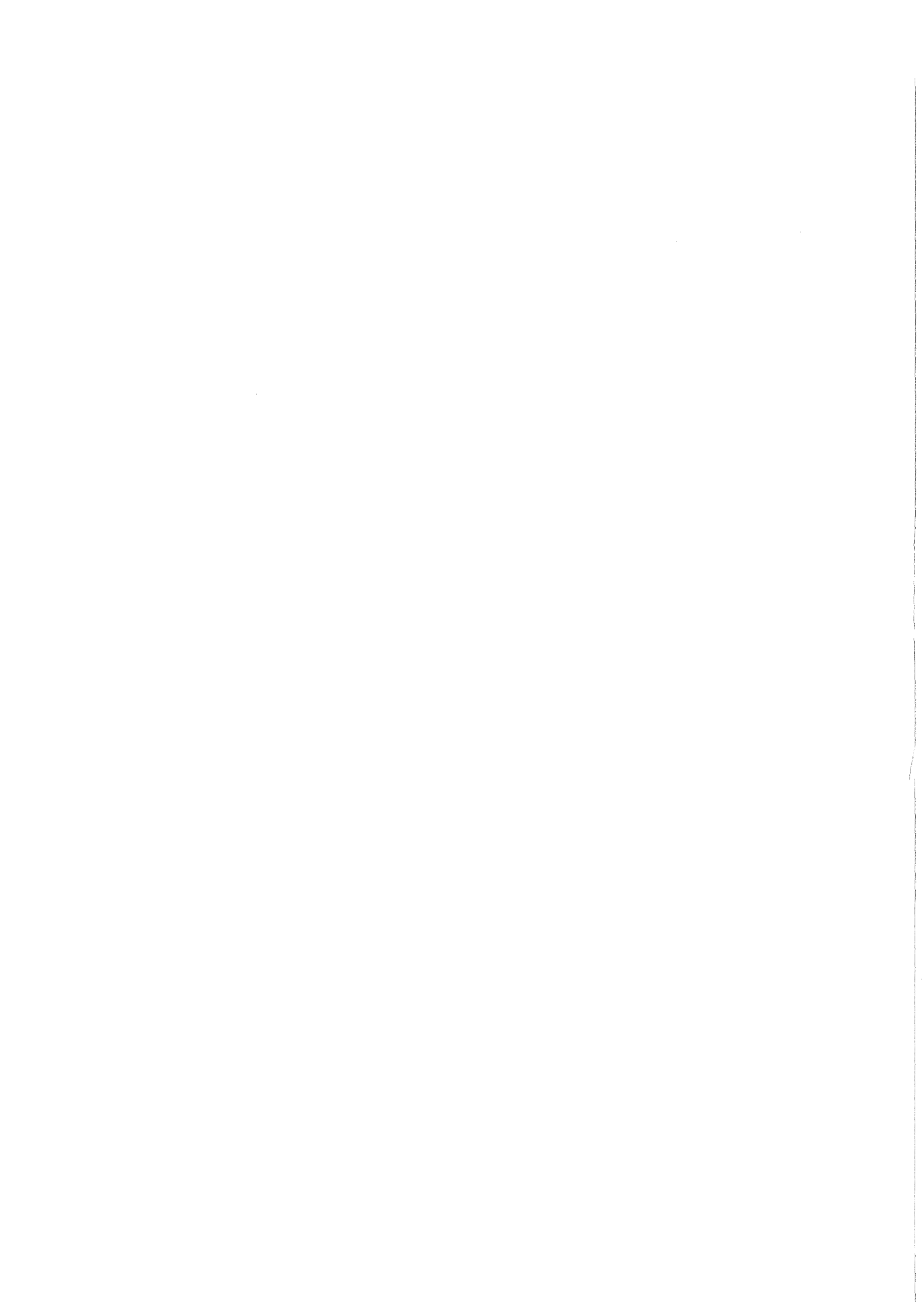


KfK 3773
Juli 1984

**Supraleitung, Spinfluktuationen
und Gitterinstabilität bei
 V_2ZrH_x**

H. Keiber
Institut für Technische Physik

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Technische Physik

KfK 3773

Supraleitung, Spinfluktuationen und
Gitterinstabilität bei $V_2ZrH_x^*$

H. Keiber

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

* von der Fakultät für Physik der Universität
Karlsruhe genehmigte Dissertation

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

ZUSAMMENFASSUNG

Zur Bestimmung der spezifischen Wärme kleiner Proben von nur ungefähr 100 mg Masse wurde ein Kalorimeter neu aufgebaut. Die Apparatur ist so konzipiert, daß Messungen zwischen 1.5 K und 30K nach der adiabatischen Methode auch in hohen äußeren Magnetfeldern von 13 Tesla durchgeführt werden können. Anhand von Eichmessungen an Germanium bei 0 und 13 Tesla kann die obere Grenze des Meßfehlers mit $\sim 2\%$ angegeben werden, wobei spezifische Wärmen von 10^{-7} Joule/Kelvin aufgelöst werden können.

Eingesetzt wurde die Apparatur zur Messung der spezifischen Wärme des Systems V_2ZrH_x . In Verbindung mit Suszeptibilitäts- und Neutronenstreuungsmessungen können der kubischen und rhomboedrischen Phase von V_2Zr eindeutig individuelle Sommerfeld-Konstanten γ zugeordnet werden. Das durch Vergleich mit Bandstrukturrechnungen erhaltene λ von 2.6 ist unter der Annahme reiner Elektron-Phonon-Wechselwirkung im Widerspruch zu der gemessenen Übergangstemperatur von nur 8.7 K. Dieses Ergebnis und die geringe Veränderung der Übergangstemperatur bei einer drastischen Änderung von γ nach dem kubisch \rightarrow rhomboedrischen Phasenübergang wurde dem Einfluß von Spinfluktuationen zugeschrieben.

Eine homogene Wasserstoffbeladung von V_2Zr ist nur oberhalb von $T \sim 260$ K möglich. Unterhalb dieser Temperatur kommt man über die Grenze eines Zweiphasengebietes. Zusammen mit Gitterkonstantenmessungen als Funktion der Temperatur konnte ein grobes Phasendiagramm erstellt werden.

Superconductivity, Spin Fluctuations and
Lattice Instability of V_2ZrH_x

ABSTRACT

A calorimeter was reassembled in order to determine the specific heat of small specimens of only approx. 100 mg mass. The equipment has been so designed that measurements between 1.5 K and 30K by the adiabatic method can be performed also in high external magnetic fields of 13 tesla. On the basis of calibration measurements on germanium at 0 and 13 tesla the upper limit of the measuring error can be given as $\sim 2\%$ with the possibility of resolving specific heats of 10^{-7} joule/kelvin.

The equipment was used to measure the specific heat of the V_2ZrH_x system. In combination with susceptibility and neutron scatter measurements individual Sommerfeld constants, γ , can be unequivocally attributed to the cubic and rhombohedral phases of V_2Zr . The value of λ of 2.6 obtained by comparison with calculations of the band structure is in contradiction to the measured transition temperature of only 8.7 K provided that exclusive electron-phonon interaction is assumed. This result and the minor change of the transition temperature following drastic change of γ after the cubic \rightarrow rhombohedral phase transition was assigned to the influence of spin fluctuations.

A homogeneous hydrogen load of V_2Zr is possible only above $T \sim 260$ K. Below this temperature the boundary of a two-phase domain is surpassed. With the help of measurements of the lattice constants as a function of the temperature it was possible to prepare a rough phase diagram.

Seite

| | | |
|------|---|----|
| I. | Einleitung - Problemstellung | 3 |
| II. | Experimentelles | 6 |
| II.1 | Aufbau des Kalorimeters | 6 |
| | Kryostateneinsatz | 6 |
| | Probenhalter | 9 |
| | Meßprinzip und elektronischer Aufbau | 11 |
| II.2 | Eichung und Vorversuche | 16 |
| | Eichung des Probenthermometers | 16 |
| | Messung und Korrektur der | |
| | zugeführten Wärmemenge | 19 |
| | Leermessung des Probenhalters | 21 |
| | Eichung des Probenhalters mit Germanium | 22 |
| | Messung bei 0 und 13 Tesla | 22 |
| III. | Probenherstellung | 23 |
| IV. | Ergebnisse | 25 |
| IV.1 | Messung im Magnetfeld und Auswertung | 25 |
| IV.2 | Spezifische Wärme von V_2Zr | 29 |
| IV.3 | Spezifische Wärme von V_2ZrH_x | 35 |
| | $0.33 \leq x \leq 2.22$ | |

| | | |
|------|--|----|
| V. | Diskussion | 38 |
| V.1 | Einfluß der Gitterinstabilität auf T_c | 38 |
| V.2 | Spinfluktuationen in V_2Zr | 43 |
| V.3 | Phasendiagramm des Systems V_2ZrH_x | 48 |
| VI. | Zusammenfassung | 52 |
| VII. | Literaturverzeichnis | 53 |

I. Einleitung - Problemstellung

Ein wesentliches Ziel auf dem Gebiet der Supraleitung ist die Entwicklung von Materialien, die ihre supraleitenden Eigenschaften bei hohen Temperaturen und hohen Magnetfeldern beibehalten. Ausführlich untersucht wurden Materialien mit der A15-Struktur /1/. Eine interessante Eigenschaft ist die bei V_3Si und Nb_3Sn auftretende strukturelle Phasentransformation in Verbindung mit den hohen Übergangstemperaturen T_C . Die Frage, wie diese Gitterinstabilität die Supraleitung beeinflusst, ist Gegenstand sehr vieler theoretischer Betrachtungen /1,2/. Es wird allgemein angenommen, daß die für ein hohes T_C notwendige große Elektron-Phonon-Kopplung zwangsläufig zu einer Gitterinstabilität führt, wobei die transformierte Phase dann das kleinere T_C hat. Messungen an V_3Si /3/ haben gezeigt, daß die Übergangstemperaturen der transformierten und nichttransformierten Phase sich nur um 0.2 K unterscheiden.

Eine andere Klasse von Supraleitern, bei denen Gitterinstabilität und hohe Übergangstemperaturen koexistieren, sind die Verbindungen des Typs A_2B mit C15-Struktur. V_2Zr ist ein Vertreter dieser auch unter dem Namen Lavesphasen zusammengefaßten Verbindungen. V_2Zr transformiert bei einer Temperatur $T_M \sim 110$ K von einer kubischen in eine rhomboedrische Phase /5/. In der Umgebung der Transformation zeigt V_2Zr eine anomale Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität /6/ und des Widerstandes /7/ sowie ein "soft mode"-Verhalten in den elastischen Konstanten /8/. Die Werte für T_C reichen von $T_C = 7.3$ K bis $T_C = 8.6$ K; bei einigen Proben erfolgt der Übergang zur Supraleitung sogar bei zwei deutlich getrennten Temperaturen /7,9,10/. Über die Ursache der beiden Übergangstemperaturen gibt es in der Literatur widersprüchliche Aussagen.

Einige Autoren /7,11/ vermuten, daß die beiden T_C -Werte der kubischen und rhomboedrischen Phase zuzuordnen sind.

Levinson /10/ kommt bei seinen Messungen zu dem Schluß, daß sich T_c der kubischen und rhomboedrischen Phase nicht unterscheiden und das Auftreten einer zweiten Übergangstemperatur durch unterschiedliche Zusammensetzung der Probe bedingt ist. Levinson hat zwar die Transformation mit Hilfe von Neutronensteuerung beobachtet, die T_c -Messung wurde aber induktiv durchgeführt. Die induktive T_c -Messung ist zur Klärung dieser Frage jedoch nicht geeignet, da unter Umständen die Phase mit dem hohen T_c das gesamte Volumen abschirmt.

Eine eindeutige Aussage ist nur mit Hilfe spezifischer Wärmemessungen möglich. Mit dieser Meßmethode können die Volumenanteile von Phasen mit unterschiedlichem T_c bestimmt werden. Um den bestehenden Widerspruch zu klären, wurden an verschiedenen V_2Zr -Proben spezifische Wärmemessungen in Verbindung mit Suszeptibilitäts- /12/ und Neutronenstreuungsmessungen /13/ durchgeführt.

Neben der Frage der T_c -Zuordnung ist V_2Zr aufgrund seiner magnetischen Eigenschaften eine äußerst interessante Verbindung. Bandstrukturrechnungen /14,15/ für die Lavesphasen V_2Zr , Fe_2Zr , Co_2Zr und Zn_2Zr zeigen, daß mit Ausnahme von V_2Zr diese Verbindungen ferromagnetisch sind, wobei V_2Zr gerade an der Grenze zum Ferromagnetismus liegt. Dieses beinahe magnetische Verhalten äußert sich in Form von Spinfluktuationen.

Diese Spinfluktuationen führen zu einer Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität und der spezifischen Wärme der Elektronen /16,17/, aber auch zu einer Absenkung der supraleitenden Übergangstemperatur. Bei Pd gilt es als gesichert, daß dieses Element aus diesem Grund nicht supraleitend wird /16/. Bei einer Reihe von Vanadium-Verbindungen, wie z.B. VN oder V_3Si , und V selbst, schwächen Spinfluktuationen den supraleitenden Zustand /16,18,19/.

Auch bei V_2Zr weist eine große magnetische Suszeptibilität (etwa 1/2-mal so groß wie bei Pd!) auf die Anwesenheit von Spinfluktuationen hin /14/.

Es ist daher ein weiteres Ziel dieser Arbeit, die spezifische Wärme der Elektronen in Verbindung mit der an denselben Proben gemessenen magnetischen Suszeptibilität /12/ bezüglich des Einflusses von Spinfluktuationen zu analysieren. Diese Untersuchungen wurden ausgedehnt auf das System V_2ZrH_x ($.33 \leq x \leq 2.22$), wobei durch den Einbau von Wasserstoff der Versuch gemacht werden sollte, die elektronische Zustandsdichte an der Fermi-Kante und damit auch die Spinfluktuationen kontinuierlich abzubauen /20/.

Ergänzende Röntgenmessungen /21/ als Funktion der Temperatur zeigten jedoch, daß unterhalb Raumtemperatur ein Zweiphasengebiet auftritt und somit durch Wasserstoffbeladung der Einfluß von Spinfluktuationen auf die Supraleitung nicht untersucht werden kann.

II. Experimentelles

II.1 Aufbau des Kalorimeters

Kryostateneinsatz

In Abb. 1 ist der Kryostateneinsatz schematisch dargestellt. Der Einsatz besteht aus zwei voneinander unabhängigen Vakuumräumen (V1, V2). Ein VA-Becher (5), der mit einer Indiumdichtung an einen VA-Flansch (4) gepreßt wird, taucht direkt in das Helium des Kryostaten ein und bildet das äußere Isoliervakuum V1. Am VA-Flansch hängt an einem dünnen VA-Rohr (6) ein Kupfertank (7), der über ein Nadelventil (3) mit Helium gefüllt werden kann. Über eine Pumpleitung (2) kann der Dampfdruck erniedrigt werden, um so Temperaturen bis 1.5 K zu erreichen. Ein Kupferbecher (9), der mit Indium an den Boden des Kupfertanks angepreßt wird, umschließt den Probenraum V2. Dieser kann über eine Pumpleitung (8) evakuiert werden. Zur Reduzierung der Wärmestrahlung vom Kryostatendeckel sind Strahlungsschilde (1) über die Pumprohre geschoben. Die Pumprohre selbst enthalten ebenfalls Strahlungsblenden.

Die elektrischen Zuleitungen (40 paarweise verdrehte Kupferdrähte \varnothing 110 μ m) führen zunächst durch das Heliumbad und von dort durch ein mit Stycast gedichtetes VA-Röhrchen in das Isoliervakuum. Die Drähte sind am Kupfertank thermisch abgefangen und führen über eine weitere Stycastdurchführung in den Probenraum. Ein Kupferfinger (11), der über 3 dünne VA-Stangen \varnothing 2.5 mm an den Boden des Kupfertanks angeschraubt ist, dient als weiterer thermischer Anker für die Meßdrähte. Auf den Kupferfinger ist eine bifilare Heizungswicklung aus Manganindraht geklebt. Zur Temperaturmessung und Regelung sind mittels Apiezon-N-Fett /22/ vier Thermometer (zwei Glas-Kohlethermometer /23/, ein Germanium-Thermometer /24/ und ein Kapazitätsthermometer /25/) in Bohrungen des Kupferfingers untergebracht. Ein Kupferzylinder, der ebenfalls mit Apiezon-N-Fett über den Kupferfinger geschoben wird, bildet die thermische Umgebung der Probe.

