4</sub>H<sub>15</sub>, die mit einer Aufweitung von 11% verbunden ist, so wäre denkbar, daß durch die Andeutung eines magnetischen Ordnungsprozesses die Supraleitung etwas beeinträchtigt wäre. Aus dieser Sicht wäre der positive Druckeinfluß auf die Übergangstemperatur verständlich, weil die störende Komponente beim

Hydrieren, nämlich die Gitteraufweitung, teilweise reduziert wird.

Um sicher zu gehen, daß bei diesem Vergleich nicht etwa Einflüsse der speziellen Kristallstruktur oder andere innere Eigenschaften des  $\text{UH}_3$  eine Rolle spielen, sondern allein der U-U-Abstand wesentlich für die Stärke des magnetischen Ordnungsprozesses ist, wurde zur Prüfung dieses Sachverhalts die Curietemperatur von  $\text{UD}_3$ , welches gerade leichter herzustellen war als  $\text{UH}_3$ , in ihrer Abhängigkeit vom Druck untersucht. Es ist bekannt<sup>29</sup>, daß die Gitterkonstante von  $\text{UH}_3$  (6.645 Å) größer ist als die von  $\text{UD}_3$  (6.633 Å), was bereits zu einer 3 - 4 K höheren Curietemperatur von  $\text{UH}_3$  führt<sup>29</sup>. Abb.13 zeigt die erwartete Verschiebung der Suszeptibilitätsänderung am Curiepunkt von  $\text{UD}_3$  unter Druck zu kleineren Temperaturen hin. In Abb.14 sind die extrapolierten Werte der Curietemperatur gegen den Druck aufgetragen. Die Abnahme beträgt 10.2 K bei ungefähr 20 kbar. Aus dieser Absenkung würde man eine Gitterkonstantenverkleinerung vom 2.5-3 fachen Wert der Differenz zwischen  $\text{UH}_3$  und  $\text{UD}_3$  erwarten. Legt man die Kompressibilität von Uran<sup>+</sup> zugrunde, so zeigt folgende einfache Rechnung befriedigende Übereinstimmung:

$$\text{Wert des Bulkmoduls von Uran } B \approx 1000 \text{ kbar}$$

$$\Delta p \approx 20 \text{ kbar}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta V}{V} = \frac{1}{50} \Rightarrow \frac{\Delta a}{a} \approx \frac{1}{150} \Rightarrow \Delta a = 0.044 \text{ Å}$$

Differenz der Gitterkonstanten von

$$\text{UH}_3 \text{ und } \text{UD}_3 = 0.012 \text{ Å.}$$

<sup>+</sup>Kompressibilitätsdaten am pulverförmigen  $\text{UD}_3$  sind nicht vorhanden

Dies zeigt, daß durch das Druckexperiment eine Gitterkonstantenänderung erreicht wurde, die der 3.5-fachen Differenz zwischen  $\text{UH}_3$  und  $\text{UD}_3$  entspricht. Wenn man die Streuung der Literaturangaben<sup>29</sup> bezüglich der Curietemperaturen kennt und berücksichtigt, daß sich die Kompressibilität des Urans beim Übergang zum Hydrid sicherlich etwas verändert, ist die erwartete Übereinstimmung zufriedenstellend.

Natürlich wird dieser vereinfachende Vergleich den subtilen Vorgängen beim Zustandekommen magnetischer Phänomene nicht gerecht. Andererseits kann diese Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden und wurde in der vorliegenden Arbeit nur deshalb zurückgestellt, weil es vorerst keine experimentellen Hinweise für diese Deutung gibt. Außerdem lassen sich diese Thoriumverbindungen durch eine später angeführte Theorie auch ohne Einfluß von Magnetismus beschreiben.

#### 4.4 Thoriumcarbonitride

Aus den Eigenschaften des Thoriums kann eine Analogie zu den übrigen vierwertigen  $\text{UM}$  erwartet werden. Es ist naheliegend zu prüfen, wie sich die Verbindungen des Thoriums mit einem anderen leichten Nichtmetall als Wasserstoff oder Deuterium unter Druck verhalten. Die Carbonitride des Thoriums<sup>21</sup> zeigen ähnliche

supraleitende Eigenschaften wie die übrigen vierwertigen ÜM-Carbonitride. Leider sind aus der Literatur kaum Druckmessungen an diesen Hartstoffen bekannt: Wegen der Sprödigkeit dieser Verbindungen sollte eine Flüssigkeitsdruckzelle Verwendung finden, andererseits sind dann die zu erwartenden Effekte wegen des begrenzteren Druckbereichs und der großen Härte dieser Stoffe gering. Lediglich NbN<sup>59</sup> wurde mit einem positiven Druckeffekt von + 4 mK/kbar gefunden und mit der im nächsten Abschnitt angeführten Theorie verglichen<sup>20</sup>.

Es wurden 4 Proben verschiedener Zusammensetzung untersucht, deren Auswahl nach der Höhe der Übergangstemperatur aus Ref.<sup>21</sup> erfolgte. Die Messung der Übergangstemperaturen und der Gitterkonstanten ergab Übereinstimmung mit den in <sup>21</sup> zitierten Werten. Die Übergangsbreite war jeweils kleiner gleich 0.1 K. Abb.15 zeigt die aus der Mitte des Übergangs gewonnenen Meßpunkte. Die Werte für  $T_{c0}$  und die Druckabhängigkeit betragen:

Tabelle III

Thoriumverbindung	$T_{c0}$  K	$\frac{dT_c}{dp}$   $\frac{mK}{kbar}$
ThN	3.16	- 14.6 ± 0.3
ThC <sub>0.45</sub> N <sub>0.55</sub>	3.48	- 2.7 ± 0.05
ThC <sub>0.6</sub> N <sub>0.4</sub>	3.90	+ 3.5 ± 0.07
ThC <sub>0.8</sub> N <sub>0.2</sub>	5.21	+ 7.6 ± 0.15

Im untersuchten Druckbereich bis 26.7 kbar waren alle Druckeffekte im Rahmen der Meßgenauigkeit linear. Die Übergangstemperatur von Thoriummetall wurde in ihrer Druckabhängigkeit von

mehreren Autoren bestimmt<sup>9,60</sup>. Ebenfalls mit einer Flüssigkeitszelle ergab sich bis 20 kbar ein Wert von  $- 14.7 \pm 0.2$  mK/kbar, der erstaunlicherweise in völliger Übereinstimmung mit dem Wert von ThN ist. Diese Übereinstimmung sollte als zufällig betrachtet werden, da beim Übergang von Thorium zum Thoriumnitrid veränderte Verhältnisse vorliegen.

Im übrigen ist wieder der schon beim Thoriumhydrid erwähnte Sachverhalt zu beobachten, daß der Druckeffekt umso positiver ist, je größer der Wert der Übergangstemperatur ist. Hier ergibt sich sogar ein Vorzeichenwechsel.

## 5. Gemeinsame Aspekte der untersuchten Thoriumverbindungen

Nach der Diskussion der einzelnen Meßergebnisse sollen nun die gemeinsamen Aspekte dieser Verbindungen aufgezeigt und die verstärkte Elektron-Phonon-Wechselwirkung im Rahmen vorhandener Theorien interpretiert werden.

Qualitativ besteht das wesentlichste Merkmal beim Übergang vom Thorium zu seinen supraleitenden Verbindungen in einer stark erhöhten Übergangstemperatur. Die Druckabhängigkeit der jeweiligen Übergangstemperatur ist dabei umso positiver, je stärker die Elektron-Phonon-Wechselwirkung schon ist.

Was die Erhöhung der Übergangstemperatur angeht, so hat man in den Carbiden und Nitriden der ÜM IV - VI überwiegend denselben Sachverhalt vorliegen: Beim Einbau der kleinen C- bzw. N-Atome steigt  $T_c$  zum Teil drastisch. In der folgenden Aufstellung sind wegen der Vierwertigkeit des Thoriums auch nur die vierwertigen ÜM und ihre Nitride zu einem Vergleich zusammengefaßt:

Tabelle IV

ÜM	$T_c$  K	ÜM - Nitrid	$T_c$  K
Ti	0.39	TiN	5.5
Zr	0.52	ZrN	~10
Hf	0.09	HfN	7.3-9.5
Th	1.37	ThN	3.2

Werte aus Parks II<sup>61</sup> bzw. Toth<sup>62</sup>.

Über die Eigenschaften dieser sogenannten Hartstoffe ist schon ausführlich geschrieben worden<sup>62</sup>. Die Erkenntnisse vieler Autoren sind in der Dissertation von Weber<sup>63</sup> übersichtlich dargestellt. Wir wollen hier nur auf zwei, für die Supraleitung relevante, experimentell festgestellte Umstände eingehen. Zunächst ist schon lange die Abhängigkeit der zu erwartenden Übergangstemperatur von der Valenz bekannt, die aus der Summe der Valenzelektronen (VE) der beteiligten Partner gewonnen wird: Bei etwa 8 VE, also bei den vorgenannten ÜM-Kohlenstoff-Verbindungen sind alle bindenden Zustände<sup>64</sup> besetzt. Die Zustandsdichte hat ein Minimum. Bei diesen Verbindungen ist keine Supraleitung gefunden worden. Mit zunehmender Valenz, also etwa den Nitriden derselben ÜM (9 VE) steigt die Übergangstemperatur in allen Fällen stark an, wie man der vorangehenden Tabelle IV entnehmen kann. Bei 10 VE sei nur noch die Steigerung von Nb ( $T_c = 9.2$ ) zum NbN ( $T_c = 17$ ) erwähnt.

Ein zweites Merkmal dieser Verbindungen ist die von Smith und Gläser<sup>65</sup> gefundene Anomalie in der Phononendispersion supraleitender Hartstoffe, die darin besteht, daß in einem engen Bereich in der Brillouinzone der longitudinal akustische Zweig eine Einbuchtung aufweist. Dieser sogenannte dip in der Phononendispersion tritt bei nichtsupraleitenden Hartstoffen nicht auf. Dieser Umstand wird häufig als Erklärung für die hohen auftretenden Übergangstemperaturen herangezogen, was im folgenden verständlich werden wird.

