Prom. Nr. 3510

# Spezifische Wärme im Cr-Re-System Antiferromagnetismus und Supraleitung

Von der

## EIDGENOSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte

### PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

JULES MUHEIM dipl. Phys. ETH von Flüelen (Uri)

> Referent: Herr Prof. Dr. G. Busch Korreferent: Herr Prof. Dr. J. Müller

Springer-Verlag Berlin · Göttingen · Heidelberg 1964 Meiner Frau und meinen Eltern

Sonderdruck

aus "Physik der kondensierten Materie" Bd. 2, S. 377---396 (1964) Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg Phys. kondens. Materie 2, 377-396 (1964)

Aus dem Laboratorium für Festkörperphysik der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

### Spezifische Wärme im Cr-Re-System Antiferromagnetismus und Supraleitung

Von

#### J. MUHEIM

Messungen der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen, der Supraleitung und des elektrischen Widerstands im System Cr-Re ergeben innerhalb der kubischen Phase einen relativ scharfen Übergang aus einem antiferromagnetischen in einen supraleitenden Konzentrationsbereich. Die magnetischen Ergebnisse passen vollständig in den Rahmen von OVER-HAUSERS Spin-Dichte-Wellen(SDW)-Theorie. Die supraleitende kritische Temperatur variiert nach den Erwartungen der Theorie von BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER. Beide Phänomene zeigen evidenten d-Charakter. Eine detaillierte Analyse ergibt, daß die an sich mögliche Koexistenz von Antiferromagnetismus und Supraleitung in Cr-Re eher unwahrscheinlich ist.

Les expériences concernant la chaleur spécifique aux basses températures, la supraconductivité et la résistivité électrique établissent qu'un domaine supraconducteur succède à un domaine antiferromagnétique. La transition se produit dans un intervalle de concentrations assez restreint et bien à l'intérieur des limites de la phase cubique. Les résultats magnétiques s'expliquent aisément par la théorie d'ondes de densité de spins, formulée par OVERHAUSER. D'autre part, la température critique de la supraconductivité varie selon les prévisions de la théorie de BARDEEN, COOPER et SCHRIEFFER. Les deux phénomènes révèlent un comportement qui est intimement lié aux électrons et trous de caractère d. Selon une analyse détaillée, la coéxistence de l'antiferromagnétisme et de la supraconductivité, quoique possible, est plutôt improbable dans ce système.

The investigation of the specific heat at low temperatures, superconductivity and electrical resistivity in the Cr-Re system within the cubic phase shows a relatively sharp transition from an antiferromagnetic to a superconducting region. The results can fully be accounted for by the OVERHAUSER spin-density wave (SDW) theory. On the other hand, the superconducting transition temperature varies in the manner predicted by the theory of BARDEEN, COOPER and SCHRIEFFER (BCS). Both phenomena show an evident d-character. A detailed analysis gives strong indication that, although possible, a coexistence of antiferromagnetism and superconductivity in Cr-Re is rather improbable.

#### 1. Einleitung

Eine rasche Folge von Neutronenbeugungs-Experimenten [1-4] an Cr-Einkristallen ließ keinen Zweifel bestehen, daß in Cr langperiodige Spin-Dichte-Wellen existieren müssen, deren Magnetisierungsgröße ca. 0,5 Bohrsche Magnetonen pro Atom beträgt, und deren Wellenvektor, welcher mit der Gitterperiode inkommensurabel ist, in die [100]-Richtungen des kubisch-raumzentrierten Gitters zeigt. Trotz verschiedener Anstrengungen von KAPLAN [5], OVERHAUSER und ARROTT [6], konnte mit der Vorstellung von lokalisierten d-Elektronen mit einem Spin-Freiheitsgrad keine befriedigende, widerspruchsfreie Erklärung gefunden werden. Den ersten Schritt zu einem physikalischen Verständnis der zweifellos komplexen Verhältnisse hat OVERHAUSER [7] getan, was in der Folge eine Reihe von diesbezüglichen Studien [8, 9, 10] über die wahre Natur des Grundzustands eines Fermigases mit Coulomb-Wechselwirkungen auslöste. Nur kurze Zeit später veröffentlichte OVERHAUSER die quantitative, den 3-dimensionalen Verhältnissen angepaßte Formulierung des Spin-Dichte-Wellen(SDW)-Mechanismus [11] in einem Elektronengas, welche erstmals alle an Cr beobachteten Phänomene [4, 12-17] befriedigend zu erklären vermochte. Umgekehrt wurde die Theorie durch neuere Experimente bestätigt [18, 19]. Unsere Beobachtung, daß Cr<sub>50</sub>Re<sub>50</sub> Supraleitung zeigt, legte den Gedanken nahe, die Untersuchung auf kleinere Re-Konzentrationen auszudehnen, und gleichzeitig das magnetische Verhalten von Cr bei Re-Zulegierung zu studieren. Cr-Re zeigt in der Tat ein von Cr-Fe [20, 21] und Cr-V [22] grundsätzlich verschiedenes Verhalten, indem einerseits die Néel-Temperatur  $T_{\rm N}$  bei Re-Zusatz unvermittelt ansteigt, während die Zustandsdichte praktisch konstant bleibt, und im wesentlichen im antiferromagnetischen Gebiet den Cr-Wert beibehält. Gleichzeitig zeigt die Neutronenbeugung [23] ein Anwachsen des mittleren magnetischen Moments pro Atom grob proportional zu  $T_N$ . Die Suszeptibilität am Néelpunkt wurde für eine Legierung untersucht, mit dem Ergebnis, daß, analog zu Cr, nur eine sehr kleine Anomalie ( $\sim \%$ ) feststellbar ist. Die Ergebnisse lassen sich widerspruchslos mit der SDW-Theorie nach OVERHAUSER verstehen. Die Resultate zur Supraleitung können im Rahmen der BCS-Theorie interpretiert werden.

#### 2. Das System Cr-Re

#### 2.1 Phasendiagramm

Die Phasenverhältnisse des Systems Cr-Re wurden 1959 von SAVITSKII et al. [24] ermittelt. Fig. 1 zeigt das auf Atomprozente umgerechnete Diagramm.



Sowohl auf der Cr- als auch auf der Re-Seite nimmt die Löslichkeit im festen Zustand mit sinkender Temperatur ab. Zwischen der kubisch-raumzentrierten  $\alpha$ - und der hexagonalen  $\beta$ -Phase der Komponenten bildet sich eine tetragonale  $\sigma$ -Phase um etwa Cr<sub>2</sub>Re<sub>3</sub> mit kleinem Homogenitätsbereich. Die Resultate unserer Untersuchungen im  $\alpha$ - und  $\sigma$ -Bereich stimmen mit denjenigen von SAVITSKII et al. überein.

#### 2.2 Probenherstellung

Sämtliche Legierungen wurden ausgehend von Cr-Körnern (United Mineral and Chemical Corporation, Reinheit 99,999%) und Re-Pulver (Chase Brass and Copper Co., Reinheit 99,99%) im Lichtbogenofen mit wassergekühltem Kupfertiegel in reinst Ar-Atmosphäre erschmolzen. Eine Herstellung im Hochvakuum mit Elektronenbombardement kam wegen des hohen Cr-Dampfdrucks nicht in Frage. Da jeweils kein vollständiges Flüssigwerden des Schmelzlings bis auf den Tiegelgrund eintrat, wurden alle Proben 5-7mal geschmolzen, mehrfach gebrochen, wiedergeschmolzen, und anschließend abgeschreckt. Eine perfekte Makro-Homogenisierung, wie sie sich erfahrungsgemäß nur bei längerem Schütteln in der flüssigen Phase einstellt, konnte deshalb nicht erreicht werden. Die Untersuchung von getemperten Proben zeigt, daß sich wegen der vorzugsweisen Cr-Verdampfung eine Re-reichere Oberfläche mit einem radialen Konzentrationsgradienten ausbildet, der zu einer Verfälschung des magnetisch gemessenen Sprungpunkts führt (vgl. Fig. 9). Auch kalorimetrisch wird eine Verschmierung des Übergangs festgestellt, was auf eine Verschlechterung der Makro-Homogenität hindeutet.

#### 2.3 Analysen

Eine Serie kleiner Tropfen, genau definierter Konzentration, diente zur Festlegung von Phase und Gitterkonstanten im  $\alpha$ - und  $\sigma$ -Gebiet. Die Pulveraufnahmen wurden mit einer Guinier-Kamera gemacht. Fig. 2 zeigt, daß im kubischen Bereich, innerhalb der Meßgenauigkeit, die Gitterkonstante *a* linear von der Re-

Konzentration abhängt; die Steigung beträgt 2,2  $\cdot$  10<sup>-3</sup> Å/At.% Re. Die Gitterkonstante a = 2,885 Å für reines Cr stimmt mit dem Literaturwert überein [41]. Für die komplexe  $\sigma$ -Phase wurde c/a = 0,52, in Übereinstimmung mit SAVITSKII, gefunden. Der steile gestrichelte Teil deutet den  $\sigma$ -Homogenitätsbereich an. Bei den etwas größeren Proben für die Widerstands- und spezifische Wärme-Messung wurden mit der in Fig. 2 definierten Geraden Abweichungen von der Einwägekonzentration von ca.  $\pm 1$  At.% beobachtet.



Fig. 2. Gitterkonstanten von Cr-Re in Funktion der Elektronenzahl pro Atom für die α-Phase und die σ-Phase

Die chemische Analyse an verschiedenen Stücken von zwei Proben, basierend auf einem Pyrosulfat-Aufschluß des Cr, ergab Schwankungen innerhalb der Probe von ca.  $\pm 1.5$  At.% Re.

