



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH

GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG

Institut für Festkörperforschung

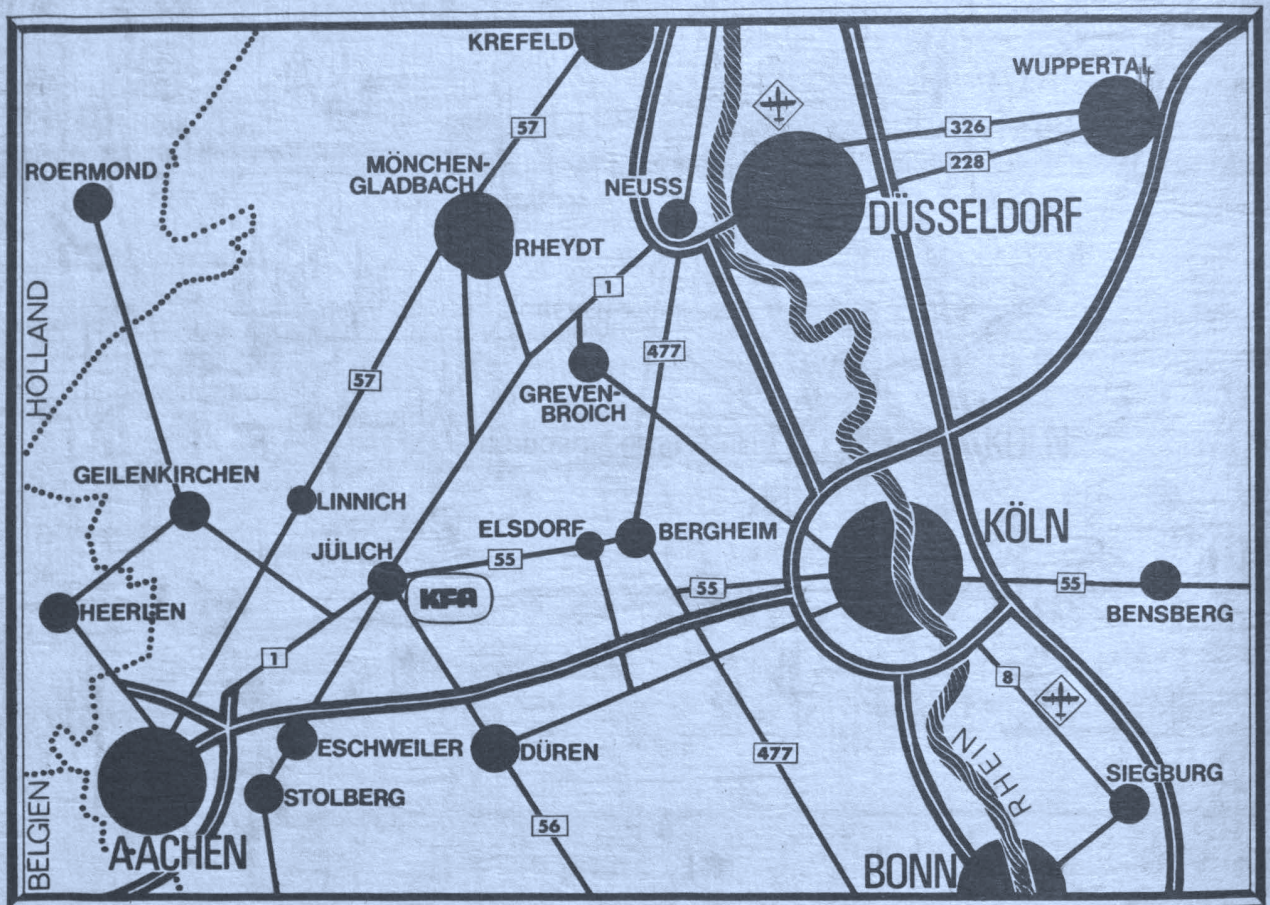
**Supraleitung, elektrischer Widerstand
und strukturelle Eigenschaften des
Lanthans unter Druck**

von

H. Balster

**Jül - 1126 - FF
Oktober 1974**

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Jül - 1126

Institut für Festkörperforschung Jül - 1126 - FF

Dok.: Lanthanum - T-P Phase Diagram

Lanthanum - Superconductivity, High Pressure

Lanthanum - Electrical Resistivity, Pressure

AgCl - T-P Phase Diagram

Superconductivity, High Pressure - Lanthanum

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Supraleitung, elektrischer Widerstand und strukturelle Eigenschaften des Lanthans unter Druck

von

H. Balster

SUPERCONDUCTIVITY, ELECTRICAL RESISTIVITY, AND THE STRUCTURAL PROPERTIES OF LANTHANUM UNDER PRESSURE

Abstract

High precision resistivity measurements of lanthanum between 300 K and liquid helium temperature under pressures up to 200 kbar reveal anomalies both in the residual and the phonon resistivity. The transition temperature to the superconducting state, T_c , increases with pressure, showing anomalies at about 25 and about 53 kbar. T_c reaches a limiting value of 12.9 K just under 200 kbar. Our measurements indicate two new first-order crystallographic phase transitions at low temperatures. A tentative T-P phase diagram is constructed suggesting that it is possibly isomorphic to that of cerium.

In addition, the phase transition of AgCl occurring at room temperature and 76 kbar was followed down to 4 K and 52 kbar.

INHALTSVERZEICHNIS

I	EINLEITUNG	3
II	STELLUNG DES LANTHANS IM PERIODENSYSTEM	5
	a) Anomalien physikalischer Eigenschaften	5
	b) Kristallgittereigenschaften der zu vergleichenden Elemente	7
	c) Anomal hohe Sprungtemperatur	10
III	PRÄPARATION DES LANTHANS	13
	a) Schwierigkeiten bei der herkömmlichen Lanthan-Präparation	13
	b) Neu entwickeltes Präparationsverfahren	15
	c) Strukturuntersuchungen bei Zimmertemperatur	18
IV	PRÄPARATION DER DRUCKZELLE	21
	a) Herkömmliche Präparationsmethoden	21
	b) Die eigene Präparationsmethode	22
	c) Erhöhung des Maximaldruckes auf über 200 kbar	24
	d) Verbesserung der Druckhomogenität	25
V	MESSERGEBNISSE	31
	a) Druckabhängigkeit der Sprungtemperatur zur Supraleitung	31
	b) Elektrischer Widerstand	36

VI	DISKUSSION DER ERGEBNISSE AN HAND EINES HYPOTHETISCHEN PHASENDIAGRAMMS	42
	a) Der Druck oberhalb von 35 kbar	43
	b) Der Druck unterhalb von 35 kbar	47
	c) Der Druckbereich um 200 kbar	52
VII	ZUSAMMENFASSUNG	54
VIII	Anhang: DAS PHASENDIAGRAMM DES AgCl	57
IX	LITERATURVERZEICHNIS	60

I. EINLEITUNG

Den Seltenen Erden wurde bis vor ca. 20 Jahren nur wenig Bedeutung beigemessen. Ihr ähnliches chemisches Verhalten erlaubte keine reine Trennung der Elemente. Die 4f-Schale, die bei diesen Elementen schrittweise von Lanthan ($4f^0$) bis Lutetium ($4f^{14}$) aufgefüllt wird, liegt sehr tief im Atom. Dadurch haben diese Elektronen nur einen geringen Einfluß auf die chemische Bindung, die wie beim Yttrium durch die Konfiguration der (sd)-Elektronen bestimmt wird. Deshalb sind die Seltenen Erden in die dritte Gruppe des Periodensystems unter Yttrium einzuordnen.

Erst als es möglich war, die Elemente der Seltenen Erden trotz ihrer chemischen Ähnlichkeit rein darzustellen, wuchs das Interesse an ihnen, insbesondere wegen ihrer magnetischen Eigenschaften der 4f Elektronen.

In den letzten Jahren wurde immer mehr diskutiert, ob das Lanthan zu den Seltenen Erden zu rechnen ist, obwohl es als freies Atom noch keine 4f Elektronen besitzt.

Das Lanthan zeigt als reines Metall oder in Verbindungen mit anderen Elementen physikalische Verhaltensweisen, die man bei den leichten Seltenen Erden findet. Zählt man deshalb das Lanthan im Gegensatz zu früheren Vorstellungen zu den Seltenen Erden, so nimmt es eine Schlüsselstellung für das Verständnis des physikalischen Verhaltens dieser Elemente ein.

In der vorliegenden Arbeit sollten deshalb weitere Eigenschaften des Lanthans untersucht werden. Da der Druck als zusätzlicher Parameter bei der Untersuchung elektrischer und struktureller Eigenschaften von Elementen und Legierungen in den letzten Jahrzehnten immer mehr in den Vordergrund physikalischer Untersuchungsmethoden gerückt ist, sollten in dieser Arbeit folgende Punkte untersucht werden:

- Wie ändert sich das bei Normaldruck bekannte anomale Verhalten des elektrischen Widerstandes $R(T)$ mit dem Druck?
- Welcher Verlauf der Übergangstemperatur zur Supraleitung in Abhängigkeit vom Druck ergibt sich für die beiden bei Zimmertemperatur und Normaldruck verschiedenen Phasen des Lanthans?
- Wieweit kann die Sprungtemperatur des Lanthans unter Druck erhöht werden?

Mit Hilfe von elektrischen Widerstandsmessungen unter hohem Druck wurde ein ungewöhnliches Verhalten des Lanthans beobachtet. Dabei ergaben sich als die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit im einzelnen:

- Zwischen 35 kbar und 75 kbar besitzt der Verlauf des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur einen Wendepunkt. Dieser verschiebt sich mit wachsendem Druck zu höheren Temperaturen.
- Im Druckbereich von 50 kbar ändert der Verlauf der Sprungtemperatur T_c in Abhängigkeit vom Druck p seine Steigung. Die gleichzeitig auftretende Hysterese in $T_c(p)$ weist auf eine neue Gitterinstabilität des Lanthans hin.
- Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit bei ca. 200 kbar haben weiter gezeigt, daß die Sprungtemperatur des Lanthans bis auf 13 Kelvin ansteigt. Dieses ist die höchste Sprungtemperatur eines reinen Elementes.

II. STELLUNG DES LANTHANS IM PERIODENSYSTEM

a) Anomalien physikalischer Eigenschaften

Mehrere physikalische Eigenschaften des Metalls Lanthan sind anomal für seine übliche Stellung in der dritten Gruppe des Periodensystems unter Yttrium. Zählt man aber das Lanthan zu den leichten Seltenen Erden und setzt dafür das Lutetium unter Yttrium, so sind ein großer Teil dieser physikalischen Eigenschaften normal.

Die Debye-Temperatur liegt, wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, beim Lanthan (ähnlich wie bei den leichten Seltenen Erden) deutlich tiefer als bei Scandium, Yttrium und Lutetium.

Tabelle 1: Die Debye-Temperaturen der zu vergleichenden Elemente. Wegen einer Phasenmischung der dhcp- und fcc-Phase bleibt beim Cer die Debye-Temperatur unsicher.

Element	Sc	Y	Lu	La	Ce	Pr	Nd
$\Theta_{\text{Debye}} / \text{K}$	450	268	210	142	149	146	163
Ref.	1	1	1	1	2	3	3

Der elektrische Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt auch noch oberhalb der Debye-Temperatur einen zur Temperaturachse hin konkaven Verlauf (4,5). Abbildung 1 gibt eigene Messungen bei ca. 1 kbar für die stabile dhcp-Phase und die metastabile fcc-Phase wieder. In beiden Phasen findet man eine Krümmung des $R(T)$ -Verlaufes oberhalb der Debye-Temperatur. Diese Krümmung ist bei 1 kbar im dhcp-Lanthan stärker ausgeprägt als im fcc-Lanthan und nimmt mit höheren Drücken zu.

Normalerweise erwartet man für reine Metalle nach der Grüneisenbeziehung einen linearen Verlauf für Temperaturen größer als θ_{Debye} .

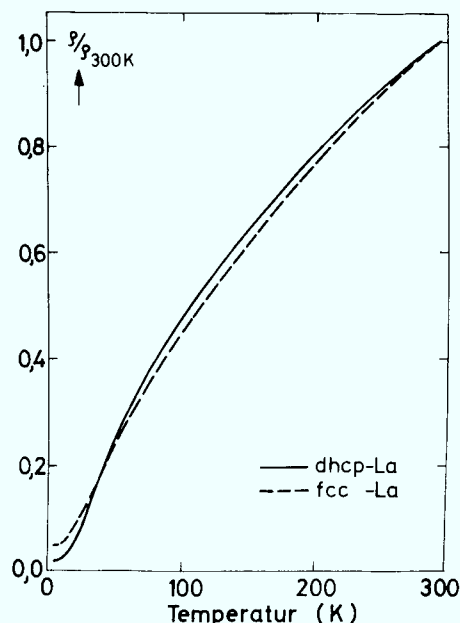


Abb. 1:

Der Widerstand des Lanthans in Abhängigkeit von der Temperatur bei ca. 1 kbar.

Die dhcp- und die fcc-Phasen zeigen verschieden starke Krümmungen im Widerstandsverlauf.

Der Ausdehnungskoeffizient des fcc-Lanthans wurde von Andres (6) in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Es zeigte sich, daß dieser unterhalb von 37 K negativ wurde. Ein ähnliches Verhalten ist auch beim Uran bekannt.

Auch der Schmelzpunkt des Lanthans ist anomal für seine jetzige Stellung im Periodensystem. In Abbildung 2 wurden die Schmelzpunkte über die ersten vier Gruppen aufgetragen. Man erkennt deutlich, daß das Lanthan aus dem sonst so strikt eingehaltenen Bereich herausfällt und in dem der Seltenen Erden steht. Nach Hamilton (7), Gschneider (8) und Matthias (9) ist diese Tatsache auf eine von Sc, Y

und Lu verschiedene Konfiguration der Valenzelektronen zurückzuführen.

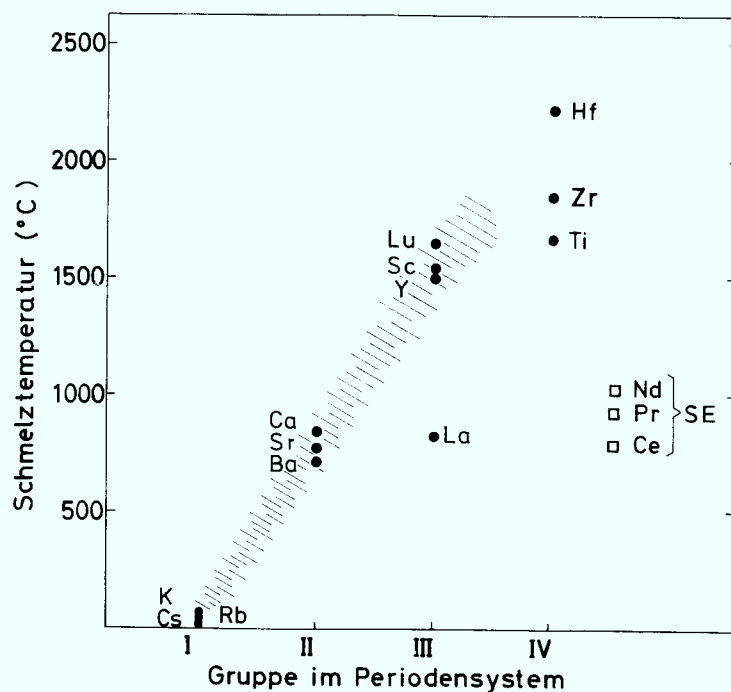


Abb. 2:

Die Schmelzpunkte der Elemente der ersten vier Gruppen im Periodensystem.

Zusätzlich wurden die Schmelzpunkte der leichten Seltenen Erden (SE) eingetragen, um die Zugehörigkeit des Lanthans zu ihnen zu verdeutlichen.

b) Kristallgittereigenschaften der zu vergleichenden Elemente

Alle zu vergleichenden Elemente (Sc, Y, Lu, La, Ce, Pr, Nd) liegen in der dichtesten Kugelpackung vor. Strukturänderungen, die in dem betrachteten Temperatur- und Druckbereich auftreten, ergeben sich durch Änderungen in der Stapelfolge der Kugelschichten.

Während Sc, Y und Lu bis zu hohen Drücken und hohen Temperaturen in der hcp-Struktur (Stapelfolge: ABAB) vorliegen, findet man für Lanthan und die leichten Seltenen Erden bei Zimmertemperatur und Normaldruck die dhcp-Struktur (Stapelfolge: ABAC ABAC). Diese kann als Mischung der Stapel-

folgen von hcp und fcc (ABC ABC) angesehen werden.