In der Erweiterung der BCS-Theorie erhielt McMillan<sup>25</sup> für  $T_c$  den Ausdruck<sup>+</sup>

$$T_c = \frac{\theta_D}{1.45} \exp\left(-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda-\mu^*(1+0.62\lambda)}\right)$$

<sup>+</sup>Die folgenden Gleichungen wurden in Abschnitt 1.2 benutzt.

wobei  $\lambda$  ein Maß für die Stärke der attraktiven Elektron-Phonon-WW ist und  $\mu^*$  ein abstoßendes Coulomb-Pseudopotential darstellt. Dieser Parameter  $\lambda$  geht auch in die elektronische spezifische Wärme  $\gamma$  ein, wobei er den darin auftretenden Wert der Bandstrukturzustandsdichte  $N(0)$  um den Faktor  $(1 + \lambda)$  verstärkt:

$$\gamma = \frac{2}{3} \pi^2 k_B^2 N_{BS}(0) (1 + \lambda)$$

Unter der vereinfachenden Annahme, daß die aus Tunnelmessungen zugängliche Größe  $\alpha^2(\omega)F(\omega)$  - wobei  $\alpha^2(\omega)$  ein Matrixelement der Elektron-Phonon WW und  $F(\omega)$  die Phononenzustandsdichte ist - proportional zu  $F(\omega)$  sei, also  $\alpha^2(\omega) = \text{const}$  erhält McMillan

$$\lambda = \frac{N_{BS}(0) \langle J^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle}$$

wobei  $N_{BS}(0)$  die Bandstrukturzustandsdichte

$\langle J^2 \rangle$  das über alle Phononen gemittelte Matrixelement der Elektron-Phonon-WW

$M$  die Masse des Atoms

$\langle \omega^2 \rangle$  eine Mittelung über das Quadrat der Phononenfrequenz ist.

McMillan fand für eine bestimmte Klasse von Metallen näherungsweise

$$\lambda \approx \frac{\text{const}}{M \langle \omega^2 \rangle} .$$

Aus diesem Ausdruck wird das zitierte Argument klar, die Anomalie (dip) in der Phononendispersion, welche  $\langle \omega^2 \rangle$  etwas absenkt, wäre für das erhöhte  $T_c$  verantwortlich. Ebenso würde in dieser vereinfachten Darstellung eine Druckenwendung die Phononen ver härten, also das Phononenspektrum zu höheren Werten verschieben, was

eine  $T_c$ -Absenkung zur Folge hätte. In der Tat ist dies das Verhalten aller einfachen Metalle, während man bei  $\text{ÜM}$  die Veränderung der Größe  $N(0) \langle J^2 \rangle$ , die wir im folgenden mit  $\eta$  abkürzen, mit in Betracht ziehen muß.

So ergab auch eine Analyse bei den Hartstoffen<sup>63</sup> unter Berücksichtigung von Phononendispersionsmessungen, daß  $\eta$  nicht konstant ist, sondern sich beim Übergang von  $\text{HfC}$  zu  $\text{TaC}$  bzw.  $\text{ZrC}$  zu  $\text{NbC}$  um den Faktor 2 ändert.

Durch Berücksichtigung der Anomalie in der Phononendispersion ließe sich vielleicht eine Vergrößerung von  $\eta$  um 30%, keinesfalls aber um den Faktor 2 erklären.

So wird man zunächst versuchen, die McMillan'sche Näherung  $\alpha^2 \approx \text{const}$  fallenzulassen. In der Tat könnte man zu einer besseren quantitativen Übereinstimmung zwischen der Höhe von  $T_c$  und der Phononenanomalie gelangen, wenn man annimmt, daß gerade die Phononen im eng begrenzten Anomaliebereich stark zur Elektron-Phonon-Kopplung beitragen. So haben vorläufige Tunnelmessungen an  $\text{NbC}$ <sup>66</sup>, die  $\alpha^2(\omega)F(\omega)$  liefern, im Vergleich zu Phononenzustandsdichten  $F(\omega)$  aus Neutronenstreuexperimenten eine Frequenzabhängigkeit von  $\alpha^2(\omega)$  angedeutet. Trotzdem bedeuten diese Abweichungen nur eine Korrektur, die offenbar nicht in der Lage ist, die drastische Erhöhung von  $\lambda$ , und damit von  $\eta$ , plausibel zu machen.

Vielmehr muß versucht werden,  $\eta$  in den Griff zu bekommen, um die Veränderung beim Übergang von Metall zum Hydrid, Carbid oder Nitrid gebührend berücksichtigen zu können. Dies wurde von einer Gruppe in Bristol<sup>20</sup> in Fortsetzung Hopfield'scher Vorstellungen getan.

Da diese Theorie geeignet ist, gerade auch das bisher unverstandene hohe  $T_c$ , sowie dessen Volumenabhängigkeit, von Thoriumhydrid bzw. -deuterid zu erklären, soll sie im folgenden kurz skizziert werden.

Früher unterschied sich die Berechnung der Übergangstemperatur  $T_c$  von einfachen Metallen und Übergangsmetallen (ÜM) wesentlich. Die einfachen Metalle lassen sich befriedigend mit Pseudopotentialmethoden beschreiben, die auch die  $T_c$ -Abhängigkeit richtig wiedergeben. Bei ÜM war dies wegen der hier starken Streuung von Leitungselektronen an den einzelnen Atomen nicht der Fall.

Die Methode von Gomersall und Gyorffy<sup>20</sup> ist auf alle Metalle und Verbindungen anwendbar. Im Falle eines einfachen Metalls geht sie in die Pseudopotentialtheorie über.

Im Detail benötigt diese Theorie die Streueigenschaften von Elektronen am einzelnen Atom. Das Atompotential im Kristall wird durch ein Muffin-Tin-Potential angenähert. In dieser Näherung wird das Kristallpotential durch radial-symmetrische Potentiale um Gitterpunkte ersetzt. Die Wellenfunktion der Elektronen wird dabei in Partialwellen nach Drehimpulsanteilen zerlegt und es ergeben sich die partiellen Zustandsdichten am einzelnen Muffin-Tin-Potential. Zur Berechnung der Elektron-Phonon-Wechselwirkungskonstante  $\lambda$  aus der Theorie von McMillan benötigt man die Phasenverschiebungen der Partialwellen und die partiellen Zustandsdichten am Einzelstreuer. ÜM unterscheiden sich von einfachen Metallen nur dadurch, daß eine partielle Zustandsdichte wesentlich größer als die übrigen ist.

Während bei einfachen Metallen die Summe der partiellen Zustandsdichten in guter Näherung gleich der Bandstrukturzustands-

dichte ist, muß man bei ÜM anders verfahren: Hier wird die Einpotentialnäherung falsch, weil der hohe Wert einer partiellen Zustandsdichte, hier meist der d-Zustandsdichte, die Berücksichtigung von Mehrfachstreuung erfordern würde. Man entnimmt deshalb die Gesamtzustandsdichte dem Experiment und subtrahiert die in guter Näherung richtigen kleinen partiellen Zustandsdichten, um den Wert der einen hohen Zustandsdichte zu erhalten.

Beispielsweise ist  $N_d(0) = N_{BS}(0) - N_s(0) - N_p(0)$  wobei s, p, d wie üblich für die Drehimpulse  $\ell = 0, 1, 2$  steht.

Eine detaillierte Bandstrukturrechnung wird so vermieden, weil direkt die Größe  $\eta$  in der McMillan-Formel bestimmt wird.

In mehreren Arbeiten<sup>20, 67, 68</sup> wurde diese Methode dann auf verschiedene ÜM, aber auch auf NbN und PdH mit qualitativ befriedigendem Resultat angewandt.

Bei überwiegender d-Streuung ergibt sich näherungsweise

$$\eta = \frac{2E_F \sin^2 \delta_2(E_F)}{\pi \frac{d}{dE} |\delta_2(E_F)|}$$

dabei ist  $E_F$  die Fermienergie und  $\delta_2(E_F)$  die d-Streuphase bei  $E_F$ . Da hier bei stark streuenden ÜM  $\delta_2(E_F) \approx \pi/2$  ist, hängt  $\eta$  nur noch von der Energieableitung der Streuphase bei  $E_F$  ab, also näherungsweise von der dazu analogen Breite der Resonanz. Es wird gezeigt, daß diese Resonanzbreite unter Druck immer zunimmt d.h.  $\eta$  bei Volumenverkleinerung immer steigt<sup>69</sup>.

Ist aber die Streuphase  $\delta_2(E_F)$  nicht in der Nähe einer Resonanz, sondern in der Nähe von  $\pi$ , so wird in obiger Gleichung der Ausdruck  $\sin^2 \delta_2(E_F)$  klein und  $\eta$  wird weniger druckabhängig.

Analog sieht es für die s-Streuung vom Wasserstoff und für die p-Streuung vom Kohlenstoff bzw. Stickstoff aus. Damit ist der beobachtete Sachverhalt eines stärkeren Druckeinflusses auf  $T_c$  bei schon höherem  $T_{CO}$  im Einklang.

Erste Rechnungen von Winter<sup>70</sup> für die Verbindung  $Th_4H_{15}$  zeigen beim Übergang von Thorium zum Hydrid einen wesentlichen Beitrag der eingebauten Wasserstoffatome zur Streuung. Dabei stellt sich heraus, daß sowohl im Th als auch im  $Th_4H_{15}$  keine partielle Zustandsdichte so hohe Werte erreicht, wie das beispielsweise beim Nb der Fall ist. Darüber hinaus wird der d-Anteil nicht verstärkt, aber der f-Anteil endlich, während er vorher vernachlässigbar klein war.

Zum quantitativen Vergleich ist jedoch eine genaue Rechnung unter Berücksichtigung des Phononenterms unerlässlich.

Aus der McMillan-Formel läßt sich dann bei bekannter Grüneisenkonstante eine Aussage über Vorzeichen und Größe des zu erwartenden Druckeffektes machen.

### Abschließende Bemerkungen

Die hohen positiven Druckeffekte des Thoriumhydrids - bzw. -deuterids lassen neben einer relativ großen Kompressibilität einen kleinen Wert für die Grüneisenkonstante  $\gamma_G$  erwarten. Zusammen mit den ersten Ergebnissen von Winter für die erhöhte Elektron-Phonon-Wechselwirkung durch den Einbau von Wasserstoff läßt sich im Rahmen der Theorie von Gomersall und Mitarbeitern<sup>20, 68</sup> auch die  $T_c$ -Zunahme bei Volumenverkleinerung qualitativ verstehen. Inwieweit der angeführte Einfluß von Magnetismus auf den Druckeffekt eine Rolle spielt, könnte durch eine Suszeptibilitätsmessung unter Druck nachgeprüft werden.

Bei den Thoriumcarbonitriden stellt man deutlich kleinere Effekte, sowohl bezüglich der  $T_c$ -Erhöhung gegenüber der des Thoriumhydrids, als auch bei den Druckeffekten fest. Die im untersuchten Druckbereich von 26 kbar lineare Abhängigkeit vom Druck läßt eine geringere Kompressibilität erwarten. So überlagert sich im Ausdruck für  $\lambda$  einer vermutlich schwächeren p- oder d-Resonanz noch ein gestiegener negativer Gitterbeitrag. Deutlich wird dies durch den starken  $T_c$ -Abfall bei Annäherung an ThC. Das angeführte Valenzargument ist dann hier nur Ausdruck einer optimal ausgebildeten kovalenten Bindung und die verschwindende Übergangstemperatur eine Folge der gestiegenen Phononenfrequenzen.