Aufschlußreicher jedoch war die Untersuchung einiger Proben mit einer JXA-3A-Elektronensonde mit Röntgenfluoreszenz-Mikroanalyse der Japan Electron Optics Laboratories (JEOL)<sup>\*</sup>, welche beim Abtasten der Probe Makroschwankungen von maximal  $\pm 3$  bis 4 At.% Re und Mikroschwankungen (Korngrenze-Korninneres) von ca. 10% der Lokalkonzentration des Re aufzeigte. Auf Grund dieses Befunds haben wir alle Meßergebnisse unter dem Gesichtspunkt einer Konzentrationsverteilung beurteilt (vgl. 3.2). Die Schliffbilder an den für die spezifische Wärme-Messung verwendeten Proben zeigten für 30 At.% Re Einphasigkeit, für 38 At.% Re jedoch 0,2-0,5%  $\sigma$ -Anteil, vermutlich von der unvollständigen Abschreckung herrührend.

<sup>\*</sup> Die Elektronensonde wurde uns in großzügiger Weise von der Firma Kontron AG, Zürich, zur Verfügung gestellt.

#### 3. Messungen

#### 3.1 Spezifische Wärme

Die spezifische Wärme [25] wurde durchwegs an Proben von 0,1 bis 0,2 Mol Substanz bestimmt. Fig. 3 zeigt im Temperaturbereich 2-4 °K den Verlauf der spezifischen Wärme von reinem Cr, Cr<sub>95</sub>Re<sub>5</sub> und Cr<sub>90</sub>Re<sub>10</sub> in  $C/T - T^2$ -Darstellung.

C/TтJ °K²Mol 1.6 1.4 Cr 1,2 1,0 L 1,6 1.4 1,2 1,0 L 1.6 1,4 Cr90 Re10 1,2 1,0 14 °K2 n 2 4 12 б 8 10 Fig. 3. C/T gegen  $T^2$  für Cr, Cr<sub>95</sub>Re<sub>5</sub> und Cr90Re10 C/T



Fig. 4. C/T gegen  $T^2$  für  $\mathrm{Cr}_{\mathfrak{s}5}\mathrm{Re}_{1\mathfrak{s}}$  und  $\mathrm{Cr}_{\mathfrak{s}2}\mathrm{Re}_{1\mathfrak{s}}$ 

Der Koeffizient y der elektronischen spezifischen Wärme  $\gamma T$  ergibt sich aus dem auf 0°K extrapolierten Schnittpunkt mit der Ordinate, die Debye-Temperatur  $\Theta_0$  aus der Steigung. Auffallend ist, daß der  $\gamma$ -Wert im Cr-reichen Bereich durch Zulegieren von 7-wertigem Re praktisch nicht ändert. Es kann nicht mit Sicherheit festgestellt werden, inwieweit die geringfügige  $\gamma$ -Depression bei 5 bzw.10 At.% Re reell ist, obwohl der Effekt von ca. 3% außerhalb der Fehlergrenze liegen dürfte. Bei Cr ergeben sich für  $\gamma = 1,39 \text{ mJ/}^{\circ}\text{K}^{2}\text{Mol}$  und für  $\Theta_0 = 630$  °K, in Übereinstimmung mit RAYNE und KEMP [26]. Für die Legierungen hingegen ist eine rasche Zunahme der Steilheit feststellbar, entsprechend einer  $\Theta_0$ -Abnahme um ca. 100°K.

In Fig. 4 ist C/T gegen  $T^2$  für  $Cr_{85}Re_{15}$ und  $Cr_{82}Re_{18}$  dargestellt. Während  $\gamma$  nun sichtlich anwächst, nimmt  $\Theta_0$  nur geringfügig ab, und zeigt insbesondere bis 10°K keine

> merkliche Temperaturabhängigkeit. Fig. 5 zeigt nun den allmählichen Übergang in die supraleitende Phase. Bei  $Cr_{77}Re_{23}$ ist von ca. 2,4 °K an abwärts ein leichter Anstieg in *C* feststellbar, welcher mutmaßlich von einem höherkonzentrierten Inhomogenitätsanteil herrührt (Größenordnung %). Diese Anomalie findet ein drastisches Abbild im magnetisch gemessenen Übergang (vgl. auch Fig. 8), welcher ungefähr gleichzeitig einsetzt, dann aber infolge Abschirmung

relativ rasch abfällt. Dies belegt eindrücklich die Empfindlichkeit der spezifischen Wärme einerseits auf die Existenz supraleitender Spuren, und ihr Vermögen andrerseits, reelle Übergänge von virtuellen zu unterscheiden. Über einen möglichen, volumenmäßig vollen Übergang von  $Cr_{77}Re_{23}$  bei tieferen Temperaturen läßt sich aus einem Analogie-Schluß von kalorimetrisch und magnetisch beobachteten Übergängen an den höherkonzentrierten Legierungen nur sagen, daß er, falls er existiert, unterhalb 1,2 °K erfolgen muß. Für die folgenden Konzentrationen Cr<sub>73</sub>Re<sub>27</sub>, Cr<sub>70</sub>Re<sub>30</sub> und Cr<sub>62</sub>Re<sub>38</sub> wird nun eine vollständige supraleitende Umwandlung beobachtet. Der

Einfluß der Wärmebehandlung wurde an Cr<sub>73</sub>Re<sub>27</sub> untersucht. Die ungetemperte, abgeschreckte Probe zeigt, verglichen mit der getemperten, eher einen schärferen Übergang. Die Probe wurde, in Platin-Folie gewickelt, im Quarz unter He-Atmosphäre während einer Woche bei 800 °C getempert und anschließend abgeschreckt. Diese Behandlung bewirkte, wie aus Fig. 5 ersichtlich, eine geringfügige Verbreiterung des kalorimetrischen Übergangs; oberhalb desselben jedoch decken sich die Kurven vollständig. Eine wesentlich breitere Umwandlung zeigt die Legierung Cr<sub>62</sub>Re<sub>38</sub>, welche überdies, wie das Schliff bild zeigt, nur noch ungenügend abgeschreckt worden ist, und wegen der Annäherung an die Phasengrenze kleine  $\sigma$ -Ausscheidungen aufweist.  $\gamma$  steigt im supraleitenden Bereich nur noch schwach an und  $\Theta_0$  bleibt praktisch konstant.  $\Theta_0$  zeigt bei Cr<sub>62</sub>Re<sub>38</sub> eine leichte Abnahme oberhalb 8°K.

In Fig. 6 sind für den kubischen Bereich die gemessenen  $\gamma$ und  $\Theta_0$ -Werte in Abhängigkeit von der Re-Konzentration aufgezeichnet.  $\gamma$  bleibt konstant bis zu ca. 10 At.% Re und wächst in der Folge bis zu ca. 26 At.% Re stärker als linear an. Empirisch findet man bei Konzentrationen  $10 \leq c \leq 26$  At.% Re für  $\gamma$  eine potentielle Abhängigkeit,  $\gamma(c)$  $= \gamma(10) + \alpha(c - 10)^{\beta}$ mJ/°K<sup>2</sup>Mol  $\beta = 1,65$ . In diesem Ausdruck ist geringe Konzentrationsverteilung



Fig. 5. C/T gegen T<sup>2</sup> für Cr<sub>77</sub>Re<sub>23</sub>, Cr<sub>73</sub>Re<sub>27</sub> (ungetempert und getempert), Cr<sub>70</sub>Re<sub>30</sub> und Cr<sub>52</sub>Re<sub>38</sub>



 $= \gamma (10) + \alpha (c - 10)^{\beta} \text{mJ/}^{\circ} \text{K}^2 \text{Mol}$ , mit den Zahlenwerten  $\alpha = 4,07 \cdot 10^{-2}$  und  $\beta = 1,65$ . In diesem Ausdruck ist der Umstand, daß die Legierungen noch eine geringe Konzentrationsverteilung aufweisen, nicht berücksichtigt. Von 27 bis 40 At.% Re verläuft  $\gamma$  linear mit der Steigung 0,056 mJ/°K<sup>2</sup>Mol.At.%  $\Theta_0$  fällt

von 630 °K für reines Cr bei Re-Zulegierung zunächst rasch ab, durchläuft dann ein sehr flaches Minimum und scheint gegen die  $\sigma$ -Seite wieder etwas anzusteigen. Der  $\Theta_0$ -Wert von Cr<sub>62</sub>Re<sub>38</sub> ist allerdings etwas unsicher (vgl. Fig. 5). In Tabelle 1

	*					
Substanz	[mJ/°K <sup>2</sup> Mol]	Θ₀ [°K]	$T_{ m c\ mag.}$ [°K]	<i>Т</i> екаl. [°К]		
Cr[27]	1,59	418	-			
Cr[26]	$1,40\pm0,01$	$630\pm30$	_			
Cr	$1,39\pm0,02$	630 + 30		_		
$Cr_{95}Re_5$	$1,35 \pm 0,03$	$475 \pm 15$	-	_		
$Cr_{90}Re_{10}$	$1,35 \pm 0,02$	$455\pm10$	_	and the second se		
$Cr_{87}Re_{13}$	$1,60\pm0,02$	$445 \pm 10$				
$Cr_{85}Re_{15}$	1,96 $\pm$ 0,02	$450\pm10$	_	_		
$Cr_{82}Re_{18}$	$2,55\pm0,02$	$415\pm10$		_		
$Cr_{77}Re_{23}$	$4,16 \pm 0,02$	$425\pm10$	1,3	_		
$Cr_{73}Re_{27}$	$5,\!40 \pm 0,\!02$	$410\pm10$	2,62	$2,10 \pm 0,04$		
				(ungetempert)		
$Cr_{73}Re_{27}$	$5,40\pm0,02$	410 + 10	2,06	2,10 + 0,04		
				(getempert)		
$Cr_{70}Re_{30}$	$5,60 \pm 0,02$	415 + 10	3,00	$2.50 \pm 0.04$		
Cre2Re38	6.00 + 0.02	460 + 30	4.10	$3.37 \pm 0.04$		

Tabelle 1. Daten der kalorimetrisch untersuchten Substanzen. $\gamma$ = Sommerfeldkoeffizient, $\Theta_0$  = Debye-Temperatur, $T_{c mag}$  = magnetisch gemessene kritische Temperatur, $T_{c kal}$  = kalorimetrische kritische Temperatur

sind die Daten der kalorimetrisch untersuchten Substanzen zusammengestellt. Vergleichsweise sind die magnetisch (ballistisch, H = 1 Oe) gemessenen Sprungpunkte,  $T_{\rm c\,mag}$ , angegeben.