Bei höheren Drücken wandelt sich die dhcp-Struktur generell in die fcc-Struktur um. Abbildung 3 gibt die Phasendiagramme des Lanthans und der leichten Seltenen Erden wieder. Hier paßt das Lanthan sogar noch besser zu Pr

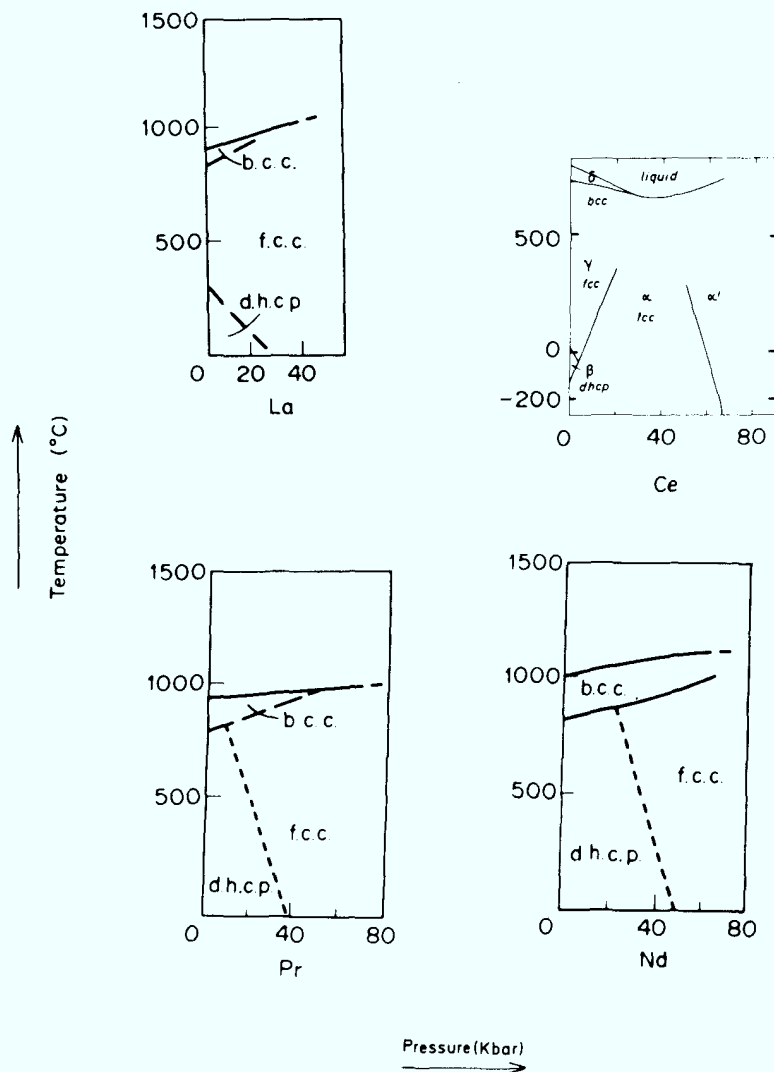


Abb. 3:

Die aus der Literatur (10) bekannten T-P-Phasendiagramme von La, Ce, Pr und Nd. Das Phasendiagramm von Cer wurde nach King und Harris (11) und Wittig (12) erweitert. Nach Wittig wurden die Drücke für die hier angegebene $\alpha - \alpha'$ Phasengrenze überschätzt und müßten um ca. 15 kbar tiefer liegen. Das in dieser Arbeit neu vorgeschlagene Phasendiagramm vom Lanthan wird auf Seite 42 diskutiert.

und Nd als das Cer. Das Cer besitzt nur einen sehr kleinen Stabilitätsbereich der dhcp-Phase und unterliegt im fcc-Gebiet einer isomorphen Phasenumwandlung erster Art ($\text{fcc} \rightarrow \text{fcc}'$). Auch in anderen physikalischen Eigenschaften scheint das Cer eine Sonderstellung in der Reihe der Seltenen Erden einzunehmen.

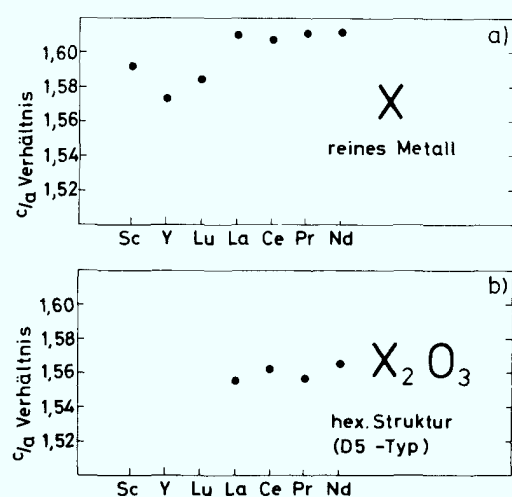


Abb. 4:

Einige Kristallgittereigenschaften des Lanthans innerhalb der zu vergleichenden Elemente X (mit $X = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$).

Das c/a-Verhältnis der hexagonalen Struktur des reinen Metalls (a) und der Oxidverbindung (b) zeigt die Zugehörigkeit des Lanthans zu den leichten Seltenen Erden, während Lutetium zu den Elementen Sc und Y paßt.

In Abbildung 4 sind aus der Literatur die c/a-Verhältnisse der Kristallgitter für die zu vergleichenden Elemente zusammengetragen worden. Abbildung 4a gibt das c/a-Verhältnis der entsprechenden Elemente in der hexagonalen Phase wieder. Die Werte für Sc, Y und Lu liegen in einem anderen Gebiet als die des Lanthans und der leichten Seltenen Erden, für die sich fast die gleichen c/a-Verhältnisse errechnen.

Ein ähnliches Bild ergibt sich auch für die c/a -Werte der Oxide in der hexagonalen Struktur des $D5_2$ -Typs (Abb. 4). Sc, Y und Lu bilden diese Phase nicht.

Schon 1965 wurde aufgrund dieser physikalischen Eigenschaften von Hamilton (7) der Vorschlag gemacht, im Periodensystem das Lutetium an die Stelle des Lanthans zu setzen und das Lanthan zu den Seltenen Erden zu zählen.

c) Anomal hohe Sprungtemperatur

Das metallische Lanthan besitzt bei Normaldruck eine Übergangstemperatur zur Supraleitung von 4,9 K in der dhcp-Struktur und von 6 K in der fcc-Struktur. Diese Temperatur liegt für die Stellung des Lanthans im Periodensystem extrem hoch.

An bisherigen Versuchen zur Deutung der hohen Sprungtemperatur ist bemerkenswert, daß in allen Fällen ein partiell besetztes 4f-Band im metallischen Zustand zugrunde gelegt wird. In dem einen Fall (13,14) soll das 4f-Band förderlich (wegen der auftretenden f-d-Wechselwirkung) und im anderen Fall (15) ungünstig (wegen des auftretenden magnetischen Momentes der 4f Elektronen) für die Supraleitung sein.

Mit einem Zwei-Band-Modell zeigte Kondo (13), daß das 4f-Band günstig für eine hohe Sprungtemperatur T_c sein könnte. Dabei wird eines der beiden Bänder (s-Band) im Sinne der BCS-Theorie mit anziehender Wechselwirkung behandelt. Die Existenz des anderen Bandes (schmales d- oder f-Band), das durchaus abstoßenden Charakter haben darf, kann die Sprungtemperatur T_c auf zweierlei Art erhöhen, nämlich erstens durch seine hohe Zustandsdichte an der Fermikante und zweitens durch eine Wechselwirkung zwischen den beiden Bändern. Diese besteht darin, daß ein Cooper-Paar vom ersten Band ins zweite transferiert und umgekehrt.

Ein anderes Modell wird von Hamilton und Jensen (14) vorgeschlagen. Dabei wird ein neuartiger Mechanismus benutzt, der auch auf einem virtuellen 4f-Niveau beruht.

Im Gegensatz zu diesen beiden Modellen entwickelten Ratto et al. (9) eine Theorie, in der ein 4f-Band für eine hohe Sprungtemperatur T_c ungünstig ist. Dadurch konnte jedoch nur der Anstieg von T_c in Abhängigkeit vom Druck erklärt werden, nicht aber das ungewöhnlich hohe T_c des Lanthans gegenüber dem der zu vergleichenden Elemente Y und Lu.

In ihrem Modell nahmen Ratto et al. an, daß nur die Leitungselektronen an dem Mechanismus, der die Supraleitung bewirkt, beteiligt sind, da die 4f Elektronen zu stark lokalisiert sind. Zusätzlich neigt der 4f Charakter durch Spinstreuung dazu, Cooper-Paare aufzubrechen, und damit die Sprungtemperatur abzusenken. Diese Wirkung des 4f Niveaus wird geringer, wenn es sich mit steigendem Druck immer mehr von der Fermikante wegbewegt. Somit steigt T_c mit dem Druck an.

Eine gewisse Schwierigkeit dieses Modells besteht darin, daß auch beim Yttrium, das sicher kein 4f Niveau in der Nähe der Fermikante besitzt, ein positiver Druckkoeffizient der Sprungtemperatur gemessen wurde (15). Ein weiterer Nachteil dieses Modells ist, daß man die absolute Höhe der Sprungtemperatur des Lanthans nicht erklären kann. Abbildung 5 zeigt aber, daß es sich beim Lanthan dennoch um eine anomal hohe Sprungtemperatur gegenüber Y (15) und Lu (16) handelt.

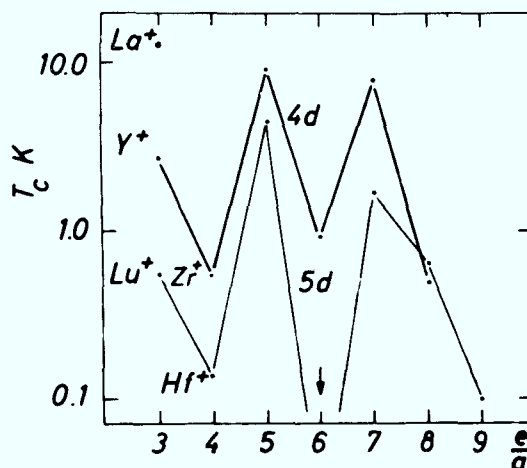


Abb. 5:

Die Sprungtemperatur einiger Übergangsmetalle in Abhängigkeit von der Zahl der Valenzelektronen (17). Die Werte der Elemente der 3. und 4. Gruppe im Periodensystem (+) wurden unter hohem Druck (ca. 150 kbar) gemessen. Bei den übrigen Elementen findet man eine so geringe Druckabhängigkeit der Sprungtemperatur, daß durch die Angabe der Sprungtemperatur bei Normaldruck das Bild nicht verfälscht wird.

Nach der Matthiasregel ist die mittlere Zahl der Valenzelektronen N_V bei den Übergangsmetallen eine für die Supraleitung entscheidende Größe, wobei die Zahlen $N_V = 3, 5, 7$ für eine hohe Sprungtemperatur besonders günstig sind. Läßt man die 3d-Reihe des Periodensystems wegen der vorkommenden magnetischen Elemente aus der Betrachtung heraus, so sieht man, daß $N_V = 7$ (Tc , Re) eine sehr hohe Sprungtemperatur besitzt. Läßt man für $N_V = 3$ (Y, Lu) die Anwendung hoher Drücke zu, so ergibt sich das in Abbildung 5 aufgetragene Bild, wo Lanthan von der Gesetzmäßigkeit der Figur um anderthalb Größenordnungen abweicht.

III. PRÄPARATION DES LANTHANS

a) Schwierigkeiten bei der herkömmlichen Lanthan-Präparation

Aus der Literatur geht hervor, daß Lanthan bei Zimmertemperatur in der dhcp-Phase stabil ist und bei 583 K (11) in die fcc-Phase umwandelt. Gleichzeitig besteht jedoch die Möglichkeit, die fcc-Phase bis zur Temperatur des flüssigen Heliums und über längere Zeit metastabil zu erhalten.

Da sich das fcc-Lanthan in einigen physikalischen Eigenschaften vom dhcp-Lanthan unterscheidet, und bei Zimmertemperatur oberhalb von 23 kbar die fcc-Phase ausschließlich stabil ist, war es von großem Interesse, sowohl die reine dhcp-Phase als auch die reine metastabile fcc-Phase für physikalische Untersuchungen zur Verfügung zu haben.

Einige Autoren (11, 19, 20, 21, 22) geben verschiedene Präparationsmethoden an, mit denen sie versuchen, sowohl die dhcp-Phase als auch die fcc-Phase rein darzustellen. Allerdings ist es den Autoren nur teilweise gelungen, reine Phasen zu präparieren. Deshalb sollen hier nicht die verschiedenen Präparationsmethoden aus der Literatur beschrieben werden, sondern nur physikalische Eigenschaften des Lanthans angegeben werden, die über die Phasenreinheit Auskunft geben.

Am auffälligsten unterscheiden sich die beiden Phasen in den Supraleitungseigenschaften. Das dhcp-Lanthan besitzt eine Sprungtemperatur von 4,87 K und das fcc-Lanthan eine Sprungtemperatur von 6,06 K (11, 23, 24, 25).

Aus Abbildung 6 ist zu ersehen, daß bei einer Phasemischung von dhcp-La und fcc-La die Probe eine Sprungtemperatur besitzt, die zwischen den Übergangstemperaturen

der beiden reinen Phasen liegt, wobei sich die Lage nach prozentualen Anteilen der beiden Phasen richtet. Diese Erscheinung lässt sich in der Theorie der Supraleitung mit dem "proximity"-Effekt erklären. Somit ist die Sprungtemperatur T_c der Lanthan-Proben ein Maß für die Reinheit der Phase.

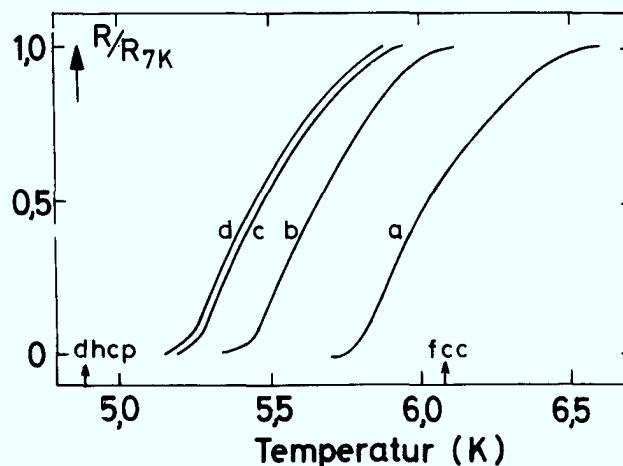


Abb. 6:

Die Sprungtemperatur des Lanthans für $p=0$ kbar in Abhängigkeit von der Kaltverformung in der Zelle. Eine bis auf 130 kbar angedrückte Probe wurde vollständig entlastet (a) und nochmals bis auf ca. 10 kbar bei Zimmertemperatur belastet und anschließend entlastet (b). Danach wurde zweimal bei der Temperatur des flüssigen Heliums die Probe erneut be- und entlastet (c und d). Diese Kaltverformung vergrößert den Anteil an dhcp-Phase.

Die Erscheinung des "proximity"-Effektes tritt bei dem Lanthan auch unter Druck auf. Besonders deutlich wird dies in einer Messung von Smith et al. (27), bei der die unter Druck gemessenen Sprungtemperaturen zwischen den Werten der beiden Phasen liegen, wie sie von Maple et al. (28) bestimmt wurden.

Mit Messungen der spezifischen Wärme bei Normaldruck (19,25,26) ergibt sich eine weitere Möglichkeit die Verhältnisse von dhcp- und fcc-Anteilen nachzuweisen. Erstaunlicherweise findet man hier im Fall einer Phasemischung, im Gegensatz zu dem Verhalten der Sprungtempe-

ratur, zwei Diskontinuitäten bei den Temperaturen, wo auch bei den reinen Phasen der Anstieg in der spezifischen Wärme beobachtet wird. Allerdings ergibt sich aus (19) und (26) eine Verlagerung der oberen Diskontinuität zu tieferen Temperaturen hin, wenn die dhcp-Phase vorherrscht, wodurch sich die Diskrepanz zwischen den Widerstandsmessungen und den Messungen der spezifischen Wärme teilweise erklären läßt.

b) Neu entwickeltes Präparationsverfahren

Das Lanthan (99,9%) wurde von der Firma Rare Earth Products bezogen. Ein ca. 1 mm x 1 mm x 5 mm großes Stück wurde abgesägt, durch Schmirgeln von der Korrosionsschicht befreit und zu einer Folie von 20 μ Dicke gewalzt. Die ca. 5 - 10 mm breiten Streifen wurden anschließend bei einem Druck von besser als 10^{-5} Torr getempert.

Ermittlung der optimalen Temper-Temperatur

Aus der Literatur ergeben sich widersprüchliche Daten über die Temperatur der dhcp-fcc-Phasenumwandlung. Deshalb war es notwendig, eigene elektrische Widerstandsmessungen zu machen.

Für die Untersuchungen des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur wurden vier Kontakte mechanisch an die ca. 2 mm x 20 mm x 0,02 mm große Probe gebracht. Nach der Vierpunkt-Methode wurde durch die äußeren Kontakte ein konstanter Strom geschickt und an den beiden mittleren Kontakten die durch den Widerstand gegebene Spannung gemessen. Die Temperatur der Probe konnte im Vakuum zwischen Zimmertemperatur und 400° C beliebig variiert werden.

Das Ergebnis der Messung wird in Abbildung 7 wiedergegeben. Hier zeigt sich, daß die Breite und die Höhe der Hysteresis von der Maximaltemperatur abhängt, auf die die Probe er-

hitzt wurde. Diese Maximaltemperatur bestimmt das Verhältnis der dhcp- und fcc-Anteile in der Probe.