Da uns keine Phononendispersionsmessungen an Thoriumcarbonitriden bekannt sind, bleibt abzuwarten, was die Theorie von Gomersall und Mitarbeitern im Detail ergibt.

## Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup>Decker W.R. und Finnemore D.K., Phys.Rev. 172, 430 (1968)
- <sup>2</sup>Hill H.H., Physica 55, 186 (1971)
- <sup>3</sup>Hill H.H., White R.W., Lindsay J.D.G. und Struebing V.O., Sol.St.Comm.15, 49 (1974)
- <sup>4</sup>Brodsky M.B., Conference on Rare Earth and Actinides, Durham, U.K. (1971)  
Galleani d'Agliano E., Jullien R. und Coqblin B., Conference on Rare Earth and Actinides, Durham, U.K. (1971)
- <sup>5</sup>Kmetko E.A. und Hill H.H., Nuclear Metallurgy, 17, I, (1970)  
(Edited by Miner W.N.) Plutonium and other actinides, 233  
und weitere Beiträge zu dieser Konferenz
- <sup>6</sup>Fowler R.D., Lindsay J.D., White R.D., Hill H.H. und Matthias B.T. Phys.Rev.Lett. 19, 892 (1967)
- <sup>7</sup>Smith T.F. und Fisher E.S., J.Low Temp.Phys.12, 631 (1973)
- <sup>8</sup>Matthias B.T., J.De Physique, Colloque C1, 32, 607 (1971)
- <sup>9</sup>Fertig W.A., Moodenbaugh A.R. und Maple M.B., Phys.Lett.38A, 517 (1972)
- <sup>10</sup>Satterthwaite C.B. und Toepke I.L., Phys.Rev.Lett.25, 741 (1970)
- <sup>11</sup>Matthias B.T., Geballe T.H. und Compton V.B., Rev.Mod.Phys.35 1 (1963)
- <sup>12</sup>Schroder E., Z.Naturforsch. 12a, 247 (1957)
- <sup>13</sup>Ziegler W.T. und Young R.A., Phys.Rev.90, 115 (1953)
- <sup>14</sup>Skoskiewicz T., Phys.Stat.Sol.(a), 11, K 123 (1972)
- <sup>15</sup>Stritzker B. und Buckel W., Z.Phys. 257, 1 (1972)
- <sup>16</sup>Stritzker B., private Mitteilung
- <sup>17</sup>Bennemann K.H. und Garland J.W., Bull.Am.Phys.Soc.18, 326 (1972)
- <sup>18</sup>Stritzker B., Dissertation Universität Karlsruhe (1973)
- <sup>19</sup>Gomersall I.R. und Gyorffy B.L., J.Phys.F.3, L138 (1973)
- <sup>20</sup>Giorgi A.L., Szklarz E.G. und Krupka M.C. in "Superconductivity in d- and f-band metals", herausgegeben von D.H.Douglas, AIP Conf.Proc.4, 147 (1972)

- <sup>22</sup>Dietrich M., Gey W., Rietschel H. und Satterthwaite C.B.,  
Sol.St.Comm.15, 941 (1974)
- <sup>23</sup>Satterthwaite C.B. und Peterson D.T., J.Less Common Metals 26,  
361 (1972)
- <sup>24</sup>Zachariasen W.H., Acta Crystallogr.6, 393 (1953)
- <sup>25</sup>McMillan W.L., Phys.Rev. 167, 331 (1968)
- <sup>26</sup>Satterthwaite C.B. und Miller J.F., private Mitteilung
- <sup>27</sup>Bennemann K.H. und Garland J.W. in "Superconductivity in d-  
and f-band metals", herausgegeben von D.H.Douglas, AIP Conf.  
Proc.4, 103 (1972)
- <sup>28</sup>Schreiber D.S., Sol.St.Comm.14, 177 (1974)
- <sup>29</sup>Libowitz G.G. in "Metal Hydrides" S.491, Academic Press,  
New York und London (1968)
- <sup>30</sup>Schneider T. und Stoll E., Physica 55, 702 (1971)
- <sup>31</sup>Hill H.H., White R.W., Szklarz E.G. und Giorgi A.L., Symposium  
on superconductivity and lattice instabilities, Gatlinburg USA  
(1973)
- <sup>32</sup>Temperature Controller 3010, Fa.Thor, England
- <sup>33</sup>Jayaraman A., Hutson A.R., McFee J.H., Coriell A.S. und  
Maines R.G., Rev.Sci.Inst.38, 44 (1967)
- <sup>34</sup>Chu C.W., Dissertation, University of California, San Diego USA  
(1968)
- <sup>35</sup>Fa. Weber, Stuttgart
- <sup>36</sup>GT 05 Fa. Krupp, Essen
- <sup>37</sup>Vakuumschmelze, Hanau
- <sup>38</sup>Deutsche Beryllium, Oberursel
- <sup>39</sup>Smith T.F., J.Low Temp.Phys.6, 171 (1972)
- <sup>40</sup>Ultrafort 303 von Deutsche Edelstahlwerke, Krefeld; TH 10 von  
Krupp, Essen; Triumphator und DBS von Schoeller-Bleckmann,  
Düsseldorf
- <sup>41</sup>Harz X 183/2472 + Härter HY 905 von Fa. Ciba-Geigy, (CH)
- <sup>42</sup>Silicontrennmittel Fa. Wacker Chemie, München
- <sup>43</sup>Schawlow A.L. und Devlin G.E., Phys.Rev.113, 120 (1959)

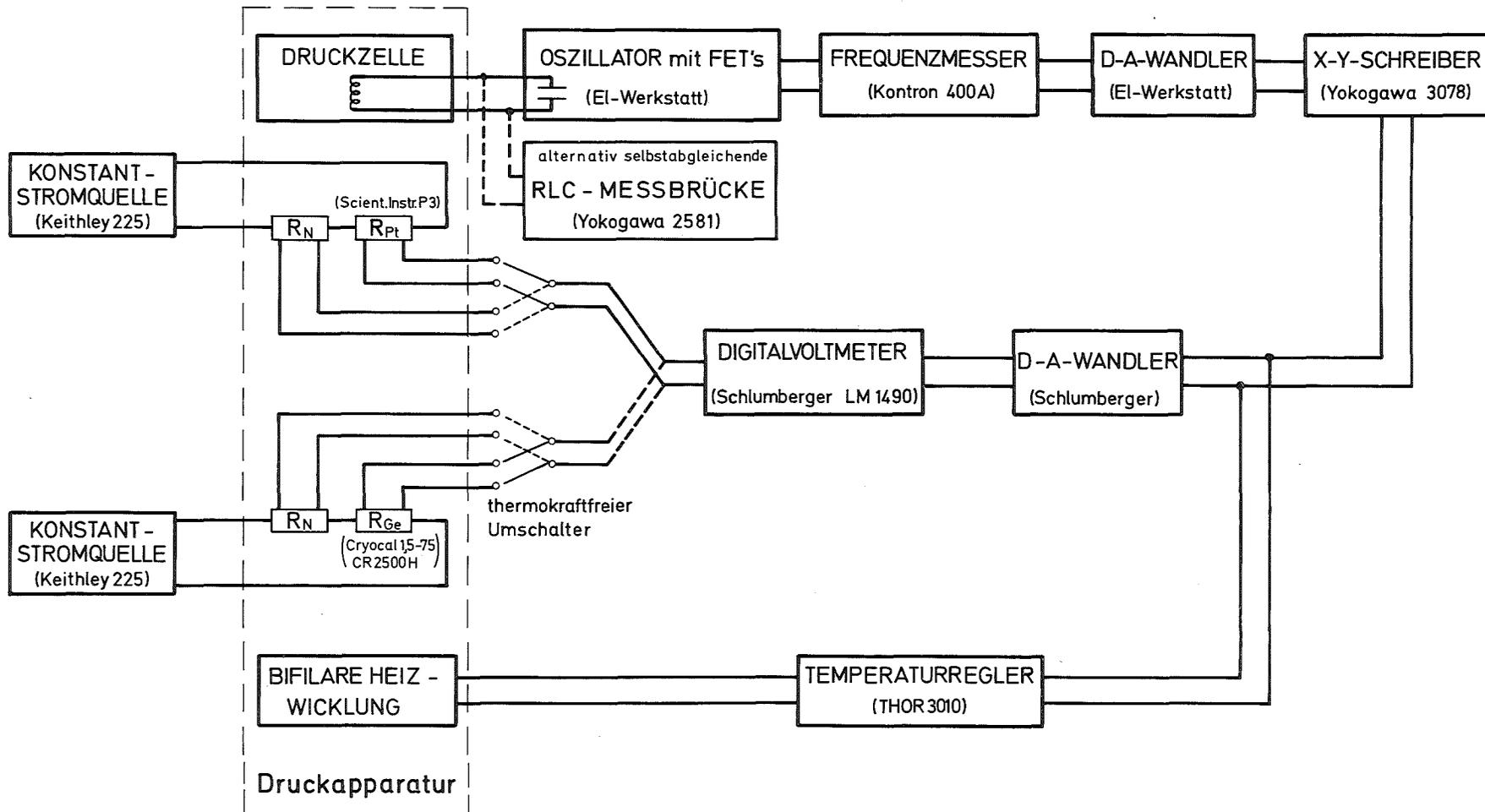
- <sup>44</sup>Lebeau C. und Pinel J., J.Phys.E 4, 857 (1971)
- <sup>45</sup>Varmazis C. und Strongin M., Phys.Rev. B10, 1885 (1974)
- <sup>46</sup>Lyneis C.M., Dissertation Stanford University, California USA (1974)
- <sup>47</sup>Jennings L.D. und Swenson C.A., Phys.Rev.112, 31 (1958)
- <sup>48</sup>Smith T.F. und Chu C.W., Phys.Rev. 159, 353 (1967)
- <sup>49</sup>Smith T.F., Chu C.W. und Maple M.B., Cryogenics 9, 53 (1969)
- <sup>50</sup>Birch F., J. Geophys.Res. 57, 227 (1952)
- <sup>51</sup>Cryocal 1.5-75 CR 2500 H, Fa.Cryocal, Florida Beach USA
- <sup>52</sup>P 3, Scientific Instruments, Lake Worth, Florida USA
- <sup>53</sup>Caton R. und Satterthwaite C.B., Bull.Am.Phys.Soc.II 19, 348 (1974)
- <sup>54</sup>Wicke E. und Otto K., Z.Phys.Chem.31, 222 (1962)
- <sup>55</sup>Thümmeler F., Wedemeyer H. und Politis C., KFK 1023, Kernforschungszentrum Karlsruhe
- <sup>56</sup>Benz R., J.Nucl.Mater.31, 93 (1969)
- <sup>57</sup>Eichler A. und Wittig J., Z.Angew.Phys.25, 319 (1968)
- <sup>58</sup>Diffelen leicht Fa. Leybold Heraeus, Frankfurt
- <sup>59</sup>Neubauer H., Z.Phys.226, 211 (1969)
- <sup>60</sup>Palmy C., Dissertation 4546, ETH Zürich (CH) (1970)
- <sup>61</sup>Gladstone G., Jenson M.A. und Schrieffer J.R. in "Superconductivity"; herausgegeben von R.D.Parks, Dekker, New York
- <sup>62</sup>Toth L.E., "Transition Metal Carbides and Nitrides" Academic Press New York und London (1971)
- <sup>63</sup>Weber W., Dissertation TU München (1972)
- <sup>64</sup>Bilz H., Z.Phys. 153, 338 (1958)
- <sup>65</sup>Smith H.G. und Gläser W., Phys.Rev.Lett.25, 1611 (1970)
- <sup>66</sup>Geerk J., private Mitteilung
- <sup>67</sup>Evans R., Gaspari G.D. und Gyorffy B.L., J.Phys.F 3, 39 (1973)
- <sup>68</sup>Klein B.M. und Papaconstantopoulos D.A., Phys.Rev.Lett.32 1193 (1974)
- <sup>69</sup>Ratti V.K., Evans R. und Gyorffy B.L., J.Phys.F 4, 371 (1974)
- <sup>70</sup>Winter H., wird veröffentlicht