#### 3.2 Supraleitung und Analyse des Übergangs

In Fig. 7 sind nochmals die Übergänge von  $Cr_{73}Re_{27}$ ,  $Cr_{70}Re_{30}$  und  $Cr_{62}Re_{38}$ dargestellt, aber diesmal C/T gegen T. Die Kurven sind unter der näherungsweise richtigen Annahme eines  $T^3$ -Abfalls von  $C_8$  auf Null fortgesetzt (gestrichelt!). Aus dieser Darstellung läßt sich graphisch die Entropie  $S_8$  des supraleitenden Zustands ermitteln und damit rückwärts der Koeffizient  $\gamma$  der Elektronenwärme,  $C_{\rm en} = \gamma T$ , im normalleitenden Zustand, bzw. die Debye-Temperatur  $\Theta_0$  der Gitterwärme,  $C_{\rm gn} = (12/5) \pi^4 R (T/\Theta_0)^3$ , überprüfen, da

$$S_{\rm s}(T_0) = S_{\rm n}(T_0)$$
 (1)

gelten muß.  $S_n$  ist die Entropie im Normalzustand. Aus der totalen spezifischen Wärme im Normalzustand,

$$C_{\rm n}(T) = \gamma T + \alpha T^3, \qquad (2)$$

folgt

$$S_{\rm n}(T_0) = \int_0^{T_0} C(dT/T) = \gamma T_0 + \frac{\alpha}{3} T_0^3, \qquad (3)$$

wo  $T_0$  eine geeignete Temperatur oberhalb des Übergangs ist. Gemessene und berechnete Entropie müssen übereinstimmen, falls  $\gamma$  und  $\Theta_0$  mit den effektiven Werten identisch sind [28]. Tab. 2 gibt vergleichsweise  $S_s$  und  $S_n$  für die 3 supra-

Substanz	$[mJ/^{\circ}K^{2}Mol]$	Θ₀ [°K]	[°K]	[10 <sup>-2</sup> J/°KMol]	$[10^{-2} \frac{S_n}{\mathrm{J/^{\circ}KMol}}]$
Cr <sub>73</sub> Re <sub>27</sub>	5,4	410	3,2	1,77	1,71
Cr <sub>70</sub> Re <sub>30</sub>	5,6	415	3,8	2,18	2,15
Cr <sub>62</sub> Re <sub>38</sub>	6,0	460	4,8	2,96	3,01

Tabelle 2. Vergleich von graphisch ermittelter Entropie,  $S_s(T_0)$ , und berechneter Entropie  $S_n(T_0)$ , für drei supraleitende Legierungen

leitenden Legierungen. Die Entropiewerte stimmen innerhalb 1-3% überein. Diese Methode liefert bei den vorliegenden hohen  $\Theta_0$ -Werten ein empfindliches Prüfmaß für  $\gamma$ , jedoch nicht gleichzeitig für  $\Theta_0$ .



Fig. 7. C/T gegen T für  $Cr_{62}Re_{38}$ ,  $Cr_{70}Re_{30}$  und  $Cr_{73}Re_{37}$  (vgl. Text)

Wie bereits in 2.3 erwähnt wurde, muß den Inhomogenitäten der Legierungen Rechnung getragen werden. Wir haben den Konzentrationsschwankungen eine symmetrische Normalverteilung zugrundegelegt, und entsprechend den Mikrosonden-Beobachtungen  $\pm 1$  At.% Re als 50% iges Verteilungsintervall festgelegt. Mit der reduzierten Konzentration  $x = c/\sqrt{2} \sigma$  approximieren wir die auf 1 normierte Normalverteilung

$$f(x - x_{\rm M}) = \varepsilon \exp\left[-(x - x_{\rm M})^2\right], \qquad (4)$$

 $\mathbf{durch}$ 

$$f^*(x - x_{\rm M}) = \frac{\varepsilon^*}{1 + (x - x_{\rm M})^2}$$
, (5)

wo  $\varepsilon^*$  so gewählt ist, daß

 $\int_{U}^{O} f^* dx = 1 ,$ 

wobei (O - U) dem 4-fachen 50% igen Verteilungsintervall entspricht. Für die der Konzentration x entsprechende Elektronenwärme  $C_e$  setzen wir nach dem "Zwei-

Flüssigkeiten"-Modell von GORTER und CASIMIR [29],

$$C_{\rm es} = a T^3$$
 für  $T \leq T_{\rm c}(x)$ ;  
 $C_{\rm en} = \gamma T$  für  $T > T_{\rm c}(x)$ , (6)

und

ferner gilt

$$C_{\,
m es}(T_{\,
m c}) = a \, T_{\,
m c}^3 = 3 \, \gamma \, T_{\,
m c}$$
 ,

wo  $a = (3 \gamma)/T_c^2$  direkt aus der Entropiebedingung (1) folgt.  $T_c$ ,  $\gamma$  und  $\Theta_0$  sind grundsätzlich Funktionen von x.  $\gamma$  und  $\Theta_0$  variieren jedoch im interessierenden Bereich schwach und sollen näherungsweise durch die mittleren Werte  $\overline{\gamma}$  und  $\overline{\Theta}_0$ ersetzt werden. Mit der Temperatur T als Parameter, folgt für den supraleitenden Elektronenanteil der Verteilungsfunktion,

$$C_{\rm es}(\sigma, T) = \int_{x}^{0} C_{\rm es}(x, T) f^*(x - x_{\rm M}) dx$$
<sup>(7)</sup>

und entsprechend für den normalleitenden Elektronenanteil,

$$C_{\rm en}(\sigma, T) = \int_U^\infty C_{\rm en}(x, T) f^*(x - x_{\rm M}) dx, \qquad (8)$$

wobei  $\varkappa = T/\beta$  als Integrationsgrenze auftritt.  $\beta$  ist konstant und bis auf einen Zahlenfaktor identisch mit der Steigung der in Fig. 12 dargestellten Supraleitungsgeraden. Somit ergibt sich die totale spezifische Wärme,

$$C_{
m tot} = C_{
m es} + C_{
m en} + C_{
m g}$$
 ,

(9)

(10)

 $\operatorname{oder}$ 

$$C_{\text{tot}}(\sigma, T) = \frac{3 \overline{\gamma} \varepsilon^* T^3}{\beta^2} \int_{\varkappa}^{O} \frac{dx}{x^2 (1 + (x - x_{\text{M}})^2)} + \overline{\gamma} \varepsilon^* T \int_{U}^{\varkappa} \frac{dx}{1 + (x - x_{\text{M}})^2} + \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\overline{\Theta}_0}\right)^3.$$

Diese Integrale lassen sich elementar berechnen, und es folgt nach einer einfachen Zwischenrechnung,

$$\begin{aligned} \frac{C_{\text{tot}}(\sigma, T)}{T} &= 3\,\bar{\gamma}\,\varepsilon^* \varkappa^2 \left\{ -\frac{x_{\text{M}}^2}{(1+x_{\text{M}}^2)^2} \log\left[\frac{\varkappa^2(O^2-2\,x_{\text{M}}\,O+x_{\text{M}}^2+1)}{O^2(\varkappa^2-2\,x_{\text{M}}\,\varkappa+x_{\text{M}}^2+1)}\right] \\ &+ \frac{1}{1+x_{\text{M}}^2} \left(\frac{1}{\varkappa} - \frac{1}{O}\right) + \\ &+ \frac{x_{\text{M}}^2-1}{(x_{\text{M}}^2+1)^2} \left[\arctan\left(O-x_{\text{M}}\right) - \arctan\left(\varkappa-x_{\text{M}}\right)\right] \right\} \end{aligned} \right\} \qquad \text{I} \\ &+ \varepsilon^* \bar{\gamma} \left\{\arctan\left(x_{\text{M}} - U\right) + \arctan\left(\varkappa-x_{\text{M}}\right)\right\} \qquad \text{II} \end{aligned}$$

$$+\frac{12}{5}\pi^4 R \frac{T^2}{\Theta_0^3}.$$
 III

Für die Grenzfälle  $\varkappa \ge 0$  folgt  $I \to 0$  $II \to \bar{\gamma}$ ,

 $\mathbf{384}$ 

#### d. h. ganze Probe normalleitend, und für

$$\varkappa \leq U \quad \text{folgt} \quad \Pi \to 0,$$

d. h. ganze Probe supraleitend. Der Gitterbeitrag ist sehr klein und macht bei 3°K nur ca. 3% aus.  $C_{tot}(T)/T$  läßt sich numerisch auswerten. Das Ergebnis ist in Fig. 7 strichpunktiert eingezeichnet; darunter sind (ausgezogen) die bei U und Oabgeschnittenen Verteilungsfunktionen angedeutet. Der mittlere kalorimetrische Sprungpunkt liegt bemerkenswerterweise ca. 0,2°K rechts des in Erscheinung tretenden Maximums. Seine exakte Lage hängt überdies von der Form der Verteilungsfunktion ab. Der Vergleich von experimenteller und theoretischer Kurve ergibt eine Abweichung vom Faktor 3 des Gorter-Casimir-Modells. Die Kurvenanpassung ist für Cr<sub>70</sub>Re<sub>30</sub> bzw. Cr<sub>73</sub>Re<sub>27</sub> vollkommener mit den Zahlenfaktoren 2,79 bzw. 2,55. Diese Feststellung entspricht den Erwartungen [*30*].