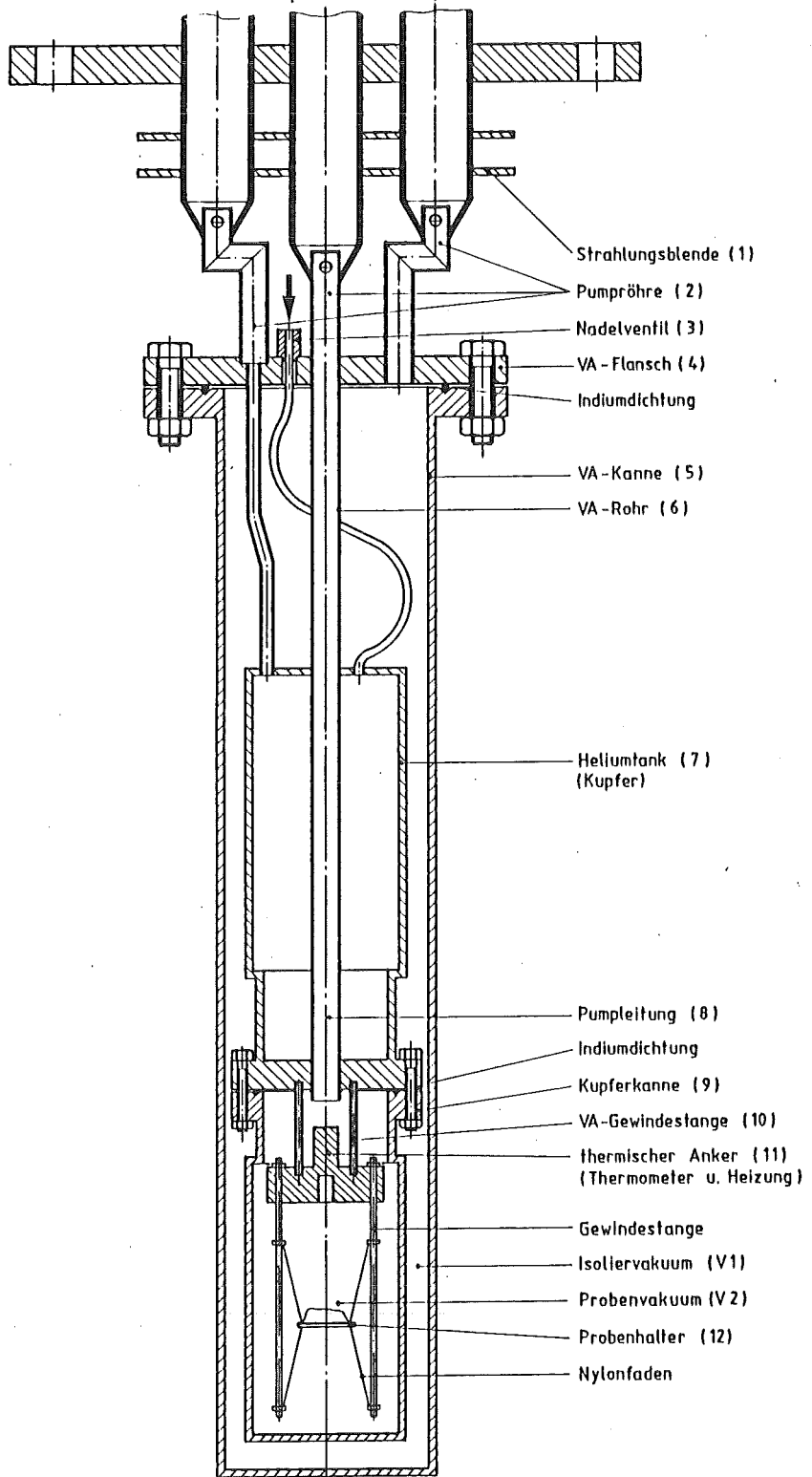


Abb. 1: Kryostateinsatz

Vor dem Abkühlen werden die beiden Vakuumräume bis auf $\sim 10^{-3}$ Pa gepumpt. Nach einer Abkühlphase von ca. 24 Stunden in dem auf der Temperatur des flüssigen Stickstoffs gehaltenen Kryostaten wird Helium eingefüllt. Bei geöffnetem Nadelventil kühlt dann der Einsatz innerhalb 8 Stunden auf Heliumtemperatur ab. Durch Abpumpen des Heliumtanks wird schließlich eine Temperatur von 1.5 K erreicht. Die Probe selbst wird ohne Austauschgas nur über Wärmeleitung und Wärmestrahlung abgekühlt und hat nach einer Gesamtabkühlzeit von 48 Stunden diese Endtemperatur angenommen.

Probenhalter

Der zur Messung der spezifischen Wärme verwendete Probenhalter (Abb. 2) ist eine Saphirscheibe /26/ von 15 mm Durchmesser und einer Dicke von 0.2 mm. Saphir (Al_2O_3) eignet sich besonders gut wegen seiner kleinen spezifischen Wärme ($C_p \sim 6 \cdot 10^{-8}$ Joule/ $\text{g} \cdot \text{K}$ bei $T = 4.2 \text{ K}$) und der recht hohen Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen ($\lambda \sim 1 \text{ Watt/cm} \cdot \text{K}$ bei $T = 4.2 \text{ K}$).

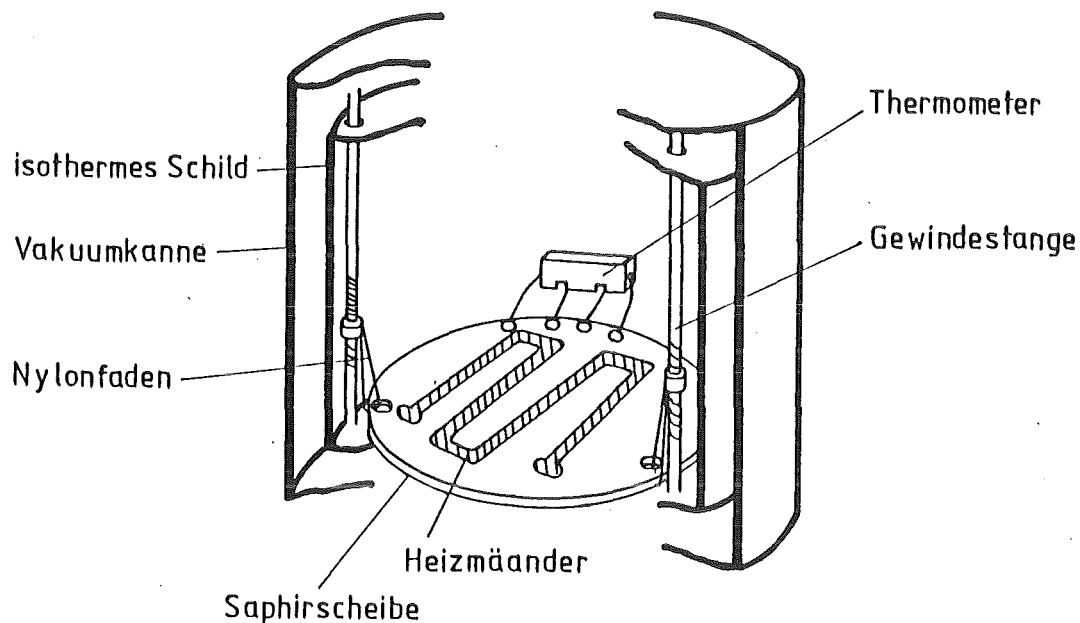


Abb. 2: Probenhalter

Auf der Unterseite des Probenhalters ist eine CrNi-Legierung als Heizer mäanderförmig aufgedampft. Der Widerstand des Heizers beträgt 2000Ω . Das Probenthermometer - ein nicht gekapselter Glas-Kohle-Widerstand /23/ - ist mit seinen 4 Golddrahtzuleitungen auf der Saphirscheibe an aufgedampften Kupferkontakten aufgeklebt. Das Thermometer ist absichtlich nicht direkt auf dem Probenhalter befestigt, um Verspannungen beim Abkühlen zu vermeiden.

Um möglichst hohe Wärmewiderstände , also eine thermisch isolierte Aufhängung zu erzielen, ist der Probenhalter mit 3 Nylonfäden (\emptyset 80 μ m) an Gewindestangen aufgehängt.

Acht Manganindrähte (\emptyset ~ 30 μ m) sorgen für die elektrische Ankopplung des Probenhalters. Die Drähte sind an kleinen, auf dem Probenhalter aufgeklebten Kupferhäkchen angelötet. Am anderen Ende stellen kleine Goldstecker den Kontakt zu Buchsen, die im Kupferfinger eingeklebt sind, her.

Die Probe selbst wird mit Apiezon-N-Fett (~ 0.5 mg - 1 mg) auf den Probenhalter geklebt.

Meßprinzip und elektronischer Aufbau

Zur Messung der spezifischen Wärme gibt es im wesentlichen drei Verfahren:

- a) Adiabatische Methode - Wärmepulsmethode /27/
- b) Relaxationsmethode /28/
- c) Wechselstrommethode /29/

Im mechanischen Aufbau der Kalorimeter unterscheiden sich die drei Verfahren nur in der thermischen Ankopplung des Probenhalters an die Umgebung. Bei der adiabatischen Methode muß der Probenhalter so angebracht sein, daß der Wärmeaustausch mit der Umgebung möglichst klein ist. Bei den beiden anderen Methoden hingegen ist es wichtig, einen definierten Wärmefluß vom Probenhalter zur Umgebung einzustellen.

In der vorliegenden Arbeit wurde die spezifische Wärme mit der konventionellen Wärmepulsmethode gemessen. Während eines vorgegebenen Zeitintervalls Δt_h wird die Probe mit einer konstanten Heizleistung P_H aufgeheizt und die zugehörige Temperaturerhöhung ΔT gemessen. Die Wärmekapazität C_p folgt dann aus der Beziehung

$$C_p(T_0) = P \cdot \Delta t_h / \Delta T$$

Eine Wiederholung des Heizpulses bei verschiedenen Absoluttemperaturen T_0 liefert C_p als Funktion von T_0 . Da es sich hierbei um einen ständig wiederkehrenden Vorgang handelt, eignet sich die Messung sehr gut für eine Automatisierung. Sowohl die Aufnahme und Auswertung der Meßdaten als auch die Steuerung des Experiments wird von einem Rechner übernommen. Bild 3 zeigt einen mit dem Rechner aufgenommenen Heizpuls.

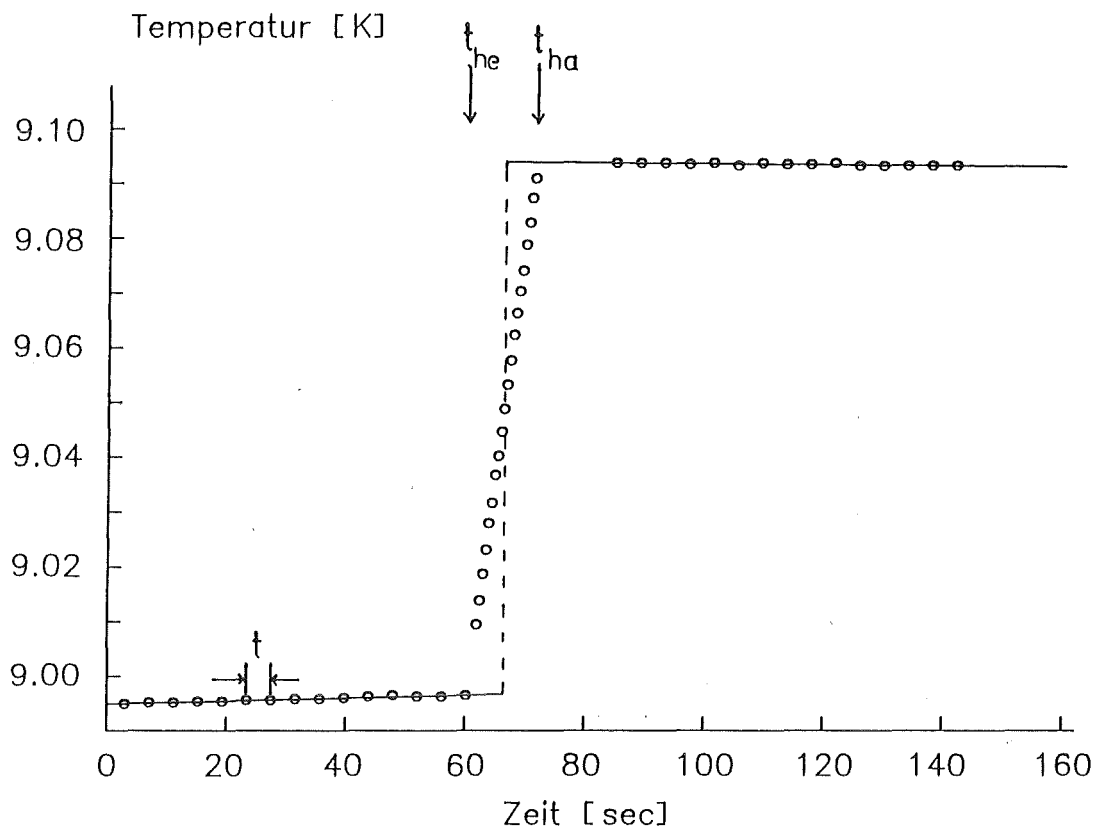


Abb. 3: Als Meßprotokoll einer typischen T_c -Messung ist die Proben­temperatur als Funktion der Zeit aufgetragen. Die beiden Pfeile kennzeichnen die Zeitpunkte "Heizung ein" t_{he} und "Heizung aus" t_{ha} , die eingezeichneten Geraden sind die bis zur Heizzeitmitte extrapolierten Driftkurven.

Die Umgebung der Probe - Kupferfinger und Kupferschild - befinden sich auf einer durch eine Regelung konstant gehaltenen Temperatur T_s . Der Rechner mißt die Temperaturdrift der Probe, wobei n -Werte im zeitlichen Abstand t aufgenommen werden (in Abb.3 ist $n = 15$ und $t \sim 4$ sec). Sowohl die Anzahl n als auch der zeitliche Abstand t kann im Programm vorgewählt werden. Die Proben­temperatur wird dann mittels eines Heizstromes J_h in der Heizzeit $t_h = t_{ha} - t_{he}$ um ΔT erhöht. Die Werte für J_h und t_h werden vom Programm so gewählt, daß $\Delta T/T_0$ im Bereich von 1 % liegt, wobei das Ergebnis für C_p des vorhergehenden Meßpunktes zugrunde gelegt wird.

Nach Abschalten der Heizung wird erneut die Temperaturdrift gemessen. Die Temperaturerhöhung ΔT ergibt sich im allgemeinen (siehe auch Abschnitt II.2) aus dem Abstand der bis zur Heizzeitmitte extrapolierten Driftkurven. Die der Probe zugeführte Wärmemenge $Q = P \cdot t_h$ ist durch Heizstrom J_h , Heizerspannung U_h und Heizzeit t_h bestimmt. Der Rechner stellt nach Abspeichern sämtlicher Meßdaten mit Hilfe einer Temperaturregelung die nächste Temperatur T_o ein und der nächste Meßpunkt kann dann nach dem obigen Schema aufgenommen werden.

Die gesamte Temperaturmessung - mit Ausnahme der Regelung - geschieht mit einer Vierpunkt-Gleichstrommethode. Auftretende Thermospannungen werden durch Umkehren der Stromrichtung ermittelt und sämtliche Meßwerte daraufhin korrigiert.

Die Programme zur Messung und Auswertung sind alle in BASIC erstellt. Zum Ein- und Ausschalten der Heizung wird ein ASSEMBLER-Programm benutzt, wodurch die Heizzeit auf ± 1 msec eingestellt werden kann.

Abb. 4 zeigt schematisch den elektronischen Aufbau.

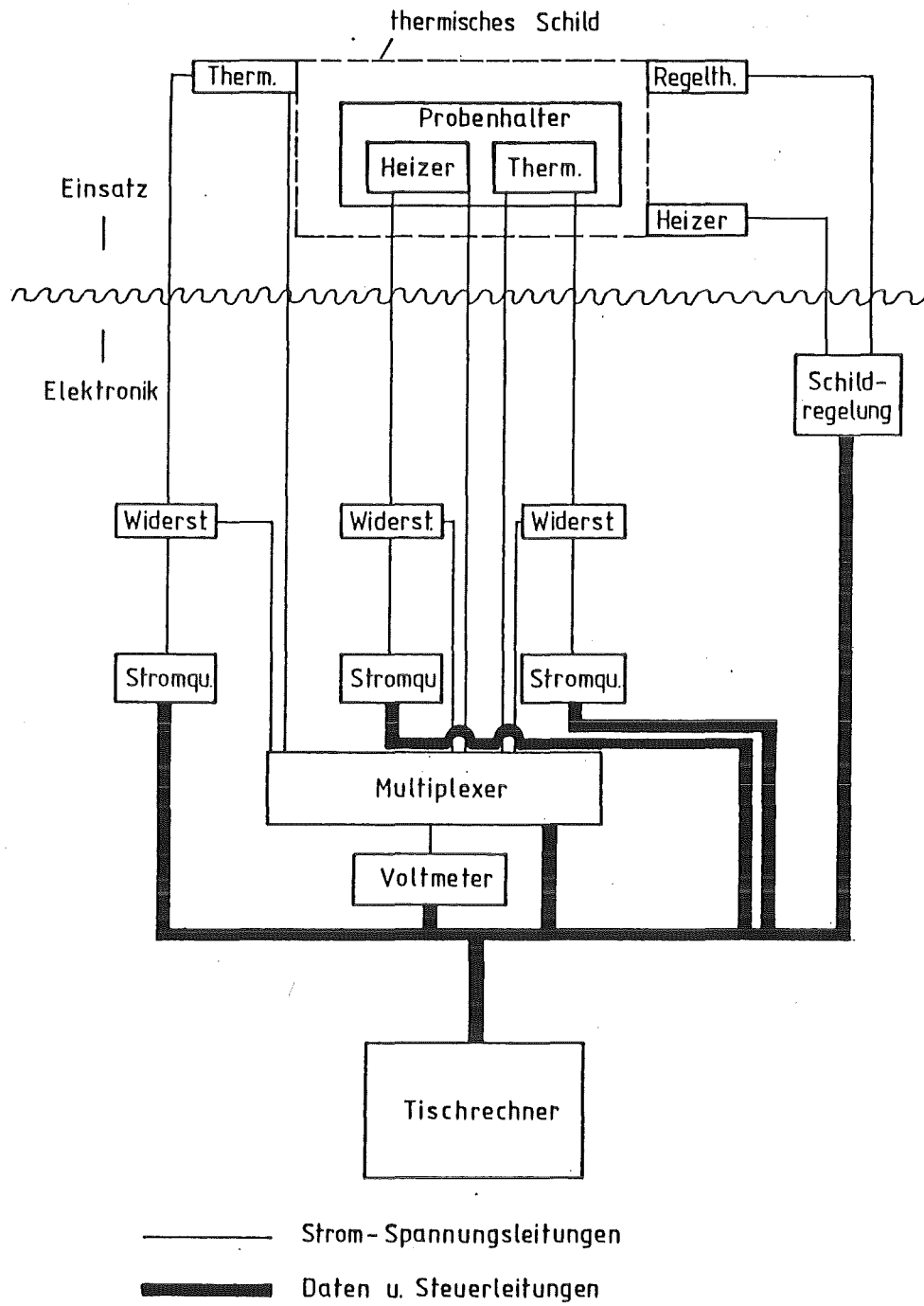


Abb. 4: Blockschaltbild

Die wichtigste Aufgabe bei der spezifischen Wärmemessung ist die Bestimmung der Temperatur. Die beim Aufbau des Kalorimeters verwendeten Thermometer sind alle - mit Ausnahme eines Kapazitäts-thermometers - Widerstandsthermometer, d.h., man hat einen definierten Zusammenhang zwischen Widerstand und Temperatur. Als Stromversorgung der Thermometer kommen eine programmierbare Keithley-Quelle (Modell 775) und eine Burster-Quelle (Digistant 6425E) zum Einsatz. Die Ströme werden über den Spannungsabfall an Kalibrierwiderständen (Burster) gemessen. Ein Multiplexer (HP 3497 A) verbindet die verschiedenen Spannungsmeßstellen mit einem hochauflösenden Digitalvoltmeter (HP 3456 A). Das Umpolen der Ströme zur Bestimmung der Thermospannung übernimmt ein im Multiplexer eingebauter Umschalter.