## Bildunterschriften

- Abb. 1: Übergangstemperatur und Gitterkonstante der quasi-binären Legierungsreihe  $\text{ThC}_x\text{N}_{1-x}$  aus Ref. <sup>21</sup>
- Abb. 2: Blockschaltbild vom Meßaufbau
- Abb. 3: Gesamtansicht des Kryostaten
- Abb. 4: Druckapparatur
- Abb. 5: Druckzylinder mit Spule in Flüssigkeitszelle
- Abb.6a: Druckzylinder verschiedener Bauart  
b: Ansicht der Druckapparaturen
- Abb. 7: Druckstempel mit Spule und Durchführung
- Abb. 8: Peakeffekt an Reinstblei dicht unterhalb  $T_c$
- Abb. 9: Schreiberkurven von Übergängen zur Supraleitung der  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ - und  $\text{Th}_4\text{D}_{15}$ -Proben
- Abb.10: Vergleich  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  (Probe 1 und 2) mit  $\text{Th}_4\text{D}_{15}$
- Abb.11: Diffraktometeraufnahmen vom  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  I,  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  I+II und  $\text{Th}_4\text{D}_{15}$
- Abb.12: Vergleich des Hoch(II)- und Niedrig(I)- $T_c$ -Anteils von  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  I+II (Probe 2) unter Druck
- Abb.13: Suszeptibilitätsänderung von  $\text{UD}_3$  am ferromagnetischen Übergang unter Druck
- Abb.14: Curietemperatur von  $\text{UD}_3$  in Abhängigkeit vom Druck
- Abb.15: Übergangstemperatur von vier Thoriumcarbonitridproben in Abhängigkeit vom Druck



Abb. 2 Blockschaltbild vom Meßaufbau



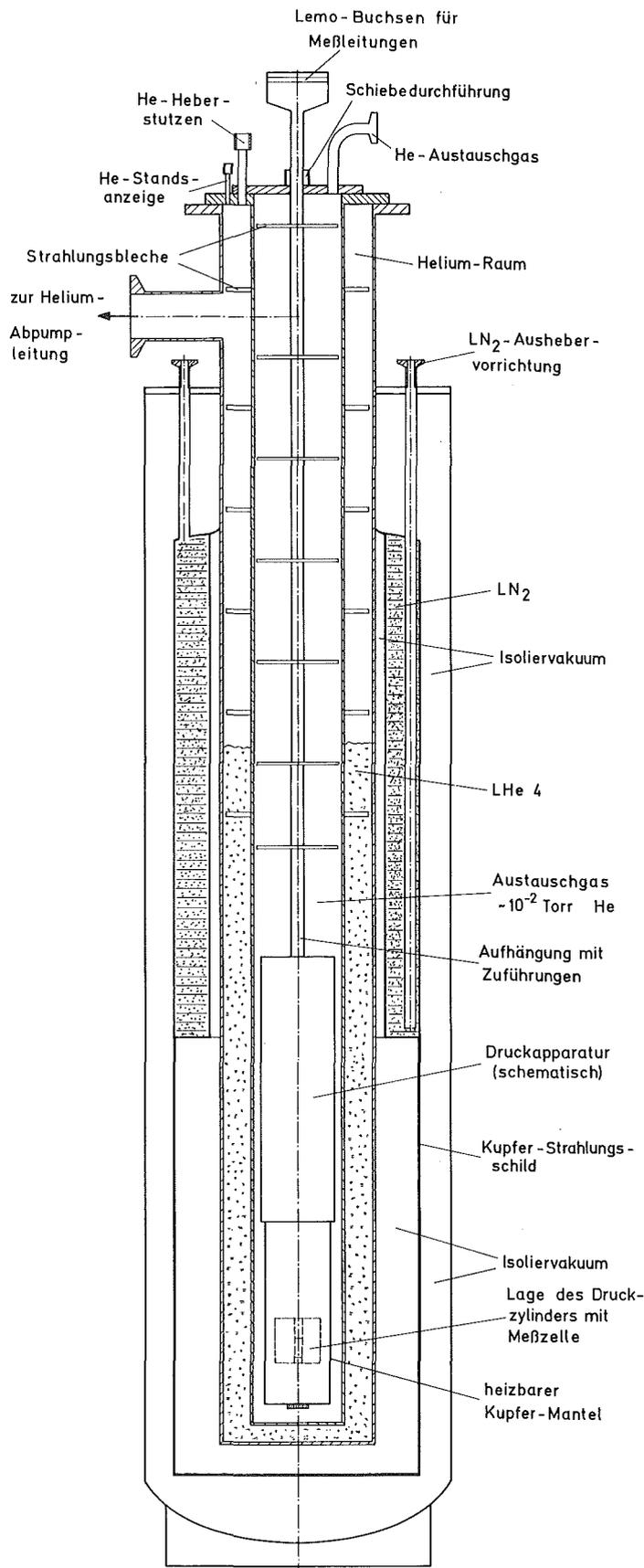
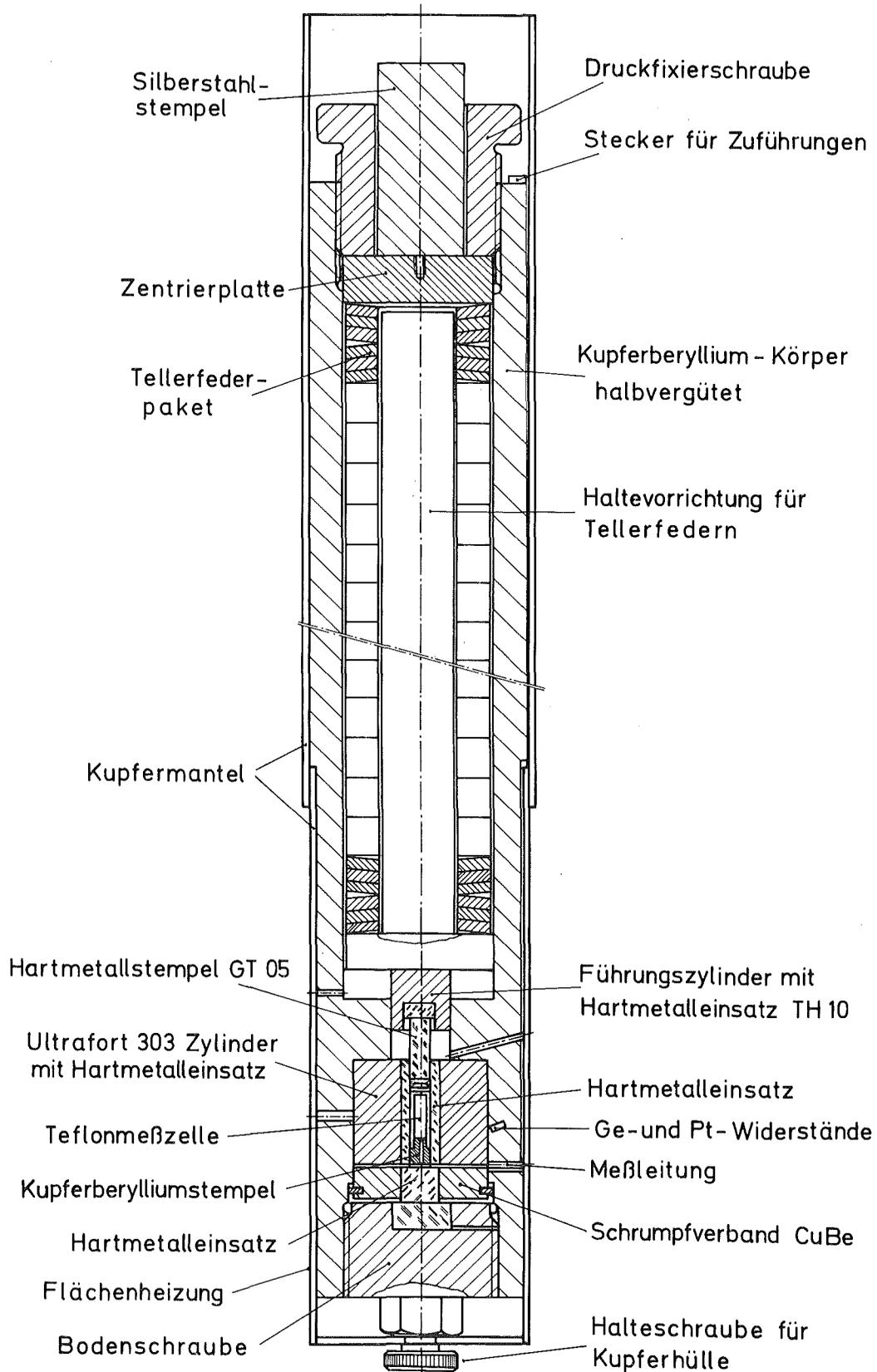
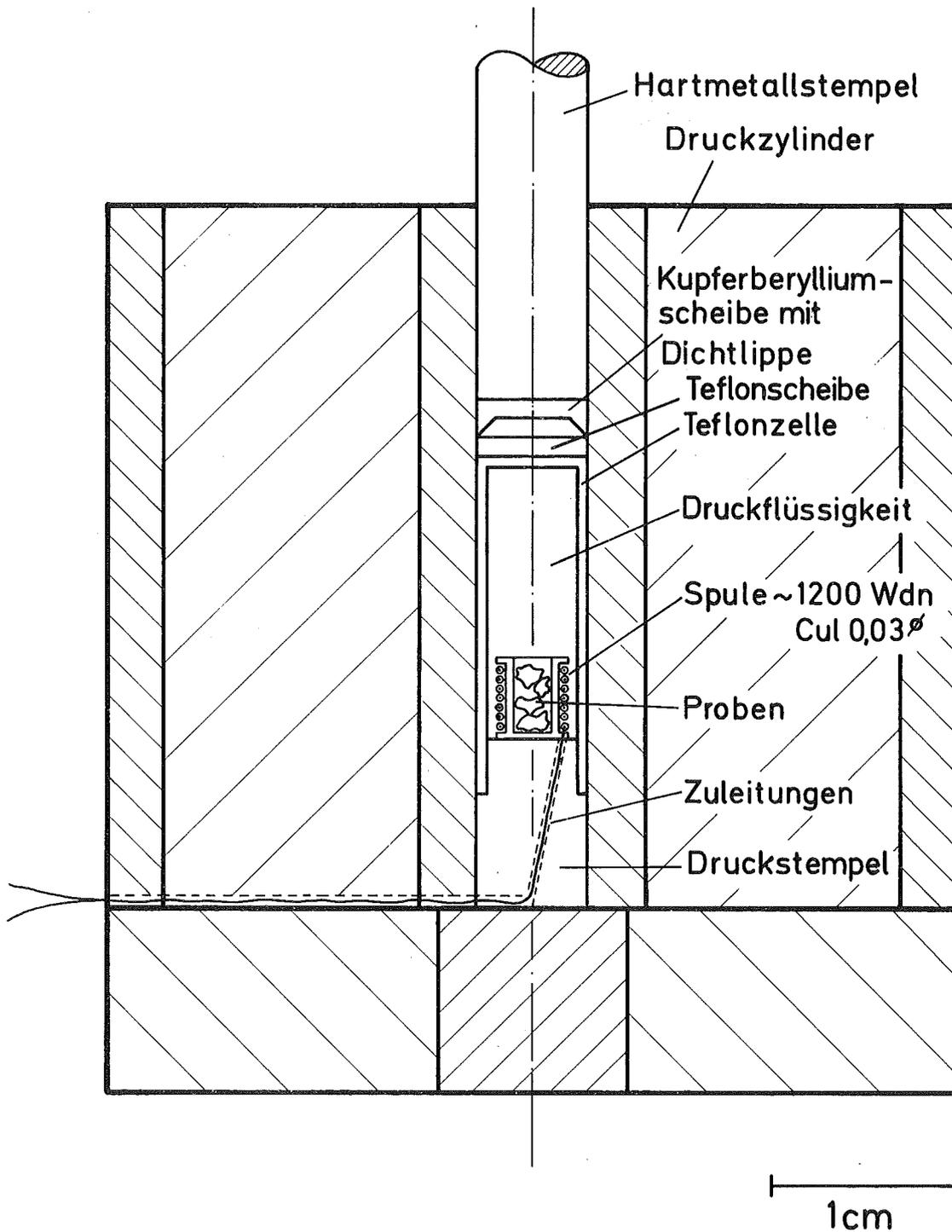