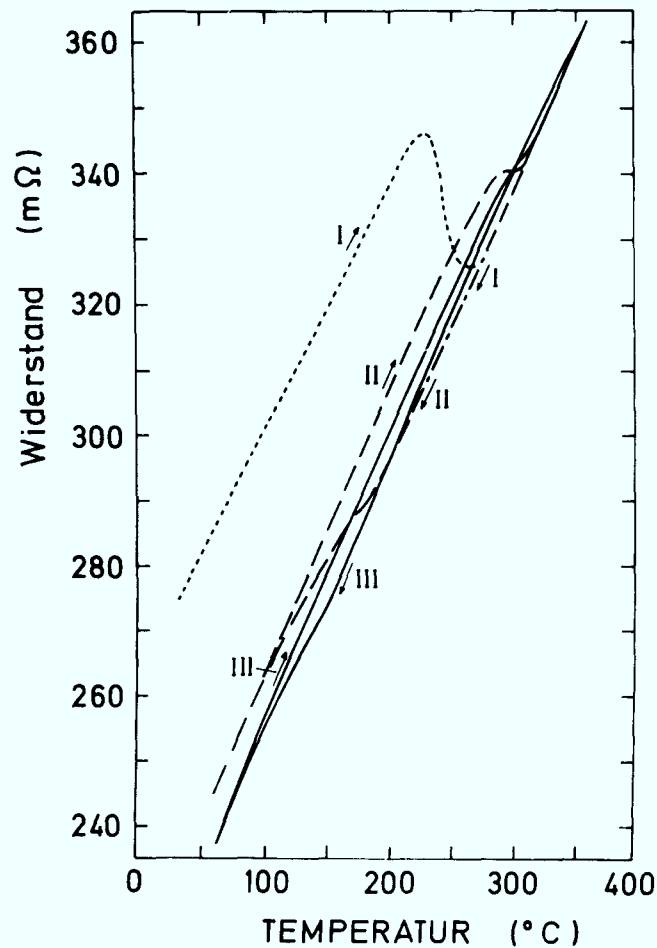


Abb. 7:

Der elektrische Widerstand des Lanthans in Abhängigkeit von der Temperatur bei Normaldruck und hohen Temperaturen. In Abhängigkeit von der Vorgeschichte der Probe weist das Lanthan zwei verschiedene $R(T)$ -Kurven auf. Kurve I ergibt sich aus einer gut getemperten dhcp-Probe, während die Kurven II und III bei konstantem Verhältnis von dhcp- und fcc-Anteil reproduzierbar durchlaufen werden.

Das gewalzte, jungfräuliche dhcp-Lanthan besitzt eine Umwandlungstemperatur von 240°C mit einem Widerstandsabfall von über 10 %. Nach vollständiger Umwandlung bei 270°C wurde die Temperatur wieder auf 30°C gesenkt (Kurve I). Danach konnte der Temperaturbereich von 30°C bis 320°C mehrmals durchfahren werden (Kurve II).

Hierbei ergab sich eine reversible Widerstandshysterese, deren Höhe nur noch 3 % betrug. In Kurve III zeigt sich durch die Überschreitung der Maximaltemperatur von Kurve II (320°C) eine ähnliche Hysterese jedoch mit einer Höhe von weniger als 1 %. Offenbar bekommt man bei unserer Folie reines fcc-Lanthan, wenn die Hysterese verschwindet, d.h. ihre Höhe gegen Null geht.

Aus diesem Grunde haben wir für die Präparation von dhcp-Lanthan die gewalzte Probe bei 220°C (etwas unterhalb der Umwandlungstemperatur) möglichst lange (2 Wochen) getempert. Für die Präparation der fcc-Phase wurde die Probe auf 380°C erhitzt. Höhere Temperaturen ergaben bei dem verfügbaren Vakuum eine unnötig starke Korrosion. Deshalb wurden die Proben nach einer Stunde, wenn sich fcc aus dhcp gebildet hatte, wieder auf 220°C abgekühlt und einige Tage lang getempert.

Ausheilung von Gitterfehlern

Obwohl 220°C nicht weit von der dhcp-fcc-Phasenumwandlung entfernt ist und diese Temperatur ausreicht, um Gitterfehler einer einmal vorhandenen dhcp-Phase in einer relativ kurzen Zeit auszuheilen, ist es erstaunlich, daß auch Gitterfehler der in diesem Bereich metastabilen fcc-Phase bei 220°C ausgeheilt werden, wobei sich keine dhcp-Phase zurückbildet.

Als Maß für die Störungen des Gitters wurde das Verhältnis $R_{300\text{K}}/R_{10\text{K}}$ genommen, wobei geringe Störungen einen kleinen Restwiderstand bewirken, und somit ein großes Verhältnis ergeben. $R_{300\text{K}}/R_{10\text{K}}$ lag bei ungetemperten Proben bei 10, bei getempertem fcc-La bei 40 und bei getempertem dhcp-La bei 100.

Es hat sich als sinnvoll erwiesen, die gewalzten Folien vor dem Tempern durch Schmirgeln zu reinigen, da auch

hierdurch die Reinheit der Probe und damit das Restwiderstandsverhältnis heraufgesetzt werden konnte. Weiterhin war es wegen der starken Korrosionsanfälligkeit des Lanthans nötig, nach dem Evakuieren des Temperofens durch langsames Aufheizen die Korrosion durch das Gasen des Ofens so weit wie möglich zu verhindern.

c) Strukturuntersuchungen bei Zimmertemperatur

Für die röntgenographischen Untersuchungen bei Zimmertemperatur wurde ein Horizontal-Goniometer PW 1380 der Firma Philips benutzt. Die zu untersuchenden Folien konnten so auf ein Plexiglas-Plättchen aufgeklebt werden, daß die Oberfläche der Probe reproduzierbar in der justierten Reflexionsebene lag. Die Röntgendiagramme wurden mit einer Cu-K_α -Strahlung (45 kV, 30 mA) aufgenommen.

Eine Schwierigkeit der Strukturuntersuchung ergibt sich durch die rasche Bildung einer Korrosionsschicht auf der Lanthanfolie unter Lufteinfluß. Dadurch ergeben sich zusätzliche Linien bei den Röntgenaufnahmen, die die Identifizierung der in der Probe enthaltenen Phasen sehr unsicher machen.

Damit die Proben nur sehr kurze Zeit unter Lufteinfluß standen, war es nötig, sowohl die Transportbehälter als auch die Röntgenkammer zu evakuieren. Das Entfernen der Korrosionsschicht durch Schmirgeln kurz vor der Röntgenuntersuchung war nicht möglich, da sich dabei die fcc-Phase teilweise in die dhcp-Phase umwandelt und die Linienbreite vergrößert wird. Aus dem letzten Grund ist auch das Schmirgeln des dhcp-Lanthans nicht sinnvoll.

Abbildung 8 gibt die Röntgendiagramme der beiden Lanthan-Strukturen wieder. Die meisten und stärksten der zusätzlichen Linien konnten dem kubischen La_2O_3 (in der für La unüblichen M_2O_3 -Struktur) zugeschrieben werden.

Das Intensitätsverhältnis war jedoch von Aufnahme zu Aufnahme verschieden. Dieses läßt sich durch immer wieder verschiedene Aufwuchsbedingungen der Korrosionsschicht erklären.

Erstaunlicherweise ist das kubische La_2O_3 , das sich bei uns als dunkler Belag bildet, normalerweise nur durch eine komplizierte chemische Synthese (29) zu bekommen, da sich das Lanthan nach genügend langer Oxydation als weißer Staub in der hexagonalen Struktur (D_{5h}^2 -Typ) bildet.

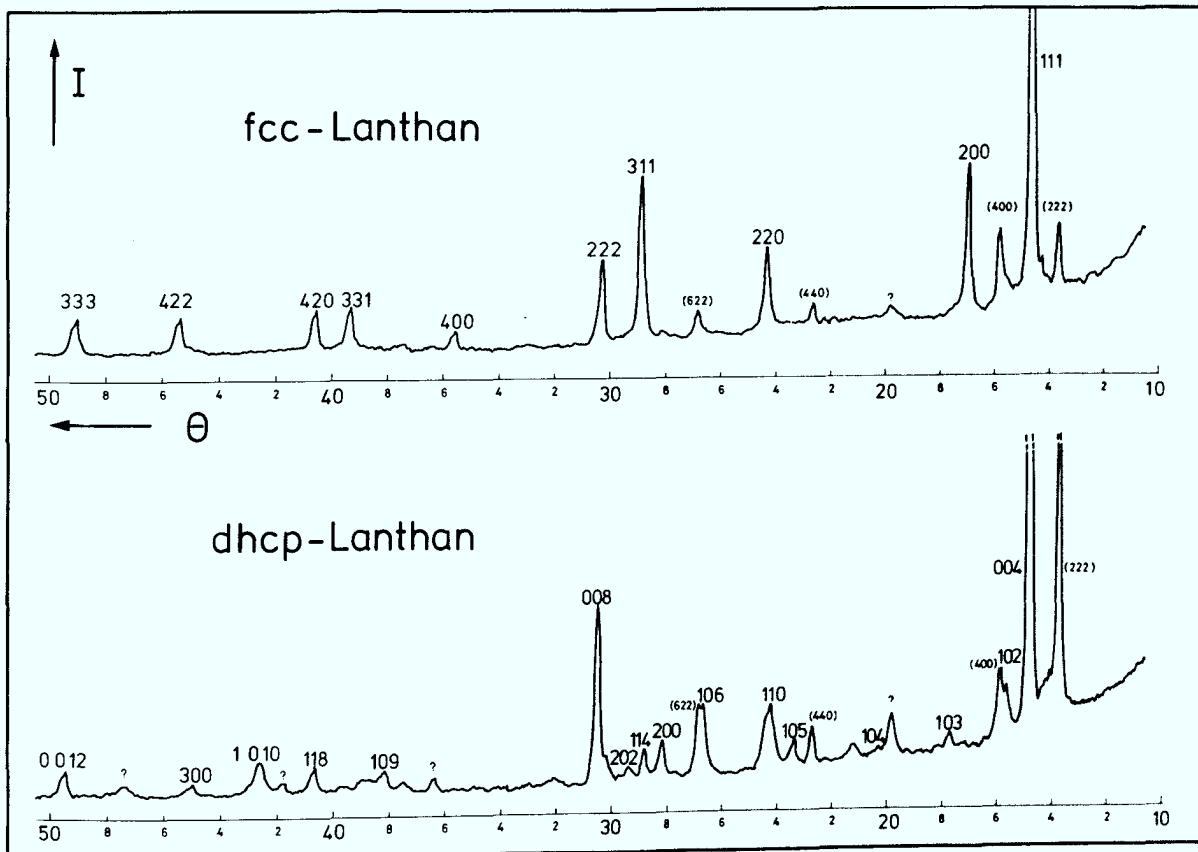


Abb. 8:

Linienlagen (θ) und -intensitäten (I) der Röntgenspektren beim fcc- und dhcp-Lanthan. Die in Klammern angegebenen hkl-Werte gehören zu dem kubischen La_2O_3 in der Mn_2O_3 -Struktur.

Nach der Indizierung der Röntgenreflexe, die von der Korrosionsschicht verursacht werden, bleibt noch eine weitere Schwierigkeit bei der Strukturuntersuchung der Lanthan-Proben.

Da sich die Abstände der Gitterebenen im fcc-La und im dhcp-La nur geringfügig voneinander unterscheiden, liegen im Röntgendiagramm einige Linien der beiden Phasen übereinander. Erst bei großen Winkeln können die Linien eindeutig getrennt werden. Aus diesem Grunde wurden im vorderen Winkelbereich die Intensitätsverhältnisse der Reflexe und im hinteren Winkelbereich die Linienlagen für die Indizierung der Linien benutzt.

Auch eine Lagerung der fcc-Phase bei Zimmertemperatur über 3 Monate hin ließ keine dhcp-Reflexe in einer meßbaren Größe auftreten.

Die röntgenographische Strukturbestimmung des Lanthans zeigt, daß es mit Hilfe einer geeigneten Präparationsmethode möglich ist, reines dhcp-Lanthan und reines fcc-Lanthan zu erhalten. Wir bezeichnen eine Probe als rein, wenn im Röntgendiagramm keine Linie der jeweils anderen Phase gefunden wird.

IV. PRÄPARATION DER DRUCKZELLE

a) Herkömmliche Präparationsmethoden

Methode von Bridgman

1952 benutzte Bridgman (30) erstmals für Widerstandsmessungen unter hohem Druck zwei Hartmetall-Stempel (Bridgman-Stempel), die gegeneinander gepreßt wurden und zwischen deren Stirnflächen sich die in AgCl eingebettete Probe befand. Der seitliche Druck wurde durch einen Ring aus "Pipestone" aufgefangen, der auch zwischen den Stirnflächen der Stempel lag.

Wesentlich ist hierbei, daß beim Zusammenpressen der Stempel nicht nur der Druck in der Zelle erhöht, sondern gleichzeitig der Dichtring fester angedrückt wird.

Die Enden der zu untersuchenden Proben hatten zu jeweils einem der Stempel elektrischen Kontakt. Durch diese Anordnung wurde ein konstanter Strom geschickt, so daß aus dem Spannungsabfall über den Stempeln der elektrische Widerstand der Proben bestimmt werden konnte. Bei dieser Meßmethode waren die Übergangswiderstände nur bei hohen Probenwiderständen zu vernachlässigen.

Methode von Stromberg

10 Jahre später wurde von Stromberg und Jura (31) eine Vierpunkt-Methode für die Bridgman-Technik entwickelt, so daß auch an Proben mit kleinen Widerständen sehr genau gemessen werden konnte. Da es hierfür nötig wurde, elektrische Zuleitungen von außen durch den Dichtring in die Zelle zu führen, benutzten Stromberg et al. zwei übereinanderliegende Pyrophyllitringe, zwischen die sie die Drähte legten.

Methode von Wittig

Wittig (32) hat die Methode von Stromberg weiterentwickelt,

indem er sechs Platin-Drähte durch die in den Dichtring geschnittenen Rillen in die Zelle führte. Dadurch konnten gleichzeitig zwei Proben in der Zelle elektrisch gemessen werden. Mit der zweiten Probe (Eichprobe) konnte der Druck in der Zelle direkt gemessen werden.

Eichler und Wittig (33) stellten eine Eichtablette für die Sprungtemperatur der Supraleitung beim Blei in Abhängigkeit vom Druck auf. Das erlaubte eine sehr genaue Bestimmung des Drucks bis 160 kbar im Temperaturbereich des flüssigen Heliums. Für diesen Zweck haben Eichler und Wittig eine Presse gebaut, die die nötige Kraft auf die Bridgman-Stempel ausübt und gleichzeitig bis auf die Temperatur des flüssigen Heliums in einem Kryostaten abgekühlt werden kann.

b) Die eigene Präparationsmethode

Die begrenzte Maximalkraft unserer Presse von 10 t bedingt für die Erzeugung hoher Drücke eine entsprechend kleine Druckfläche.

In unserem Fall sind auf eine Kreisscheibe mit einem Durchmesser von 1 mm sechs Platin-Drähte an zwei Proben zu legen. Es wurde von uns ein im Folgenden beschriebenes Präparationsverfahren entwickelt, welches sicherstellt, daß sich diese Anordnung unter Druck nur geringfügig ändert.

Zunächst wurden die metallischen Druckstempel bis auf die Stirnflächen mit UHU-plus isoliert (Abb. 9a). Die Befestigung des Dichtringes aus Stenan⁺ auf dem unteren der beiden Stempel erfolgt mit verdünntem Wasserglas, da dieses im Gegensatz zu UHU-plus eine dem Stenan ähnliche, große innere Reibung besitzt. In den Stenanring wird ein Scheibchen

⁺) Stenan ist ein ähnliches Material wie Pyrophyllit.

des Druckübertragungsmediums eingelegt, auf das später die Proben und die am Ende verjüngten und ausgeglühten Platin-Kontakte angebracht werden (Abb. 9b).