Fig. 8. Effektive Permeabilität  $\mu$  des supraleitenden Übergangs in Funktion der Temperatur T;  $C \rightarrow zusätzlich$  kalorimetrisch untersuchte Proben,  $\varrho \rightarrow zusätzlich$  auf den elektrischen Widerstand untersuchte Proben

In Fig. 8 sind die magnetisch gemessenen Supraleitungsübergänge mit der effektiven Permeabilität  $\mu$  als Funktion der Temperatur T aufgetragen. Die in der mit c bzw.  $\rho$  bezeichneten Zeile liegenden Legierungen sind überdies kalorimetrisch, bzw. auf den elektrischen Widerstand, untersucht worden. Alle Übergänge sind unscharf und weisen kleinere Knicke auf. In der untersten Reihe sind die mittleren Konzentrationen der 13 kleinen Proben angegeben, welche für die Festlegung der in Fig. 9 dargestellten Sprungpunktabhängigkeit von der Elektronenkonzentration/Atom dienten. Mit wachsender Re-Konzentration wächst  $T_{\rm c}$  steil, ungefähr linear, an, und erreicht an der oberen Grenze der kubischen α-Phase ein Maximum von ca. 5 °K. Durch die Anwesenheit von Ausscheidungen der  $\sigma$ -Phase (>40 At.% Re) wird T<sub>c</sub> wieder leicht erniedrigt, d. h. das Maximum entspricht dem homogenen Grenzmischkristall. Im  $\sigma$ -Gebiet wird wiederum Supraleitung beobachtet, wobei  $T_c$  von < 1,2°K bis zu 2,4°K an der Re-reichen Grenze ansteigt. Im hexagonalen Bereich konnte zufolge der geringen Löslichkeit von Cr in Re keine wesentliche Veränderung der kritischen Temperatur gegenüber reinem Re [31] (1,7°K) festgestellt werden. Tempern im Hochvakuum (in Fig. 9 mit x bezeichnet) bei 1400 °C führt auf der Cr-reichen Seite zu einem  $T_{\rm c}$ -Anstieg,

vermutlich infolge Cr-Verlusts an der Oberfläche. Geringe Fe-Verunreinigungen in der  $\alpha$ -Phase erniedrigen  $T_c$  sehr stark. Dieser Umstand weist auf lokalisierte Momente des Eisens in der vorliegenden Umgebung hin.

#### 3.3 Elektrischer Widerstand

Für die Messung des elektrischen Widerstands wurden zunächst stabförmige Proben von ca. 50 mm Länge hergestellt und hernach auf einer Walze auf 1 mm Durchmesser abgeschliffen. Mit der Gleichstromkompensationsmethode wurde an Cr [12, 20] und 8 Legierungen der spezifische elektrische Widerstand in Abhängig-



keit von der absoluten Temperatur T ermittelt [32] (Fig. 10). Im Unterschied zu anderen Cr-Übergangsmetall-Legierungen wächst mit zunehmender Re-Konzentration sowohl die dem Minimum zugeordnete Néel-Temperatur  $T_N$  als auch die Anomalie selber rasch an, zeigt zwischen 4 und 12 At. % Re eine Art Sättigung und fällt vermutlich zwischen 14 und 18 At. % Re rasch ab (vgl. 4.2 und 4.4).

#### 4. Diskussion

#### 4.1 Spin-Dichte-Wellen (SDW) - Mechanismus nach Overhauser

OVERHAUSER zeigt [11], daß für ein idealisiertes Elektronengas, welches durch einen starren positiven Ladungsuntergrund neutralisiert ist, entgegen der bisherigen Auffassung, für die aus der Hartree-Fock(HF)-Näherung folgende beste N-Elektron-Wellenfunktion nie der paramagnetische Zustand als Grundzustand resultiert. Der paramagnetische Zustand ist vielmehr immer instabil in bezug auf die Bildung eines statischen SDW-Zustands. Ein Elektronengas niedriger Konzentration wird hingegen in der HF-Näherung immer noch ferromagnetisch sein. Daraus folgt, daß der SDW-Zustand als wahrer HF-Grundzustand zu werten ist.

Von der Überlegung ausgehend, daß Austausch-Wechselwirkungen, welche in Repulsivkräften ihren Ursprung haben, immer eine Parallelstellung der Spins begünstigen, konstruiert OVERHAUSER als einfachste Ordnungsmöglichkeit eine schraubenförmige SDW, die an jedem Punkt eine definierte Polarisation P(r)besitzt, welche von Ort zu Ort kontinuierlich die Richtung ändert,

$$\boldsymbol{P} = P_0(\boldsymbol{x} \cos Q \boldsymbol{z} + \boldsymbol{y} \sin Q \boldsymbol{z}) \,. \tag{11}$$

Der Wellenvektor Q der SDW zeigt in diesem Fall in die z-Richtung. x und y sind die zu z orthogonalen Einheitsvektoren; P und Q stehen in (11) zueinander senkrecht, können aber im allgemeinen miteinander irgendeinen Winkel  $2\Theta$  bilden.

(11) gibt Anlaß zu einem nicht-diagonalen Beitrag A'' zum Ein-Elektron-Austauschpotential  $A \equiv A' + A''$ ,

$$A = A' - g \,\boldsymbol{\sigma} \cdot (\boldsymbol{x} \cos Q z + \boldsymbol{y} \sin Q z) \tag{12}$$

wo $\sigma$ den Pauli-Spinoperator, g die halbe (wellenvektorabhängige!) Energielücke und A' den Diagonalanteil der Ein-Elektron-Austauschenergie bedeuten. Aus (12) folgt,

$$A^{\prime\prime} = -g \begin{pmatrix} 0 & e^{-iQz} \\ e^{iQz} & 0 \end{pmatrix}.$$
 (13)

Der Operator A'' koppelt paarweise ebene Wellen-Zustände,

$$\boldsymbol{k}, \boldsymbol{\alpha} \rightleftharpoons (\boldsymbol{k} + \boldsymbol{Q}), \boldsymbol{\beta}, \qquad (14)$$

wobei  $\alpha$  und  $\beta$  die "Spin-aufwärts"- und "Spin-abwärts"-Spinfunktionen bedeuten. Die HF-Gleichung,

$$[(p^2/2 m) + A] \psi = E \psi, \qquad (15)$$

liefert, formal gelöst, das Energiespektrum,

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \left( \varepsilon_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} \right) \pm \left[ \frac{1}{4} \left( \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} \right)^2 + g^2 \right]^{1/2}.$$
(16)

Darin bedeuten  $\varepsilon_k$  die Summe aus der Energie des freien Elektrons plus den Diagonalanteil A' der ein-Elektron-Austauschenergie. Als exakte Wellenfunktionen ergeben sich für den unteren Zweig des Energiespektrums (16),

$$\varphi_{\mathbf{k}} = \{\alpha \cos \Theta \exp (\mathbf{i} \, \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \beta \sin \Theta \exp [\mathbf{i} (\mathbf{k} + \mathbf{Q}) \cdot \mathbf{r}]\} / V^{1/2}, \qquad (17)$$

wo

$$\cos \Theta(\mathbf{k}) = g/[g^2 + (\varepsilon_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}})^2]^{1/2}.$$
(18)

#### 4.2 LOMERS Modell für Chrom

Kürzlich wurde von LOMER [33] für den unmagnetischen Zustand von Cr ein Fermiflächenmodell vorgeschlagen, dessen Hauptmerkmale eine in den [100]-Richtungen aufgewölbte Elektronen-Fermifläche e mit Zentrum in  $\Gamma$  und eine

Phys. kondens. Materie, Bd. 2

ungefähr gleich große Löcher-Fermifläche h mit Zentrum in H sind, die beide überwiegenden d-Charakter besitzen. Das beteiligte d-Band ist in den [100]-Richtungen doppelt entartet; e und h berühren sich im Achsenschnittpunkt. Fig. 11 zeigt die erste Brillouin-Zone des kubisch raumzentrierten Cr. Im Innern der Zone befindet sich die schematisch dargestellte Elektronentasche e, rechts davon die etwas größere Lochtasche h. Die durch den Wellenvektor  $Q \approx 2 k_{\rm F}$  charakterisierten SDW's geben als zusätzliche, mit der Gitterperiode inkommensurable, Periodizitäten zu einer "magnetischen" Brillouin-Zone Anlaß. Diese SDW-Zone hat, im Fall dreier linearer SDW's in den [100]-Richtungen, kubische Form mit Kubuskantenlänge Q, und es herrschen damit, zumindest in Abwesenheit eines Magnet-



Fig. 11. Erste Brillouin-Zone für die kubischraumzentrierte Struktur mit kubischer SDW-Zone, den Elektronen-Fermiflächen e, e' und der Löcher Fermifläche h.