Abb.3 Gesamtansicht des Kryostaten



**Abb.4** Druckapparatur



**Abb. 5** Druckzylinder mit Spule  
in Flüssigkeitszelle

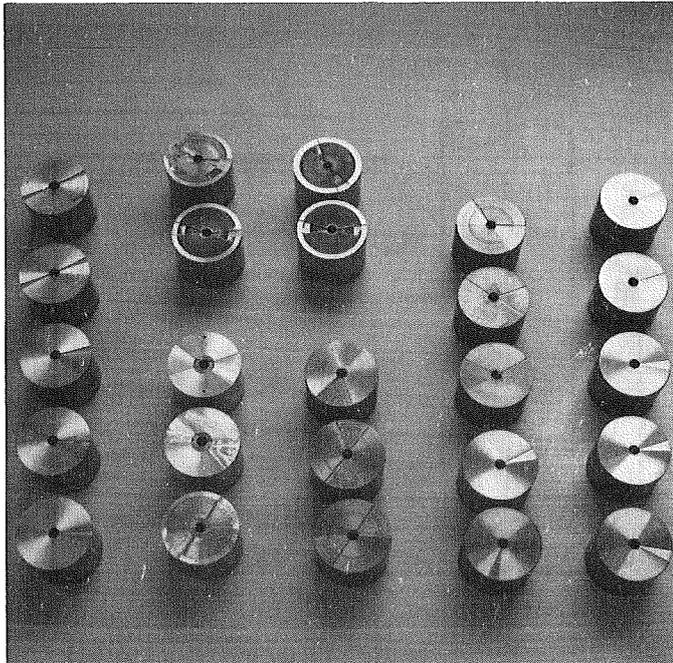


Abb. 6 a Druckzylinder verschiedener Bauart

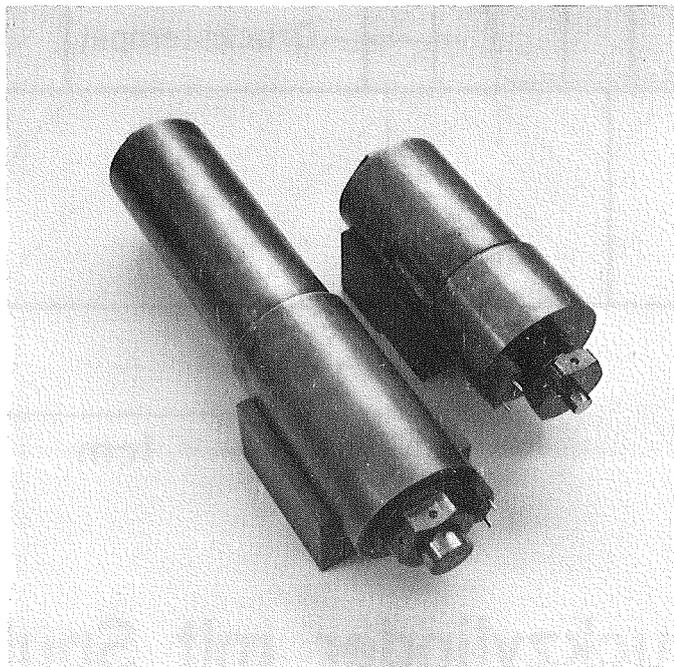
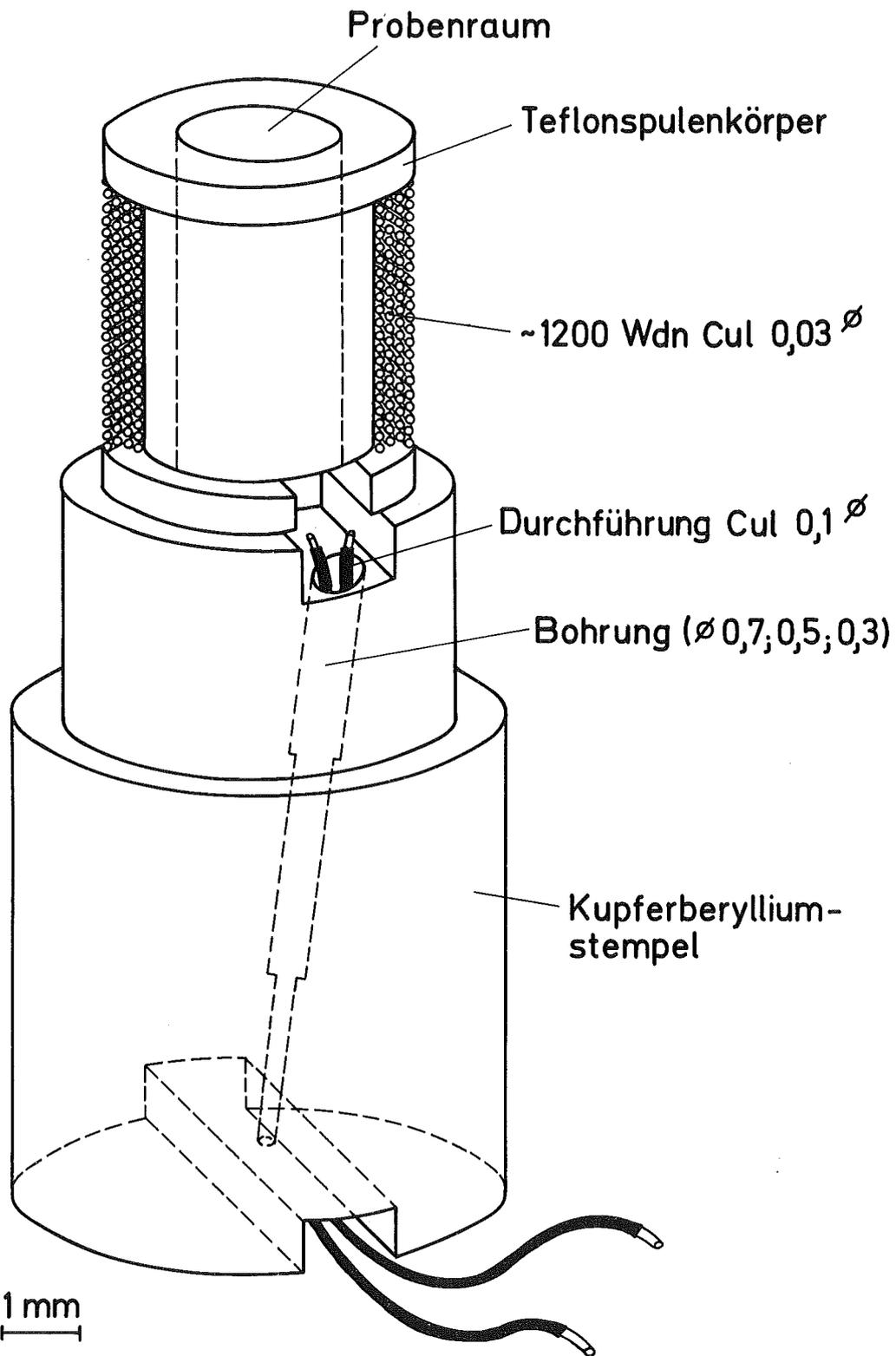
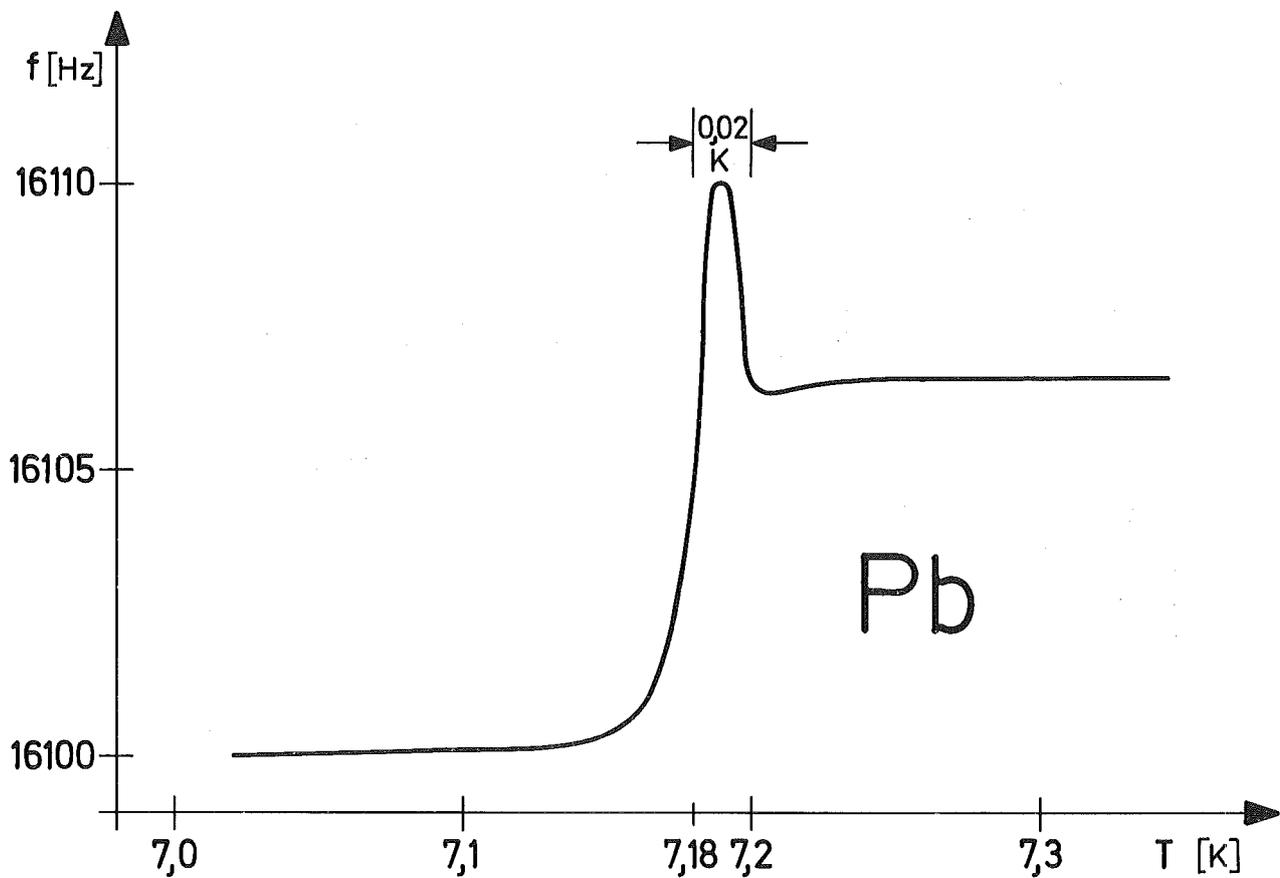