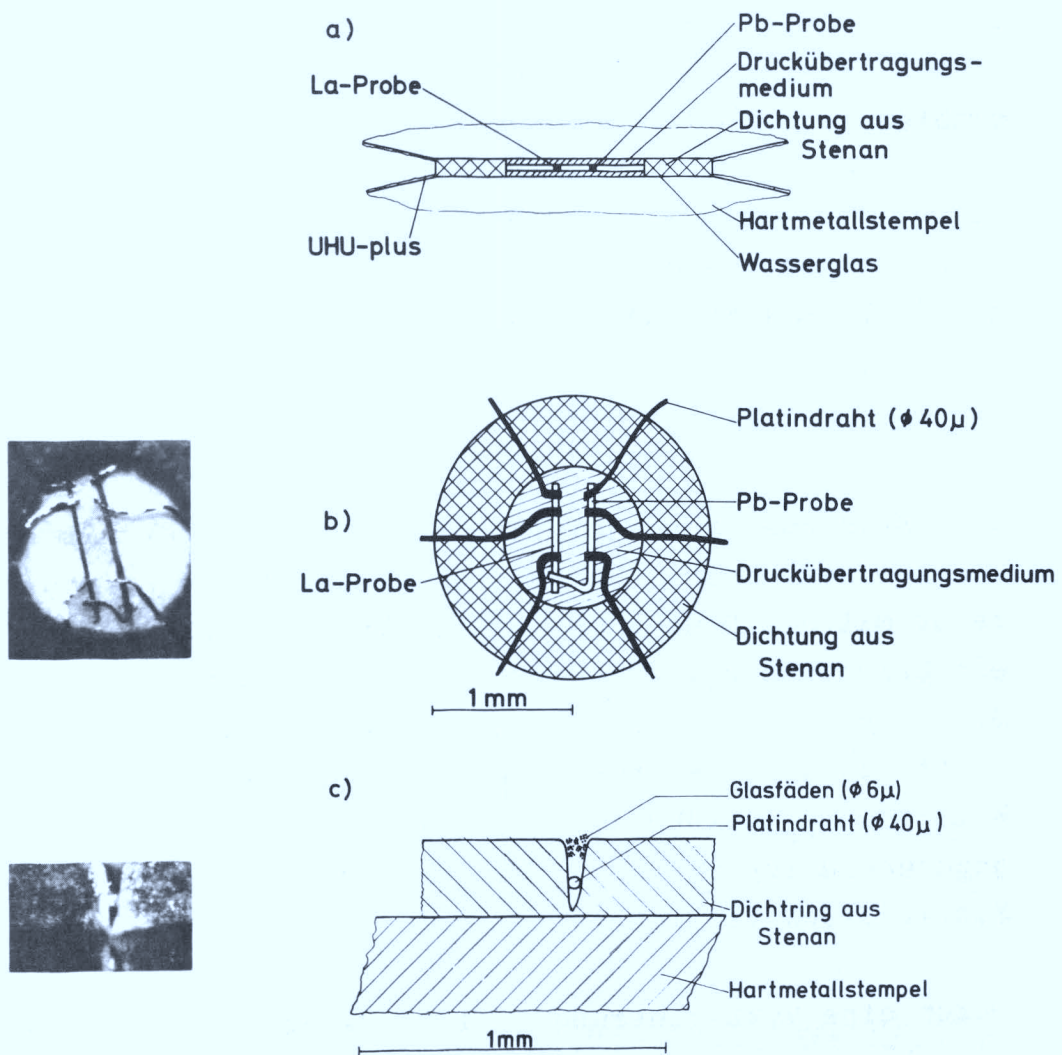


Abb. 9:

Die Druckzelle

- a) im Querschnitt
- b) in der Aufsicht
- c) von der Seitenansicht

Für die Platin-Durchführung im Dichtring werden mit einer scharfen Brechkante einer Rasierklinge vorsichtig Rillen ausgehoben. Diese Rillen dürfen gerade nur so tief und breit sein, daß der Draht ($\phi 40\mu$) auf mittlerer Höhe hineinpaßt (Abb. 8c).

Mit einem zweiten Scheibchen des Druckübertragungsmediums, dessen Dicke wie bei dem unteren Scheibchen etwas geringer als die halbe Höhe des Dichtringes ist, wird die Zelle verschlossen. Der obere Teil der Rillen für die Platin-Durchführungen wird mit einem Bündel (ca. 100 Stück) Glasfäden ($\varnothing 6\mu$) gefüllt, um einen elektrischen Kontakt des Platindrahtes mit dem oberen Druckstempel zu verhindern.

Zur Erleichterung der Präparation werden Proben und Glasfäden mit kleinsten Mengen UHU-plus (Tröpfchendurchmesser ca. 50μ) in ihrer Lage stabilisiert.

c) Erhöhung des Maximaldruckes auf über 200 kbar

Nach Messungen von Maple et al. (28) erwarten wir oberhalb von 160 kbar beim Lanthan einen Anstieg der Sprungtemperatur mit dem Druck. Deshalb sollte mit unserer Druckzelle ein Druck von ca. 200 kbar erreicht werden.

Bei unseren Versuchen wurde eine Presse mit einer Maximalkraft von 10 t benutzt. Diese Presse wird bei Eichler und Wittig (33) ausführlich beschrieben. Die bei Wittig (32) angegebene Zelle erzeugt mit der Kraft von 10 t einen Maximaldruck von 160 kbar.

Durch eine Verkleinerung der Druckfläche konnten wir den Druckbereich von 200 kbar erreichen. Bei der neuen Zelle hatte der Dichtring die folgenden Abmessungen:

Außendurchmesser = 2 mm; Innendurchmesser = 1 mm;

Höhe = 0,2 mm.

Als Stempelmateriale wurde ein Wolframcarbid (Elmarid von der Firma Krupp) genommen, das sich durch extreme Härte auszeichnet.

Übliche Wolframcarbide (Tizit, Widia) sind weicher.

Der mit dieser Zelle erreichbare Druck wird durch das Platzen der Stempel oder durch eine zu starke Verformung der Zelle begrenzt. Das letztere verursacht in den meisten

Fällen einen elektrischen Kontakt der Drähte mit den Stempeln oder ein Abscheren der Drähte. Die Verformung der Zelle resultiert aus dem nicht ganz vermeidbaren Fließen des Stempelmateri als bei Drücken von 200 kbar.

Ein geringeres Fließen wurde beobachtet, wenn ungebrauchte Stempel einmal vorher angedrückt wurden, und wenn man bei der Temperatur des flüssigen Heliums den Druck erhöhte.

Das Erreichen des Höchstdruckes hängt somit besonders stark von dem Verhalten des Stempelmateri als ab. Deshalb können solche Experimente nicht mit der Präzision und Vielfalt der Versuche durchgeführt werden, die im Druckbereich bis 130 kbar möglich sind.

d) Verbesserung der Druckhomogenität

Der bei unseren Experimenten benötigte Druck läßt sich nur mit einer Feststoffzelle erreichen. Bei der geringen Druckhomogenität einer Specksteinzelle konnte eine Anomalie der Sprungtemperatur im 50 kbar-Bereich vermutet werden. Für eine genauere Untersuchung dieser Anomalie war deshalb eine bessere Druckhomogenität erforderlich.

Abstimmung des Dichtringes auf das Druckübertragungsmedium

Ein Druckübertragungsmedium, das einen homogenen Druck in der Zelle erlaubt, zeichnet sich dadurch aus, daß die Scherkräfte möglichst gering sind. Diese Bedingung kann durch ein Gas oder eine Flüssigkeit optimal erfüllt werden. Bei Festkörpern dagegen können recht große Scherkräfte auftreten.

Bei Druckexperimenten nach dem Bridgman-Prinzip benötigen bessere Druckübertragungsmedien auch einen festeren Dichtring, was zu hohen Drücken hin immer problematischer wird. Wittig (32) benutzte deshalb bei früheren Experimenten als Druckübertragungsmedium Speckstein. Für die Benutzung

besserer Druckübertragungsmedien entwickelten wir die in IV.b beschriebene Zellenabdichtung.

Auf der Suche nach geeigneten Druckübertragungsmedien haben wir in unserer Zelle AgCl, KBr, CsJ, CsBr und NaCl auf die Druckhomogenität hin untersucht.

Geometrische Anpassung des Druckübertragungsmediums an die Zelle

Von den zu untersuchenden Halogeniden, die bis auf AgCl als Einkristalle vorlagen, mußten kleine Scheibchen hergestellt werden, deren Größe sich genau nach den Maßen des Dichtungsringes richten müssen.

Im Gegensatz zum AgCl, aus dem wegen seiner Weichheit Folien gewalzt und Scheibchen gestanzt werden konnten, mußten die Einkristalle auf der Drehbank zu einem Stab mit einem Durchmesser von 1,5 mm gedreht werden. Von diesem Stab wurden anschließend 100 μ dicke Scheibchen abgedreht (außer bei NaCl).

NaCl-Einkristalle sind so spröde, daß ein Abtrennen der Scheibchen mit einer Dicke $< 200 \mu$ nicht mehr möglich war. Deshalb wurden die Einkristallstäbchen, deren Achse auf der (100)-Ebene (Ebene leichter Spaltbarkeit) senkrecht stand, mit einer Rasierklinge in Scheibchen (Dicke von ca. 300 μ) gespalten. Mit Hilfe einer geeigneten Schleifvorrichtung konnten die Scheibchen vorsichtig auf eine Dicke von ca. 100 μ gebracht werden.

Eine weitere Schwierigkeit bei der Benutzung neuer Druckübertragungsmedien ist das Auffinden der geeigneten Dicke der Scheibchen. Hierdurch wird die Formierung der Zelle beim Andrücken und damit die optimale Druckhomogenität entscheidend beeinflusst.

Die Ermittlung der Druckhomogenität ergibt sich aus Messungen, bei denen zwei Bleiprobe­nen nebeneinander in der Zelle lagen und die Breite des Übergangs in den supra­leitenden Zustand und die Temperaturlage der Kurven zueinander bestimmt wurden. Abbildung 10 gibt zwei typische Sprungkurven wieder.

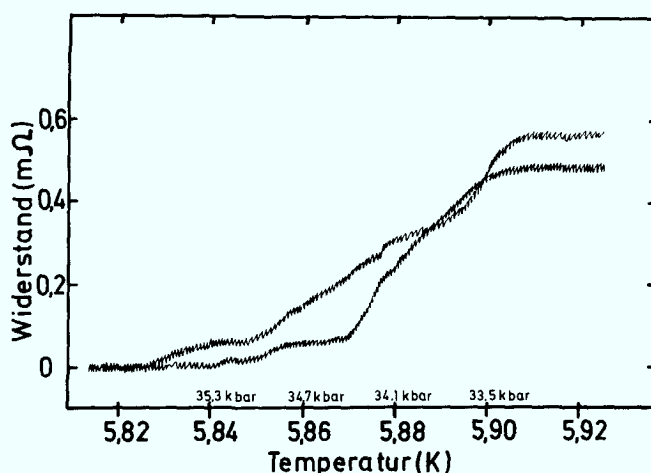


Abb. 10:

Sprungkurven zweier Bleiprobe­nen, die nebeneinander in eine NaCl-Druckzelle eingebaut wurden. Die Breite und die Strukturierung der Übergangskurven sind ein Maß für die Druckhomogenität in der Zelle.

Verschlechterung der Druckhomogenität außerhalb des Stabilitätsgebiets der NaCl-Struktur

In Tabelle 2 werden für die von uns benutzten Halogenide die Existenzbereiche verschiedener Phasen in Abhängigkeit vom Druck angegeben. Beim Durchfahren der Phasenumwandlung beim AgCl und KBr steigt durch den auftretenden Volumenverlust der Druck in der Zelle kaum an.

Eine zusätzliche Schwierigkeit stellt die Verschlechterung der Druckhomogenität beim Verlassen der B1-Struktur dar. Während in dieser Struktur in günstigen Fällen eine Druckinhomogenität in der Zelle von kleiner 1 kbar gemessen wurde, war sie in der B2- bzw. B9-Struktur bis zu 3 kbar groß.

Tabelle 2: Existenzbereiche verschiedener Phasen der in dieser Arbeit untersuchten Halogenide.

	B1-Typ	B2-Typ	B9-Typ	Ref.
AgCl	p < 76 kbar		p > 76 kbar	34 - 39
NaCl	p < 300 kbar	p > 300 kbar		40
KBr	p < 17,6 kbar	p > 17,6 kbar		41
CsBr		p > 0 kbar		42
CsJ		p > 0 kbar		42

Messungen mit CsBr und CsJ konnten nur in der B2-Struktur gemacht werden. Auch hier zeigte sich eine ungünstige Druckinhomogenität von 3 kbar. Druckexperimente mit NaCl als Druckübertragungsmedium ergaben bis zum Maximaldruck von 130 kbar eine gute Druckhomogenität von ca. 1 kbar. Das unterstreicht die Eignung der B1-Struktur für unsere Zwecke.

Bei den von uns untersuchten Halogeniden stellte sich heraus, daß die Härte und Sprödigkeit mit dem Umwandlungsdruck zunahm. Somit ergibt sich die interessante Tatsache, daß sich in unserem Fall NaCl als das beste Druckübertragungsmedium erwies, obwohl es augenscheinlich härter als die anderen untersuchten Halogenide ist. Ein besonders eindrucksvoller Beweis, daß diese Härte nicht im direkten Zusammenhang mit den Scherkräften steht, die die Druckinhomogenität verursachen, ergibt sich für das NaCl aus Abbildung 11. Bei dieser Zelle brach der Dichtring, so daß sich ein NaCl-Strang durch die schmale Rille einer Platin-Durchführung geschoben hat.

Weitere Verwendungsmöglichkeiten des NaCl

NaCl ändert auch bei der Temperatur des flüssigen Heliums seine Eigenschaften als Druckübertragungsmedium kaum. Deshalb war es ohne Verringerung der Druckhomogenität möglich,

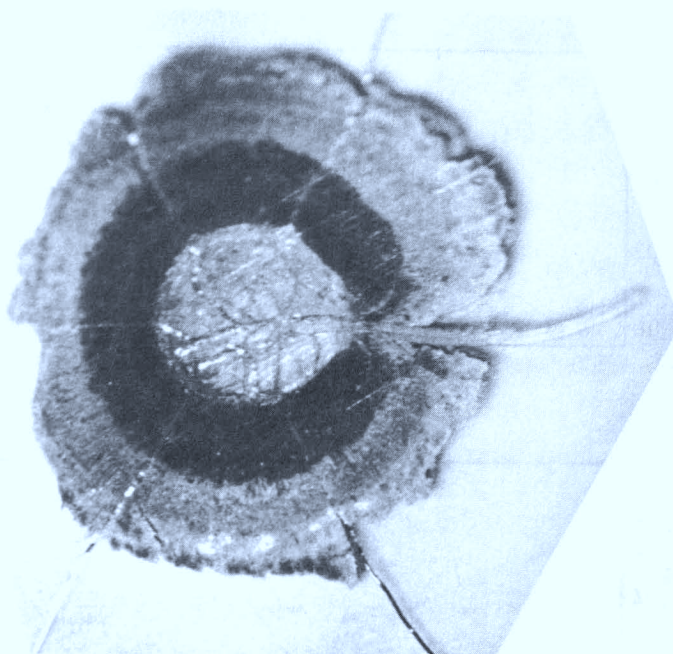


Abb. 11:

Eine angedrückte und anschließend entlastete Druckzelle mit NaCl als Druckübertragungsmedium.

Unter hohem Druck hat sich ein schmaler Strang aus NaCl durch die schwächste Stelle des Dichtringes gedrückt.

den Druck in der Zelle bei tiefen Temperaturen zu variieren. Abbildung 12 gibt typische Sprungkurven des Bleis wieder, die ein direktes Maß für die Druckverhältnisse in der Zelle sind.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich bis zu Drücken von 130 kbar NaCl in der Reihe der untersuchten Halogenide als das optimalste Druckübertragungsmedium erwiesen hat. Wir sehen es als eine wesentliche Verbesserung der Methode an, daß es mit NaCl als Druckübertragungsmedium möglich geworden ist, den Druck auch bei der Temperatur des flüssigen Heliums mit guter Druckhomogenität zu variieren.