Der Probenheizstromkreis ist ähnlich aufgebaut. Eine weitere Keithley-Quelle übernimmt die Stromversorgung. Der Heizstrom und die Heizzeit werden vom Rechner (HP 9845 B) vor dem Heizpuls gesetzt. Über den Multiplexer wird der Heizstrom eingeschaltet. Gleichzeitig läuft eine im Rechner implementierte Uhr los, die den Heizstrom nach der vorgegebenen Heizzeit wieder abschaltet. Alle ansteuerbaren Geräte sind mit dem HPIB-Bus ausgerüstet.

Die Temperatur des isothermen Schildes wird mit Hilfe einer wechselstrombetriebenen Wheatstone-Brücke geregelt. Die Brücke besteht aus zwei festen Widerständen von je 10 k Ω , einem vom Rechner ansteuerbaren Dekadenwiderstand und einem Widerstandsthermometer. Die Brücke wird bei einer Frequenz von 74 Hz betrieben. Als Nullinstrument ist ein Lock-In-Verstärker eingesetzt. Um eine bestimmte Temperatur einzustellen, wird an der Dekade durch den Rechner der zugehörige Widerstandswert eingestellt. Ein Abweichsignal setzt über einen PID-Regler die Heizung des Kupferfingers in Betrieb, bis das Widerstandsthermometer die gewünschte Temperatur anzeigt.

II.2 Eichung und Vorversuche

Eichung des Probenthermometers

Die Eichung des Probenthermometers ist entscheidend für die Genauigkeit der Meßergebnisse. Als Eichstandard wird im Temperaturbereich zwischen 1.5 K und 30 K ein geeichter Glas-Kohle-Widerstand verwendet. Dieser Temperaturfühler ist zusammen mit einem weiteren geeichten Germaniumthermometer, dem Regelthermometer und dem Kapazitätsthermometer im Kupferfinger untergebracht. Die Eichung des Probenthermometers wird folgendermaßen durchgeführt:

Der Probenraum wird mit Heliumgas auf 10 Pa geflutet. Durch Regulierung des Dampfdrucks im Heliumtank kann dieser zusammen mit dem angeflanschten Kupferbecher auf eine beliebige Temperatur zwischen 1.5 K und 4.2 K eingestellt werden. Oberhalb von 4.2 K werden der Kupfertank und der Kupferbecher mittels einer um den Kupferbecher gewickelten Heizung auf die gewünschte Temperatur eingeregelt. Durch Aufheizen des gesamten Kupferteils ist gewährleistet, daß im Probenraum eine homogene Temperatur herrscht. Auf diese Weise wird sehr sorgfältig der Widerstand des Probenthermometers als Funktion der Temperatur ermittelt und sein Verlauf mit der Beziehung

$$\log_{10}(T) = \sum_i a_i \cdot \log(R) \quad (1)$$

angepaßt. Eine Anpassung im Temperaturbereich zwischen 1.5 K und 30 K mit 10 Koeffizienten a_i reicht aus, um den gemessenen $R(T)$ -Zusammenhang bis auf statistische Abweichungen von < 0.04 % wiederzugeben (Abb. 5).

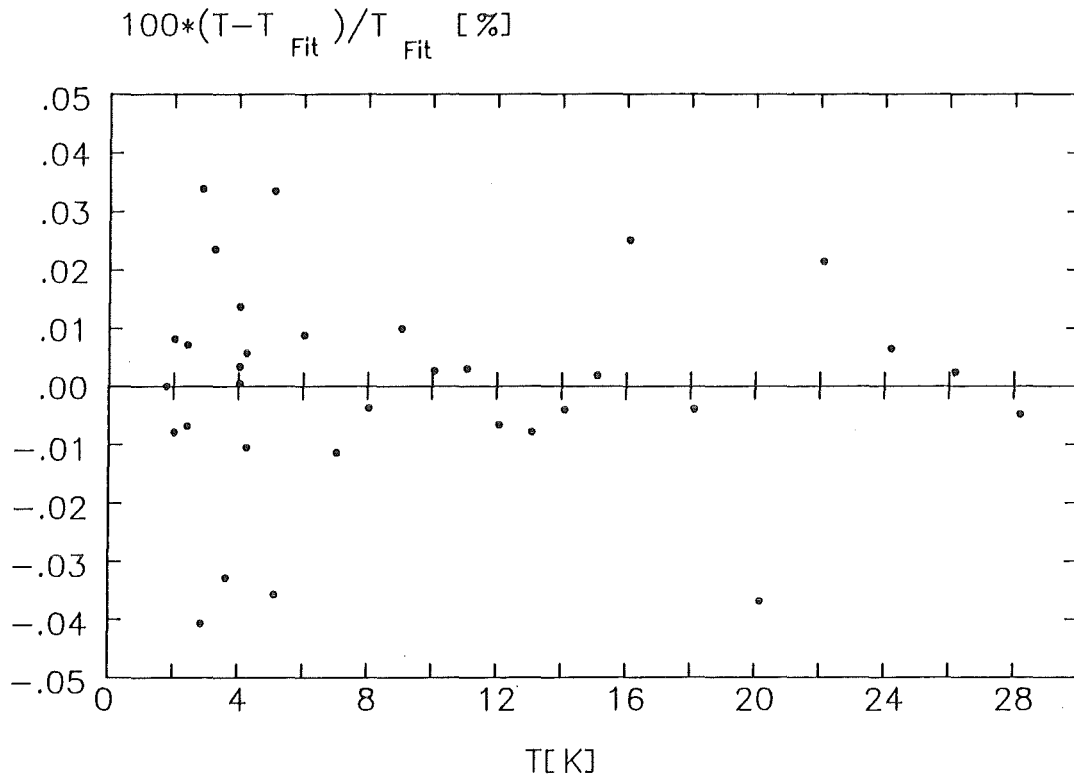


Abb. 5: Prozentuale Abweichung der Meßtemperatur T von T_{Fit} , aufgetragen gegen T

Für die Temperaturmessung im Magnetfeld gibt es außer dem Dampfdruck- und Gasthermometer keine geeichten Temperaturstandards. Widerstandsthermometer zeigen im Feld einen mehr oder weniger großen Magnetowiderstand. Bei Glas-Kohle-Widerständen ist diese Abhängigkeit vom Magnetfeld wesentlich kleiner als bei Germaniumthermometern /30/; sie sind daher noch am ehesten als Temperaturfühler geeignet.

Unabhängig von der Stärke des Magnetfeldes ist das Kapazitäts-thermometer /31/. Der große Nachteil dieses Thermometers ist jedoch eine Langzeitdrift, d.h. bei einer konstanten Temperatur ändert sich über einen Zeitraum von ungefähr 60 min der Kapazitätswert. Außerdem hat sich der C(T)-Zusammenhang mit dem Aufwärmen und erneuten Abkühlen geändert. Deshalb wird das Kapazitätsthermometer nur als Transferstandard verwendet. Nach der Eichung der Thermometer im Nullfeld wird das Feld

auf 13 Tesla hochgefahren, die Widerstandswerte erneut aufgenommen und die zugehörige Temperatur am Kapazitätsthermometer abgelesen. Unabhängig davon ist die Widerstandsänderung der Glas-Kohle-Thermometer mittels einer Tabelle von Sample /32/ bestimmt worden. Beide Verfahren lieferten gut übereinstimmende Ergebnisse. Der $R(T)$ -Zusammenhang bei 13 Tesla wurde ebenfalls mit der Beziehung (1) angepaßt. Mit 10 Koeffizienten kann der Verlauf bis auf Abweichungen $< 0.5 \%$ wiedergegeben werden (Abb. 6).

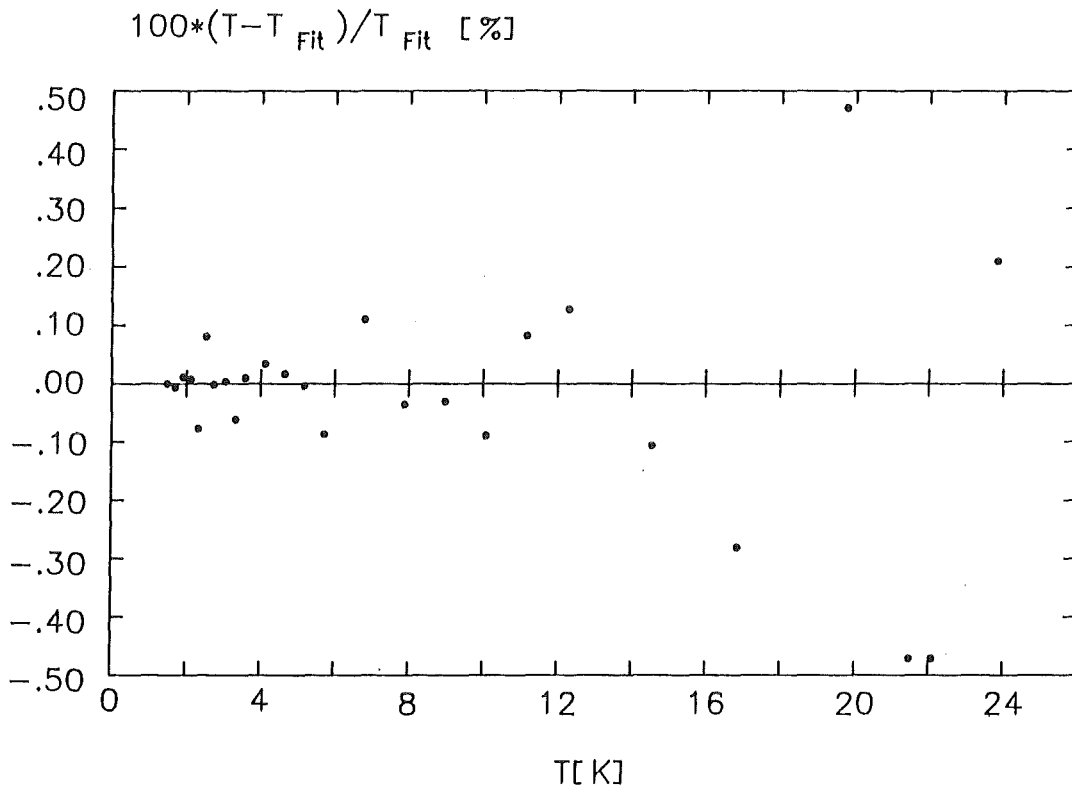


Abb. 6: Prozentuale Abweichung der Meßtemperatur T von T_{Fit} , aufgetragen gegen T (13 Tesla)

Messung und Korrektur der zugeführten Wärmemenge

Die Wärmemenge Q , die den Probenheizer um ΔT erwärmt, ist gegeben durch die Beziehung:

$$Q = R_H \cdot J_h^2 \cdot t_h$$

Der Heizstrom J_h erwärmt jedoch auch die Zuleitungen. Nimmt man an /33/, daß die Hälfte dieser Wärmemenge auf den Probenhalter geht, so ist Q mit einem Faktor f

$$f = (R_H + 1/2 \cdot R_Z) / R_H$$

wobei R_H = Heizungswiderstand
 R_Z = Zuleitungswiderstand

zu versehen, um die der Probe zugeführte Wärmemenge zu erhalten. Dieser Faktor beträgt bei dem verwendeten Heizer und den Manganzuleitungen: $f = 1.026$.

Bestimmung der Temperaturerhöhung ΔT in Anwesenheit eines

Wärmelecks:

Bei Temperaturen oberhalb 4 K ist die adiabatische Bedingung recht gut eingehalten. Vor und nach dem Heizpuls ist die Temperatur annähernd konstant (Abb. 3). ΔT erhält man durch lineare Extrapolation der beiden Driftkurven zur Heizzeitmitte. Anders sehen die Verhältnisse bei tieferen Temperaturen aus. Abb. 7 zeigt den Temperaturverlauf nach einem Heizpuls bei 2.66 K.

Nach Abschalten der Probenheizung klingt die Temperatur exponentiell auf die Umgebungstemperatur ab. Für diesen Fall läßt sich die Temperaturerhöhung ΔT mit einem von Keesom /34/ angegebenen Flächenverfahren ermitteln. Mit Hilfe des Rechners wird an die

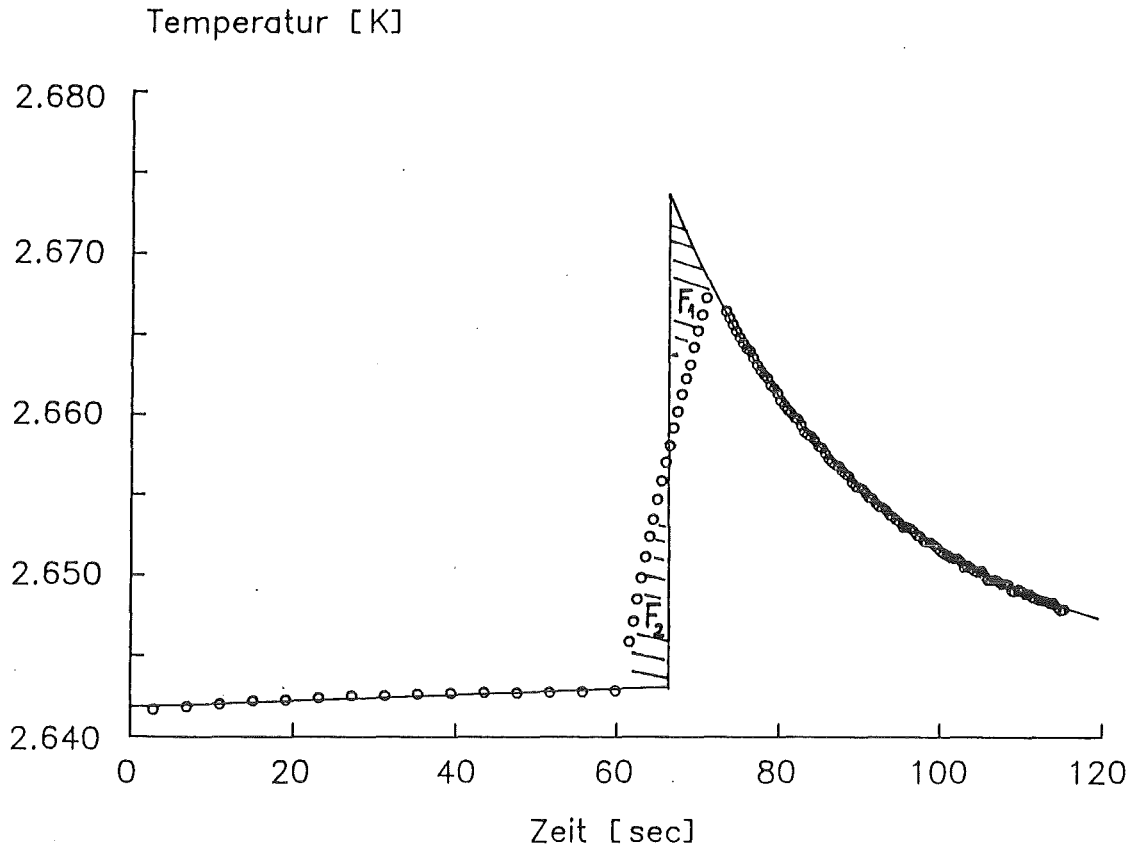


Abb. 7: Bestimmung von ΔT durch Flächenvergleichsmethode

Driftkurve eine Exponentialfunktion der Form

$$T = T_0 + T' \cdot e^{-(t-t_{he})/\tau}$$

t_{he} = Zeitpunkt "Heizung ein"

angepaßt. Aus der Bedingung der Flächengleichheit $F_1 = F_2$ folgt dann die für die Wärmekapazität maßgebende Temperaturerhöhung ΔT .

Leermessung des Probenhalters

Abb. 8 zeigt das Ergebnis einer Leermessung. Die spezifische Wärme der beim Aufbau verwendeten Materialien (Saphir, Glas-Kohle, Kupfer, Leitsilberkleber) wird zusätzlich eingezeichnet. Obwohl der Saphirprobenträger mit ~ 150 mg bei weitem die größte Masse aufweist, ist bis $T \approx 20$ K der wesentliche Anteil der Addenda auf das Proben-thermometer und das Fett zurückzuführen.

Die Meßdaten sind mit einer Funktion der Form

$$C_p = \sum_i a_i \cdot T^i$$

angepaßt. Bei den folgenden Ergebnissen ist der Beitrag des Probenhalters bereits abgezogen.

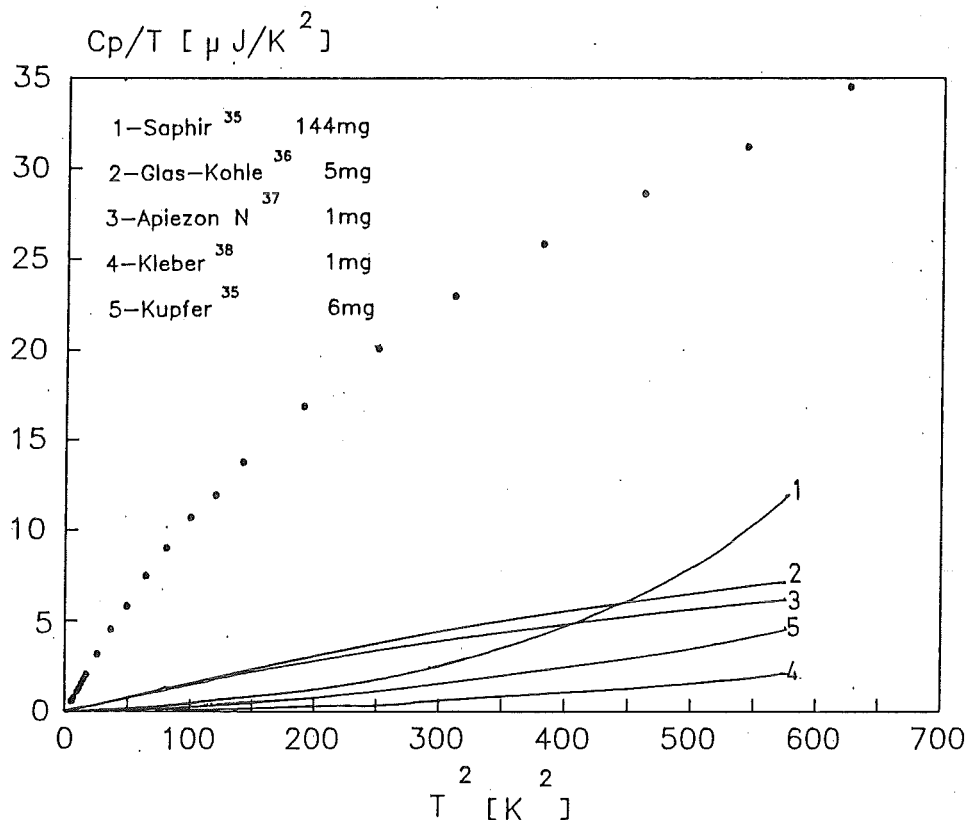


Abb. 8: Leermessung des Probenhalters in der Auftragung C/T über T^2 . Die Kurven 1-5 stellen Literaturwerte der einzelnen Komponenten dar, die zur Gesamtkapazität beitragen.