feldes, isotrope Verhältnisse. Da Q geringfügig kleiner ist als der Durchmesser der Fermikugel, werden e und h 6-fach angeschnitten, und geben mit den so erzeugten Extremalflächen zu den kürzlich beobachteten de Haas-van Alphen-Oszillationen Anlaß [34, 35]. Die verschobene Fermifläche e' geht aus e durch eine Translation um Q hervor. Zwischen e' und h kommt eine Wechselwirkung zustande, die vor allem in der SDW-Zonengrenze sehr stark ist (Quasikontakt von e' und h!) und sich abgeschwächt noch über einen beachtlichen Bruchteil der Oberflächen erstreckt. Nach OVERHAUSER [36] ist diese "bootstrap

operation" der tiefere Grund dafür, daß in Cr die Polarisationsamplitude einer einzelnen SDW dem sehr großen Wert von 1/4  $\mu_{Bohr}$ /Atom entspricht [37], während die durch Gl. 17 von [11] gegebene, und für Leitungselektronen gültige, Beziehung für den wirksamen Bruchteil P der lokalen Spinpolarisation des gesamten Elektronengases,

$$P = \int_{v} \sin(2\Theta) (d^{3}k/8\pi^{3}n), \qquad (19)$$

mit Beziehung (18) bei der Integration über alle Polarisationsbeiträge der in einem geeigneten Umbesetzungsvolumen des reziproken Raumes befindlichen Elektronen explizit (als erste Näherung!),

$$P = \frac{R^2 g}{4 \pi^2 n \mu} \log \left( \frac{\mu L}{2 g} + \sqrt{\frac{\mu^2 L^2}{4 g^2} + 1} \right)$$
(20)

liefert. Dabei hat das Integrationsvolumen Zylindergestalt, mit der Extremalfläche  $R^2 \cdot \pi$  als Grundfläche, und der Höhe  $\pm L/2$  beidseits der Zonengrenze.  $n = (1/3 \ \pi^2) k_{\rm F}^3$  ist die Elektronenkonzentration,  $\mu = (-\partial \varepsilon_k / \partial k_z)_{k_z = -1/2} Q \approx$  $\approx - \hbar^2 Q/2 m^*$ .

Unter vernünftigen Annahmen folgt für  $P \sim 10^{-2} - 10^{-3}$ . Grob gilt,

$$P \sim \frac{g}{\varepsilon_{\rm F}} \left(\frac{R}{k_{\rm F}}\right)^2,\tag{21}$$

was eindeutig die Schwierigkeit der Auffindung eines möglichen Edelmetall-Antiferromagnetismus belegt. Die tatsächlichen Verhältnisse in Cr zeigen hingegen gerade, daß ein s-Band-SDW-Mechanismus keinesfalls die großen Polarisationsamplituden zu erklären vermag, sondern daß vielmehr nur die günstige Konstellation von Elektron- und Loch-Fermifläche, welche eine starke Mischung von Elektron- und Lochzuständen via SDW-Austauschpotential bewirkt, eine ausreichende Erklärung zu bieten vermag. Damit muß wohl andrerseits auch zugelassen werden, daß die d-Wellenfunktionen zu einem guten Teil auf den zwischenatomaren Raum verteilt sind.

#### 4.3 Die speziellen Verhältnisse in Cr-Re

Das in der dritten Übergangsmetallreihe stehende 7-wertige Re und das 6-wertige Cr der ersten Reihe besitzen Goldschmidt-Radien von 1,37 bzw. 1,28 Å, was dem bereits nicht mehr sehr günstigen Größenverhältnis in der Legierung von 9% entspricht. Trotzdem geht Re bis zu  $\sim$  40 At. % in Cr substitutionell in Lösung. Dies mag damit zusammenhängen, daß Cr und Re mit den relativ wenig verschiedenen Elektronegativitäten [38] von 1,6 bzw. 1,9 nur geringe Tendenz zu Verbindungsbildung zeigen. Es ist offenbar so, daß Re, in geringer Konzentration ins Cr-Gitter eingebaut, zunächst seinen individuellen Charakter teilweise vergißt, und im wesentlichen sein Überschußelektron ins gemeinsame d-Band abgibt. Bereits das rechts von Re im periodischen System folgende Os, mit dem sogar noch kleineren Radius 1,35 Å (Größenverhältnis 7%), aber mit der Elektronegativität 2,2, wird nur in viel geringerer Konzentration in die kubische Phase aufgenommen. Bezeichnenderweise zeigt denn auch die ternäre, und zu Cr90Re10 isoelektronische Legierung Cr<sub>93</sub>Re<sub>4</sub>Os<sub>3</sub>, nach unserer Messung, ein  $\gamma_{\rm M} = 1.56 \text{ mJ/}^{\circ}\text{K}^{2}\text{Mol}$ , oder einen Anstieg von 11%, verglichen mit Cr90Re10, woraus auf die Empfindlichkeit der elektronischen Struktur der Legierung auf weitere, und nur schlechtbekannte Parameter wie etwa den speziellen Verlauf der einzelnen Bandzweige, geschlossen werden muß. Der Vergleich von Elektronegativität und Zustandsdichte ist jedoch relativ, denn obwohl einerseits die Zustandsdichte zweifellos ein empfindliches Maß für die Bandstruktur eines Metalls ist, und obwohl andrerseits der Unterschied in der Elektronegativität der Komponenten einer Legierung in beschränktem Rahmen den Bindungscharakter der Legierung zu widerspiegeln vermag, brauchen beide Größen nicht in einfacher Weise zusammenzuhängen. Ständen nämlich Zustandsdichte und Elektronegativität in einfachem Zusammenhang, müßte die Güte, mit der eine Bindungsenergie berechnet werden kann, empfindlich von der Kenntnis der Bandstruktur abhängen, was in der Tat nicht zutrifft. Es ist also wohl möglich, daß der im System Cr-Re gegenüber Cr aufs doppelte verstärkte SDW-Mechanismus auf ein zufälligerweise günstiges Wechselspiel der Elektronenkonfiguration sowohl des Basismetalls Cr als auch seines Partners Re zurückzuführen ist. Ein etwa analoges Verhalten dürfte hingegen noch für Cr-Tc erwartet werden.

#### 4.4 Diskussion einiger experimenteller Ergebnisse

Fig. 12 zeigt zusammenfassend die wichtigsten bisher beobachteten Eigenschaften im kubischen Gebiet mit ihrer Konzentrationsabhängigkeit. Sie sollen im folgenden kurz einzeln diskutiert werden.

Spinpolarisation bzw. magnetisches Moment. Die Neutronenbeugung an polykristallinen Cr-Re-Legierungen [23] liefert für  $\mu$ , das mittlere magnetische Moment pro Atom, im Konzentrationsbereich 0–16 At.% Re, ein zur Néel-Temperatur grob proportionales Verhalten.  $\mu$  beträgt in polykristallinem Cr [3] 0,45  $\mu_{Bohr}$  und steigt zwischen 4 und 12 At.% Re, wo eine Art Sättigung der Wechselwirkung zwischen Elektron- und Loch-Fermifläche eintritt, auf den Wert 0,7  $\mu_{Bohr}$  (Fig. 12). Anders ausgedrückt: falls sich die Polarisation P bei tiefen Temperaturen durch drei longitudinal polarisierte SDW's beschreiben läßt,

$$\boldsymbol{P} = P_0(\boldsymbol{x} \cos Q \, \boldsymbol{x} + \boldsymbol{y} \cos Q \, \boldsymbol{y} + \boldsymbol{z} \cos Q \, \boldsymbol{z}) \,, \tag{22}$$

entsprechen den Amplituden  $P_0$  in Cr bzw. in der Legierung die Werte 0,25 bzw. 0,4  $\mu_{\text{Bohr}}$ /Atom.

Nach OVERHAUSER [36] läßt sich dies so verstehen (vgl. auch Fig. 11), daß bei Re-Zulegierung die Fermiflächen e bzw. e' expandieren und entsprechend hschrumpft, wobei zunächst der Kontakt zwischen e' und h rasch intimer und die Wechselwirkung entsprechend verstärkt wird. Nach Durchstoßen von e' durch hspielt sich der inverse Prozeß ab, und es fallen alle implizierten Größen rasch auf kleine Werte ab. Der Vorgang wird zudem noch durch eine Kontraktion der Brillouin-Zone, infolge des konzentrationsproportionalen Anstiegs der Gitterkonstanten a, beschleunigt.

Néel-Temperatur. Einen zu  $\mu$  ganz analogen Verlauf zeigen die aus den Widerstandsminima der Fig. 10 gewonnenen Néel-Temperaturen  $T_N$  [49]. Wir haben



Fig. 12. Zusammenfassende Darstellung der verschiedenen, an Cr-Re gemessenen Eigenschaften in Funktion der Re-Konzentration:

 $\cdots$  :  $\mu$  = mittleres magnetisches Moment/Atom (10<sup>-1</sup> $\mu$ Bohr)  $\triangle$  :  $T_N$  = Néel-Temperatur (10<sup>2</sup> °K)

 $\nabla$  :  $\mathcal{R}$  = Reduzierter elektrischer Widerstand (10<sup>1</sup>)

- $\bigcirc$  :  $\gamma$  = Sommerfeld-Koeffizient (mJ/°K<sup>2</sup>Mol)
- $\mathbf{\nabla}$ :  $T_{c}$  = Supraleitende kritische Temperatur (°K)
- $= : a = \text{Gitterkonstante im kub. r. z. } \alpha \text{Bereich (Å)}$
- $\bigcirc$  :  $\Theta_0$  = Debye-Temperatur (°K)

bereits früher darauf hingewiesen, daß aus den experimentellen Daten Anzeichen für einen raschen  $T_{\rm N}$ -Abfall oberhalb ca. 12 At. % Re bestehen. Aus obigem Modell ist ersichtlich, daß ähnlich wie der steile Anstieg auch ein rascher Abfall verstanden werden kann, nämlich als direkte Folge der empfindlichen Abhängigkeit der selbstinduzierten d-Bandpolarisation, und damit auch der zur Energielücke 2g direkt proportionalen Néel-Temperatur, von der gegenseitigen Lage der Fermiflächen.