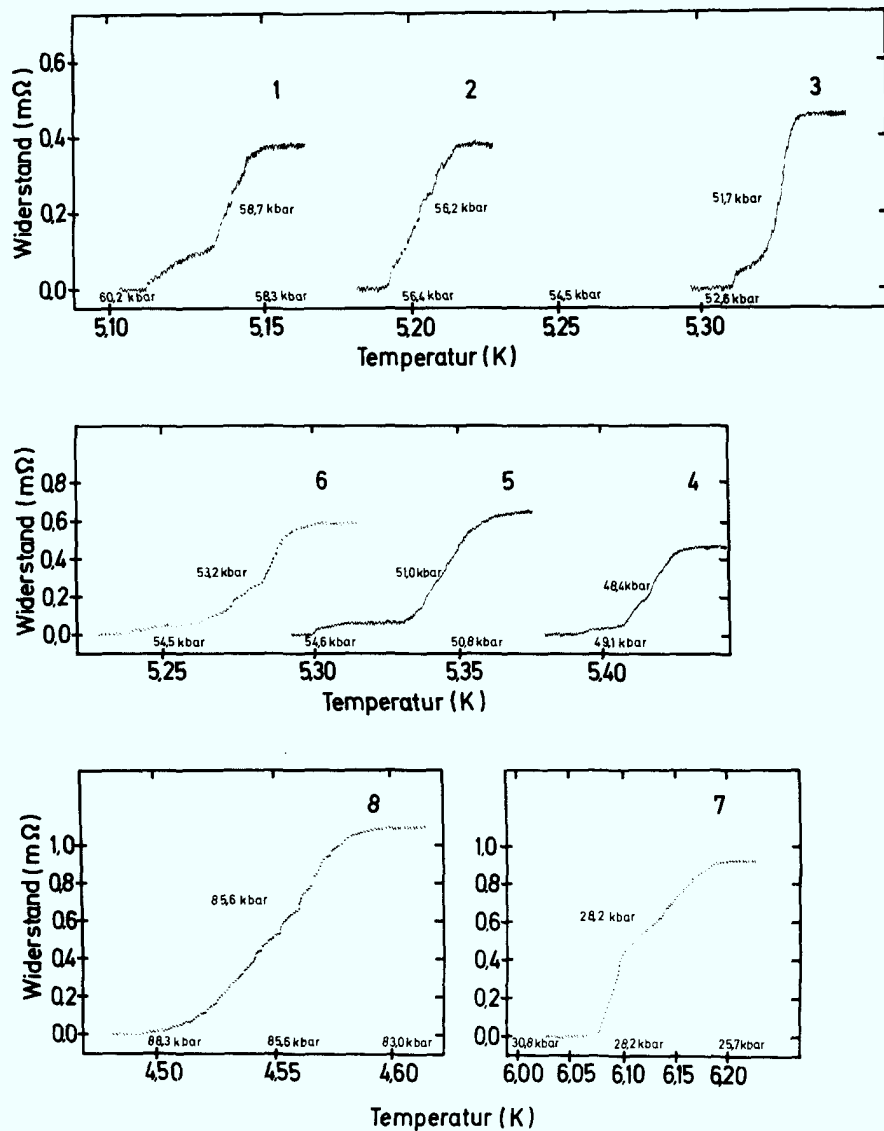


Abb. 12:

Die Sprungkurven des Bleis bei verschiedenen Drücken mit NaCl als Druckübertragungsmedium. Die Drücke wurden bei der Temperatur des flüssigen Heliums variiert. Die Strukturierung des bei T_c auftretenden Widerstandsabfalls ist ein Maß für die Druckverhältnisse in der Zelle. Die Kurvenformen zeigen deutlich, daß sowohl beim Entlasten als auch beim Andrücken partielle Druckinhomogenitäten in der Zelle auftreten und verschwinden. Zwischen dem Experiment 5 und 6 wurde das Blei bei Zimmertemperatur getempert, wodurch sich ein Abfall im Restwiderstand ergibt.

V. MESSERGEBNISSE

a) Druckabhängigkeit der Sprungtemperatur zur Supraleitung

In Abbildung 13 ist der Verlauf der Sprungtemperatur des Lanthans in Abhängigkeit vom Druck aufgetragen. Die Figur enthält eine Auswahl von Resultaten aus über 200 Messungen.

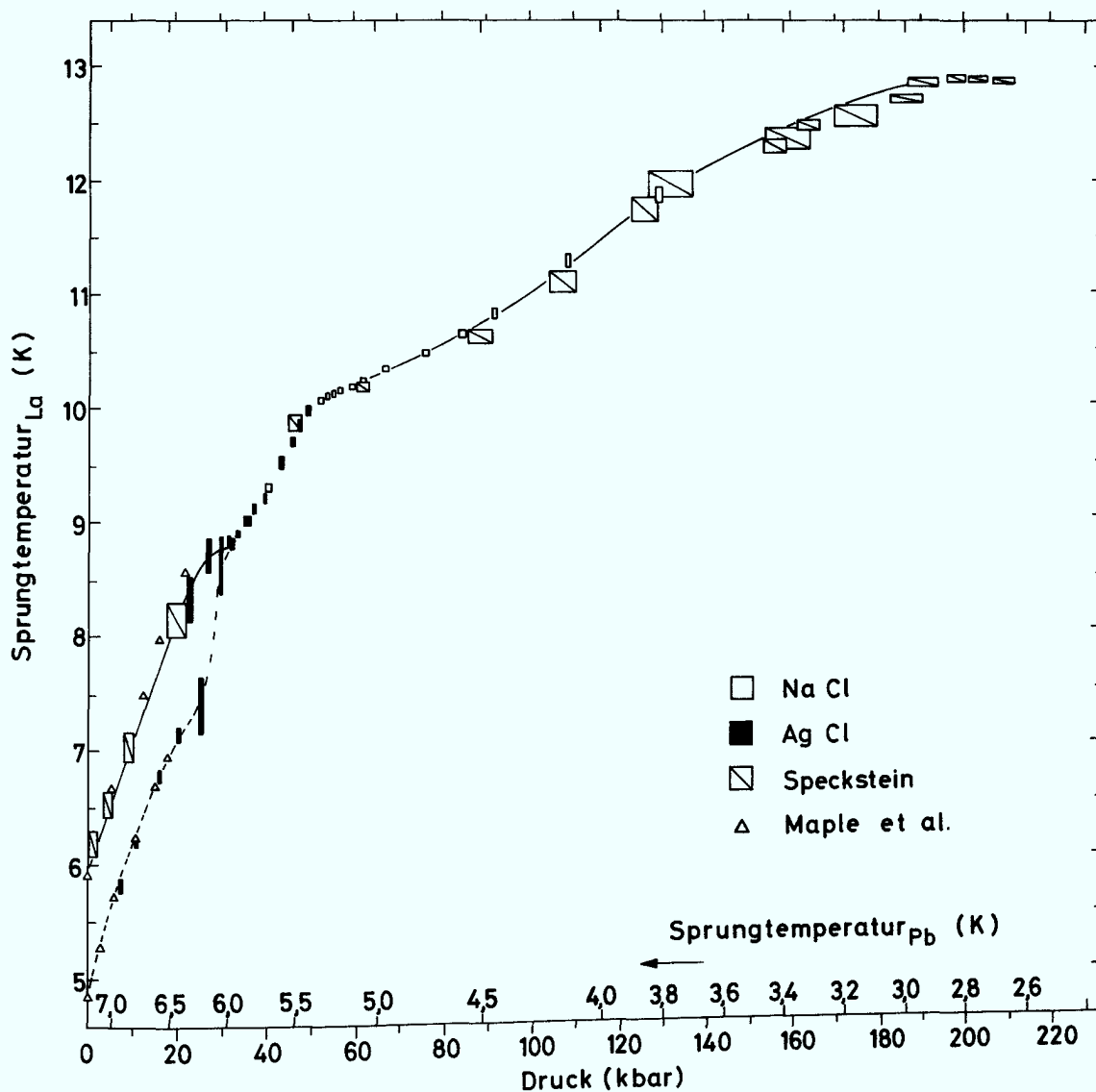


Abb. 13:

Die Sprungtemperatur des Lanthans in Abhängigkeit vom Druck.

Besonders auffällig ist der anomale Verlauf von $T_c(p)$ im Druckbereich um 30 und um 50 kbar.

Vorweg sei bemerkt, daß es sehr befriedigend ist, daß die verschiedenen Druckübertragungsmedien zu so übereinstimmenden Resultaten führen, obgleich ihre physikalischen Eigenschaften sehr unterschiedlich sind.

Die Breite der in Abbildung 13 eingetragenen Rechtecke gibt den Druckbereich wieder, der durch die Druckinhomogenität Δp der Druckzelle bestimmt wird. Die Druckinhomogenität Δp zusammen mit der Steigung $\frac{dT_c}{dp}$ des Lanthans ergibt hier die Breite $\Delta T_c = \frac{dT_c}{dp} \Delta p$ des supraleitenden Übergangs. ΔT_c wird durch die Höhe der Rechtecke wiedergegeben und umfaßt das Temperaturintervall, in dem der elektrische Widerstand von 90 % auf 10 % des Normalwiderstandes abfällt.

Da in unserer Druckzelle Drücke oberhalb von 130 kbar nur mit dem Druckübertragungsmedium Speckstein erreicht werden konnten, mußte dort eine geringere Druckhomogenität als im vorderen Druckbereich in Kauf genommen werden. Diese reichte jedoch aus, um ein plötzliches Abflachen des $T_c(p)$ -Verlaufes bei den höchsten erreichten Drücken oberhalb von 180 kbar eindeutig zu sichern. Die deutlich geringere Höhe der Rechtecke in diesem Druckbereich (Abb. 13) ist ein weiterer Hinweis für einen horizontalen $T_c(p)$ -Verlauf.

Im Folgenden sollen die Meßergebnisse zuerst im unteren Druckbereich bis 35 kbar und dann im Druckbereich oberhalb von 35 kbar beschrieben werden.

In Abbildung 14 werden die Meßergebnisse der Sprungtemperatur T_c in Abhängigkeit von Druck p für beide Strukturtypen des Lanthans wiedergegeben. Für die dhcp-Phase ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Meßresultaten von Maple et al. (28).

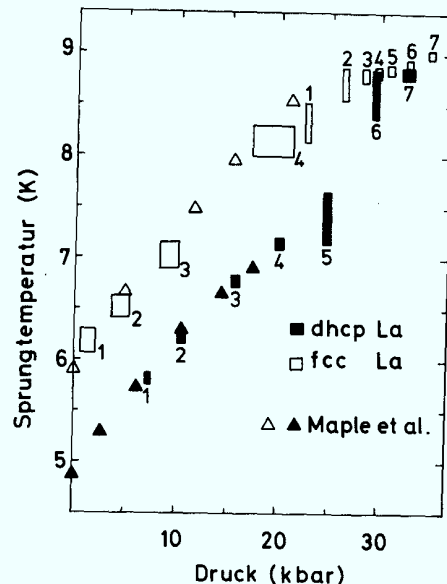


Abb. 14:

Die Sprungtemperatur T_C des dhcp- und fcc-Lanthans in Abhängigkeit vom Druck. Hier wurde der Druck bei Zimmertemperatur erhöht. Anschließend wurde die Probe abgekühlt und die Sprungtemperatur gemessen.

Unsere Messungen von T_C ergeben jedoch für fcc-Lanthan einen etwas geringeren Anstieg im Vergleich zu den Daten von Maple et al. Der $T_C(p)$ -Verlauf in beiden Phasen zeigt bis ca. 23 kbar ein glattes Verhalten. In einer Meßreihe mit fcc-Lanthan, in der der Druck beginnend bei 22,7 kbar in kleinen Schritten bis 35,1 kbar erhöht wurde, durchläuft T_C einen Sattelpunkt bei etwa 30 kbar. Eine Meßreihe beginnend mit der dhcp-Phase zeigt eine starke Verbreiterung der Übergangskurve bei 24,8 kbar (ausgefüllte Rechtecke, Messung 5). Bei höheren Drücken ≥ 30 kbar (Messung 6,7) fallen die Übergangskurven mit denen der fcc-Phase zusammen und werden wieder schärfer.

Die in Abbildung 14 wiedergegebenen Meßresultate ergeben sich bei einem Meßverfahren, bei dem der Druck bei Zimmertemperatur erhöht wurde. Anschließend wurde die Probe zur

Messung von T_C auf die Temperatur des flüssigen Heliums abgekühlt.

In einem anderen Meßverfahren wurde nach dem ersten Andrücken und anschließendem Abkühlen der Druck bei der Temperatur des flüssigen Heliums erhöht, so daß die Temperatur der Probe während der ganzen Meßreihe immer unterhalb von 15 Kelvin lag. Das Ergebnis ist in Abbildung 15 dargestellt. Die Sprungtemperatur von dhcp-Lanthan folgt zunächst der gestrichelten Linie, die aus Abbildung 13 übernommen wurde.

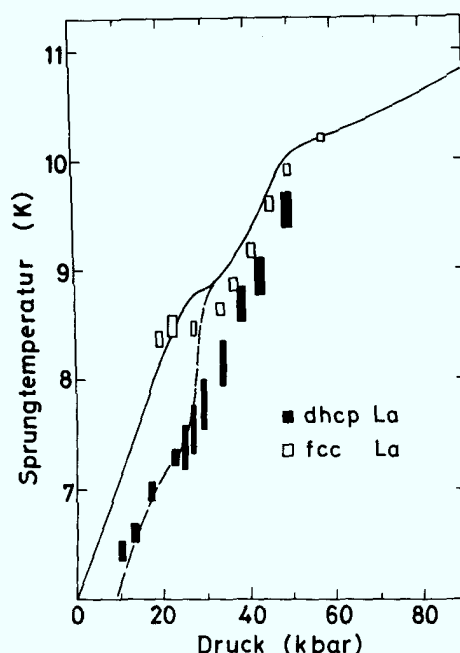


Abb. 15:

Die Sprungtemperatur des als dhcp und fcc präparierten Lanthans in Abhängigkeit vom Druck, wenn man diesen bei der Temperatur des flüssigen Heliums erhöht. Die $T_C(p)$ -Abhängigkeit, die sich ergibt, wenn man den Druck bei Zimmertemperatur erhöht, wurde aus Abb. 13 entnommen. Die durchgehende Linie gibt den Verlauf der fcc-Phase und die gestrichelte Linie den Verlauf der dhcp-Phase wieder.

Bei 23 kbar tritt eine starke Verbreiterung des supraleitenden Überganges auf, der gegenüber der gestrichelten

Linie deutlich zu höheren Drücken hin verschoben ist. Eine Meßreihe an fcc-Lanthan beginnend bei 19,4 kbar ergibt wieder einen Sattelpunkt. Dieser liegt bei etwas tieferen Temperaturen und etwas kleineren Drücken gegenüber der Meßreihe, bei der der Druck bei Zimmertemperatur erhöht wurde (durchgezogene Kurve).

Im Druckbereich oberhalb von 35 kbar findet man einen annähernd linearen Anstieg von $T_c(p)$ (Abb. 13).

Bei 53 kbar geht die Steigung $\frac{\Delta T_c}{\Delta p}$ von dem Wert $7 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ/\text{bar}$ plötzlich auf den Wert $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ/\text{bar}$ zurück. Die Schärfe dieses Knickes ergibt sich noch deutlicher aus Abbildung 16, die einen vergrößerten Ausschnitt aus Abbildung 13 darstellt. In diesen Meßreihen wurde der Druck

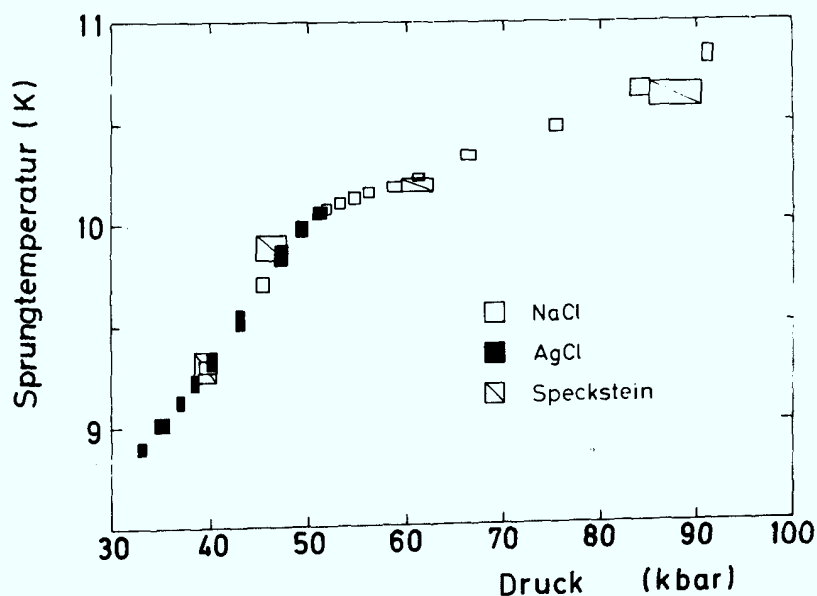


Abb. 16:

Die supraleitende Sprungtemperatur des Lanthans in Abhängigkeit vom Druck.
Die Benutzung verschiedener Druckübertragungsmedien sichert die Unabhängigkeit der Meßergebnisse von der Druckzelle.

ausschließlich bei Zimmertemperatur variiert. Dieser Verlauf ergibt sich reversibel sowohl beim Andrücken als auch beim Entlasten.

In Abbildung 17 sind die Messungen wiedergegeben, bei denen der Druck bei der Temperatur des flüssigen Heliums erhöht und verringert wurde. Hier zeigt sich beim Andrücken eine

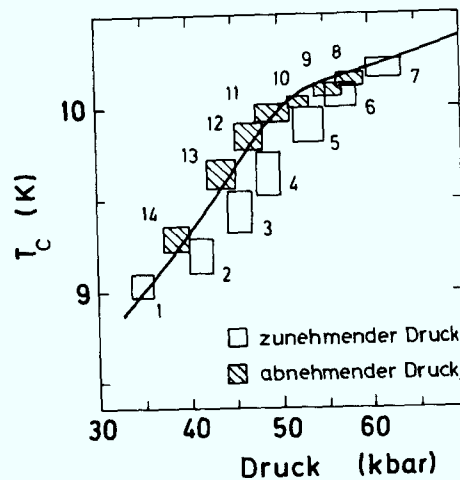


Abb. 17:

Die Sprungtemperatur T_c des Lanthans in Abhängigkeit vom Druck.