Eichung des Probenhalters mit Germanium

Das Kalorimeter wurde sowohl im Nullfeld als auch bei 13 Tesla mit einem Germaniumkristall (99.9999 %, $m = 200$ mg) getestet. In Abb. 9 ist C/T als Funktion von T^2 im Temperaturbereich zwischen 2 K und 25 K im Vergleich mit Literaturwerten /39/ (durchgezogene Linie) angegeben.

Die Standardabweichung der Meßwerte C bezüglich der Literaturwerte C_{Lit} beträgt ca. ± 1.4 % (0 Tesla) bzw. ± 1.7 % (13 Tesla).

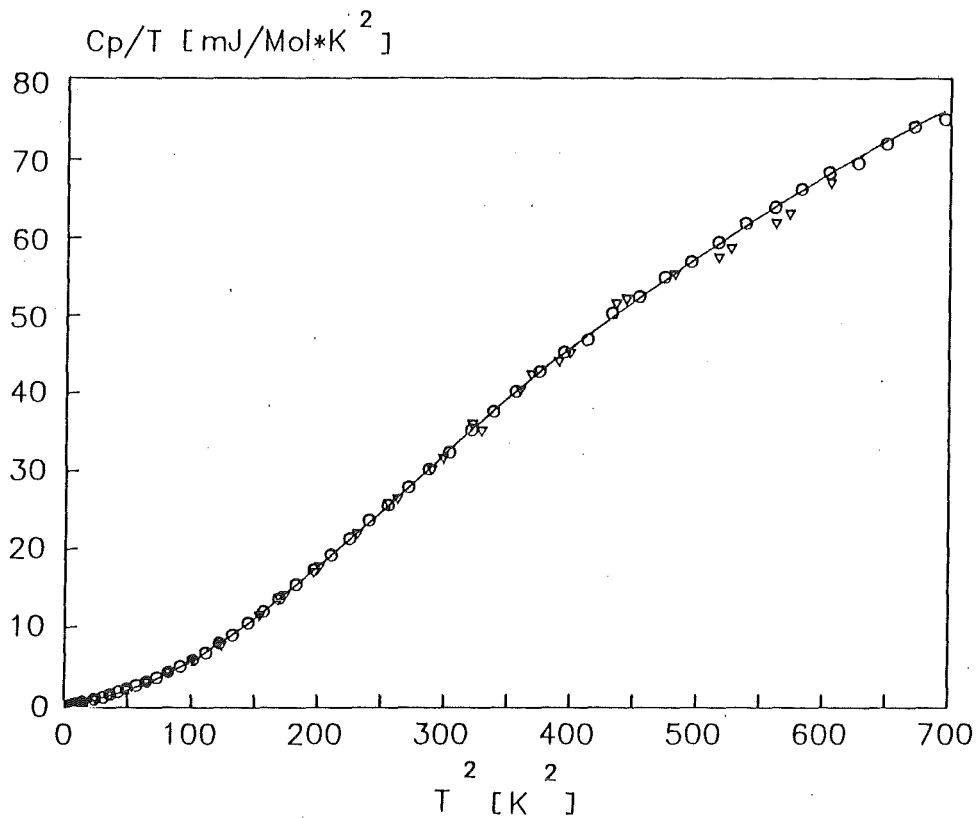


Abb. 9: Ergebnis der spezifischen Wärme von Germanium
o Nullfeld, ∇ 13 Tesla, die durchgezogene Linie ent-
spricht Literaturwerten

III. Probenherstellung /40/

Ausgangsmaterialien für die V_2Zr -Proben waren Vanadium- /41/ und Zirkonstäbe /41/ mit einer Reinheit von 99.7 % bzw. 99.9 %. Die Elemente wurden im Verhältnis 2:1 gemischt und insgesamt viermal in einem Hochfrequenzofen geschmolzen. Der Gewichtsverlust war vernachlässigbar. Anschließend wurden die ca. 5 g schweren Proben unter Argon-Atmosphäre bei $T = 1200^{\circ}C$ für 120 Stunden getempert. Röntgenographische Untersuchungen am Pulver ergaben, daß ~ 97 % des V_2Zr die gewünschte C15-Struktur aufwiesen. Sowohl für spätere Messungen als auch für die Herstellung der Hydride wurden die Proben zerkleinert, wobei das Gewicht der Bruchstücke im Bereich von 100-300 mg lag.

Um die Proben zu hydrieren, wurden die kleinen Bruchstücke in Wasserstoffatmosphäre gebracht (1-20 mbar). Bei Raumtemperatur war die Reaktion so heftig, daß die massiven Brocken sofort in Pulver zerfielen. Deshalb wurde die Wasserstoffbeladung bei $700^{\circ}C$ durchgeführt. Bei dieser Temperatur konnte die Konzentration des Wasserstoffs in V_2ZrH_x von $x > 0$ bis $x \approx 2.8$ variiert werden, ohne die Probe zu zerstören.

Die Wasserstoffkonzentration x wurde auf zwei Arten bestimmt, zum einen über das Volumen des absorbierten Wasserstoffs, zum anderen über die Gewichtszunahme der Proben. Beide Methoden führten innerhalb der Meßgenauigkeit zum gleichen Ergebnis. Messungen der Gitterkonstanten ergaben, daß mit zunehmendem Wasserstoffgehalt die Gitterkonstante zunimmt und die kubische Kristallstruktur bei Raumtemperatur erhalten bleibt.

In Tabelle 2 sind für alle Proben, deren spezifische Wärme gemessen wurde, die Masse, die Wasserstoffkonzentration und die Gitterkonstante angegeben.

Tabelle 2

| <u>Probe</u> | <u>Gewicht (mg)</u> | <u>H-Konz.</u> | <u>g (nm)</u> |
|------------------------------------|---------------------|----------------|---------------|
| V ₂ Zr-1 | 282.1 | 0 | 7.435 |
| V ₂ Zr-2 | 224.7 | 0 | 7.435 |
| V ₂ Zr-3 | 133.0 | 0 | 7.435 |
| V ₂ Zr-4 | 193.5 | 0 | 7.435 |
| V ₂ ZrH ₃ | 176.0 | .33 | 7.492 |
| V ₂ ZrH ₅ | 289.2 | .57 | 7.513 |
| V ₂ ZrH ₈ | 390.5 | .80 | 7.550 |
| V ₂ ZrH _{1.22} | 225.7 | 1.22 | 7.572 |
| V ₂ ZrH _{1.3} | 142.5 | 1.33 | 7.582 |
| V ₂ ZrH _{2.2} | 220.0 | 2.23 | - |

IV. Ergebnisse

IV.1 Messung im Magnetfeld und Auswertung

Die spezifische Wärme C_p eines Festkörpers bei tiefen Temperaturen wird im allgemeinen durch die Beziehung

$$C_p = \gamma \cdot T + \beta \cdot T^3 \quad (2)$$

γT - spezifische Wärme der Elektronen

βT^3 - spezifische Wärme des Gitters

beschrieben. Trägt man C/T über T^2 auf, erhält man eine Gerade. Der Achsenabschnitt γ ($\hat{=}$ Sommerfeldkonstante) ist proportional zur Zustandsdichte $N(0)$ der Elektronen an der Fermi-Kante, die Steigung β ist umgekehrt proportional zur Debye-Temperatur θ_0 .

$$N(0) \cdot \{1+\lambda\} = 0.4244 \cdot \gamma$$

$$\theta_0 = (1944/\beta)^{1/3} \cdot 10$$

mit $N(0)$ in Einheiten von [Zustände/eV · Atom]

γ in Einheiten von [mJoule/g-atom · K²]

β in Einheiten von [mJoule/g-atom · K⁴]

θ_0 in Einheiten von [K]

Der Parameter λ ist eine Kopplungskonstante, die die Wechselwirkung eines Elektrons sowohl mit dem Gitter als auch mit anderen Elektronen berücksichtigt. In der Regel darf die Beziehung (2) erst für Temperaturen $T < \theta_0/50$ angewendet werden /42/. Bei höheren Temperaturen müssen zusätzlich zum Debye-Term βT^3 weitere Terme /43/ zur Beschreibung und Analyse der Meßdaten berücksichtigt werden

$$C_p = \gamma \cdot T + \beta \cdot T^3 + \alpha_5 \cdot T^5 \quad (3)$$

Eine Einschränkung dieser Beziehungen (3) gibt es bei Supraleitern. Für $T < T_c$ hängt die spezifische Wärme der Elektronen nicht mehr linear (γT), sondern exponentiell von der Temperatur ab. Eine Anpassung ist in diesem Fall auf Temperaturen $T > T_c$ beschränkt. Durch Berücksichtigung der Entropie /44/ bei der anzupassenden Funktion (3) können aber auch die Wärmekapazitätsdaten im Temperaturbereich $T < T_c$ zur Bestimmung der Konstanten γ , β und α_5 herangezogen werden. Dieses Verfahren wird im folgenden beschrieben.

Die Entropie $S_G(T)$ des normalleitenden Zustandes ergibt sich zunächst direkt aus den Meßdaten einschließlich derjenigen für $T < T_c$

$$S_G(T > T_c) = \int_0^T (C/T)_{\text{gemessen}} \cdot dT \quad (4)$$

(Hierbei wird verwendet, daß $C/T = 0$ bei $T = 0$ gilt).

Außerdem erhält man die Entropie $S_F(T)$ des normalleitenden Zustandes unter Verwendung von Beziehung (3)

$$S_F(T > T_c) = \int_0^T (C/T) \cdot dT = \gamma \cdot T + \frac{1}{3} \cdot \beta \cdot T^3 + \frac{1}{5} \cdot \alpha_5 \cdot T^5 = S_G(T > T_c) \quad (5)$$

Durch Subtraktion der Gleichung (5) von Gleichung (3) kann der elektronische Term γT eliminiert werden, und man erhält

$$(C_p - S_G)/T^3 = \frac{2}{3} \beta \cdot T + \frac{4}{5} \cdot \alpha_5 \cdot T^2$$

Die Koeffizienten β und α_5 werden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. Nach Kenntnis der Gitterwärmekapazität

$$C_{\text{Gitter}} = \beta \cdot T^3 + \alpha_5 \cdot T^5$$

erhält man γ aus Gleichung (3) durch Anpassen von Gleichung (6) an die Meßdaten der Wärmekapazität C_p für $T > T_c$

$$(C_p - C_{\text{Gitter}})/T = \gamma \quad (6)$$

Trägt man, wie in Abb. 10 schematisch gezeigt ist, die gemessene spezifische Wärme (C/T) und die angepaßte Kurve über T auf, so müssen die beiden schraffierten Flächen gleich groß sein.

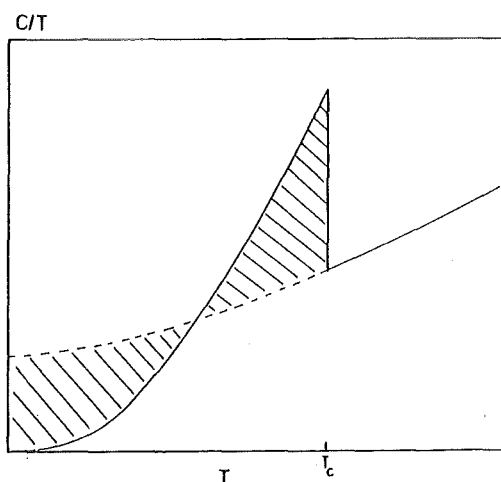


Abb. 10: Graphische Darstellung der Entropiebedingung; die gestrichelte Kurve ist die Extrapolation nach Gleichung (3)

Zur Überprüfung der Anpassung wurden bei den Proben V_2Zr-1 und $V_2Zr H_{1.22}$ Magnetfeldmessungen durchgeführt. Abb. 11 zeigt die spezifische Wärme der Probe V_2Zr-1 im Nullfeld (0) und bei 13 Tesla (Δ).

Die Probe weist zwei deutlich getrennte Sprungtemperaturen ($T_{c1} = 8.7$ K und $T_{c2} = 8.0$ K) auf. Beide Übergänge werden im Feld zu tieferen Temperaturen hin verschoben ($T_{c1}' = 5$ K; $T_{c2}' = 2.7$ K). Die Temperaturdifferenz $\Delta T_{c12} = 0.7$ K nimmt um 1.8 K auf $\Delta T_{c12}' = 2.3$ K zu, was auf unterschiedliche H_{c2} -Werte für beide Phasen schliessen läßt /10/.

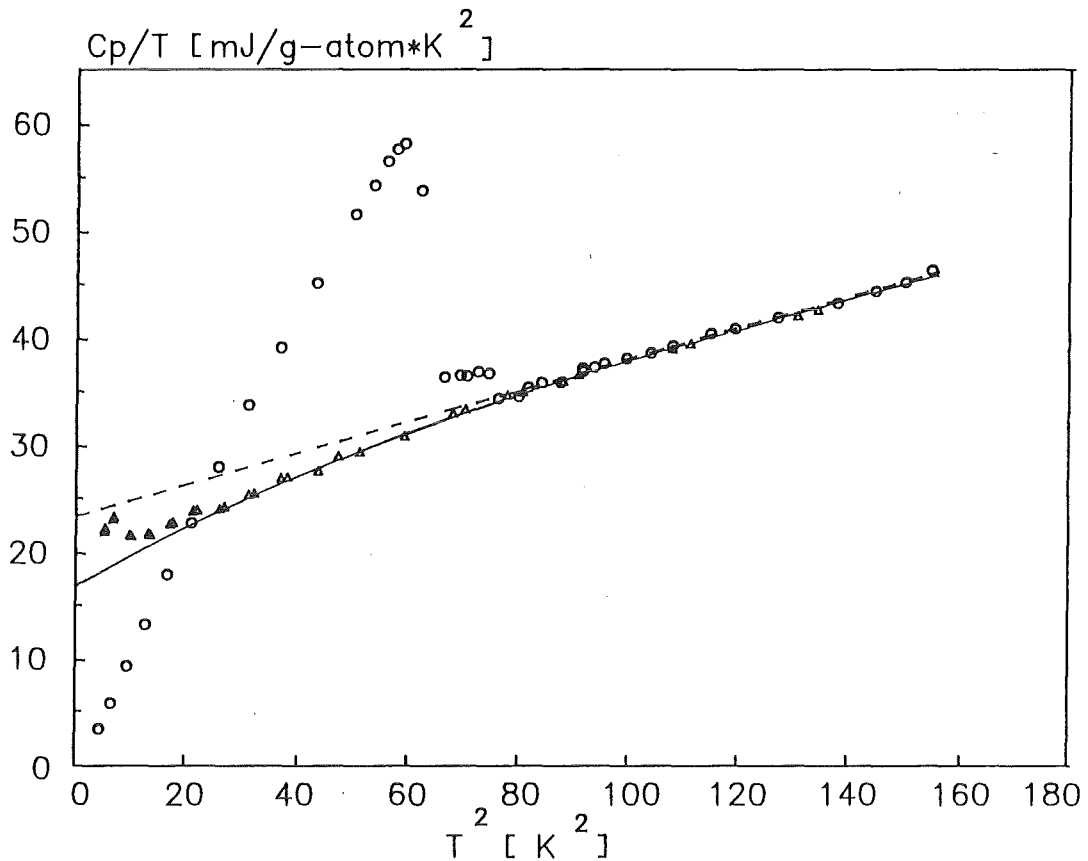


Abb. 11: Spezifische Wärme der Probe V_2Zr-2 in der Auftragung C/T über T^2 , o Nullfeld, Δ 13 Tesla
 (--- $\gamma \times T + \beta T^3$ ohne Entropiebedingung
 - $\gamma \times T + \beta T^3 + \alpha_5 \times T^5$ mit Entropiebedingung)

Die gestrichelt eingezeichnete Gerade erhält man durch Anpassen von Gleichung 2 an die Meßdaten für $T > T_c$ ohne Berücksichtigung der Entropie. Die Gerade weicht unterhalb von T_c vom tatsächlichen Verlauf der im Magnetfeld gemessenen C_p -Kurve ab; die berechnete Entropie ist um ca. 15 % größer als die gemessene.

Die durchgezogene Kurve ist das Ergebnis der Anpassung von

$$C_p = \gamma \cdot T + \beta \cdot T^3 + \alpha_5 \cdot T^5$$

unter Berücksichtigung der Entropie. Die zugehörigen Größen γ und θ_0 sind in Tabelle 3 angegeben. Wesentlich ist, daß diese Kurve nicht nur die normalleitenden Daten $C_p(T > T_c)$, sondern auch die Magnetfelddaten $C_p(T > 5.0 K)$ beschreibt.

Bei allen anderen Proben wurde daher auf eine aufwendige Messung im Magnetfeld verzichtet. Die Meßdaten wurden nach dem oben angegebenen Verfahren ausgewertet.

IV.2 Spezifische Wärme von V_2Zr

Die Abb. 12-15 zeigen die Ergebnisse der spezifischen Wärmemessungen im Temperaturbereich $2\text{ K} \leq T \leq 15\text{ K}$.