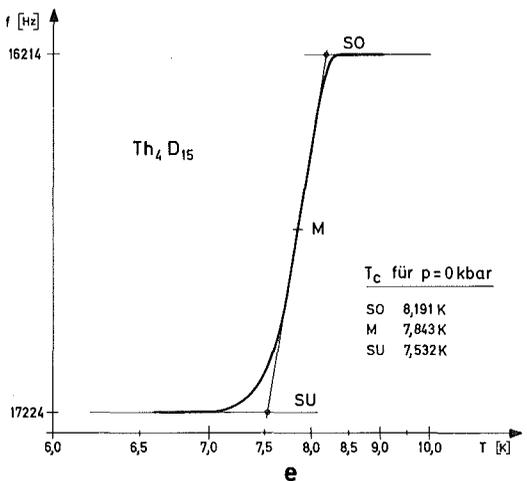
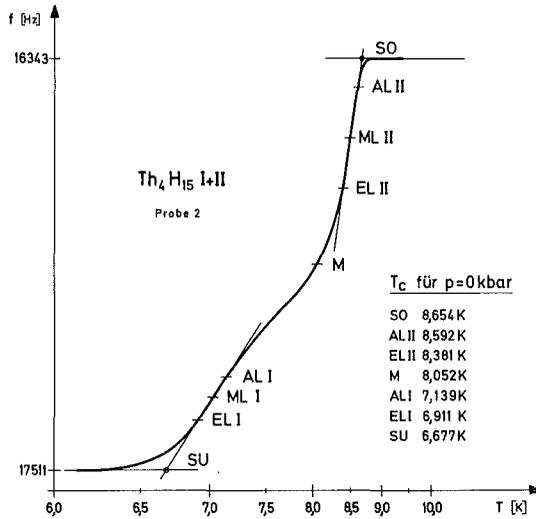
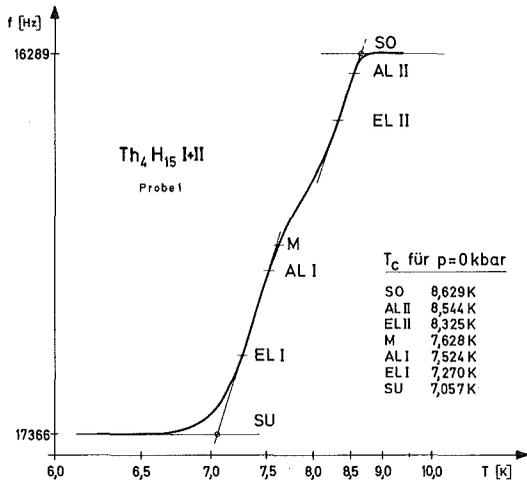
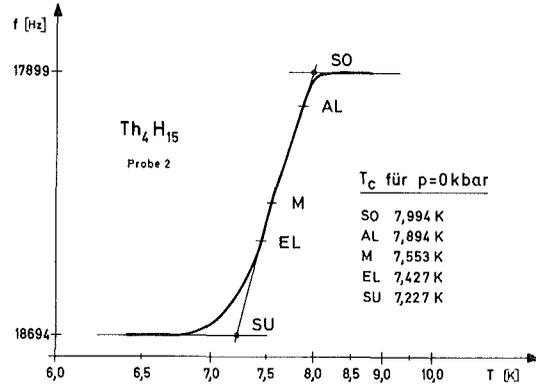
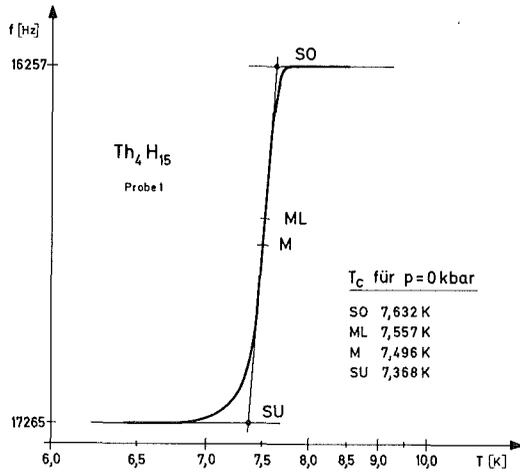
Abb. 6 b Ansicht der Druckapparaturen



**Abb.7** Druckstempel mit Spule  
und Durchführung



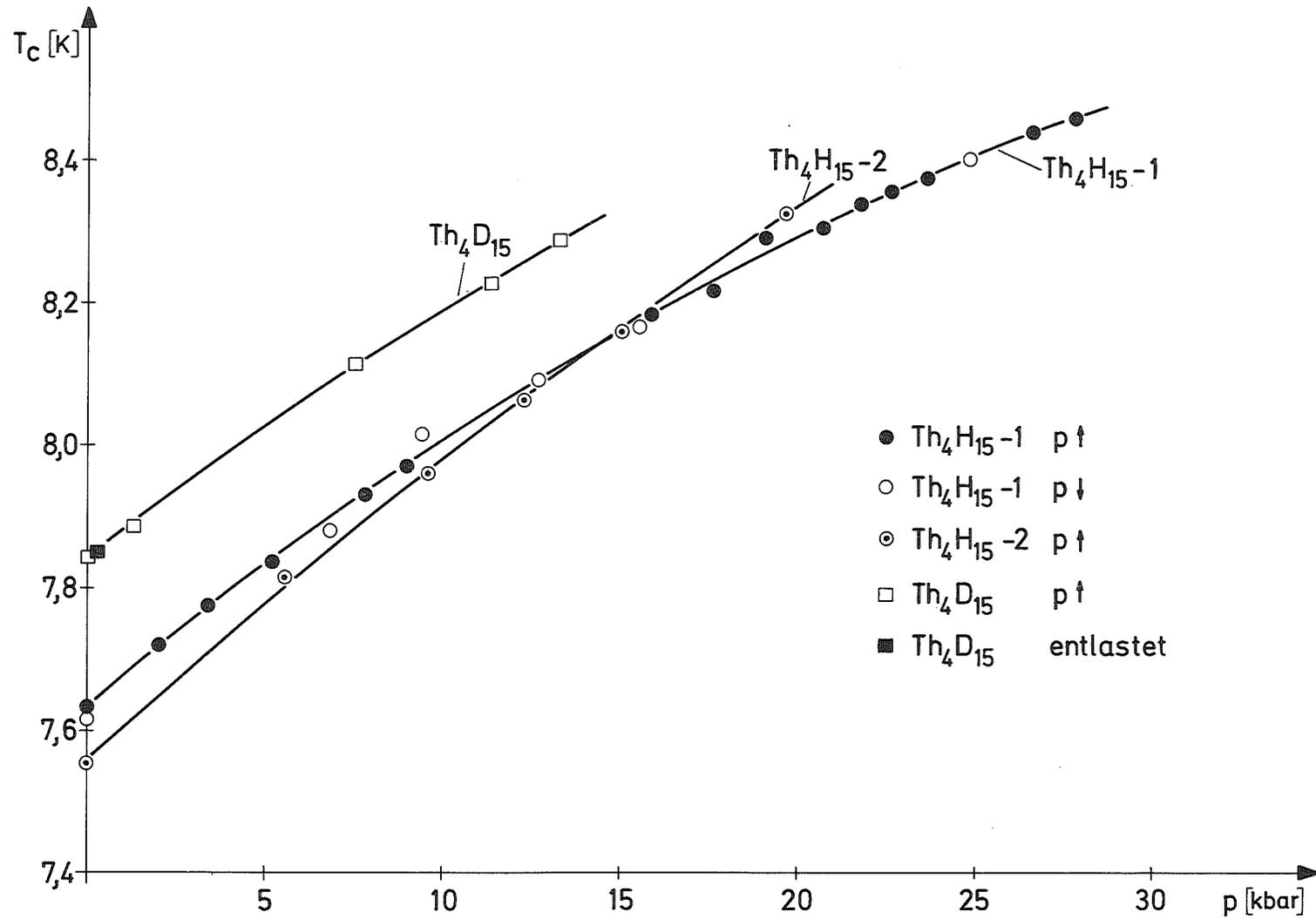
**Abb. 8** Peakeffekt an Reinstblei dicht  
unterhalb  $T_c$



Zur  $T_c$ -Definition verwendete Symbole:

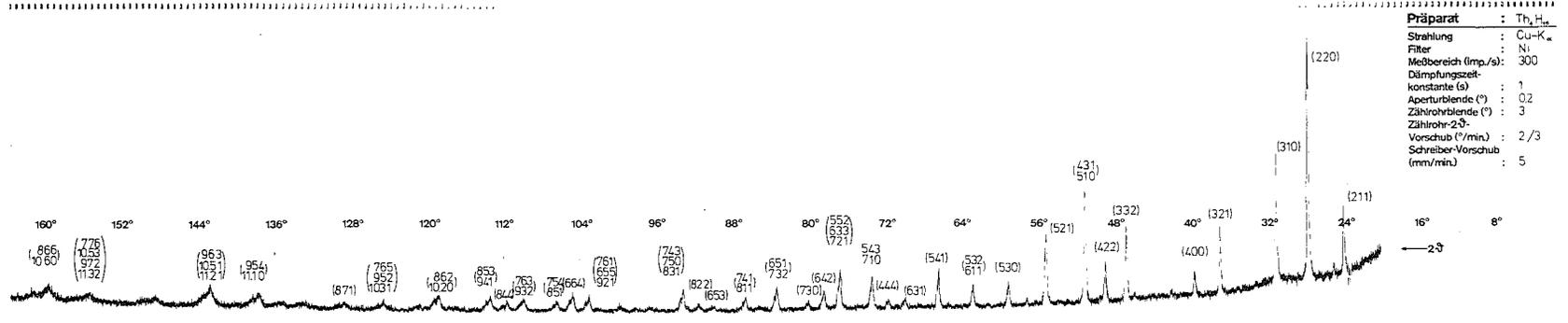
- SO = Schnittpunkt oben
- AL = Anfang linearer Bereich
- ML = Mitte linearer Bereich
- EL = Ende linearer Bereich
- M = Mitte des Gesamtüberganges
- SU = Schnittpunkt unten

**Abb. 9** Schreiberkurven von Übergängen zur Supraleitung der Th<sub>4</sub>H<sub>15</sub> - und Th<sub>4</sub>D<sub>15</sub> - Proben

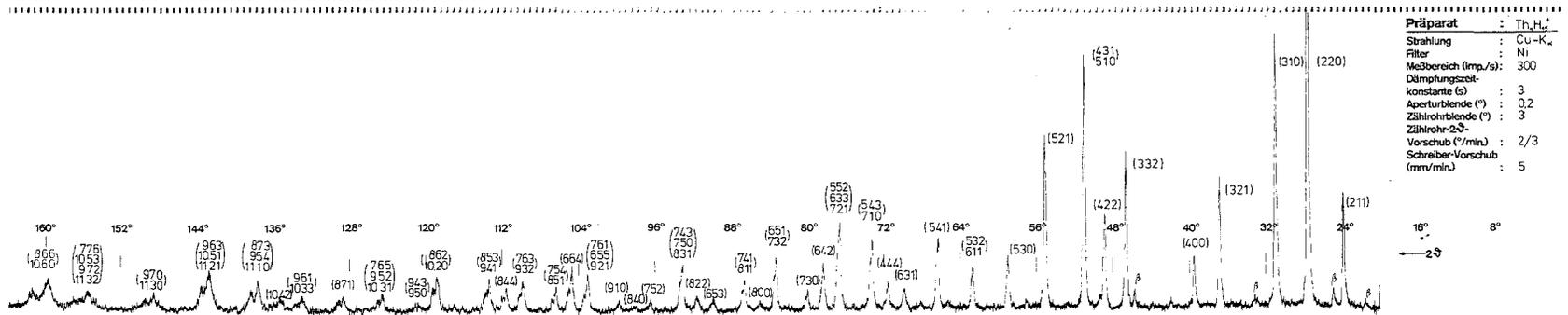


**Abb.10** Vergleich von  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  (Probe 1 und 2) mit  $\text{Th}_4\text{D}_{15}$

$\text{Th}_4\text{H}_{15}\text{I}$



$\text{Th}_4\text{H}_{15}\text{I-II}$



$\text{Th}_4\text{D}_{15}$

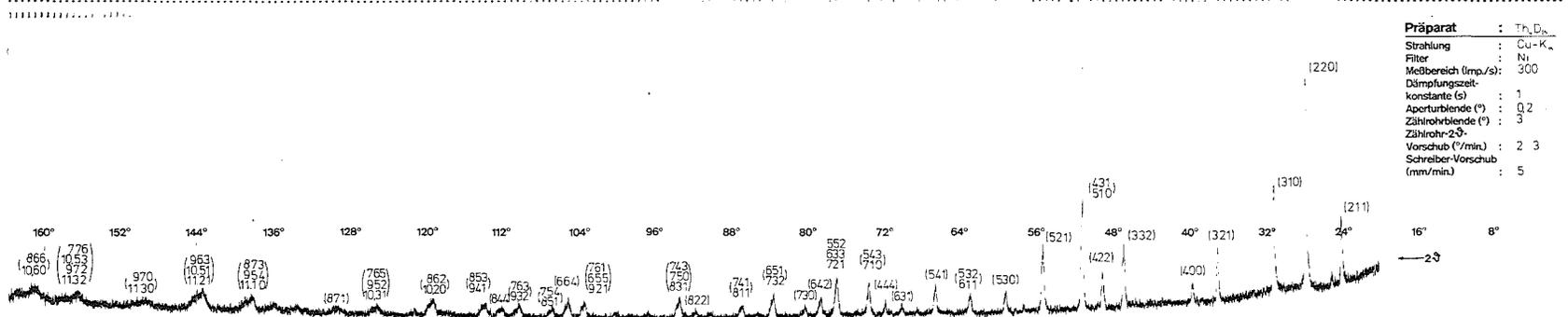


Abb.11 Diffraktometeraufnahmen vom  $\text{Th}_4\text{H}_{15}\text{I}$ ,  $\text{Th}_4\text{H}_{15}\text{I-II}$  und  $\text{Th}_4\text{D}_{15}$

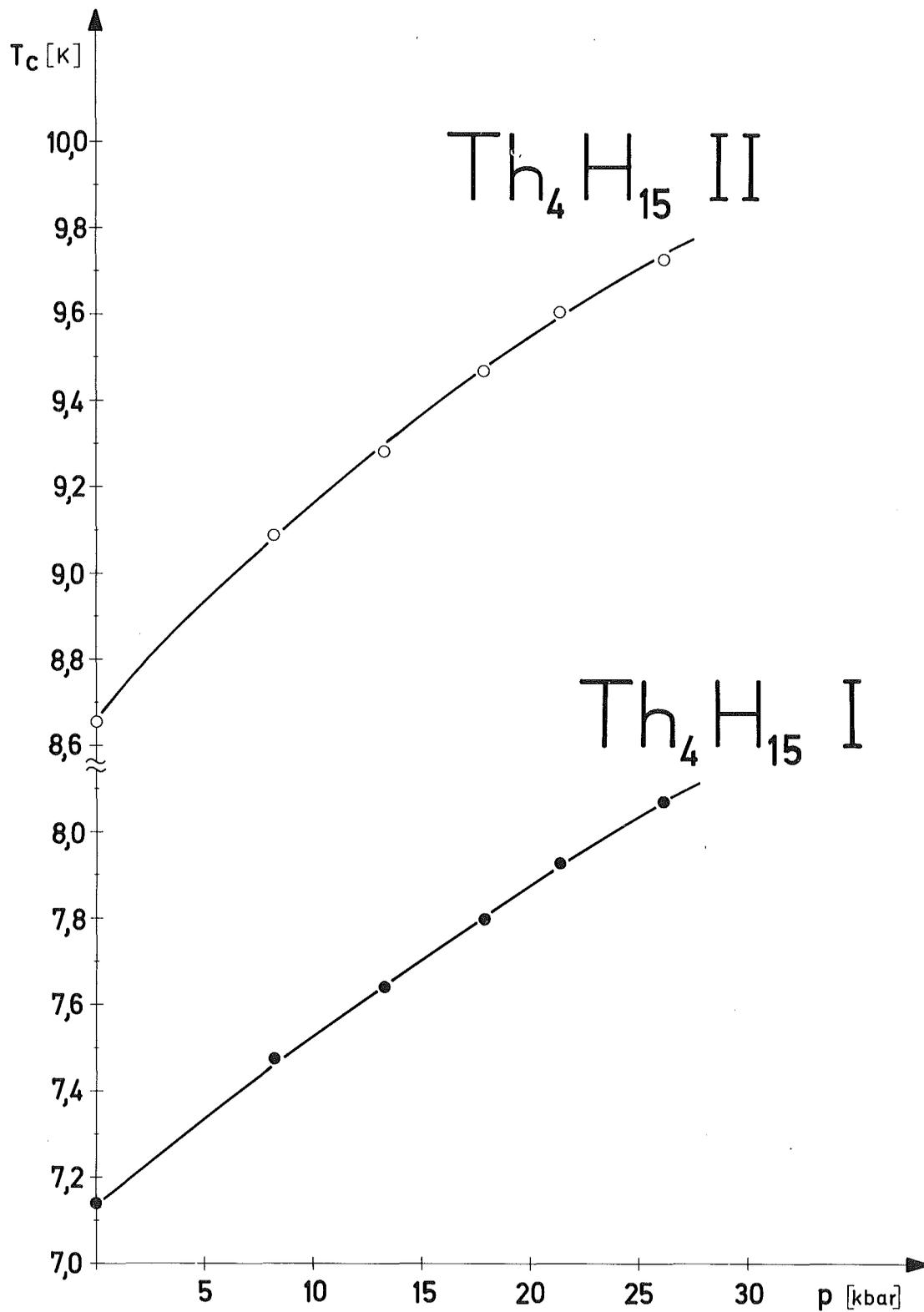


Abb.12 Vergleich des Hoch(II)- und Niedrig(I)- $T_c$ -Anteils von  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  I+II (Probe 2) unter Druck