Die Probe wurde bei der Temperatur des flüssigen Heliums be- und entlastet. Die beim Andrücken entstehende Verschiebung der $T_c(p)$ -Kurve kann ein Hinweis dafür sein, daß die $\alpha \rightarrow \alpha'$ -Umwandlung verzögert ist.

deutliche Verschiebung des $T_c(p)$ -Verlaufes zu höheren Drücken hin. Erst oberhalb von 60 kbar geht dieser Verlauf in die durchgezogene Kurve über, die sich aus Abbildung 16 ergibt. Beim Entlasten folgen die Daten recht genau der durchgezogenen Kurve.

b) Elektrischer Widerstand

Zwischen 23 kbar und 35 kbar zeigt der elektrische Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur eine Hysterese. Dieses Verhalten des Widerstandes wurde beobachtet unabhängig von der Ausgangsphase der Probe.

Abbildung 18 gibt einige typische Kurvenformen wieder. Zwischen 23 kbar und 28 kbar bildet sich eine Widerstandshysterese aus, deren Fläche mit dem Druck zunimmt. Oberhalb von 28 kbar verringert sich das Ausmaß der Hysterese wieder. Aus Abbildung 18 ist ersichtlich, daß die Tempe-

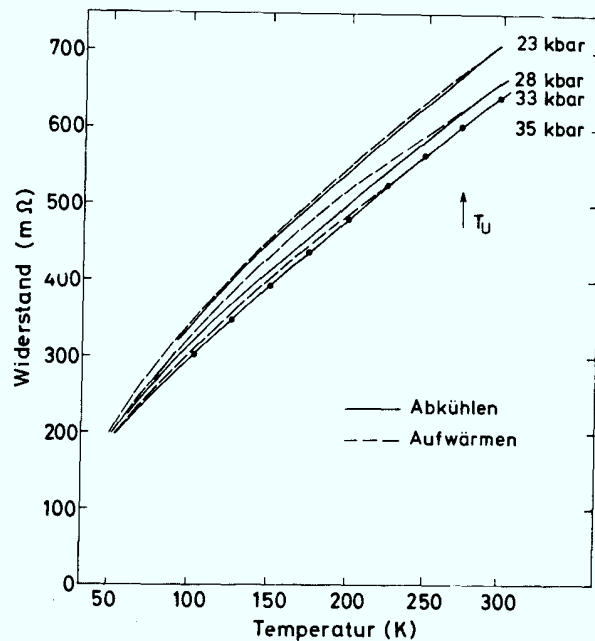


Abb. 18:

Der Widerstand des Lanthans in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Drücken. Im Druckbereich zwischen 23 kbar und 35 kbar weisen die Widerstandskurven ein hysteretisches Verhalten auf. Meßreihen mit einem als fcc und als dhcp präparierten Lanthan zeigen analoges Verhalten.

ratur T_U , die das obere Ende der Hysterese kennzeichnet, mit wachsendem Druck fällt. In Tabelle 3 wird T_U für verschiedene Drücke angegeben.

Unterhalb von 23 kbar wurden im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Hysteresen beobachtet.

Tabelle 3: Die Temperatur des oberen Endes der Hysterese in Abhängigkeit vom Druck

Druck/kbar	T_U/K
26,5	285
28,0	275
29,8	270
31,2	260
33,0	225

Oberhalb von 35 kbar wurde eine weitere Anomalie des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur gefunden. Diese wird in Abbildung 19 wiedergegeben.

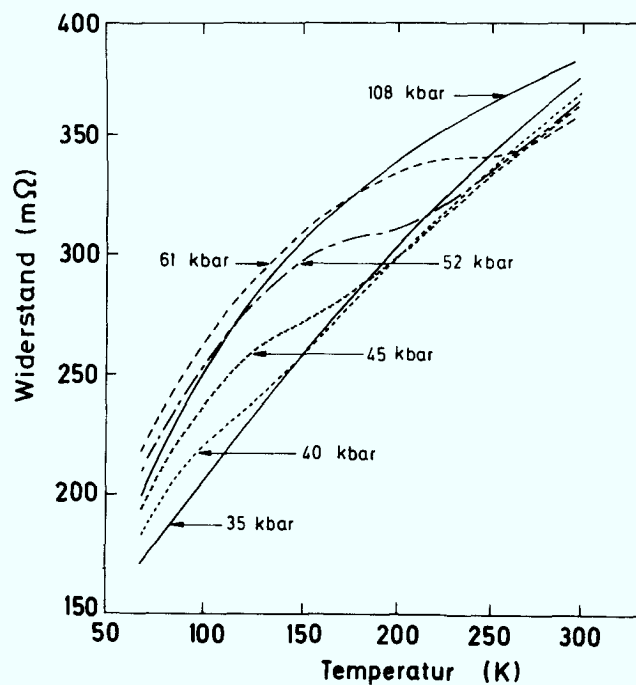


Abb. 19:

Der Widerstand des Lanthans in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Drücken. Die Wendepunkte $T_W(P)$ wurden in das Phasendiagramm des Lanthans (Abb. 22) eingezeichnet.

Hier findet ein Übergang von einer schwach gekrümmten Kurvenform bei 35 kbar zu einer stark gekrümmten Kurvenform oberhalb von 80 kbar statt. In diesem Druckbereich besitzt der $R(T)$ -Verlauf einen Wendepunkt bei $T_W(p)$. Diese Temperatur steigt mit dem Druck an und erreicht bei 75 kbar 300 Kelvin.

Es wurde geprüft, ob die Kurven beim Aufwärmen und Abkühlen reversibel sind. Dabei zeigte sich, daß eine etwa vorhandene Hysterese innerhalb der in Abbildung 19 angegebenen Strichstärke liegt. Außerdem ergab sich, daß die Lage der Wendepunkte unabhängig von der Ausgangsphase war.

Weiterhin ist die Temperatur des Wendepunktes eine eindeutige Funktion des Druckes, unabhängig davon, ob der Druck beim Andrücken oder Entlasten eingestellt wird.

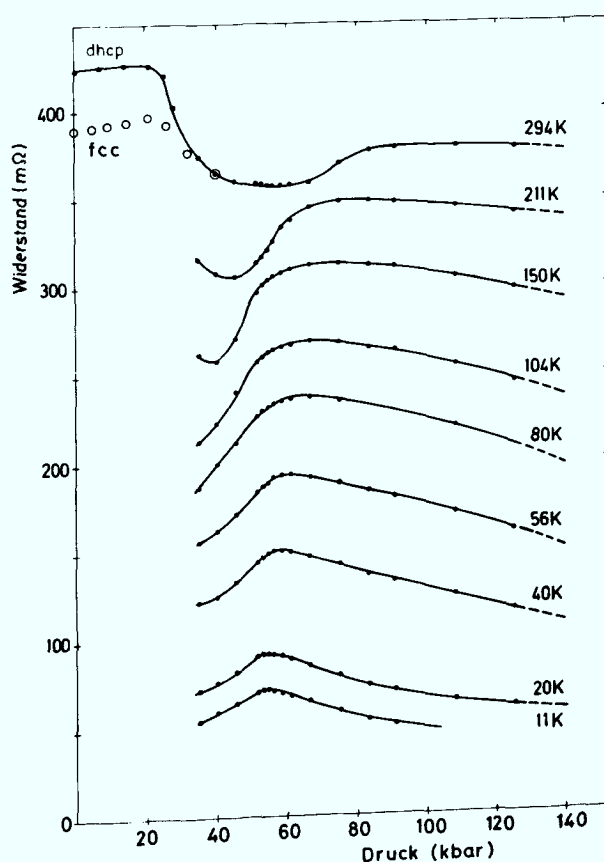


Abb. 20:

Der Widerstand eines als dhcp präparierten Lanthans in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Druck. Auch die als fcc präparierten Proben zeigen einen Widerstandsabfall oberhalb von 23 kbar.

In Abbildung 20 sind Isothermen des Widerstandes in Abhängigkeit vom Druck aufgetragen. Diese Kurven gehen aus Widerstandsmessungen bei konstantem Druck hervor. Eine besondere physikalische Eigenschaft des Lanthans ist das deutliche Maximum der 11 K-Isotherme bei ca. 53 kbar. Unabhängige Meßreihen ergeben mit großer Reproduzierbarkeit für die Lage des Maximums denselben Druck innerhalb von 1 kbar.

Abbildung 21 gibt die 11 K-Isotherme im vergrößerten Maßstab wieder. Zusätzlich wurde in diese Abbildung die Differenz der Widerstände $R_{20K} - R_{11K}$ eingetragen. Diese

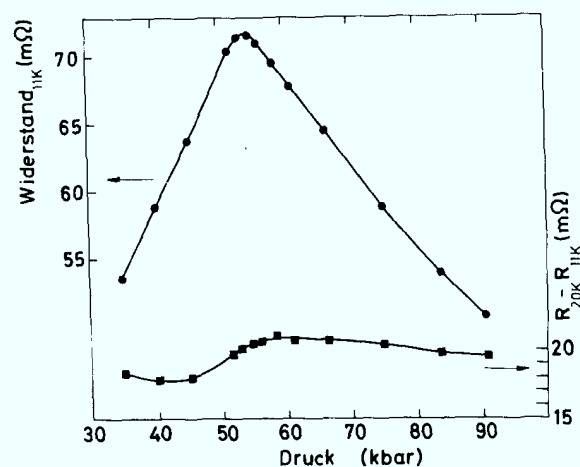


Abb. 21:

Der Restwiderstand des Lanthans in Abhängigkeit vom Druck. Da der Restwiderstand nur aus dem Widerstand bei 11 K bestimmt werden konnte, war es notwendig, sicherzustellen, daß sich das Maximum nicht aus dem phononischen Anteil des Widerstandes ergibt. Deshalb wurde $R_{20K} - R_{11K}$ in Abhängigkeit vom Druck zusätzlich in das Diagramm eingezeichnet.

Differenz, die den phononischen Anteil des Widerstandes zwischen 11 K und 20 K darstellt, ändert sich im Gegensatz zur 11 K-Isotherme nur wenig mit dem Druck. Daraus kann man ableiten, daß das ausgeprägte Maximum bei der 11 K-Isotherme dem Restwiderstand zuzuordnen ist.

Ein weiteres auffälliges Merkmal der Isothermen in Abbildung 20 ist das Minimum, das bei Temperaturen ≥ 150 K deutlich zu sehen ist.

Das Minimum hat zwei verschiedene Ursachen:

Der anfängliche Abfall ist eine Folge der dhcp-fcc-Phasenumwandlung. Diese Umwandlung ist bei Zimmertemperatur mit einem Widerstandsabfall von 15 % verbunden. Der darauffolgende Anstieg ergibt sich aus dem Auftreten der Wendepunkte in den $R(T)$ -Kurven oberhalb von 35 kbar.

Es soll an dieser Stelle deutlich darauf hingewiesen werden, daß das Maximum der Isothermen, das zu tiefen Temperaturen immer ausgeprägter wird, zwei ganz verschiedene Ursachen hat. Bei Zimmertemperatur ergibt sich das Maximum aus dem Widerstandsanstieg, der durch das Auftreten der Wendepunkte verursacht wird. Bei der Temperatur des flüssigen Heliums wird es eindeutig durch den Restwiderstand hervorgerufen.

VI. DISKUSSION DER ERGEBNISSE AN HAND EINES HYPOTHETISCHEN PHASENDIAGRAMMS

Einige der im Folgenden zu diskutierenden Meßergebnisse weisen auf eine mögliche Isomorphie des Phasendiagramms des Lanthans mit dem des Cers hin. Diesem Gedanken folgend haben wir ein dem Cer ähnliches hypothetisches Phasendiagramm entworfen (Abb. 22).

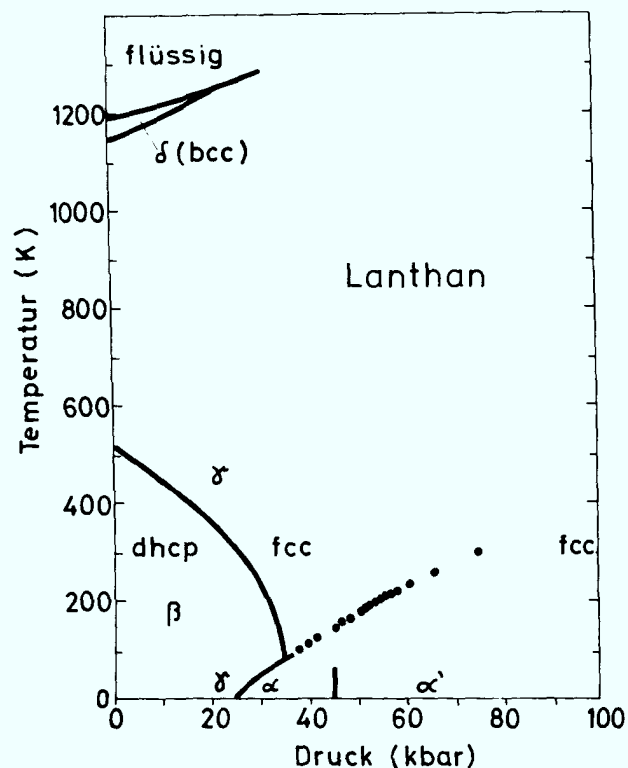


Abb. 22:

Das hypothetische Phasendiagramm des Lanthans. Diese Darstellung des Phasendiagramms weist eine große Ähnlichkeit mit dem des Cers (siehe Abb. 3) auf. Für die Diskussion der Meßergebnisse an Hand dieses neuen Phasendiagramms erschien es uns sinnvoll, die Bezeichnung aus dem Phasendiagramm des Cers zu übernehmen.

Das aus der Literatur bekannte Phasendiagramm wurde um zwei weitere Phasengrenzen erweitert.

a) Der Druckbereich oberhalb von 35 kbar

Die wichtigste Neuerung besteht in einer zusätzlichen Phasengrenze, die bei etwa 45 kbar in $T = 0\text{ K}$ einmündet. Wie sich aus Abbildung 22 ergibt, haben wir die Phase unterhalb 45 kbar mit α und bei höheren Drücken mit α' bezeichnet. Für die Interpretation unserer Meßdaten nehmen wir an, daß die Probe in einem breiten Druckbereich von 35 bis 53 kbar in einer Phasenmischung vorliegt. Im Folgenden soll erläutert werden, wie man im Rahmen unseres Modells das Verhalten der Sprungtemperatur und des Restwiderstandes in Abhängigkeit vom Druck verstehen kann.

Eine mögliche Interpretation der Messungen wird dadurch erschwert, daß sich bei der Druckänderung bei Zimmertemperatur andere Meßdaten (Abb. 16,21) ergaben als bei der Druckänderung bei der Temperatur des flüssigen Heliums (Abb. 17,23).

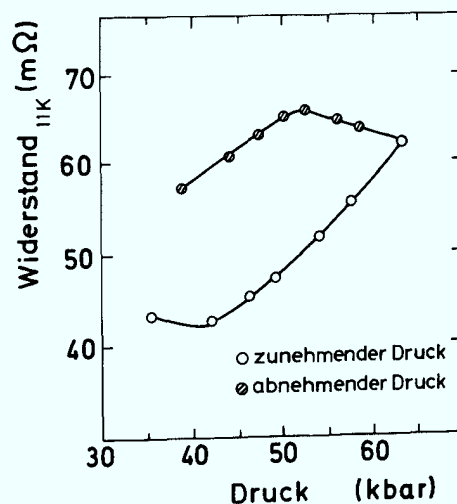


Abb. 23:

Der Restwiderstand des Lanthans in Abhängigkeit vom Druck. Diese Werte stammen aus der Meßreihe, deren T_C -Werte in Abbildung 17 angegeben werden.

Aus diesem Grunde wollen wir zuerst eine Erklärung der Meßdaten aus Abbildung 16 bzw. 21 liefern. Anschließend zeigen

wir, daß eine Verzögerung der Phasenumwandlung bei tiefen Temperaturen die Meßdaten aus Abbildung 17 bzw. 23 erklärt.

Wir nehmen an, daß der $T_c(p)$ -Verlauf der reinen α -Phase der in Abbildung 24a hypothetisch eingezeichneten, gestrichelten

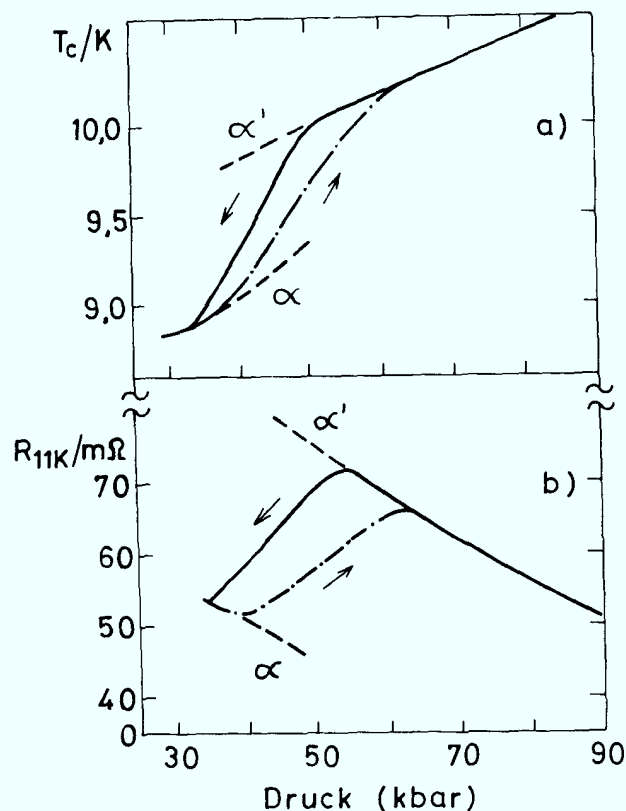


Abb. 24 a) und b):

Der hypothetische $T_c(p)$ - und $R_{11K}(p)$ -Verlauf der α - und α' -Phase.