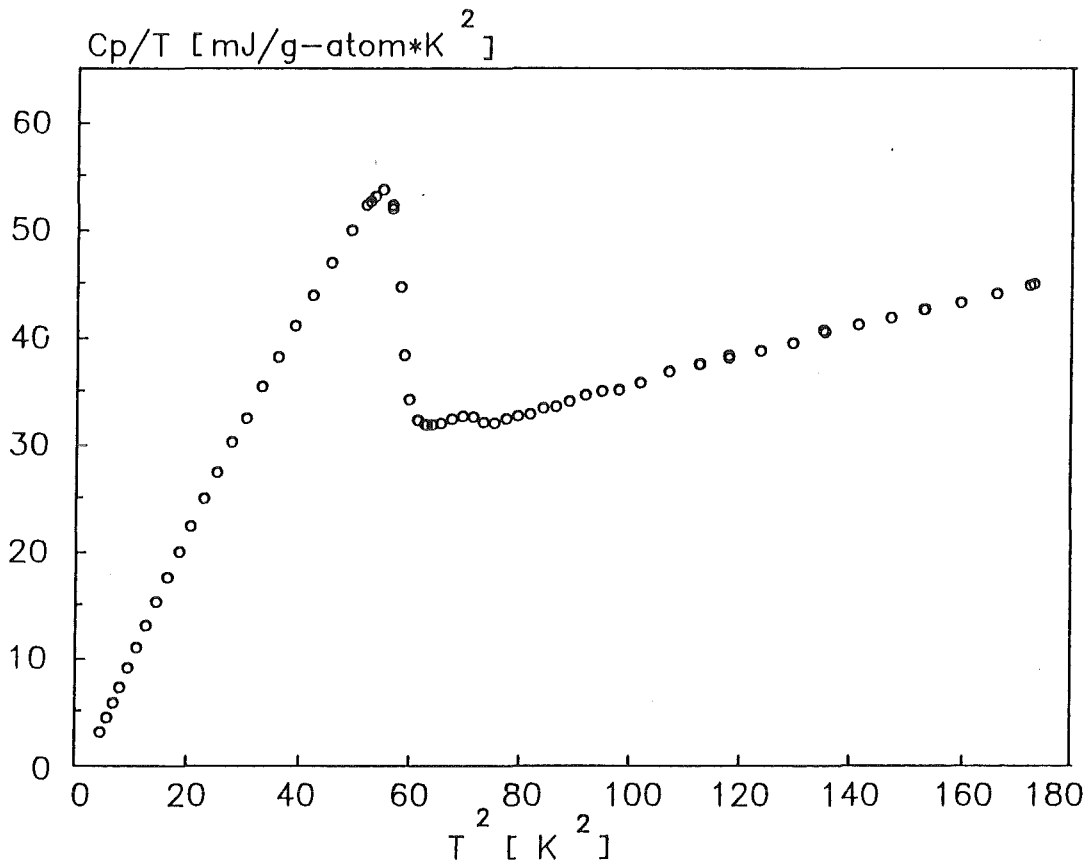


Abb. 12: Spezifische Wärme der Probe V_2Zr-1

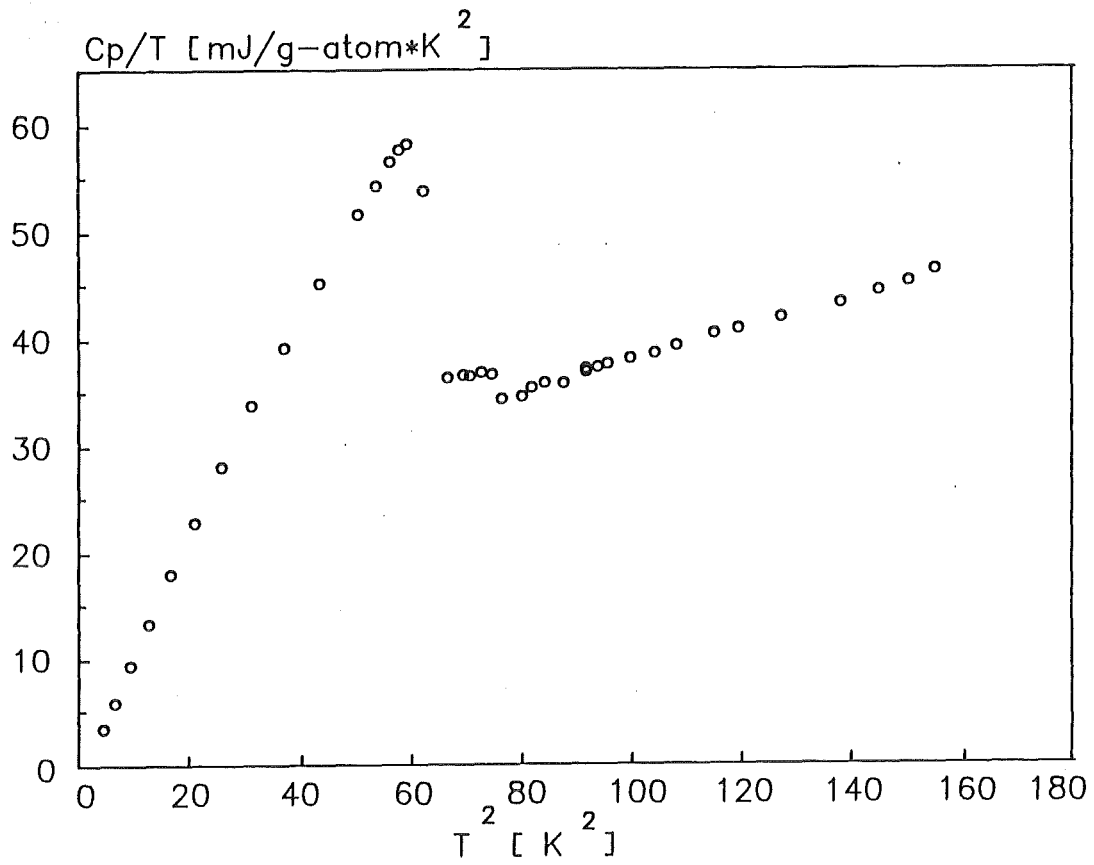


Abb. 13: Spezifische Wärme der Probe $\text{V}_2\text{Zr-2}$

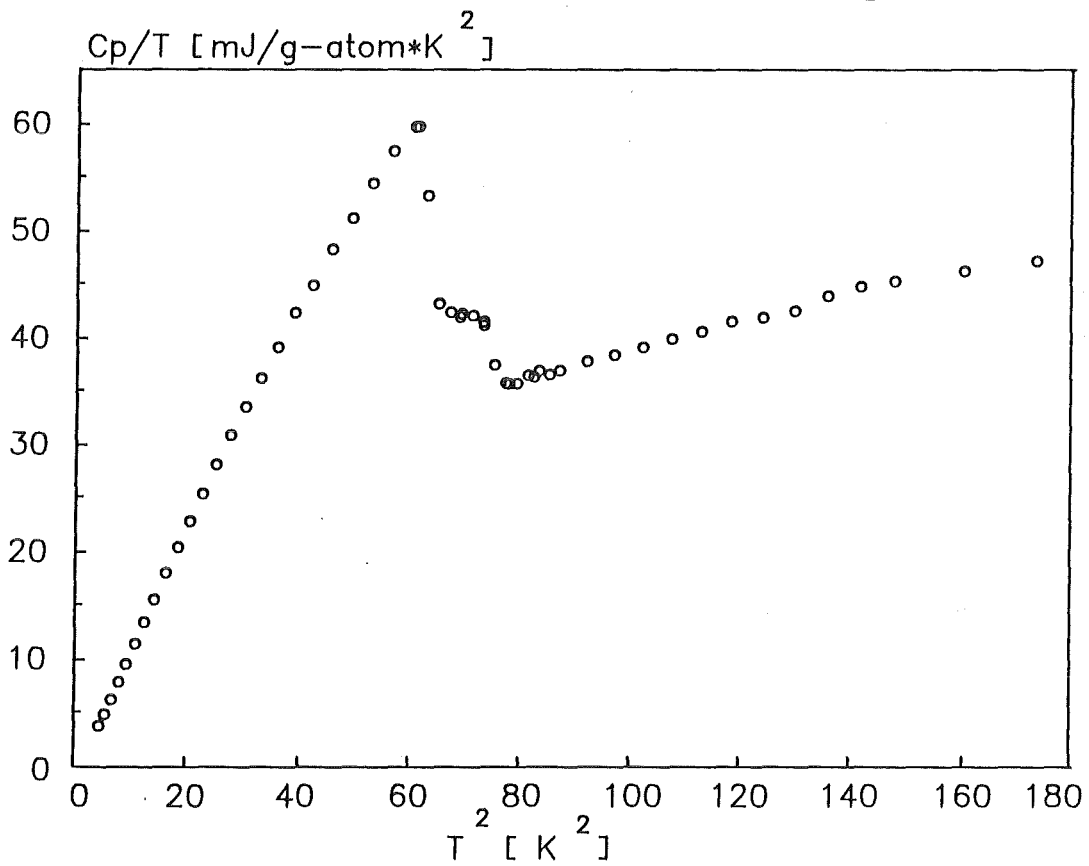


Abb. 14: Spezifische Wärme der Probe $\text{V}_2\text{Zr-3}$

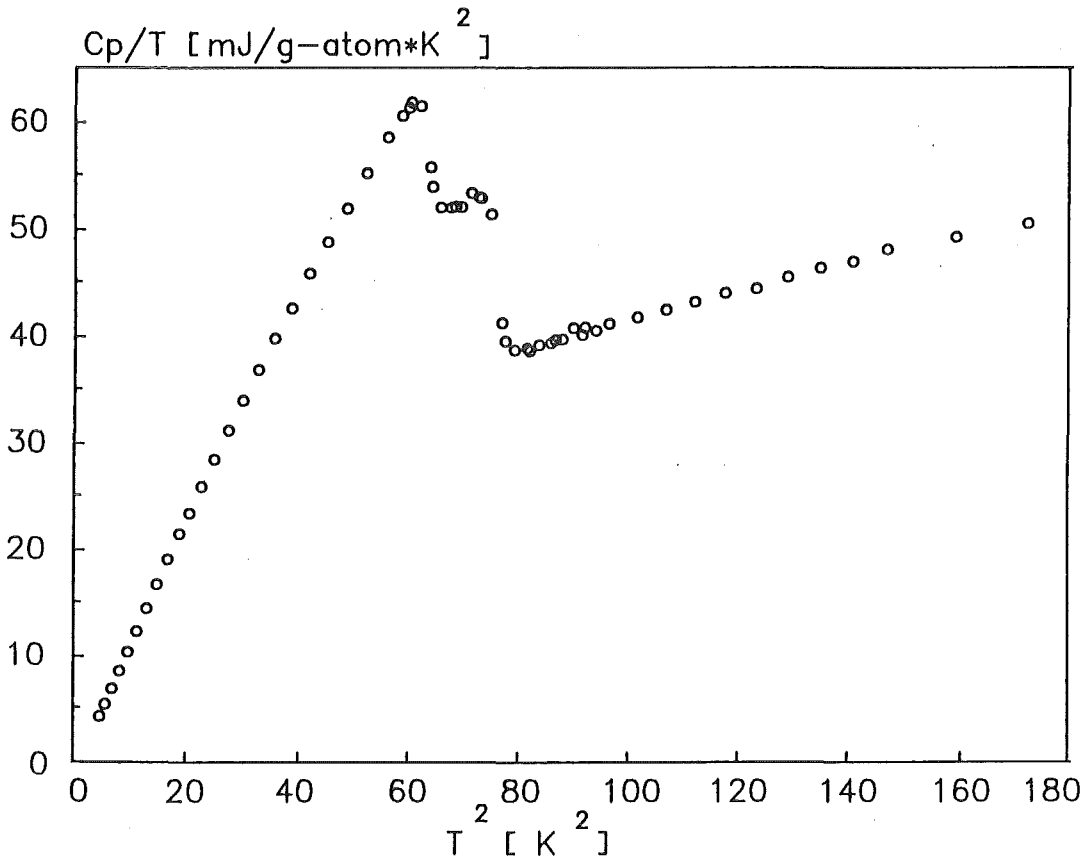


Abb. 15: Spezifische Wärme der Probe V_2Zr-4

Bei allen Proben erfolgt der Übergang zur Supraleitung bei zwei deutlich getrennten Sprungtemperaturen T_{c1} und T_{c2} . Das Volumenverhältnis der beiden Phasen, charakterisiert durch die Sprunghöhe $\Delta C(T_{c1})$ und $\Delta C(T_{c2})$, ist probenabhängig. Zur Bestimmung von γ und θ_0 wurden die Meßpunkte im Temperaturbereich $9\text{ K} \leq T \leq 15\text{ K}$ mit dem in Abschnitt IV.1 angegebenen Verfahren ausgewertet. Die Probenparameter sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3: Wärmekapazitäts-Anpaßparameter γ , θ_0 ;
Sprungtemperaturen T_{c1} und T_{c2} für die vier
 V_2Zr -Proben

| Probe | T_{c1} [K] | T_{c2} [K] | γ [mJ/g-atom · K ²] | θ_0 [K] |
|-----------|--------------|--------------|--|----------------|
| V_2Zr-1 | 8.5 | 7.7 | 16.2 | 203 |
| V_2Zr-2 | 8.7 | 8.0 | 17.0 | 195 |
| V_2Zr-3 | 8.7 | 8.0 | 17.8 | 195 |
| V_2Zr-4 | 8.7 | 8.0 | 18.9 | 189 |

Wegen der Zweiphasigkeit der Proben setzen sich die in Tabelle 3 angegebenen γ -Werte aus γ_1 der Hoch- T_c -Phase und γ_2 der Niedrig- T_c -Phase zusammen.

$$\gamma = x\% \gamma_2 + (100-x)\% \gamma_1 \quad (7)$$

Die Faktoren $x\%$ und $(100-x)\%$ sind die in den Proben vorkommenden Volumenanteile der Phasen. Zur Bestimmung von γ_1 und γ_2 ist eine Abschätzung dieser Volumenanteile bei den einzelnen V_2Zr -Proben notwendig. Da γ mit zunehmendem Anteil der Hoch- T_c -Phase wächst, folgt zunächst:

$$\begin{aligned} \gamma_1 &> \gamma_2 \text{ und} \\ \gamma_1 &> 18.9 \text{ mJ/g-atom} \cdot \text{K}^2 \end{aligned}$$

Zur exakten Bestimmung der Volumenanteile und damit von γ_1 und γ_2 wird neben der Gleichung (7) der normierte Sprung in der spezifischen Wärme

$$\Delta C / \gamma \cdot T_c = 1.43 \cdot \epsilon$$

ausgenutzt. Die wesentliche Aussage dieser Größe besteht darin, daß der Quotient für einen Supraleiter einen konstanten Wert

ergibt. Die Größe ϵ berücksichtigt im Fall starker Kopplung eine Korrektur des BCS-Ergebnisses. Für die folgende Überlegung wird angenommen, daß ϵ in beiden Phasen den gleichen Wert besitzt. Da jede der Probe zwei verschiedene supraleitende Phasen enthält, gilt:

$$\Delta C[T_{c1}]/\gamma_1 \cdot T_{c1} = (100-x) \% \cdot \text{const}$$

$$\Delta C[T_{c2}]/\gamma_2 \cdot T_{c2} = x \% \cdot \text{const}$$

Durch Division der beiden Gleichungen fällt der konstante Anteil heraus und man erhält:

$$\Delta C[T_{c1}] \cdot T_{c2} / \Delta C[T_{c2}] \cdot T_{c1} = \gamma_2 (100-x) / \gamma_1 \cdot x \quad (8)$$

Die Größen $\Delta C[T_{c1}]/T_{c1}$ bzw. $\Delta C[T_{c2}]/T_{c2}$ wurden durch Konstruktion eines scharfen Übergangs bei den jeweiligen Übergangstemperaturen bestimmt.

Das Gleichungssystem (7) und (8) mit den Unbekannten x %, γ_1 und γ_2 kann für alle 4 Proben selbstkonsistent gelöst werden. In Tabelle 4 sind die errechneten Volumenanteile angegeben.

Tabelle 4: Volumenanteil der Niedrig- T_c -Phase bei den einzelnen Proben

| Probe | x % |
|---------------------|----------|
| V ₂ Zr-1 | 96 ± 0.5 |
| V ₂ Zr-2 | 90 ± 1 |
| V ₂ Zr-3 | 80 ± 4 |
| V ₂ Zr-4 | 58 ± 6 |

Als Mittelwert für γ_1 und γ_2 erhält man somit

$$\gamma_1 = 23.0 \pm 1.3 \text{ mJoule/g-atom} \cdot \text{K}^2$$

$$\gamma_2 = 16.1 \pm 0.4 \text{ mJoule/g-atom} \cdot \text{K}^2$$

Sowohl dieses Ergebnis als auch die Charakterisierung der Phasen wird in Abschnitt V.1 und V.2 ausführlich diskutiert.

IV.3 Spezifische Wärme von V_2ZrH_x

Die spezifische Wärme der wasserstoffbeladenen Proben wurde im Temperaturbereich $2\text{ K} \leq T \leq 15\text{ K}$ gemessen. Das Ergebnis zeigt Abb. 16.