**Debye-Temperatur.** Die Debye-Temperatur  $\Theta_0$  zeigt zu Beginn einen raschen Abfall vom Cr-Wert 630 °K auf ca. 500 °K, um in der Folge nur

noch langsam abzunehmen. Es ist zweifelhaft, ob eine so starke Änderung von  $\Theta_0$ durch den KOHN-Effekt [39], oder durch den von OVERHAUSER [11] vorgeschlagenen richtungsabhängigen Abschirmeffekt, erklärt werden kann. Die beteiligten Phonon-Frequenzen  $\omega_q$  müßten jedenfalls  $\ll k \Theta_0/\hbar$  sein, bzw. müßte  $q \rightarrow 0$  gehen, und für eine sphärische Fermifläche  $|q + K_r + Q| = 2k_F$  erfüllt sein, wobei q der

<sup>() :</sup>  $T_s$  = Solidus-Temperatur nach SAVITSKII et al. [24] (°C)

Phonon-Wellenvektor und  $K_{\nu}$  ein reziproker Gittervektor (einschließlich  $K_{\nu} = 0$ ) bedeuten. Die damit verbundene Deformation des akustischen Spektrums könnte vielleicht eine  $\Theta_0$ -Abnahme von 4-10 °K erklären. Eine solche Änderung liegt aber innerhalb der Fehlergrenze von  $\Theta_0$ .

Solidus-Temperatur. Ein sonderbares Verhalten zeigt bei näherem Zusehen auch die von SAVITSKII [24] angegebene Solidus-Temperatur  $T_s$  (die Liquiduskurve ist unsicher!), die möglicherweise über eine Phonon-Elektron-Wechselwirkung mit den übrigen Anomalien im Gebiet zwischen 10 und 20 At.% Re korreliert ist. Die Verschiebung der Anomalie nach etwas kleineren Konzentrationen dürfte gegebenenfalls mit den ganz anderen Substanzen und einer verschiedenen Präparationstechnik erklärbar sein.

Reduzierter Widerstand. Ein zwar qualitativer, aber in seinem relativen Verlauf doch recht aufschlußreicher Parameter ist der aus der Bloch-Formel abgeleitete, von ZIMAN [40] definierte, reduzierte Widerstand  $\mathcal{R}$ , welcher im Fall hoher Temperaturen  $T \gg \Theta$ , die einfache Form annimmt,

$$\mathscr{R} = \frac{4 \, e^2 \, m \, k \, \Theta^2}{\pi^3 \, \hbar^3 \, 2^{-1/3} \, \beta \, q_0 \, T} \, \varrho_{\rm L} \,. \tag{23}$$

 $\mathscr{R}$  ist konstant, da der Gitterwiderstand  $\varrho_{\rm L} \sim T$  geht. *m* bedeutet die mittlere Masse eines Atoms der Legierung.  $\beta$  ist ein Zahlenfaktor, der für die kubischraumzentrierte Struktur ~ 7 beträgt, und  $q_0$  ist die kürzeste Entfernung im reziproken Raum zwischen der Fermifläche und ihrem Bild. Es ist in unserem Fall angenähert  $q_0 \approx 2 \pi/a$ . Die  $\varrho_{\rm L}/T$ -Werte sind der Fig. 10 für  $T > T_{\rm N}$  entnommen. Die charakteristischen Temperaturen  $\Theta$  sind aus der Lindemann-Schmelzformel,

$$\Theta \approx B T_{\rm M}^{1/2} \bar{A}^{-5/6} D_0^{1/3} , \qquad (24)$$

abgeleitet, in der Annahme, daß die so bestimmten  $\Theta$ -Werte eine adäquatere Beschreibung der Hochtemperaturverhältnisse liefern als die gemessenen  $\Theta_0$ -Werte. Da überdies berechnetes  $\Theta$  und gemessenes  $\Theta_0$  einen analogen, mit wachsender Re-Konzentration monoton fallenden Verlauf zeigen, ist für den relativen Verlauf von  $\mathscr{R}$  unbedeutend, welcher der beiden Werte verwendet wird. Es bedeuten dabei  $\overline{A}$  das mittlere Atomgewicht und  $D_0$  die mittlere Dichte;  $T_{\mathrm{M}}$  ist eine mittlere (sprung-freie), aus dem Phasendiagramm abgeleitete Schmelztemperatur.  $B \approx 120$  ist ein empirischer Zahlenfaktor. Die so berechneten  $\mathscr{R}$ -Werte sind in Fig. 12 dargestellt. Vom Cr-Wert 24 zunächst leicht ansteigend, ist bei 14-16 At.% Re ein ca. 10% iger Sprung abwärts feststellbar. Da nun andrerseits  $\mathscr{R}$  direkt mit der Fermi-fläche zusammenhängt,

$$\mathscr{R} \sim n_{\rm a}^{2/3} \, (S_{\rm frei}/S)^2 \,,$$
 (25)

wo S die tatsächliche Fermifläche, und  $S_{\text{frei}}$  die kugelförmige Fermifläche bedeutet, die sich für  $n_a$  freie Elektronen pro Atom ergäbe, läßt sich eine recht aufschlußreiche Parallele ziehen: die Fermifläche S wird bei Re-Zulegierung zunächst weiter deformiert, in einem gewissen Sinne asphärischer und damit offenbar den SDW-Mechanismus weiter begünstigend. Bei einer Konzentration, wo sowohl das magnetische Moment als auch die Néel-Temperatur zu kleineren Werten streben, setzt eine abrupte Änderung der Fermifläche in Richtung auf erhöhte Sphärizität ein. Es muß vielleicht hervorgehoben werden, daß dies eine bloße Feststellung ist,

die keineswegs besagt, daß die kugelförmige Fermifläche dem SDW-Antiferromagnetismus abträglich sei. Derart interpretiert, spiegelt  $\mathscr{R}$ , indirekt und etwas verzerrt, möglicherweise das Auftreten des SDW-Antiferromagnetismus wider. Eine gewisse Ähnlichkeit zwischen den  $\mathscr{R}$ - und  $T_N$ -Kurven ist denn auch nicht von der Hand zu weisen.

Gitterkonstante. Die Gitterkonstante a in Abhängigkeit von der Re-Konzentration manifestiert sich bei der in Fig. 12 gewählten Darstellung als eine nur äußerst schwach ansteigende Gerade (vgl. auch Fig. 2). Aus den Messungen von STRAUMANIS und WENG [41] an Cr zu schließen, dürfte der Einfluß des Magnetismus auf die Gitterkonstante im Cr-Re-System bei Zimmertemperatur zwar grundsätzlich vorhanden, aber aus experimentellen Gründen kaum verifizierbar sein. Hingegen ist im Gebiet von 4–12 At.% Re am Néelpunkt eine, im Vergleich zu Cr, ungefähr doppelt so große Änderung des linearen Ausdehnungskoeffizienten zu erwarten.

Sommerfeldkoeffizient. Der Verlauf des Sommerfeldkoeffizienten  $\gamma_{\rm M}$  wurde bereits in 3.1 beschrieben. Die Möglichkeit einer  $\gamma_{\rm M}$ -Depression soll im folgenden kurz diskutiert werden. Wir begnügen uns dabei mit einer Abschätzung, da die präzise Beschreibung einer durch eine kubische Zone gestörten sphärischen Fermifläche der Wirklichkeit ohnehin kaum näherkommt. Der auf das Mol bezogene, gemessene Sommerfeldkoeffizient  $\gamma_{\rm M}$  ist gegeben durch,

$$\gamma_{\mathbf{M}} = \frac{2}{3} \pi^2 \frac{\overline{M}}{D_0} k^2 N(\varepsilon_{\mathbf{F}}(0)) = \frac{\pi^2}{3} L a^3 k^2 N(\varepsilon_{\mathbf{F}}(0)), \qquad (26)$$

wobei für die kubisch-raumzentrierte Struktur  $\overline{M}/D_0 = La^3/2$  wird, und wo  $N(\varepsilon_{\mathbf{F}}(0))$  die Ein-Teilchen-Zustandsdichte an der Fermigrenze  $\varepsilon_{\mathbf{F}}$  für T = 0°K bedeutet, definiert durch

$$N(\varepsilon_{\rm F}) = \frac{1}{4\pi^3} \int_{e+h} \frac{dS}{|\operatorname{grad}_k E|} = \frac{1}{4\pi^3} \int_{e+h} \frac{dS}{\hbar v_k} = \frac{1}{4\pi^3} \cdot \frac{S_h + S_e}{\hbar v_{\rm F}} \cdot$$
(27)

 $v_{\rm F}$  ist dabei die mittlere harmonische Geschwindigkeit der Elektronen bzw. Löcher auf der totalen Fermifläche  $S_h + S_e$ . Aus (26) und (27) folgt für die relative Änderung von  $\Delta \gamma_{\rm M}/\gamma_{\rm M}$ ,

$$\frac{\Delta \gamma_{\rm M}}{\gamma_{\rm M}} = 3 \, \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta S}{S} \,. \tag{28}$$

 $\Delta S$  ist die Summe aller von der Zone abgeschnittenen Oberflächenstücke der einen der beiden als gleichwertig behandelten Fermiflächen,  $\Delta S = p R^2 \pi$ . Im Fall dreier linearer SDW's ist p = 6. Ferner liefert die Theorie [11] für quasifreie Elektronen der effektiven Masse  $m^*$ ,

$$\frac{\hbar^2 R^2}{2 m^*} \approx 2 g \approx 3.5 \, k \, T_{\rm N} \,, \tag{29}$$

wo das Lomer-Modell für die [100]-Richtung und doppelte Entartung  $m^* \approx 1.5$ bis 1,7  $m_0$  liefert. Hierin sind je 0,5 Elektronen, bzw. Löcher pro Atom berücksichtigt. Für den experimentellen Vergleich interessiert aber nur die Änderung von  $\Delta \gamma_M / \gamma_M$  zwischen Cr und einer mittleren Konzentration im magnetischen Gebiet, etwa Cr<sub>93</sub>Re<sub>7</sub>. Falls die bei Cr für den SDW-Wellenvektor festgestellte Beziehung [37]  $Q \approx 0.96 (2\pi/a)$  auch auf die Cr-reichen Legierungen übertragbar ist, folgt sofort,

$$\frac{\Delta \gamma_{\rm M}}{\gamma_{\rm M}} \leq 3 \frac{\Delta a}{a} + \frac{7 \, p \, k \, m^*}{(2 \, k_{\rm F} \, \hbar)^2} \left( T_{\rm Nor} - T_{\rm Norg_3 \, Re7} \right) 
= (+ \, 1.5 - 4.0) \, 10^{-2} = -2.5 \cdot 10^{-2} \,,$$
(30)

was in der Tat die experimentelle Vermutung stützt.