Linie entspricht. Der hypothetische Verlauf der α' -Phase ergibt sich aus der Verlängerung der oberhalb von 53 kbar gemessenen $T_c(p)$ -Daten und liegt um ca. 1 Kelvin höher als bei der α -Phase.

Die wirklich gemessene Abhängigkeit der Sprungtemperatur vom Druck ergibt sich aus dem mit dem Druck relativ zur α -Phase zunehmenden Gehalt an α' -Phase. Wir stellen uns vor, daß die Zwischenwerte der Sprungtemperatur zwischen denen der reinen Phasen liegen. Dieses wurde schon bei Normal-

druck bei einer Phasenmischung von dhcp- und fcc-Lanthan beobachtet und durch den "proximity"-Effekt erklärt.

Wird der Druck bei der Temperatur des flüssigen Heliums variiert, ergibt sich, wie wir aus Abb. 17 ansehen, beim Andrücken eine deutliche Verschiebung des $T_c(p)$ -Verlaufes zu höheren Drücken hin. Dieses läßt sich so deuten, daß der $\alpha - \alpha'$ -Phasenübergang auch bei tiefen Temperaturen abläuft, wobei sich allerdings eine kleine Verzögerung ergibt. Beim Entlasten bei tiefer Temperatur fanden wir erstaunlicherweise keine Verzögerung des $T_c(p)$ -Verlaufes. Aus diesem Grund vermuten wir, daß die $\alpha' \rightarrow \alpha$ -Umwandlung im Gegensatz zur $\alpha \rightarrow \alpha'$ -Umwandlung auch bei tiefer Temperatur verzögerungsfrei stattfindet.

Mit demselben Modell können wir auch den Verlauf des Restwiderstandes R_R in Abhängigkeit vom Druck p (Abb. 21) verstehen.

Der hypothetische Verlauf von $R_{11K}(p)$ für die reine α -Phase ist in Abbildung 24b) eingezeichnet. Der $R_{11K}(p)$ -Verlauf der reinen α' -Phase unterhalb von 53 kbar ergibt sich aus der Extrapolation der oberhalb von 53 kbar gemessenen Werte. Das gemessene Maximum des Restwiderstandes in Abbildung 21 hat zwei verschiedene Ursachen:

- Unterhalb von 53 kbar geht der Widerstand mit wachsendem Druck von dem hypothetischen Verlauf bei der reinen α -Phase zu dem bei der α' -Phase über, entsprechend dem zunehmenden Anteil dieser Phase in der Probe.
- Oberhalb von 53 kbar besteht die Probe nur noch aus α' -Phase, und die gemessenen Werte entsprechen dem Widerstandsverlauf der reinen Phase.

Eine zusätzliche Information über das Verhalten des Restwiderstandes in Abhängigkeit vom Druck bekommen wir, wenn der Druck bei der Temperatur des flüssigen Heliums variiert wird (Abb. 23).

Es erscheint zunächst erstaunlich, daß beim Andrücken bei tiefer Temperatur der Restwiderstand fällt und erst später oberhalb von 40 kbar den aus Abbildung 21 bekannten Anstieg zeigt. Verständlich wird diese Tatsache aber durch die aus Abbildung 17 gefolgerte Verzögerung des $\alpha \rightarrow \alpha'$ -Übergangs. Der Widerstandsverlauf ist somit bis 40 kbar charakteristisch für die reine α -Phase. Oberhalb von 60 kbar mündet der Widerstand in den Verlauf der reinen α' -Phase ein. Bei der in Abbildung 23 angegebenen Meßreihe wurde die Probe wieder entlastet, nachdem sich die α' -Phase fast vollständig gebildet hatte.

Wir sehen es als besonders überzeugendes Argument an, daß der Restwiderstand bei der Tieftemperaturentlastung unmittelbar unterhalb von 53 kbar zum Wert der α -Phase abfällt, ein Verhalten, das wir aufgrund des an derselben Probe gemessenen $T_c(p)$ -Verlaufes erwartet hätten. Nach jedem Durchlauf der Hysterese bei tiefer Temperatur (Abb. 23) erhöht sich der Restwiderstand der Probe. Diese Erhöhung konnte durch ein Tempern der Probe bei Zimmertemperatur rückgängig gemacht werden.

Wir vermuten, daß die $\alpha - \alpha'$ -Phasengrenze nur geringe Druckabhängigkeit besitzt und bei höheren Temperaturen in einem kritischen Punkt endet.

Die Struktur der α -Phase und der α' -Phase ist mit großer Wahrscheinlichkeit aus den folgenden Gründen fcc: Röntgenographische Strukturuntersuchungen bei Zimmertemperatur bis 120 kbar von Syassen und Holzapfel (43) haben gezeigt, daß das Lanthan oberhalb von 28 kbar ausschließlich in der fcc-Phase stabil ist. Damit wurde gezeigt, daß die Wendepunktsanomalie (Abb. 19) nicht mit einem Symmetriewechsel verbunden ist. Da sich bei tieferen Temperaturen aus unseren Messungen des $R(T)$ -Verlaufes bei konstantem Druck keine weitere Anomalie ergab, schließen wir, daß oberhalb von 35 kbar die fcc-Struktur auch dort vorliegt.

Eine weitere, interessante Eigenschaft des Lanthans finden wir oberhalb von 35 kbar zwischen 100 und 300 K. Hier treten die in Abbildung 19 wiedergegebenen Wendepunkte $T_W(P)$ des $R(T)$ -Verlaufes bei konstantem Druck auf. Sie wurden in unser hypothetisches Phasendiagramm als schwarze Kreise eingetragen.

Oberhalb von Zimmertemperatur konnte die Lage der Wendepunkte aus experimentellen Gründen nicht ermittelt werden.

Die erwähnte Hysteresefreiheit der Widerstandskurven im Bereich des Wendepunktes läßt schließen, daß es sich bei dieser Erscheinung nicht um eine Phasenumwandlung erster Art handelt. Das Auftreten der Wendepunkte führen wir auf ein Weichwerden bestimmter Phononenzweige zurück, das im Temperaturbereich des Wendepunktes verstärkt auftritt. Am dhcp-Lanthan wurde ein Weichwerden von Phononen von Wühl et al. (44) bei tiefen Temperaturen und Drücken bis 17 kbar mit Hilfe von Tunnelmessungen nachgewiesen.

Die durch die Wendepunktstemperaturen bestimmte Linie geht bei tieferen Temperaturen und kleineren Drücken möglicherweise in eine Phasengrenze erster Art über, die bei ca. 25 kbar in $T = 0$ K einmündet. Es liegt auch hier nahe zu vermuten, daß diese Phasengrenze in einem kritischen Punkt beginnt.

Dieses ergibt sich aus Messungen der Supraleitung und des elektrischen Widerstandes, der uns im Gegensatz zur Supraleitung auch Informationen bei höheren Temperaturen bis 300 K liefert.

b) Der Druckbereich unterhalb von 35 kbar

In diesem Druckbereich liegt nicht die Fülle von Daten vor wie bei höheren Drücken. Dieser Umstand zusammen mit der Tatsache, daß das Phasendiagramm hier komplizierter als bei hohen Drücken zu sein scheint, verleiht der Interpretation der

Meßergebnisse etwas unsicheren Charakter. Dennoch haben wir ein in sich konsistentes Modell für diesen Druckbereich entwickeln können.

Für den Verlauf der β - γ -Phasengrenze haben wir die folgende Information: Bei Normaldruck liegt die Temperatur der β - γ -Phasenumwandlung bei ca. 500 K. Bei höheren Drücken setzt in unseren Messungen in Übereinstimmung mit der Literatur die β - γ -Umwandlung bei Zimmertemperatur sehr reproduzierbar bei ca. 23 kbar ein. Eine Extrapolation der Phasengrenzkurve zu tiefen Temperaturen hin läßt eine Einmündung weit oberhalb von diesem Druck bei $T = 0$ vermuten.

Erstaunlicherweise zeigen aber unsere $T_c(p)$ -Messungen, bei denen der Druck bei tiefen Temperaturen angelegt wurde (Abb. 15), eine plötzliche Verbreiterung der Sprungkurven ab 23 kbar. Wir schreiben das dem Einsetzen der β - α -Umwandlung zu.

Den tiefer liegenden $T_c(p)$ -Verlauf im Vergleich zu dem aus Abbildung 14 hervorgehenden Verlauf deuten wir dahin, daß sich die β - α -Umwandlung bei tiefen Temperaturen nur sehr unvollständig einstellt. Zusätzlich sehen wir im Restwiderstand in diesem Druckbereich einen starken Anstieg (Abb. 25).

Diese Beobachtung führt uns zu der Annahme, daß die α - β -Phasengrenze bei etwa 25 kbar in $T = 0$ K einmündet. Es gibt jedoch einen Anhaltspunkt dafür, daß der Existenzbereich der dhcp-Phase sich bei Temperaturen von etwa 100 K bis 35 kbar erstreckt.

Das Auftreten der hysteretischen Widerstandskurven (Abb. 18) im Druckbereich von 23 bis 35 kbar deuten wir folgendermaßen: Proben, die ursprünglich in der β -Phase vorlagen, wandeln sich, beginnend bei 23 kbar, über einen gewissen Druckbereich um, wie aus dem Verlauf des Zimmertemperaturwiderstandes (Abb. 20) ersichtlich ist.

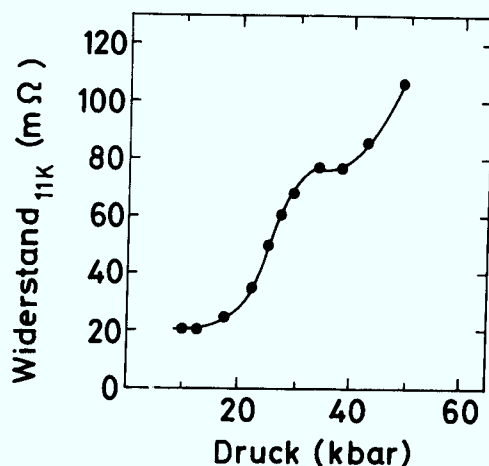


Abb. 25:

Der Restwiderstand des dhcp-Lanthans in Abhängigkeit vom Druck. Die Werte wurden aus der in Abb. 15 angegebenen Meßreihe entnommen.

Wir stellen uns vor, daß beim Abkühlen der Proben eine Rückumwandlung der neu gebildeten γ -Phase in die bei tiefen Temperaturen thermodynamisch stabile β -Phase erfolgt.

Beim Wiederaufwärmen werden dann höhere Widerstandswerte gefunden als beim Abkühlen, entsprechend dem höheren Anteil an dhcp-Phase, die den höheren spezifischen Widerstand besitzt. Bei der $\beta - \gamma$ -Phasenlinie wandelt sich dieser zusätzliche Anteil an β -Phase wieder in die γ -Phase zurück, wobei sich die Hysterese schließt.

Auffallend ist, daß mit zunehmendem Druck das obere Ende der Hysteresen sich zu tiefen Temperaturen verschiebt. Dieses ist im Einklang mit der Vorstellung, daß die Hysterese durch den $\beta - \gamma$ -Phasenwechsel bedingt ist.

Da bei 35 kbar keine Widerstandshysterese beobachtet wurde, nehmen wir an, daß die $\beta - \gamma$ -Phasengrenze dort in einem Tripelpunkt an der $\gamma - \alpha$ -Phasengrenze endet.

Wie kann man nun in diesem Bild verstehen, daß auch bei einer Probe, die zu Anfang in der fcc-Struktur vorlag,

ähnliche Widerstandshysteresen gefunden wurden? Wir vermuten, daß beim Andrücken in unserer Druckzelle mit einem festen Druckübertragungsmedium durch Kaltverformung eine fcc-Probe unterhalb von 23 kbar partiell in dhcp-Lanthan umgewandelt wird.

Diese Vorstellung wird gestützt durch die Tatsache, daß auch fcc-Proben oberhalb von 23 kbar einen Widerstandsabfall zeigen, der in der Regel nur halb so groß war wie der einer dhcp-Probe (Abb. 20). Es sei betont, daß diese Interpretation des Widerstandsabfalls im Gegensatz steht zu der von King und Harris (11) postulierten fcc-fcc'-Umwandlung^{†)}.

Die offensichtlich beträchtlichen Anteile an dhcp-Phase verursachen oberhalb von 23 kbar das hysteretische Verhalten des Widerstandes ähnlich wie im Falle einer ursprünglich reinen dhcp-Probe.

Es muß im Rahmen dieses Modells als erstaunlich angesehen werden, daß der durch Kaltverformung erzeugte Anteil an dhcp-Phase den $T_c(p)$ -Verlauf der fcc-Phase offensichtlich nur schwach beeinflusst. Wir entnehmen das aus der relativ guten Übereinstimmung unserer Meßdaten mit denen von Maple et al., die in Abbildung 14 gegenübergestellt werden. Bei uns liegen die Sprungtemperaturen im 20 kbar-Bereich nur um einige Zehntel Kelvin tiefer.

Der annähernd horizontale $T_c(p)$ -Verlauf, der sich an den steilen Anstieg des fcc-Verlaufes anschließt, schreiben wir dem der reinen α -Phase zu. Diese Phase wird nach unserem Phasendiagramm (Abb. 22) oberhalb von 23 kbar bei tiefen Temperaturen stabil und begrenzt dadurch das Stabilitätsgebiet der β -Phase genauso wie das der γ -Phase. Im unteren Druckbereich finden wir bei der β -Phase scharfe Übergangskurven in guter Übereinstimmung mit Maple et al..

^{†)} Wir vermuten die Existenz einer solchen fcc-fcc'-Umwandlung erst bei viel tieferen Temperaturen.

Die plötzliche Verbreiterung der Sprungskurven bei 24,8 kbar und 29,4 kbar ist auf den Beginn der $\beta - \gamma$ -Umwandlung bei Zimmertemperatur und der $\gamma - \alpha$ -Umwandlung beim anschließenden Abkühlen zurückzuführen. Bei 32,5 kbar wird die Sprungtemperatur der reinen α -Phase gefunden, wobei ein kleiner Teil von tiefer springender β -Phase in der Probe noch verblieben sein kann.

Nach Abschluß des Modells möchten wir noch einmal darauf hinweisen, daß die Vorstellung der $\alpha - \beta$ bzw. $\gamma - \alpha$ -Umwandlung die Meßdaten nicht in dem Maße verstehen läßt, wie es bei der $\alpha - \alpha'$ -Phasenumwandlung der Fall war.

Der Sattelpunkt im $T_c(p)$ -Verlauf der fcc-Phase, den man beim Andrücken bei Zimmertemperatur oberhalb von 23 kbar findet, verschiebt sich zu kleineren Drücken und kleineren Temperaturen, wenn man bei tiefen Temperaturen den Druck erhöht. Diese Beobachtung bleibt unverstanden, da man erwartet, daß in Analogie zur $\alpha \rightarrow \alpha'$ -Umwandlung auch die $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Umwandlung bei tiefen Temperaturen verzögert auftritt und zu höheren Drücken verschoben wird.

Nach heutiger Kenntnis sind Praseodym und Neodym wie das Lanthan bei Normaldruck und Zimmertemperatur in der dhcp-Struktur stabil, die bei höheren Drücken in die fcc-Struktur übergeht. Der Zimmertemperaturwiderstand als Funktion des Druckes zeigt auch bei Praseodym (45) und Neodym (46) nach einem Abfall bei der dhcp-fcc-Umwandlung einen erneuten Anstieg, wie wir es auch beim Lanthan oberhalb von 70 kbar beobachten konnten (Abb. 20).

Man könnte deshalb vermuten, daß auch bei Praseodym und Neodym Wendepunkte in $R(T)$ auftreten.

c) Der Druckbereich um 200 kbar

Die vorliegenden Ergebnisse in $T_c(p)$ stehen in einem Widerspruch zu denen von Zarubina (47). Dort wurde ebenfalls der $T_c(p)$ -Verlauf des Lanthans bis 220 kbar bestimmt. Die auffälligste Diskrepanz zu unseren Resultaten besteht darin, daß Zarubina oberhalb von ca. 100 kbar eine druckunabhängige Sprungtemperatur beobachtet.

Unsere Messungen dagegen zeigen bei etwa 120 kbar einen verstärkten Anstieg und ein Eintreten der Sättigung erst bei den höchsten Drücken in der Gegend von 200 kbar.

Die Druckunabhängigkeit von T_c im 200 kbar-Bereich (Abb. 13) kann mit bestehenden Theorien verglichen werden.

Nach Ratto et al. (15) ist eine Sättigung zu erwarten, wenn das 4f-Niveau weit genug oberhalb der Fermikante liegt.