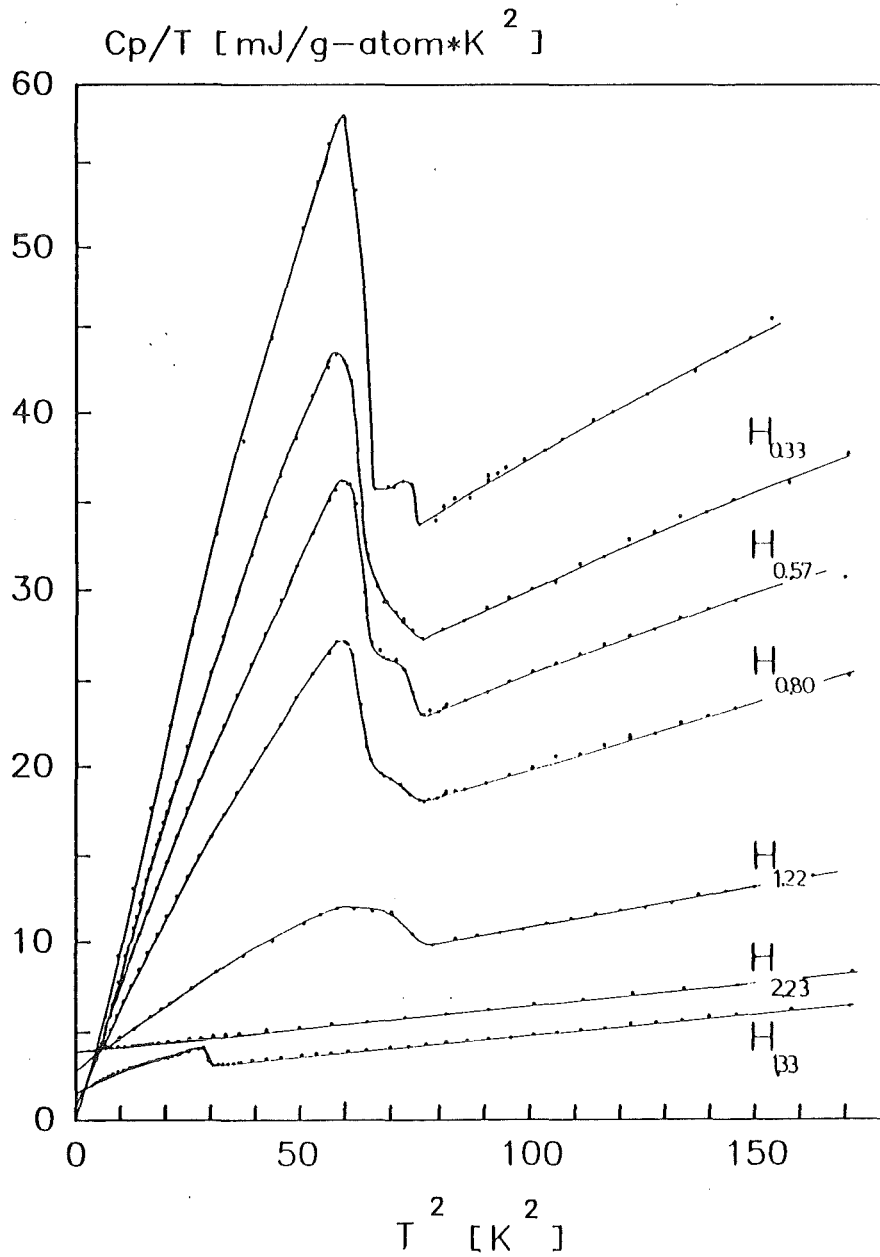


Abb. 16: Spezifische Wärme wasserstoffbeladener V_2Zr -Proben

Die wasserstoffbeladenen Proben haben bei kleinen Wasserstoffkonzentrationen H_x ($0.33 < x < 0.8$) zwei getrennte Übergangstemperaturen wie V_2Zr . Mit zunehmendem Wasserstoffgehalt nimmt die Übergangsbreite zu, die Übergangstemperaturen bleiben jedoch unverändert. Bei der Probe $V_2ZrH_{1.22}$ ist der Übergang so breit, daß man die Übergänge nicht mehr trennen kann. Eine weitere Erhöhung der Wasserstoffkonzentration auf $H_{1.33}$ verschiebt T_c zu tieferen Temperaturen, und die Probe $V_2ZrH_{2.22}$ wird oberhalb von 2 K nicht mehr supraleitend.

Auffallend ist weiterhin, daß bei Wasserstoffkonzentrationen H_x ($0.5 < x < 1.22$) die Proben nicht vollständig supraleitend werden, sondern in immer stärkerem Maß normaleitende Anteile enthalten, was sich deutlich im endlichen Ordinatenabschnitt wieder spiegelt (siehe Bild 17).

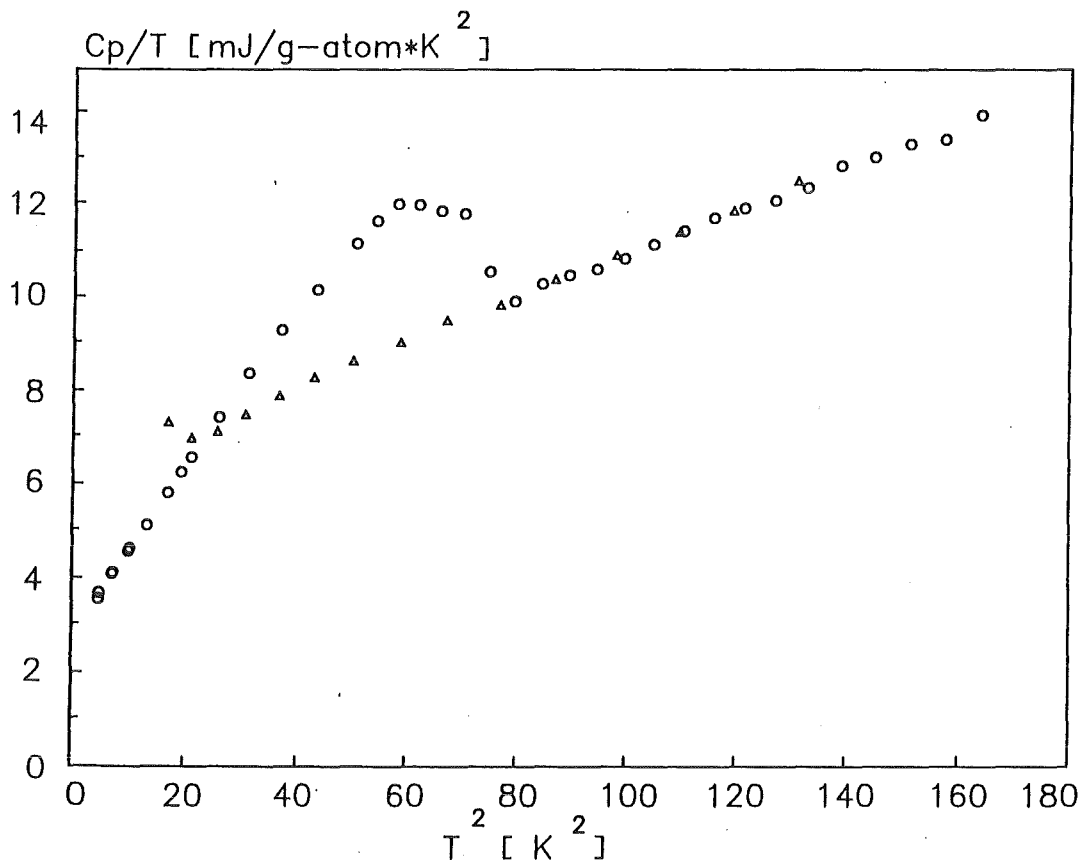


Abb. 17: Spezifische Wärme der Probe $V_2ZrH_{1.22}$ (Nullfeld (o) und 13 Tesla (Δ))

Sowohl die Sommerfeldkonstante γ als auch die Debyetemperaturen wurden mit Hilfe des Auswerteverfahrens in Abschnitt IV.1 bestimmt. Zur Überprüfung der Anpassung wurde an der $V_2ZrH_{1.22}$ -Probe eine Messung im Magnetfeld durchgeführt.

γ nimmt zunächst mit zunehmender Wasserstoffkonzentration ab. Oberhalb von $H_{1.33}$ steigt γ wieder an. Die Debyetemperatur nimmt mit wachsendem Wasserstoffgehalt zu. Sämtliche aus der spezifischen Wärmemessung erhaltenen Parameter sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5: Sprungtemperaturen und Anpaßparameter für die wasserstoffbeladenen V_2Zr -Proben

| Probe | T_{c1} [K] | T_{c2} [K] | γ [mJ/g-atom \times K ²] | θ_0 [K] | $\Delta C / \gamma T_c$ |
|-----------------|-----------------|-----------------|---|----------------|-------------------------|
| $V_2ZrH_{.33}$ | 8.7 | 8.0 | 13.2 | 210 | ~ 1.7 |
| $V_2ZrH_{.50}$ | 8.7 | 8.0 | 11.3 | 220 | ~ 1.5 |
| $V_2ZrH_{.80}$ | 8.7 | 8.0 | 9.1 | 243 | ~ 1.3 |
| $V_2ZrH_{1.22}$ | ~8.3 | | 5.2 | 305 | ~ 0.7 |
| $V_2ZrH_{1.33}$ | ~5.4 | | 2.2 | 406 | ~ 0.4 |
| $V_2ZrH_{2.22}$ | < 2K | | 3.8 | 409 | - |

V. Diskussion

V.1 Einfluß der Gitterumwandlung auf T_c

Zunächst wird die Frage erörtert, ob die in der spezifischen Wärme beobachtete Doppelstruktur im supraleitenden Übergang der kubischen und rhomboedrischen Phase zugeordnet werden kann. Die strukturelle Phasentransformation kubisch \rightarrow rhombo-

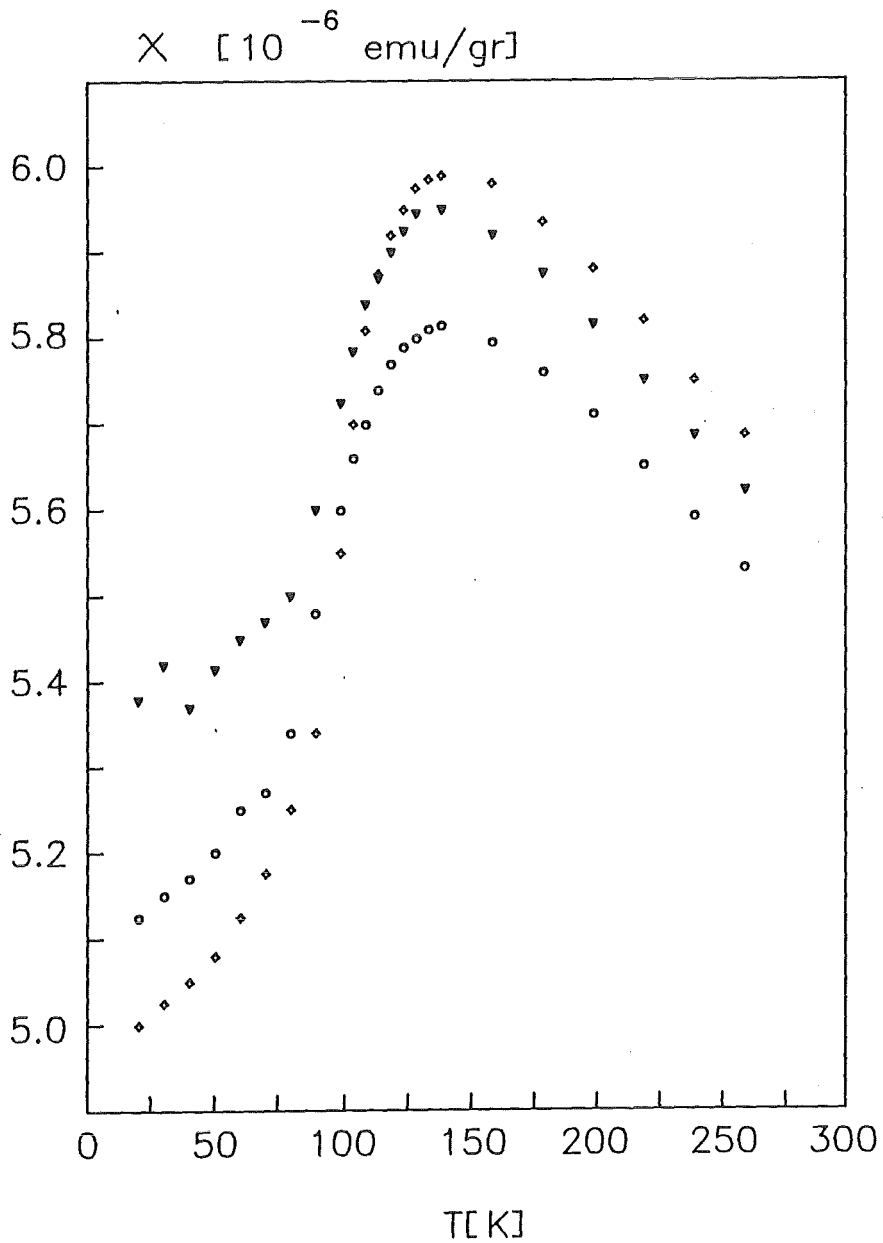


Abb. 18: Suszeptibilität als Funktion der Temperatur von V_2Zr-1 (\diamond), V_2Zr-3 (\circ) und V_2Zr-4 (\blacktriangledown)

edrisch tritt bei V_2Zr bei einer Temperatur von $T_M \sim 110$ K auf. Da die spezifische Wärme in diesem Temperaturbereich nicht mehr gemessen werden konnte, wurden Suszeptibilitätsmessungen /12/ zu Hilfe genommen. Bild 18 zeigt das Ergebnis der Messungen an den Proben V_2Zr-1 , V_2Zr-3 und V_2Zr-4 im Temperaturbereich $20 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$.

Beim Abkühlen von Raumtemperatur wächst die Suszeptibilität zunächst an und nimmt dann unterhalb von $T \sim 110$ K sprunghaft ab. Qualitativ ist der Verlauf bei allen gemessenen Proben gleich, die Suszeptibilitätsänderung ΔX unter 120 K ist jedoch probenabhängig. Ein Vergleich zwischen den Sprunghöhen ΔX und den extrapolierten γ -Werten zeigt, daß mit abnehmenden γ -Werten, d.h. mit abnehmendem Anteil der Hoch- T_C -Phase, der Sprung in der Suszeptibilität zunimmt.

Das Ergebnis für die Probe V_2Zr-1 stimmt mit einer Messung von Marchenko und Polovov /6/ überein. Diese Autoren ordnen den Sprung ΔX einer Änderung der Spinsuszeptibilität beim Übergang von der kubischen in die rhomboedrische Phase zu. Somit ist ΔX ein Maß für den Volumenanteil der transformierten (rhomboedrischen) Phase. Da die Probe V_2Zr-1 fast vollständig transformiert, kann man für die beiden anderen Proben die Volumenanteile x % der transformierten Phase bestimmen. Hiernach sind V_2Zr-3 und V_2Zr-4 zu 73 % bzw. 58 % transformiert, in guter Übereinstimmung mit den spezifischen Wärmeergebnissen.

Einen weiteren Hinweis, daß die Suszeptibilitätsänderung dem strukturellen Phasenübergang zugeordnet werden kann, erhielten wir durch Messung der Suszeptibilität an der zerkleinerten V_2Zr-4 -Probe. In Übereinstimmung mit röntgenographischen Untersuchungen /45/, die zeigten, daß das Zerkleinern einer Probe die kubische Phase stabilisiert, erhielten wir für Pulver nur einen halb so großen Sprung in X wie bei der massiven Probe (Abb. 19).

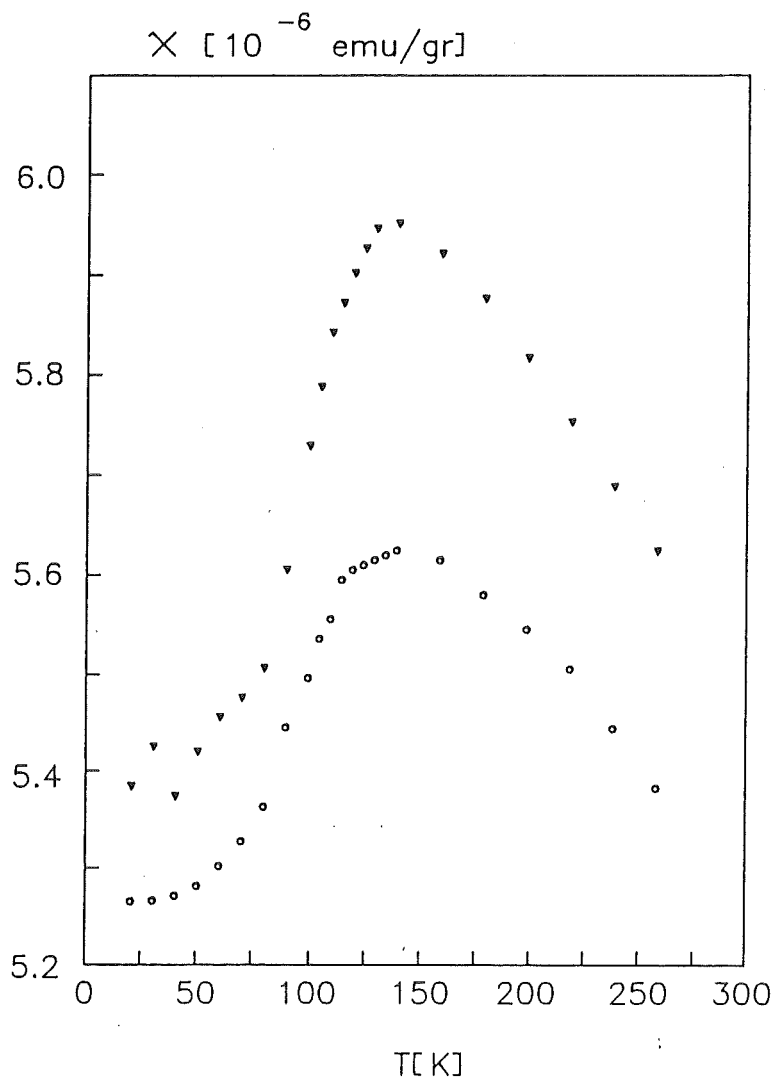


Abb. 19: Suszeptibilität der massiven (o) und pulverisierten (▼) V_2Zr-4 -Probe

Der eindeutige Beweis, daß die V_2Zr -Probe auch tatsächlich eine strukturelle Phasentransformation durchführt, wurde durch elastische Neutronenstreuexperimente /13/ erbracht.

Für die Proben V_2Zr-1 und V_2Zr-3 wurden Beugungsaufnahmen des (220)-Reflexes im Temperaturbereich $15\text{ K} < T < 300\text{ K}$ durchgeführt. In der rhomboedrigen Phase spaltet der (220)-Reflex in zwei Reflexe (11.0) und (10.4) (mit hexagonaler Indizierung) auf. Abb. 20 zeigt das Ergebnis für die Probe V_2Zr-1 bei 15 K.