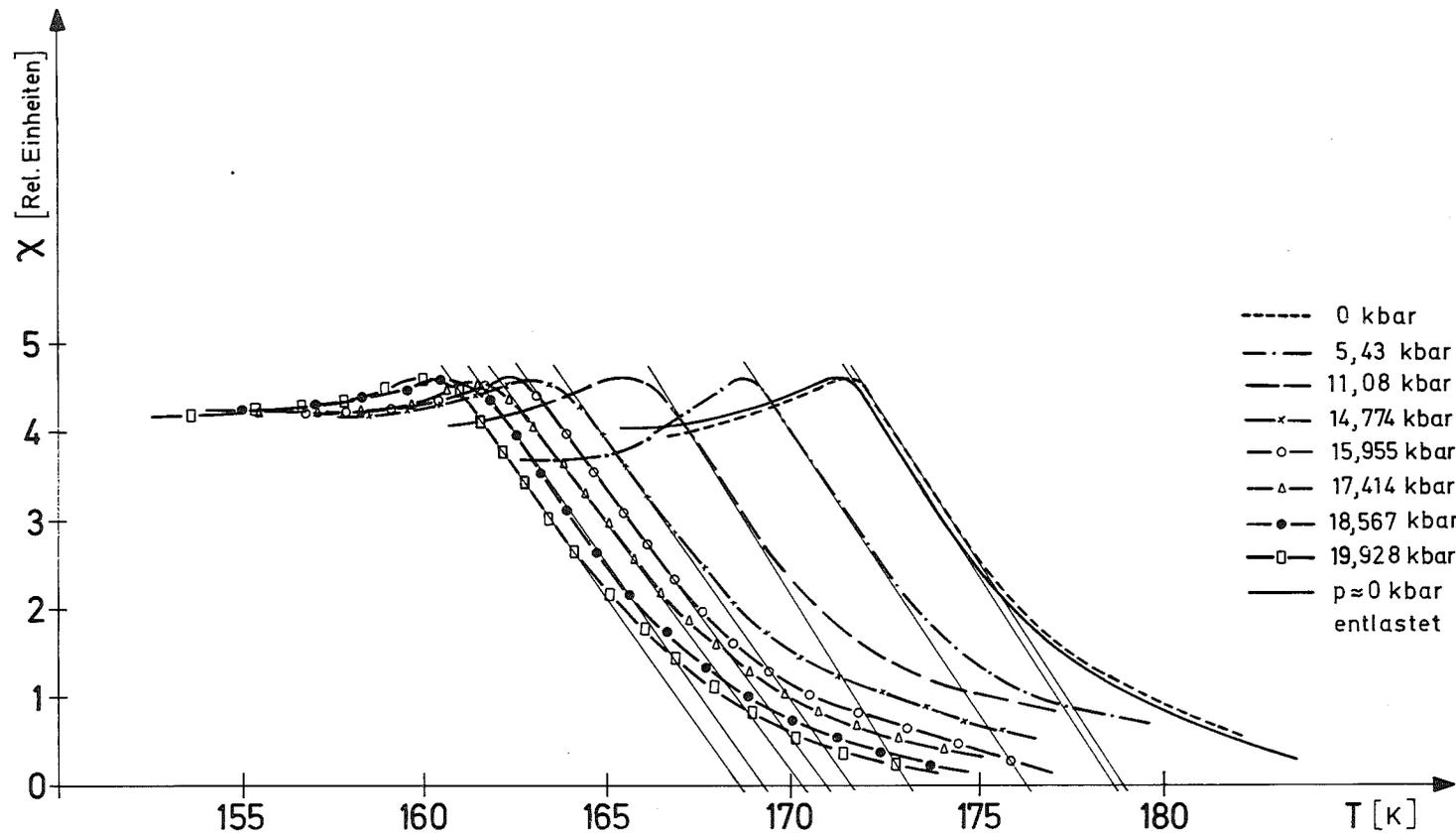
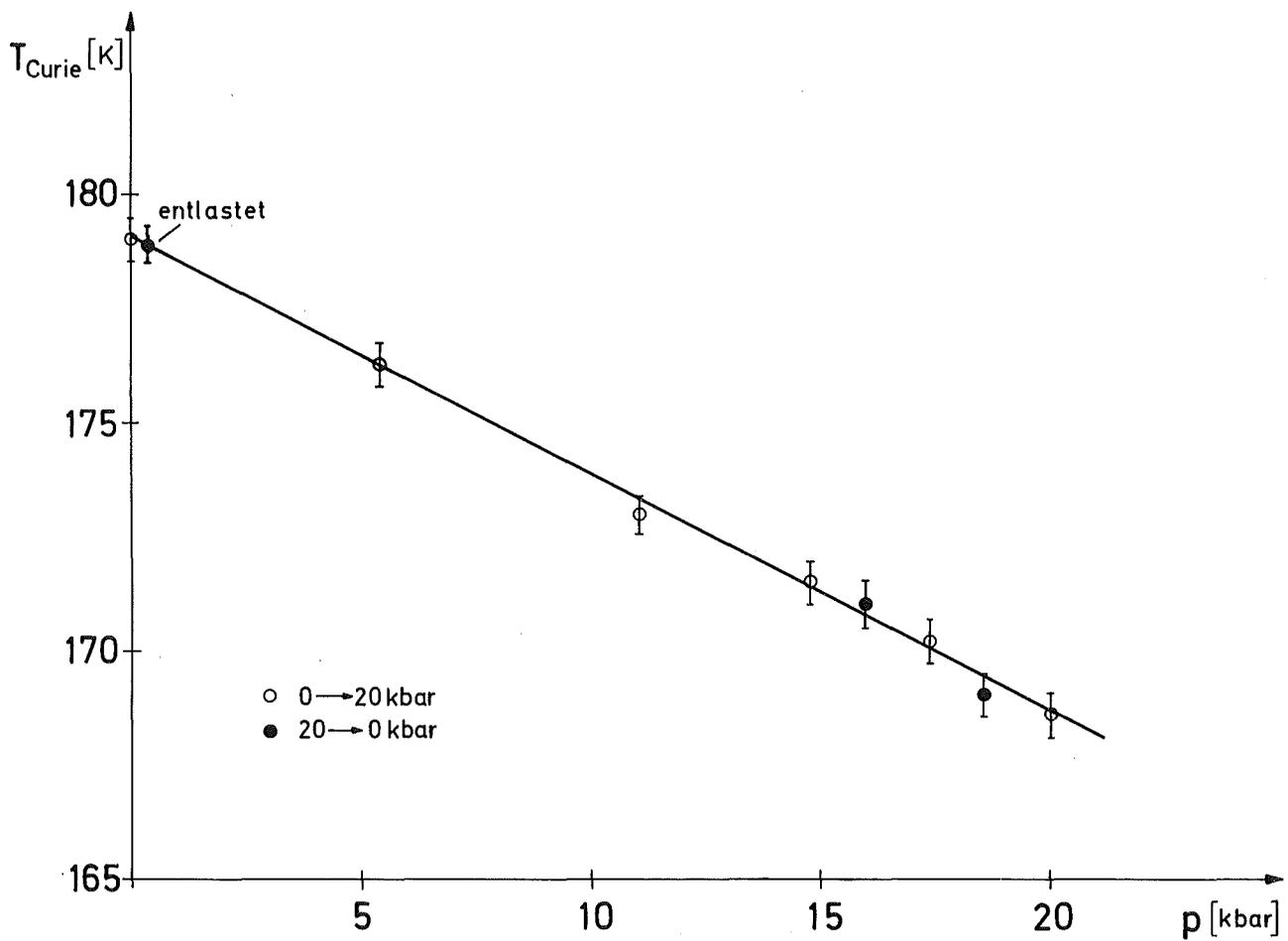


Abb.13 Suszeptibilitätsänderung von  $UD_3$  am ferromagnetischen Übergang bei verschiedenen Drücken ( $T_{Curie}$  aus Extrapolation)



**Abb.14** Curietemperatur von  $\text{UD}_3$  in Abhängigkeit vom Druck

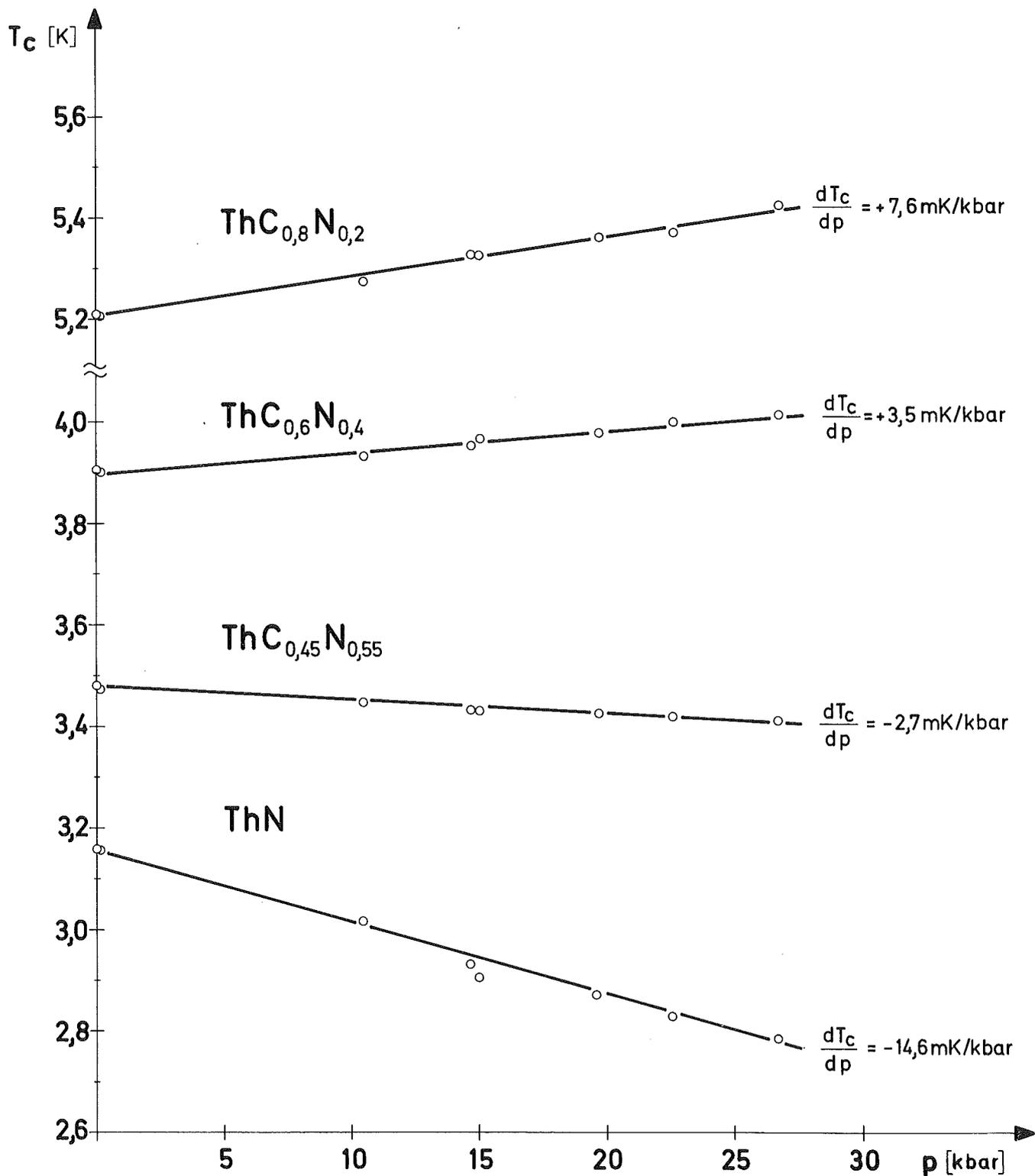


Abb.15 Übergangstemperatur von vier Thoriumcarbonitrid -  
proben in Abhängigkeit vom Druck