Eine Erweiterung des Modells von Ratto et al. wurde kürzlich von Appel (48) gegeben, wobei ein wesentlicher Anteil der hohen Sprungtemperatur einem Phononenaustausch zwischen d und f Elektronen zugeschrieben wird. Im Gegensatz zu dem Modell von Ratto et al. bewirkt dieser Mechanismus nach dem Maximum wieder einen Abfall von T_c bei höheren Drücken.

Nach Wühl et al. (44) wird der Anstieg der Sprungtemperatur mit dem Druck ganz wesentlich durch ein Weicherwerden der niederfrequenten Phononenzweige verursacht. Unter der Annahme, daß Anteile des Phononenspektrums auch bei den höchsten Drücken ständig weicher werden, ergibt sich eine weitere Möglichkeit für das Auftreten von einem maximalen T_c . Im Jahre 1968 hat McMillan (44) eine Theorie der stark koppelnden Supraleiter veröffentlicht. Er macht dabei die interessante Voraussage der Existenz einer maximalen Sprungtemperatur für einen gegebenen Supraleiter, wenn man durch einen Mechanismus (z.B. Legieren) das Phononenspektrum immer weicher macht.

Es erscheint durchaus denkbar, daß im Falle des Lanthans der Druck der geeignete Mechanismus ist. Es ist also nicht ausgeschlossen, daß die bei 200 kbar beobachtete Sättigung in $T_c(p)$ das McMillan-Maximum dieses Systems ist.

VII. ZUSAMMENFASSUNG

Mit Widerstandsmessungen unter Druck bis über 200 kbar und bei tiefen Temperaturen wurde für Lanthan die Abhängigkeit der Übergangstemperatur zur Supraleitung vom Druck mit hoher Genauigkeit untersucht. Bei etwa 200 kbar haben wir eindeutig eine Sättigung des $T_c(p)$ -Verlaufes bei 12,9 Kelvin gefunden. Im 25 kbar- und 50 kbar-Bereich zeigt die starke positive Druckabhängigkeit der Sprungtemperatur markante Anomalien.

Diese ließen sich nicht im Rahmen des aus der Literatur bekannten Temperatur-Druck-Phasendiagramms deuten. Das Verhalten des Lanthans weist eine große Ähnlichkeit mit dem des Cers auf. Das hat uns veranlaßt, versuchsweise für das Lanthan ein dem Cer isomorphes Phasendiagramm zu entwerfen, das im Einklang mit unseren experimentellen Resultaten ist.

Dieses hypothetische Phasendiagramm enthält zwei zusätzliche Phasengrenzen erster Art bei der Temperatur des flüssigen Heliums. Sie werden von einem fcc-Stabilitätsbereich umgeben und enden möglicherweise in einem kritischen Punkt. Dieses impliziert, daß sie unterschiedliche fcc-Phasen voneinander trennen.

Hochauflösende röntgenographische Strukturuntersuchungen bei Temperaturen < 300 K unter Druck sind noch notwendig, um die Richtigkeit dieses Phasendiagramms sicherzustellen.

Diese Arbeit stand unter der Idee, experimentelle Grundlagen für die Beantwortung der Frage zu schaffen, ob ein 4f-Niveau die physikalischen Eigenschaften des Lanthans beeinflusst.

Die vorliegenden Resultate geben einen weiteren Hinweis darauf, daß es sich beim Lanthan nicht um ein reines d-Band-Metall handelt wie beim Sc, Y und Lu, sondern daß das Lanthan den leichten Seltenen Erden zuzuordnen ist.

Ich danke Herrn Dr. J. Wittig für die Anregung zu dieser Arbeit und für vielerlei Rat und Hilfe bei ihrer Durchführung.

Den Herren Professor W. Buckel und Professor S. Methfessel danke ich für ihr Interesse an dieser Arbeit und für viele Diskussionen.

Ebenfalls gilt mein Dank den Mitarbeitern der KFA Jülich, die mir während dieser Arbeit mit Rat und Tat geholfen haben und ganz besonders aber Herrn Professor G. Eilenberger.

Die Herren Dr. K. Syassen und Dr. W.B. Holzapfel am Max-Planck-Institut in Stuttgart haben mir freundlicherweise ihre Resultate vor der Veröffentlichung mitgeteilt, und ich möchte ihnen dafür besonders danken.

VIII. Anhang:

DAS PHASENDIAGRAMM DES AgCl

Als Druckübertragungsmedium bei Druckzellen nach dem Bridgman-Prinzip wird das AgCl am häufigsten verwendet. Aus diesem Grunde haben wir AgCl eingehend mit den uns zur Verfügung stehenden Meßmethoden untersucht (Abb.26), bevor wir uns anderen Halogeniden zugewandt haben.

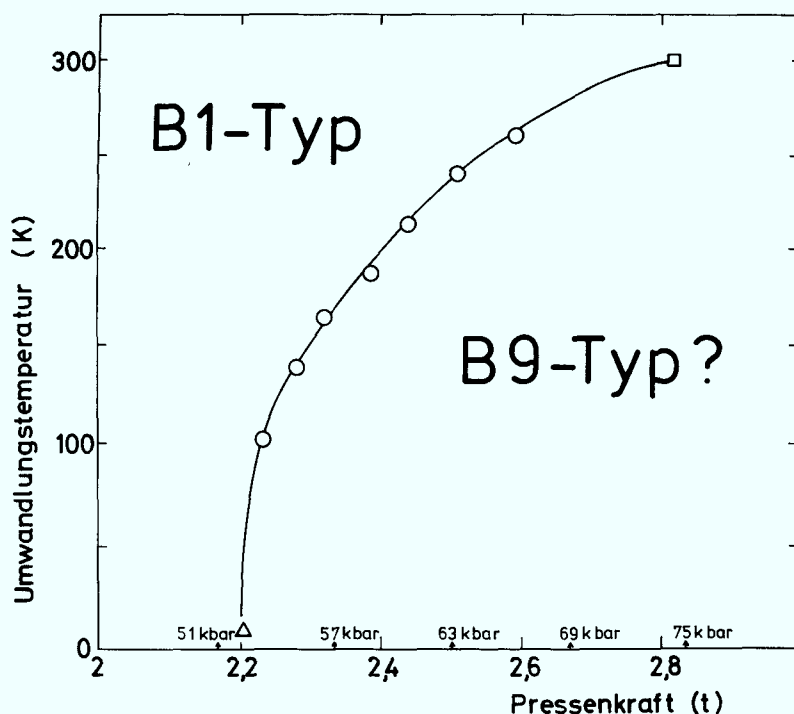


Abb. 26:

Das Phasendiagramm von AgCl.

Die Kreise geben das Einsetzen der AgCl-Umwandlung beim Abkühlen an. Diese Werte wurden aus Widerstandsmessungen an der Bleiprobe (Abb.27) entnommen. Der Druck bei Zimmertemperatur (□) ergibt sich aus Ref.34. Der Wert bei Heliumtemperatur (Δ) konnte mit Hilfe der Sprungtemperatur des Bleis genau bestimmt werden.

Nach Montgomery (34) wandelt sich AgCl bei 76 kbar aus der NaCl-Struktur (B1-Typ) in die Hochdruckphase um.

Diese Phase ist nach Schock et al. (38) in der hexagonalen HgS-Struktur (B9-Typ) stabil, während Kabalkina et al. (39)

eine orthorhombische HgO-Struktur dieser Phase vermuten. Der bei der Phasenumwandlung auftretende Volumenverlust $\Delta V/V$ wird von Schock et al. mit 7,8 % im Gegensatz zu Bridgman (36) angegeben, der nur eine Volumenänderung von 1,6 % fand. Unserer Meinung nach ist der Wert von Bridgman zu klein, da sich in unserer Zellenanordnung ein Druckverlust von ca. 5 kbar bei dem Durchfahren der Phasengrenze ergab.

Aufgrund dieses Druckverlustes in der Zelle konnten wir erstmals die in Abbildung 26 angegebene Phasengrenze des AgCl bestimmen.

Als Druckmanometer wurde bei der Temperatur des flüssigen Heliums die Sprungtemperatur T_c des Bleis genommen, die nach Eichler et al. (33) als Funktion des Druckes genau bekannt ist. Bei höheren Temperaturen konnte beim Abkühlen der Druckzelle das Einsetzen der AgCl-Umwandlung am Bleiwiderstand (Abb. 27) beobachtet werden.

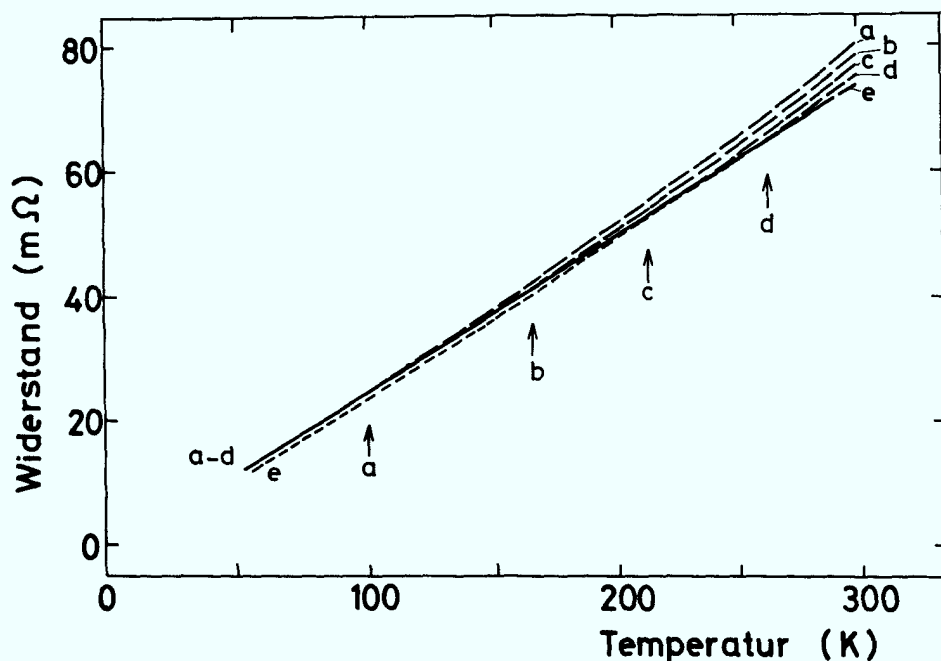


Abb. 27:

Der Widerstand des Bleis in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Drücken mit AgCl als Druckübertragungsmedium.

Wenn in der Zelle beim Abkühlen ein durch die Phasenumwandlung des AgCl verursachter Druckverlust auftritt, addiert sich zum normalen temperaturabhängigen Widerstandsverlauf ein zusätzlicher Anteil, da der Bleiwiderstand wegen $dR/dp < 0$ beim Entlasten ansteigt.

Bei der Temperatur, bei der die AgCl-Umwandlung einsetzt, fällt der Druck in der Zelle. An der Bleiprobe erzeugt dieser Druckverlust wegen $dR(T)/dp < 0$ einen zusätzlichen Widerstandsanteil. Dadurch wird der sonst gleichmäßige Kurvenverlauf beim Abkühlen dort nach oben geknickt, wo die Umwandlung beginnt (Pfeil). Bei der Kurve (e) wurde die AgCl-Umwandlung unterhalb von 200 K vollständig durchlaufen. Dadurch steigt der Druck in der Zelle wieder, so daß sich der Widerstandsverlauf des Bleis zu kleineren Werten hin verschiebt.

Die sich daraus ergebenden Widerstandskurven in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abbildung 27 eingetragen. Den Druck in der Zelle vor der AgCl-Umwandlung entnehmen wir aus der Interpolation der Pressenkraftanzeige, deren Randwerte sich bei 52 kbar aus eigenen Messungen und bei 76 kbar nach Montgomery ergeben.

Der mit dem Druck ansteigende Verlauf der AgCl-Phasengrenze läßt das AgCl als Druckübertragungsmedium schon weit unterhalb des aus der Literatur angegebenen Umwandlungsdruckes von 76 kbar als ungeeignet erscheinen, wenn es sich um Druckexperimente bei tiefen Temperaturen handelt.

IX. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) Parks, Superconductivity, Vol. 2, p. 734, Marcel Dekker, INC, New York 1969
- 2) N.T. Panousis K.A. Gschneidner Jr., Phys. Rev. B 5, 4767, 1972
- 3) Taylor, Darby, Physics of Rare Earth Solids, p. 85, Chapman and Hall Ltd., 11 New Felter Lane, London E C4, 1972
- 4) F.H. Spedding, A.H. Daane, K.W. Herrmann, J. of Metals Transactions AIME, S. 895, 1957
- 5) J.K. Alstad, R.V. Colvin, S. Legvold, F.H. Spedding, Phys. Rev. 121, 1637, 1961
- 6) K. Andres, Phys. Rev. 168, 708, 1968
- 7) D.C. Hamilton, Am. J. Phys. 33, 637, 1965
- 8) K.A. Gschneidner, Jr., J. Less-Common. Metals 25, 405, 1971
- 9) B.T. Matthias, W.H. Zachariasen, G.W. Webb, J.J. Engelhardt, Phys. Rev. Lett. 18, 781, 1967
- 10) W. Klement, Jr., A. Jayaraman, in: Progress in Solid State Chemistry, Vol. 3, S. 310 ff, Editor: H. Reiss, Pergamon Press
- 11) E. King, I.R. Harris, J. Less. Common. Metals 27, 51, 1972
- 12) J. Wittig, private Mitteilung

- 13) J. Kondo, Progr. Theoret. Phys. 29, 1, 1963
- 14) D.C. Hamilton, M.A. Jensen, Phys. Rev. Lett. 11, 205, 1963
- 15) C.F. Ratto, B. Coqblin, E. Galleani d'Agliano, Adv. in Phys. 18, 489, 1969
- 16) J. Wittig, Phys. Rev. Lett. 24, 812, 1970
- 17) C. Probst, Dissertation, TH München 1974
- 18) J. Wittig, Festkörperprobleme XIII, 375, 1973, Advances in Solid State Physics
- 19) C.A. Luengo, University of California, San Diego, private Mitteilung
- 20) W.T. Ziegler, R.A. Young, A.L. Floyd, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 75, 1215, 1953
- 21) E. Zintl, S. Neumayr, Z. Elektrochemie 39, 84, 1933
- 22) W. Klemm, H. Bommer, Z. anorg. allgem. Chem. 231, 138, 1937
- 23) K. Schwidtal, Zeitschrift f. Physik 169, 564, 1962
- 24) T. Sugawara, H. Eguchi, J. Phys. Soc. Japan 23, 965, 1967
- 25) D.L. Johnson, D.K. Finnemore, Phys. Rev. 158, 376, 1967
- 26) A. Berman, M.W. Zemansky, H.A. Boorse, Phys. Rev. 109, 70, 1958
- 27) T.F. Smith, W.E. Gardner, Phys. Rev. 146, 291, 1966

- 28) M.B. Maple, J. Wittig, K.S. Kim, Phys. Rev. Lett. 23, 1375, 1969
- 29) J. Felsche, Naturwissenschaften 56, 212, 1969
- 30) P.W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 81, 165, 1952
- 31) H.D. Stromberg, G. Jura, Science 138, 1344, 1962
- 32) J. Wittig, Z. Physik 195, 215 u. 228, 1966
- 33) A. Eichler, J. Wittig, Z. angew. Phys. 25, 319, 1968
- 34) P.W. Montgomery, Am. Soc. Mech. Engrs. Paper 64, WA/Pt-18, 1964
- 35) H.G. Drickamer, A.S. Balchan, "Modern Very High Pressure Technique", Butterworth's Scientific Publications, Inc., Washington 1962, S. 25
- 36) P.W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 76, 1, 1945
- 37) F.F. Voronov, S.B. Grigor'ev, Soviet Phys.-Dokl. 13, 899, 1969
- 38) R.N. Schock, J.C. Jamieson, J. Phys. Chem. Solids 30, 1527, 1969
- 39) S.S. Kabalkina, M.O. Shcherbakov, A.L.F. Vereshchagin, Sov. Phys.-Dokl. 15, 751, 1971
- 40) W.A. Bassett, T. Takahashi, Ho-Kwang Mao, I.S. Weaver, J. Appl. Phys. 39, 319, 1968
- 41) C.W.F.T. Pistorius, J. Phys. Chem. Solids 26, 1003, 1965

- 42) Landolt-Börnstein, Neue Serie III,7a, Springer Verlag
1973, S. 518 und S. 592
- 43) K. Syassen, W.B. Holzapfel, Solid State Comm., wird
veröffentlicht
- 44) H. Wühl, A. Eichler, J. Wittig, Phys. Rev. Lett. 31,
1393, 1973
- 45) E. King, I.R. Harris, J. Less-Common Metals, 21,
275, 1970
- 46) R.A. Stager, H.G. Drickamer, Phys. Rev. A 133, 830, 1964
- 47) O.A. Zarubina, Sov. Phys. Sol. State 14, 2497, 1973
- 48) J. Appel, Phys. Rev. B 8, 1079, 1973
- 49) W.L. McMillan, Phys. Rev. 167, 331, 1968