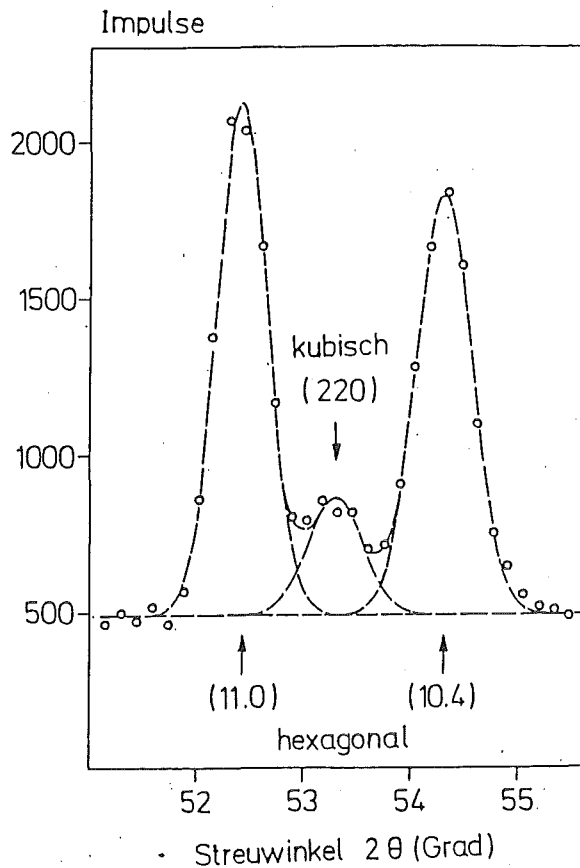


Abb. 20: Aufspaltung des (220)-Reflexes in V_2Zr-1 bei 15 K. Die Meßdaten sind mit drei Gaußfunktionen gefittet.

Neben den beiden aufgespaltenen Reflexen erkennt man noch einen kubischen Reflex. Aus dem Verhältnis (Intensität der rhomboedrischen Linie/Gesamtintensität) bestimmten wir, den Volumenanteil x % der rhomboedrischen Phase zu $12 \% \pm 2 \%$ für die Probe V_2Zr-1 . Eine ähnliche Analyse der Ergebnisse für die Probe V_2Zr-3 liefert für x % einen Wert von $70 \% \pm 10 \%$. Bei dieser Probe konnte der Volumenanteil infolge großer Textureffekte nur ungenau bestimmt werden.

Die Abweichungen der aus den Neutronenexperimenten ermittelten Volumenanteile im Vergleich mit den Werten aus der spezifischen Wärme können durch eine beobachtete Abhängigkeit der Phasentransformation von der Abkühlgeschwindigkeit erklärt werden.

Qualitativ stimmen die Neutronenstreuungsmessungen mit den Ergebnissen der Suszeptibilitäts- und spezifischen Wärmemessungen überein, so daß der Doppelübergang in C_p ($T_c = 8.7$ K und $T_c = 8.0$ K) eindeutig der kubischen und rhomboedrigen Phase zugeordnet werden kann.

$$\gamma_{\text{kub}} = 23.0 \text{ mJoule/g-atom} \cdot \text{K}^2$$

$$\gamma_{\text{rhomb}} = 16.1 \text{ mJoule/g-atom} \cdot \text{K}^2$$

V.2 Einfluß von Spinfluktuationen auf die Supraleitung

Jarlborg /15/ und Klein /14/ haben an einer Reihe von C-15-Verbindungen (V_2Zr , Fe_2Zr , Co_2Zr und Zn_2Zr) elektronische Eigenschaften (Bandstruktur, Stoner-Faktoren usw.) berechnet, um deren Einfluß auf die Supraleitung und das magnetische Verhalten zu untersuchen. Von den vier oben erwähnten Verbindungen ist nur V_2Zr supraleitend, die anderen sind magnetisch. Die von beiden Autoren mit unabhängigen Methoden berechneten Werte der Zustandsdichte an der Fermi-Kante für V_2Zr stimmen sehr gut überein.

| | | |
|---------------------------------|---------------|------------|
| Zustandsdichte [ϵ_F] | Jarlborg /15/ | Klein /14/ |
| [Zust./eV·Atom] | 2.67 | 2.72 |

Eine für die weiteren Betrachtungen wichtige Aussage beider Rechnungen ist, daß V_2Zr eine Tendenz zum Ferromagnetismus zeigt, die sich in Form von Spinfluktuationen äußert. Diese Spinfluktuationen beruhen auf der Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen. Elektronen mit parallelem Spin haben aufgrund des Pauli-Prinzips einen größeren mittleren Abstand als Elektronen mit entgegengesetztem Spin, wodurch die Energie der Coulomb-Abstoßung erniedrigt wird. Daraus resultiert eine bevorzugte Parallelstellung der Spins. Die Auswirkungen dieser Spinfluktuationen zeigen sich zunächst in der Suszeptibilität dieser Verbindungen.

Die Suszeptibilität kann in einen Spinanteil X_p und einen Bahnanteil X_{Orb} zerlegt werden. (Der diamagnetische Anteil ist vernachlässigbar klein.)

$$X = X_p + X_{Orb}$$

Der Anteil, auf den die Spinfluktuationen einwirken, ist die Paulische Spinsuszeptibilität X_p . Bei einem rein paramagnetischen Metall ist X_p proportional zur Zustandsdichte $N(0)$

$$\chi_P = \mu_B^2 \cdot N(0)$$

Die Erhöhung dieser Suszeptibilität infolge von Spinfluktuationen wird im Rahmen der Stoner-Theorie durch den Stoner-Faktor S beschrieben

$$\chi_P = \mu_B^2 \cdot N(0) \cdot S \quad (9)$$

$$S = \{1 - N(0) \cdot J_F\}^{-1}$$

mit J_F = Korrelations- und Austauschpotential.

Für $N(0) \cdot J_F \geq 1$ ist das System ferromagnetisch, aber schon bei Werten etwas kleiner als eins führen die Wechselwirkungen zwischen den Spins zu Spinfluktuationen. Die Kopplung der Spins wird durch eine Kopplungskonstante λ_{spin} /16/ analog zur Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten λ_{ep} beschrieben, die in der Sommerfeld-Konstante γ erfaßt wird.

$$\gamma = N(0) \cdot \{1 + \lambda_{\text{ep}} + \lambda_{\text{spin}}\} = N(0) \cdot \{1 + \lambda\} \quad (10)$$

Die Tendenz der Spins, eine bestimmte Richtung zu bevorzugen, wirkt sich ungünstig auf die Supraleitung aus, da Cooper-Paare aus Elektronen mit entgegengesetztem Spin aufgebaut sind.

Am Beispiel des Palladiums haben Berk und Schrieffer /16/ gezeigt, daß Spinfluktuationen zu einer Erhöhung der Paulischen Spinsuszeptibilität und der spezifischen Wärme der Elektronen führen, gleichzeitig aber den supraleitenden Zustand vollständig unterdrücken. Rietschel und Mitarbeiter /18/ haben T_c -Berechnungen zunächst ohne Berücksichtigung von Spinfluktuationen an einer Reihe von Hartstoffen durchgeführt. Die Unterschiede zwischen den berechneten und gemessenen T_c -Werten konnten mit Ausnahme von VN auf eine Unsicherheit ($\sim 20\%$) bei der Bestimmung der Elektron-Phonon-Konstante λ zurückgeführt werden. Bei VN hingegen unterschieden sich das berechnete T_c (32 K) und das

gemessene T_c (8.6 K) um etwa das 4-fache. Dieser extreme Unterschied konnte nur durch die Hinzunahme von Spinfluktuationen mit $\lambda_{Spin} \sim 0.4$ abgebaut werden.

Die Meßergebnisse am V_2Zr deuten ebenfalls auf einen Einfluß von Spinfluktuationen hin. Klein /14/ hat das für die Bestimmung des Stoner-Faktors wesentliche Austauschintegral J_F bestimmt. Der daraus resultierende Stoner-Faktor beträgt $S = 3.8$ (zum Vergleich: $S_{Pd} \approx 6$; $S_{VN} \approx 3$) /18/. Die bei unseren Proben gemessenen X-Werte für kubische V_2Zr liegen bei $X \approx 3.9$ emu g-at. Wird dieser Wert nur auf die Pauli-Suszeptibilität zurückgeführt, so erhält man mit Gleichung (9) für S einen Wert von 4.4. Legt man einen Orbitalanteil /14/ von $X_{Orb} = 1.8$ emu/g-at zugrunde, ist die Pauli-Suszeptibilität noch 2.4-mal größer als der Wert von $\mu_B^2 \cdot N(0)$.

Eine Analyse der spezifischen Wärmedaten mit Hilfe der Bandstrukturrechnung liefert über die Beziehung 10 die Größe $\lambda_{ep} + \lambda_{spin} = \lambda = 2.6$. Den Einfluß von λ_{spin} auf T_c sieht man am besten anhand der modifizierten Mc-Millan-Gleichung /46/, die für eine qualitative Überlegung herangezogen wird:

$$T_c = \theta_o / 1.45 \cdot \exp \left\{ \frac{-1.04(1 + \lambda_{ep} + \lambda_{Spin})}{\lambda_{ep} - \lambda_{Spin} - \mu^* \{1 + 0.62 \cdot \lambda_{ep}\}} \right\}$$

Für $\lambda_{ep} = 2.6$ und $\lambda_{spin} = 0$ erhält man mit $\mu^* = 0.13$ und $\theta_o = 200$ K ein T_c von = 40 K. Um die experimentell beobachtete Übergangstemperatur $T_c = 8.7$ K für V_2Zr zu erhalten, muß $\lambda = 2.6$ aus Messungen der spezifischen Wärme in $\lambda_{ep} = 2.0$ und $\lambda_{spin} = 0.6$ aufgespalten werden.

Mit diesem Zahlenbeispiel soll demonstriert werden, daß durch die Annahme von Spinfluktuationen sowohl die Ergebnisse der Suszeptibilitäts- als auch der spezifischen Wärmemessungen verständlich werden.

Ein bisher noch nicht näher betrachteter Befund der Untersuchung an V_2Zr ist das Auftreten der Supraleitung in Verbindung mit einer strukturellen Phasentransformation. Von Testardi /1/ stammt die Aussage, daß Hoch- T_c -Supraleiter im allgemeinen Materialien sind, die sehr stark zu Gitterinstabilitäten neigen. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist V_3Si . V_3Si transformiert bei $T_M \sim 21$ K von einer kubischen in eine tetragonale Struktur. Die Übergangstemperaturen der beiden Phasen unterscheidet sich um etwa 0.2 K. Diese T_c -Änderung sollte nach Testardi /1/ umso größer sein, je weiter Transformationstemperatur T_M und Übergangstemperatur T_c auseinanderliegen. Obwohl dieser Fall bei V_2Zr vorliegt, hat auch hier die Phasentransformation ähnlich wie bei V_3Si oder Nb_3Sn nur einen geringen Einfluß auf T_c . Die Übergangstemperaturen unterscheiden sich um 0.7 K.

Sehr viel größer als auf T_c ist die Auswirkung der Transformation auf γ . Das γ der rhomboedrischen Phase ist etwa 30 % kleiner als das γ der kubischen Phase, was eine sehr viel größere T_c -Änderung erwarten läßt. Der sich hier abzeichnende Widerspruch beim Vergleich der Änderung von T_c mit derjenigen von γ läßt sich ebenfalls durch Hinzunahme von Spinfluktuationen auflösen.

Die strukturelle Phasentransformation führt zu einer Abnahme von $N(0)$ und damit zu einer Abnahme von T_c , gleichzeitig aber auch zu einem Abbau der Spinfluktuationen, d.h. λ_{spin} wird kleiner. Ein kleineres λ_{spin} könnte aber gerade die durch den Abbau der Zustandsdichte erwartete T_c -Änderung teilweise kompensieren.

Um diese Vorstellung zu testen, wurde versucht, durch Beladen mit Wasserstoff die Zustandsdichte $N(0)$ zu verändern. Die Zustandsdichteberechnung /14/ (Abb. 21) zeigt, daß die Fermi-Kante in der Nähe eines Zustandsdichtemaximums liegt. Durch Einbau von Wasserstoff sollte in einem rigid-band-Modell eine Verschiebung

der Fermi-Kante zu höheren Energien und damit eine Verkleinerung von $N(0)$ eintreten.

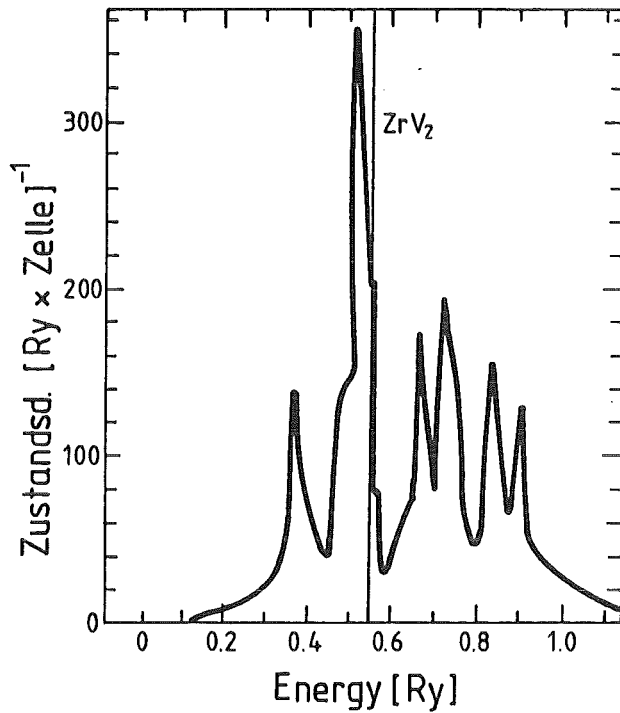


Abb. 21: Zustandsdichte für V_2Zr . Entnommen aus Ref. 14. Die dünne senkrechte Linie kennzeichnet die Lage der Fermi-Kante.

Das Experiment war im Hinblick auf diese Zielsetzung nicht erfolgreich. Der Wasserstoff löst sich zwar bei Raumtemperatur homogen in der Probe, beim Abkühlen tritt aber wie bei PdH_x oder VH_x ein Zweiphasengebiet auf, in dem eine beliebige Wasserstoffkonzentration H_x nicht erlaubt ist. Diese Untersuchungen gaben jedoch Einblick in das V_2ZrH_x -System und führten zu der Erstellung eines Phasendiagramms, das im folgenden Abschnitt vorgeschlagen wird.

V.3 Phasendiagramm des Systems V_2ZrH_x

Wie bei anderen Wasserstoffsystemen erhöht der Einbau von Wasserstoff in V_2Zr bei Raumtemperatur zunächst die Gitterkonstante, ohne dabei die Kristallstruktur zu verändern. V_2ZrH_x ($0 \leq x \leq 2.22$) ist bei Raumtemperatur einphasig. Bei tiefen Temperaturen zeigt die spezifische Wärmemessung, daß die Proben zweiphasig sind. Die kubisch \rightarrow rhomboedrische Transformation wird aus Gründen der Übersichtlichkeit hier nicht berücksichtigt. Aus der Tatsache, daß T_{c1} und T_{c2} unabhängig von der Wasserstoffkonzentration sind, der Sprung in C bei T_c abnimmt und C/T endliche Werte bei $T = 0$ behält, folgt, daß das Phasengemisch sich aus praktisch wasserstofffreiem V_2Zr und einem normalleitenden Metallhydrid zusammensetzt. Messungen der Gitterkonstanten [21] mittels Röntgenbeugung bestätigen diese Aussage.

In den Bildern 22-24 sind die Gitterkonstanten als Funktion der Temperatur für die Proben $V_2ZrH_{.5}$, $V_2ZrH_{.8}$ und $V_2ZrH_{1.22}$ gezeigt.