Die Widerstandsanomalie am Néelpunkt. Eingehende Widerstandsanalysen wurden von MIWA [42], ELLIOTT und WEDGWOOD [43] im Fall der Seltenen Erden-Metalle gemacht. Die Verhältnisse ließen sich analog auf die kubischen Cr-Re-Legierungen mit drei Energielücken-Paaren in den [100]-Richtungen übertragen. Da im gegenwärtigen Zeitpunkt sowohl experimentell wie auch theoretisch nur ungenügende Informationen vorliegen, beschränken wir uns auf eine Betrachtung des Widerstandsverlaufs in der Umgebung des Néelpunkts. Der spezifische elektrische Widerstand  $\varrho$  ist definiert durch

$$\varrho = \frac{m^*}{N_{\rm eff} e^2} \cdot \frac{1}{\tau} \,. \tag{31}$$

 $N_{\rm eff}$  ist die effektive Zahl der Leitungselektronen pro Volumeneinheit und geht als stationäre, wesentlich durch die Geometrie der Fermiflächen gegebene Größe mit der Relaxationszeit  $\tau$ , in  $\varrho$  multiplikativ ein. Beide Größen wirken gleichsinnig auf  $\varrho$ . Über Art und Größe des in  $\tau$  enthaltenen Anteils von möglicherweise hochgradig angeregten SDW-Zuständen unmittelbar unterhalb der Néel-Temperatur, wurde bisher nichts bekannt. Eine ungefähre Vorstellung aber gibt der Vergleich der experimentell beobachteten, totalen  $\varrho$ -Anomalie mit der aus  $N_{\rm eff}$  allein berechneten Energielücken-Anomalie. Es ist definitionsgemäß [44]

$$N_{\rm eff} = \frac{m^*}{4 \pi^3 \hbar^2} \int \left(\frac{\partial E_k}{\partial k_z}\right)^2 \frac{dS_k}{|\operatorname{grad} E_k|} \,. \tag{32}$$

Das angelegte elektrische Feld F zeigt dabei in die z-Richtung und steht senkrecht zu den beiden Energielücken in der [001]-Richtung. Die beiden andern Lücken-Paare geben mit Null-Projektion in z-Richtung zu  $N_{\rm eff}$  keinen Beitrag. Es darf daher vereinfachend so gerechnet werden, als ob die zu F parallelen Lücken nicht existierten.  $E_k$  folgt aus dem SDW-gestörten Energiespektrum (16) des Elektronengases. Die Rechnung ist elementar und ohne Zwischenrechnung geben wir die relative Änderung von  $N_{\rm eff}$  für  $T < T_{\rm N}$  für den Fall, daß keine Überlappung in die nächste magnetische Zone, d. h. keine Besetzung des oberen SDW-Bands, erfolgt,

$$\frac{N_{\rm eff} - n}{n} = -1 + \left(\frac{Q}{2\,k_{\rm F}}\right)^3 - \frac{3\,\pi}{8} \left(\frac{Q}{2\,k_{\rm F}}\right) \frac{2\,g}{\varepsilon_{\rm F}}\,,\tag{33}$$

wo n die effektive Zahl der freien Elektronen ohne Energielücken,  $n = k_F^3/3\pi^2$ , bedeutet. Mit  $Q \approx 2k_F$  vereinfacht sich (33) weiter. Falls die SDW-Energielücke 2g dieselbe Temperaturabhängigkeit besitzt wie die supraleitende Energielücke  $2\varepsilon_T$  der BCS-Theorie, folgt für die relative Widerstandsanomalie eines Lückenpaars, unter der Annahme, daß Elektron- und Loch-Fermifläche mit ungefähr gleichen Beiträgen eingehen,

$$\left(\frac{\Delta\varrho}{\varrho}\right)_{e+h} = -2 \cdot \frac{N_{\rm eff} - n}{n} = \frac{3\pi}{4} \frac{1}{\varepsilon_{\rm F}} \cdot 3.5 \, k \, T_{\rm N} \cdot \frac{\varepsilon_T}{\varepsilon_0} \,. \tag{34}$$

#### J. Muheim

 $\varepsilon_T/\varepsilon_0$  ist die von MÜHLSCHLEGEL tabellierte BCS-Energielücken-Funktion [45]. (34) gilt gleichzeitig für den polykristallinen Fall, wo  $\varrho_p = (1/3)(\varrho_{xx} + \varrho_{yy} + \varrho_{zz})$  $= \varrho_{zz}$ . In Fig. 13 sind vergleichsweise der aus (34) berechnete, nur den Einfluß der Energielücken berücksichtigende,  $\Delta \varrho/\varrho$ -Verlauf und die der Fig. 10 entnommene



Fig. 13. Widerstandsanomalie  $\Delta \varrho / \varrho$  in Funktion der reduzierten Temperatur  $T/T_X$ . Experimentelle Beobachtung (exp.) für GraßRe7 und theoretische Erwartung für den Energielückenbeitrag allein (theor.).

experimentelle Gesamtanomalie für  $Cr_{93}Re_7$  dargestellt. Die Fermienergie  $\varepsilon_F$ wurde mit 4 eV veranschlagt.  $\rho_{exp}$  ist als Überhöhung von  $\rho(T)$  gegen die linear unter die Anomalie fortgesetzte Widerstandsgerade angenommen, und mit  $\rho(T_N)$  verglichen. Die Darstellung ist auch für Cr und die übrigen Legierungen typisch: einem für  $T < T_N$  steil ansteigenden Energielücken-Anteil ist ein zunächst viel größerer Anteil superponiert, der vermutlich von einer zusätzlichen Streuung an den fluktuierenden Spin-Dichte-Wellen herrührt, welche sich offensichtlich mit sinkender

Temperatur rasch ordnen. Es ist interessant, festzuhalten, daß die Maxima von  $(\varDelta \varrho/\varrho)_{exp}$  bei denselben reduzierten Temperaturen  $T/T_N = 0.8 \div 0.9$  liegen, wo auch das aus Messungen der inneren Reibung bestimmte logarithmische Dekrement viel langsamer ansteigt [46, 47].

#### 4.5 Supraleitung in der kubischen Phase

Wie aus den Fig. 5 und 8 zu entnehmen ist, zeigt Cr—Re im Konzentrationsbereich 20-40 At.% Re eine eindeutige Volumen-Supraleitung, mit einem starken, ungefähr der Konzentration proportionalen Anstieg in der Sprungtemperatur  $T_c$ , während  $\gamma$  (Fig. 12) von ca. 25 At.% Re an aufwärts ebenfalls linear, aber viel weniger steil ansteigt. Vergleicht man die mit (26) aus den experimentellen  $\gamma$ -Werten ermittelte Zustandsdichte  $N(\varepsilon_F(0))$  mit der Zustandsdichte im Exponent der BCS-Formel [30],

$$T_{\rm c} = 1.14 \,\Theta_0 \exp\left[-\frac{1}{N(0) \,V}\right],$$
 (35)

und setzt die beiden Werte zueinander ins Verhältnis, so folgt für  $Cr_{73}Re_{27}$ ,  $Cr_{70}Re_{30}$  und  $Cr_{62}Re_{38} N_{exp}/N_{BCS} = 1 \pm 0.2\%$ , was nichts anderes bedeutet, als daß die durch (35) gegebene Änderung der kritischen Temperatur im linearen Teil von  $\gamma$  ausschließlich durch die Zustandsdichtevariation erklärt werden kann, und daß der auf die Volumeneinheit bezogene Wechselwirkungsparameter V offensichtlich konstant ist. Hierbei wurden für  $T_c$  die effektiven mittleren Sprungpunkte verwendet (vgl. Fig. 7). Dieses Ergebnis stützt die Hypothese von PINES [48], wonach in Übergangsmetallen, bzw. -Legierungen der effektive Abschirmwellenvektor  $k_s$ , welcher anscheinend stark V bestimmt, nicht in einfacher Weise mit der Zustandsdichte N verbunden ist, so daß in der Tat N und V eher als entkoppelte Größen zu betrachten sind. Hieraus folgt die Konsequenz, daß für die Sprungtemperatur eher  $T_c \sim \exp(-1/N)$  zu erwarten ist. Dies entspricht genau dem

experimentellen Befund in Cr-Re. Aus dem Umstand, daß N hauptsächlich durch die d-Band-Zustandsdichte bestimmt wird, folgt, daß die vorliegende Supraleitung in der kubischen Phase wesentlich ein d-Band-Effekt ist, zur Hauptsache durch d-d-Wechselwirkungen verursacht. Da nun andrerseits auch der starke SDW-Antiferromagnetismus ausgeprägten d-d-Charakter zeigt, ist die Vermutung naheliegend, daß die beiden Phänomene möglicherweise an ähnliche Voraussetzungen gebunden sind. Auffällig ist, daß in beiden Fällen Unterschiede von nur einigen Prozenten in der Zustandsdichte an der Fermigrenze, von 100%-Effekten sowohl in  $T_{\rm c}$  als auch in  $T_{\rm N}$  begleitet sind. Die Tatsache, daß der Antiferromagnetismus im System Cr-Re bei einer relativ tiefen Zustandsdichte beobachtet wird, während die Supraleitung mit einer etwa 3-mal größeren Zustandsdichte in Erscheinung tritt, legt die spekulative Vermutung nahe, daß zwar in beiden Phänomenen der vorwiegende d-Charakter der Bandstruktur verantwortlich ist, daß hingegen die d-Elektronen, bzw. d-Löcher als elektronisches Kollektiv quasi in zwei verschiedenen "Phasen" auftreten. Eine andere mögliche Erklärung ist die, daß sowohl die Supraleitung wie auch der SDW-Antiferromagnetismus an hohe Zustandsdichten gebunden ist (im SDW-Fall an eine hohe lokale Zustandsdichte [11]), mit dem Unterschied, daß die Supraleitung isotropen, der SDW-Antiferromagnetismus stark anisotropen Charakter zeigt, wobei bemerkenswerterweise das Produkt aus der Übergangstemperatur und dem am Phänomen mit einer Energielücke teilnehmenden Bruchteil der Fermioberfläche in beiden Fällen von der gleichen Größenordnung ist, also etwa gilt,

$$\frac{p R^2 \pi}{S} T_{\rm N} \approx T_{\rm c} \,. \tag{36}$$

Es wäre verfrüht, auf Grund der gegenwärtig vorliegenden experimentellen Ergebnisse einen Schluß über Koexistenz oder Nicht-Koexistenz von Supraleitung und Antiferromagnetismus im System Cr—Re ziehen zu wollen, denn dazu werden Experimente an sehr homogenen Legierungen und bis zu noch wesentlich tieferen Temperaturen unerläßlich sein. Jedenfalls können gegen eine Koexistenzhypothese wohl kaum grundsätzliche physikalische Argumente angeführt werden. Zusammenfassend geht aus den vorgängigen Betrachtungen lediglich hervor, daß eine Koexistenz eher unwahrscheinlich ist.

Meinem verehrten Lehrer Herrn Professor G. BUSCH, Vorsteher des Physikalischen Instituts der ETH, möchte ich für stete Unterstützung und Anteilnahme den herzlichsten Dank aussprechen. Ganz besonders fühle ich mich auch Herrn Professor J. Müller für die Anregung zu diesem Thema und sein stets förderndes Interesse verpflichtet. Herrn Professor F. J. BLATT möchte ich für klärende Diskussion und den Herren Dr. E. BUCHER und F. HEI-NIGER für Mithilfe meinen Dank aussprechen. Die vorliegende Arbeit wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds, sowie die Eidg. Kommission zur Förderung der Forschung durch Arbeitsbeschaffungskredite des Bundes unterstützt.

#### Literatur

- [1] CORLISS, L. M., J. M. HASTINGS, and R. J. WEISS: Phys. Rev. Letters 3, 211 (1959).
- [2] BYKOV, V. N., V. S. GOLOVKIN, N. V. AGEEV, und V. A. LEVDIK: Doklady Akad. Nauk S. S. S. R. 128, 1153 (1959); (Übersetzung: Soviet Phys.-Doklady 4, 1070 (1960)).
- [3] BACON, G. E.: Acta Cryst. 14, 823 (1961).
- [4] SHIRANE, G., and W. J. TAKEI: Proceedings of the International Conference on Magnetism and Crystallography, Kyoto, Japan, September, 1961 (J. Phys. Soc. Japan 17, Suppl. B III, 35 (1962)).

- [5] KAPLAN T. A.: Phys. Rev. 116, 888 (1959).
- [6] OVERHAUSER, A. W., and A. Arrott: Phys. Rev. Letters 4, 226 (1960).
- [7] OVERHAUSER, A. W.: Phys. Rev. Letters 4, 462 (1960).
- [8] KOHN, W., and S. J. NETTEL: Phys. Rev. Letters 5, 8 (1960).
- [9] YOSHIMORI, A.: Phys. Rev. 124, 326 (1961).
- [10] TACHIKI, M., and T. NAGAMIYA: Physics Letters 3, 214 (1963).
- [11] OVERHAUSER, A. W.: Phys. Rev. 128, 1437 (1962).
- [12] MARCINKOWSKY, H. J., and H. A. LIPPSIT: J. Appl. Phys. 32, 1238 (1961).
- [13] GOLDMAN, J. E.: Revs. Modern Phys. 25, 113 (1953).
- [14] BEAUMONT, R. H., H. CHIHARA, and J. A. MORRISON: Phil. Mag. 5, 188 (1960).
- [15] BARNES, R. G., and T. P. GRAHAM: Phys. Rev. Letters 8, 248 (1962).
- [16] PURSEY, H.: J. Inst. Metals 86, 362 (1958).
- [17] ARAJS, S., R. V. COLVIN, and M. J. MARCINKOWSKI: J. Less-Common Metals 4, 46 (1962).
- [18] WILKINSON, M. K., E. O. WOLLAN, W. C. KOEHLER, and J. W. CABLE: Phys. Rev. 127, 2080 (1962).
- [19] MACKINTOSH, A. R., and L. SILL: J. Phys. Chem. Solids 24, 501 (1963).
- [20] VRIES, G. DE: J. phys. radium 20, 438 (1959).
- [21] RAJAN, N. S., R. M. WATERSTRAT, and P. A. BECK: J. Appl. Phys. 31, 731 (1960).
- [22] TAYLOR, M. A.: J. Less-Common Metals 4, 476 (1962).
- [23] BACON, G. E., W. E. GARDNER, J. MUHEIM und J. MÜLLER, wird demnächst publiziert.
- [24] SAVITSKII, E. M., M. A. TYLKINA, und K. B. POVAROVA: Russ. J. inorg. Chem. 4, 873 (1959).
- [25] MUHEIM, J., und J. MÜLLER: Phys. kondens. Materie 2, 367 (1964).
- [26] RAYNE, J. A., and W. R. G. KEMP: Phil. Mag. 1, 918 (1956).
- [27] ESTERMANN, I., S. A. FRIEDBERG, and J. E. GOLDMAN: Phys. Rev. 87, 582 (1952).
- [28] CORAK, W. S., B. B. GOODMAN, C. B. SATTERTHWAITE, and A. WEXLER: Phys. Rev. 96, 1442 (1954).
- [29] LYNTON, E. A.: Superconductivity, S. 21. London: Methuen 1962.
- [30] BARDEEN, J., L. N. COOPER, and J. R. SCHRIEFFER: Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- [31] ROBERTS, B. W.: General Electric Report No. 63-RL-3252M (März 1963).
- [32] Duss, W.: Diplomarbeit ETH (1963), unveröffentlicht.
- [33] LOMER, W. M.: Proc. Phys. Soc. London 80, 489 (1962).
- [34] BRANDT, G. B., and J. A. RAYNE: Physics Letters 3, 148 (1962).
- [35] BRANDT, G. B., and J. A. RAYNE: Phys. Rev. 132/5, 1945 (1963).
- [36] OVERHAUSER, A. W.: Private Mitteilung.
- [37] J. Appl. Phys. 34, 1019 (1963).
- [38] PAULING, L.: The Nature of the Chemical Bond, S. 93. Cornell University Press, 1960.
- [39] KOHN, W.: Phys. Rev. Letters 2, 393 (1959).
- [40] ZIMAN, J. M.: Electrons and Phonons, S. 374. Oxford University Press, 1962.
- [41] STRAUMANIS, M. E., and C. C. WENG: Acta Cryst. 8, 367 (1955).
- [42] MIWA, H.: Prog. Theoret. Phys. 29, 477 (1963).
- [43] ELLIOTT, R. J., and F. A. WEDGWOOD: Proc. Phys. Soc. London 81, 846 (1963).
- [44] MOTT, N. F., and H. JONES: The Theory of the Properties of Metalls and Alloys (Oxford Univ. Press, 1936), S. 97.
- [45] MÜHLSCHLEGEL, B.: Z. Phys. 155, 313 (1959).
- [46] MORTON, M. E. DE: Phys. Rev. Letters 10, 208 (1963).
- [47] STREET, R.: Phys. Rev. Letters 10, 210 (1963).
- [48] PINES, D.: Phys. Rev. 109, 280 (1958).
- [49] BUCHER, E., F. HEINIGER, J. MUHEIM, und J. MÜLLER: Revs. Modern Phys. 36, 146 (1964).

#### Lebenslauf

Ich wurde am 1. Juli 1934 in Flüelen im Kanton Uri geboren wo ich auch die Primarschule besuchte. Nach einer dreijährigen Ausbildung an der Realschule des Kollegiums Appenzell, wechselte ich an die Oberrealschule Schwyz und maturierte daselbst im Sommer 1954 Richtung C. Im darauffolgenden Herbst immatrikulierte ich mich an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, in der Abteilung für Mathematik und Physik. Nach Beendigung meiner Diplomarbeit in der Gruppe für Kristallphysik, bestand ich im Herbst 1958 das Diplom als Experimentalphysiker. Hernach brachte mich ein zweijähriger Aufenthalt am Zentrallabor der Schweizerischen Uhrenindustrie (LSRH) in Neuchâtel mit den Bedürfnissen der Industrie in Kontakt. Im November 1960 siedelte ich wieder an die ETH über, wo ich seither am Laboratorium für Festkörperphysik, Richtung Metallphysik, tätig bin. Hier entstand auch die vorliegende Arbeit. Seit Anfang 1963 bin ich überdies als Oberassistent mit der Organisation des Physikalischen Anfängerpraktikums betraut.