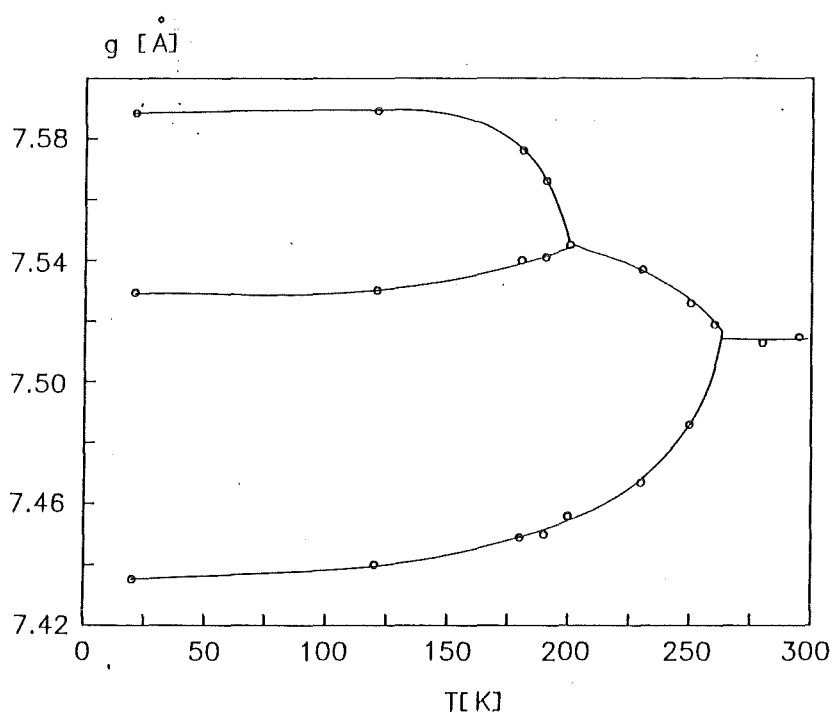


Abb. 22: Gitterkonstante für $V_2ZrH_{.5}$ als Funktion der Temperatur

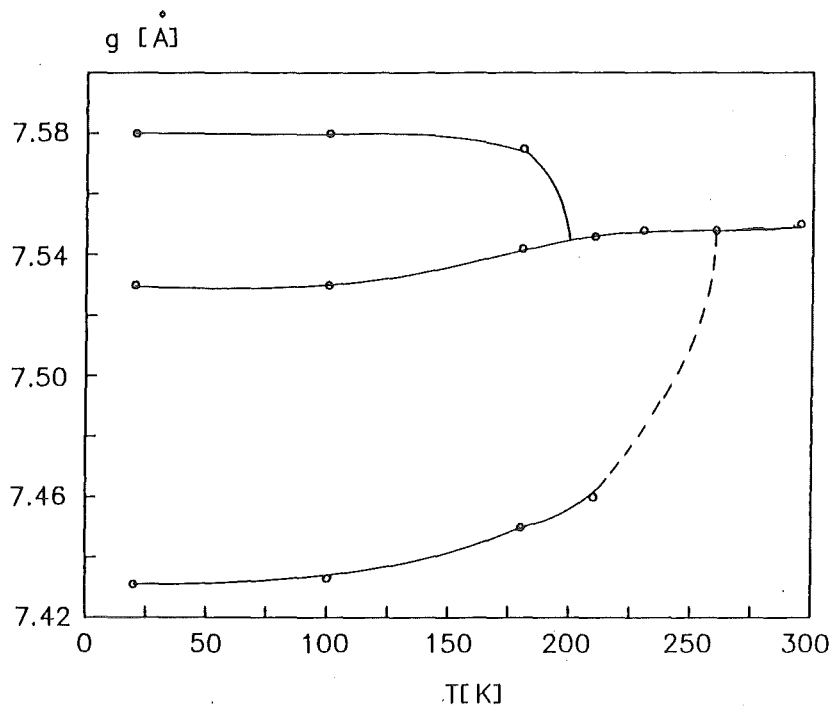


Abb. 23: Gitterkonstante für $V_2ZrH_{0.8}$ als Funktion der Temperatur

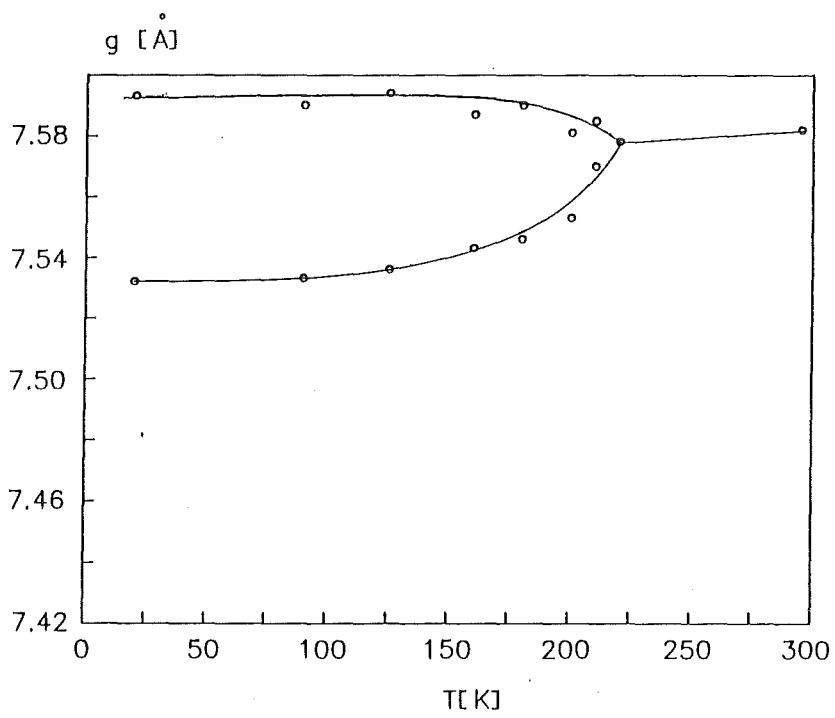


Abb. 24: Gitterkonstante für $V_2ZrH_{1.22}$ als Funktion der Temperatur

Bei den Proben $V_2ZrH_{.3}$ und $V_2ZrH_{.5}$ tritt bei $T \sim 260$ K eine zweite kubische Linie auf. Eine dieser kubischen Linien ist einer Phase zuzuordnen, deren Gitterkonstante mit abnehmender Temperatur kleiner wird und bei $T \sim 20$ K einen Endwert von $a \approx 7.435$ Å erreicht. Dieser Wert stimmt mit der Gitterkonstanten von reinem V_2Zr bei tiefen Temperaturen überein. Die andere kubische Linie spaltet bei $T \sim 200$ K tetragonal auf. Sie ist dem Hydrid zuzuordnen.

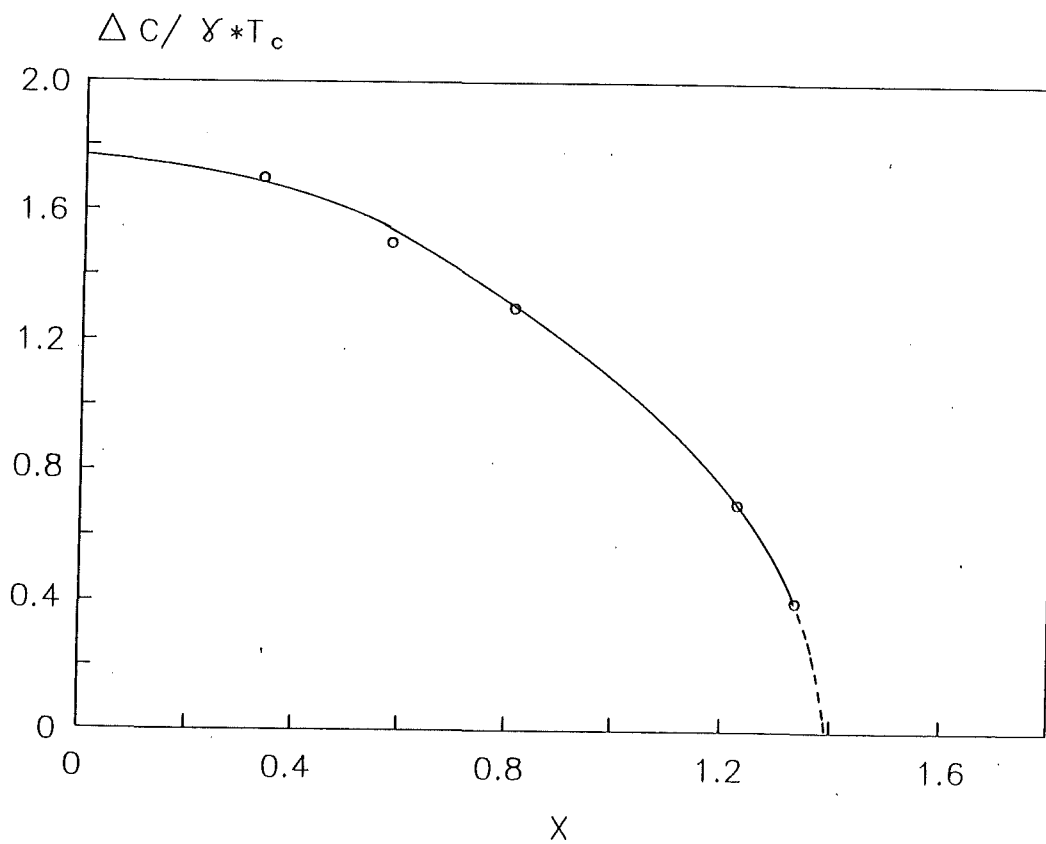


Abb. 25: $\Delta C / \gamma T_c$ von V_2ZrH_x als Funktion der Wasserstoffkonzentration X

Zur Abschätzung der Phasengrenze bei tiefer Temperatur auf der wasserstoffreichen Seite wurde die Größe $\Delta C/\gamma T_c$ unter Vernachlässigung der Doppelstruktur (T_{c1} und T_{c2}) für die einzelnen Proben ermittelt. Bild 25 zeigt das Ergebnis.

Die Extrapolation der gestrichelten Kurve führt zu einer Konzentration von $X \sim 1.4$. Schätzt man aus der Zustandsdichterechnung ab, welche Wasserstoffkonzentration nötig ist, um die Fermi-Kante in das Zustandsdichteminimum zu verschieben, so kommt man auf den ungefähr gleichen Wert. Somit ist auch verständlich, warum bei einer weiteren Erhöhung der Wasserstoffkonzentration auf $X = 2.22$ das gemessene γ wieder ansteigt.

Ein aus dem Verlauf der Gitterkonstanten und der spezifischen Wärme als Funktion der Wasserstoffkonzentration vorgeschlagenes Phasendiagramm zeigt Bild 26.

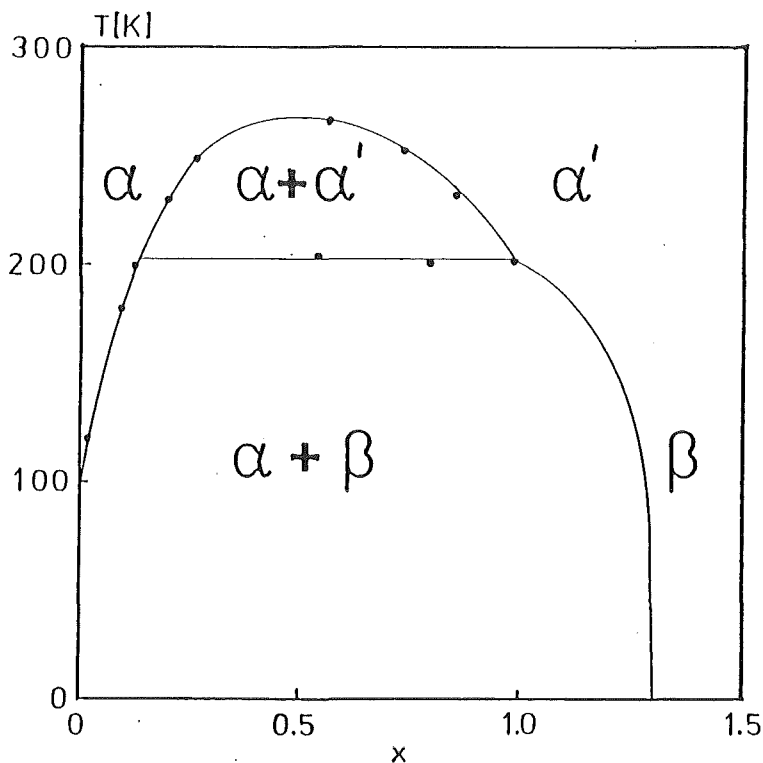


Abb. 26: Phasendiagramm V_2ZrH_x
 α kubisch, α' kubisch, β tetragonal
• Punkte aus der Gitterkonstantenmessung

VI. Zusammenfassung

Zur Bestimmung der spezifischen Wärme kleiner Proben von nur ungefähr 100 mg Masse wurde ein Kalorimeter neu aufgebaut. Die Apparatur ist so konzipiert, daß Messungen zwischen 1.5 K und 30K nach der adiabatischen Methode auch in hohen äußeren Magnetfeldern von 13 Tesla durchgeführt werden können. Anhand von Eichmessungen an Germanium bei 0 und 13 Tesla kann die obere Grenze des Meßfehlers mit $\sim 2\%$ angegeben werden, wobei spezifische Wärmen von 10^{-7} Joule/Kelvin aufgelöst werden können.

Eingesetzt wurde die Apparatur zur Messung der spezifischen Wärme des Systems V_2ZrH_x . In Verbindung mit Suszeptibilitäts- und Neutronenstreuungsmessungen können der kubischen und rhomboedrigen Phase von V_2Zr eindeutig individuelle Sommerfeld-Konstanten γ zugeordnet werden. Das durch Vergleich mit Bandstrukturrechnungen erhaltene λ von 2.6 ist unter der Annahme reiner Elektron-Phonon-Wechselwirkung im Widerspruch zu der gemessenen Übergangstemperatur von nur 8.7 K. Dieses Ergebnis und die geringe Veränderung der Übergangstemperatur bei einer drastischen Änderung von γ nach dem kubisch \rightarrow rhomboedrigen Phasenübergang wurde dem Einfluß von Spinfluktuationen zugeschrieben.

Eine homogene Wasserstoffbeladung von V_2Zr ist nur oberhalb von $T \sim 260$ K möglich. Unterhalb dieser Temperatur kommt man über die Grenze eines Zweiphasengebietes. Zusammen mit Gitterkonstantenmessungen als Funktion der Temperatur konnte ein grobes Phasendiagramm erstellt werden.

Literaturverzeichnis

- /1/ L.R. Testardi in "Physical Acoustics", editiert von W.P. Mason und R.N. Thurston (Academic New York 1973), Band 10
- /2/ L.R. Testardi, Rev. Mod. Phys. 47, 637 (1975)
- /3/ R. Viswanathan und D.C. Johnson, J. Low Temp. Phys. 25, 1 (1976)
- /4/ S.V. Vonsovsky, Yu.A. Izyumov, E.Z. Kurmaev, "Superconductivity of Transition Metals" (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1982), S. 375 ff.
- /5/ D.F. Moncton, Solid State Commun. 13, 1779 (1973)
- /6/ V.A. Marchenko und V.M. Polovov, Sov. Phys. JETP 51, 535 (1980)
- /7/ T.F. Smith, R.N. Shelton und A.G. Lawson, J. Phys. F 3, 2157 (1973)
- /8/ T.R. Finlayson, E.J. Lanston, M.A. Simpson, E.E. Gibbs und T.F. Smith, J. Phys. F 8, 2269 (1978)
- /9/ Ö. Rapp und L.J. Vieland, Phys-Lett. 36 A, 369 (1971)
- /10/ M. Levinson, Doktorarbeit am Massachusetts Institute of Technology 1978 (nicht veröffentlicht)
- /11/ V.A. Finkel und E.A. Pushkarev, Sov. Phys. JETP 46, 1220 (1977)
- /12/ Suszeptibilitätsmessungen wurden durchgeführt von H. Schmidt, Kernforschungszentrum Karlsruhe

- /13/ Neutronenstreuexperimente wurden durchgeführt von
B. Renker, Kernforschungszentrum Karlsruhe am ORPHEE-
Reaktor, Saclay

- /14/ B.M. Klein, W.E. Pickett, D.A. Papaconstantopoulos und
L.L. Boyer, Phys. Rev. B 27, 6721 (1983)

- /15/ T. Jarlborg und A.J. Freeman, Phys. Rev. B 22, 2332 (1980)

- /16/ N.F. Berk und J.R. Schrieffer, Phys. Rev. Lett. 29, 801
(1972);
J.R. Schrieffer, J. Appl. Phys. 39, 642 (1968)

- /17/ W.F. Brinkman und S. Engelsberg, Phys. Rev. 169, 417
(1968)

- /18/ H. Rietschel, H. Winter und W. Reichardt, Phys. Rev. B 22,
4284 (1980);
H. Rietschel und H. Winter, Inst. Phys. Conf. Ser 55, 551
(1980)

- /19/ H. Rietschel und H. Winter, Phys. Rev. Lett. 43, 1256
(1979)

- /20/ B. Stritzger und H. Wühl in "Hydrogen in Metals II", edi-
tiert von G. Alefeld und J. Völkl (Springer-Verlag,
Berlin, Heidelberg, New York 1978), Kapitel 6

- /21/ Röntgenbeugungsexperimente wurden durchgeführt von
W. Goldacker, Kernforschungszentrum Karlsruhe

- /22/ Apiezon N, Apiezon Products Ltd., London/England

- /23/ Geeichter Glas-Kohle-Widerstand CGR 2000
Ungeeichter Glas-Kohle-Widerstand CGR 1000
Nicht gekapselter Glas-Kohle-Widerstand CGR 2000
alle drei von der Fa. Lake Shore Cryotronics, Inc.

- /24/ Geeichter Germaniumwiderstand CR 2500 H - 1.5 - 100 Gen AB
Fa. Cryo Cal Inc., Riviera Beach, Florida

- /25/ Kapazitätsthermometer CS-400-CR, Fa. Lake Shore Cryotronics, Inc.

- /26/ Fa. Swiss Jewel Company Ltd., Locarno/Schweiz

- /27/ W.H. Nernst,, Ann. Phys. 36, 395 (1911)

- /28/ R. Bachmann, F.J. DiSalvo, T.H. Geballe, R.L. Greene,
R.E. Howard, C.N. King, H.C. Irsch, K.N. Lee, R.E.
Schwall, H.-U. Thomas und R.B. Zubeck, Rev. Sci. Instrum.
43, 205 (1972)

- /29/ P.F. Sullivan, G. Seidel, Phys. Rev. 173, 679 (1968)

- /30/ H.H. Sample, L.G. Rubin, Cryogenics 17, 597 (1977)

- /31/ W.N. Lawless, E.A. Panchyk, Cryogenics 12, 196 (1972)

- /32/ H.H. Sample, B.L. Brandt, L.G. Rubin, Rev. Sci. Instrum.
53, 1129 (1982)

- /33/ A. Kornblit, G. Ahlers, Phys. Rev. B 8, 5163 (1973)

- /34/ W.H. Keesom, J.A. Kok, Proceedings, Koninklijke
Nederlandse Akademie van Wetenschappen, Amsterdam, 35, 294
(1932)

- /35/ Y.S. Touloukian et al., Thermophysical properties of
matter, The TPCR Data Series, 4 (Specific heat - Metallic
Elements and Alloys) oder 5 (Specific heat - Nonmetallic
Solids), IFI Plenum, New York - Washington (1970)

- /36/ W.N. Lawless, private Mitteilung

- /37/ M. Wun, N.E. Phillips, Cryogenics 15, 36 (1975)

- /38/ G.R. Stewart, private Mitteilung

- /39/ P. Flubacher, A.J. Leadbetter, J.A. Morrissen, Philos. Mag. 4, 273 (1959)

- /40/ Probenherstellung von C. Geibel, Kernforschungszentrum Karlsruhe

- /41/ MRC Corporation

- /42/ E.S.R. Gopal, Specific Heat at Low Temperatures, Plenum Press, London (1966)

- /43/ N.E. Phillips, Low Temperature Heat Capacity of Metals, Critical Reviews in Solid State Sciences, 2, 467 (1971)

- /44/ G.R. Stewart, B. Cort, G.W. Webb, Phys. Rev. B 24, 3841 (1981)

- /45/ V.N. Kozhanov, Ye. P. Romanov, S.V. Verkhovskiy und A.P. Stepanov, Phys. Met. Metall 48, 108 (1981)

- /46/ G. Grimvall, The Electron-Phonon Interaction in Metals, North Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford (1981)

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Wühl für die Stellung des Themas, die Unterstützung und die vielen hilfreichen Gespräche bei der Durchführung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. Rietschel danke ich für sein Interesse an der Arbeit, deren Diskussion und das Referieren.

Für die Probenherstellung und die gute Zusammenarbeit möchte ich mich bei Herrn Dr. Ch. Geibel bedanken.

Herr H. Schmidt und Dr. B. Renker führten die Suszeptibilitäts- und Neutronenstremessungen durch. Herzlichen Dank.

Für wertvolle Hinweise zur Durchführung der Messung im Magnetfeld danke ich Herrn Dr. G.R. Stewart.

Vielen Dank allen Mitgliedern der Grundlagengruppe, die mir bei meiner Arbeit mit Rat und Tat zur Seite standen.