



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Festkörperforschung

**Elektronische Struktur und Supraleitung
von divalenten Metallen
unter sehr hohem Druck**

von

Bernd Bireckoven

Jüli-2129
Mai 1987
ISSN 0366-0885

1944

1944

1944

1944

1944

1944

1944

1944

1944

1944

1944

1944

1944

1944

1944

1944

1944

1944

1944

1944

1944

1944

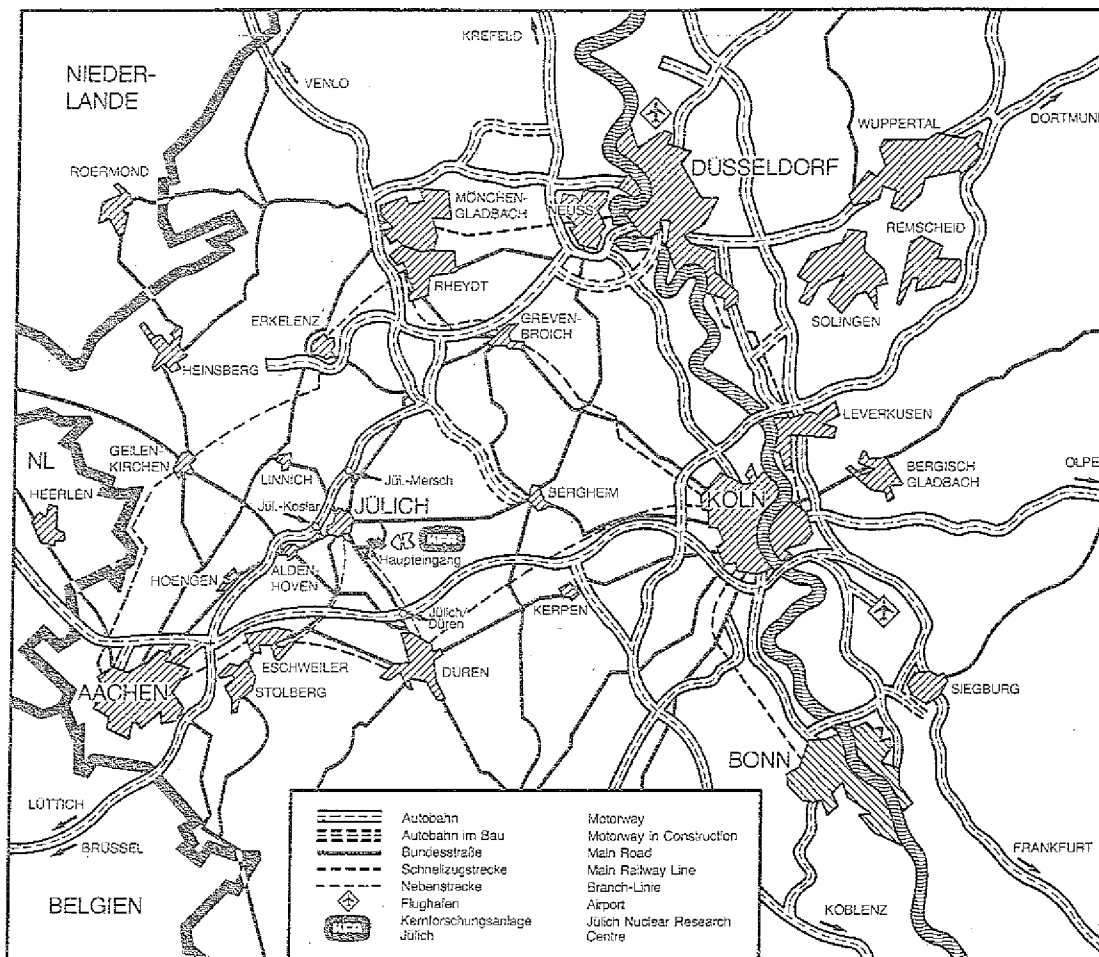
1944

1944

1944

1944

1944



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2129
 Institut für Festkörperforschung Jüli-2129

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
 Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
 Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d



THEORY OF THE

THEORY OF THE

THEORY OF THE

THEORY OF THE

THEORY OF THE

**Elektronische Struktur und Supraleitung
von divalenten Metallen
unter sehr hohem Druck**

von

Bernd Bireckoven

D 38 (Diss. Uni. Köln)

1944-1945

1946-1947

1948-1949

Abstract

A single crystal, high-pressure diamond cell has been developed for the study of superconductors under pressures to over 50 GPa. The pressure distribution in the cell (200 μm in diameter) is obtained by the ruby fluorescence technique, where the exciting laser beam can be focussed into a spot of 6 μm in diameter. A high sensitivity AC-SQUID magnetometer has been employed to detect the diamagnetic response of the very small samples at T_c .

The $T_c(p)$ -dependence of the lead-manometer has been calibrated against the ruby-pressure-scale up to pressures of 30 GPa. In spite of the well-known fcc/hcp-transition at 13 GPa lead shows a smooth $T_c(p)$ -behaviour and thus is a very suitable manometer.

Band structure calculations for the alkaline earth metals indicate an appreciable s-to-d transfer with increasing pressure. In fact, superconductivity was previously observed in the pressure induced d-transition metals Sr and Ba (however not yet in Ca). For the first time we present a quantitative investigation of T_c as a function of p up to 50 GPa. Both elements turn out to be "good" superconductors featuring T_c 's of about 7 K. The possibility of a generalized phase diagram for the alkaline earth metals will be critically discussed. At any rate, the occurrence of such high T_c 's is rather strong evidence for a substantial d-transition metal character at high p .

Investigations of very dilute BaEu-alloys up to 45 GPa reveal a strong, monotonic increase of $\Delta T_c = T_c^{\text{Ba}} - T_c^{\text{BaEu}}$. The strong increase of the pairbreaking behaviour in the magnetic Eu-ions may hint at a valence instability of the $4f^7$ -configuration towards $4f^6$ under high pressure.

1. The first part of the document is a letter from the President of the United States to the Congress, dated January 3, 1862. It is a very long letter, and it contains a great deal of information about the state of the country at that time.

2. The second part of the document is a report from the Secretary of the Treasury, dated January 3, 1862. It is a very long report, and it contains a great deal of information about the state of the Treasury at that time.

3. The third part of the document is a report from the Secretary of the Interior, dated January 3, 1862. It is a very long report, and it contains a great deal of information about the state of the Interior at that time.

4. The fourth part of the document is a report from the Secretary of the War, dated January 3, 1862. It is a very long report, and it contains a great deal of information about the state of the War at that time.

Inhaltsverzeichnis

I)	Einleitung	1
II)	Experimentelles	9
	II. 1) Die Druckapparatur	9
	II. 2) Präparation der Druckzelle	12
	II. 3) Druckmessung	15
	II. 4) Messung der supraleitenden Übergänge	19
III)	Die $T_c(p)$ -Abhängigkeit von Blei im Anschluß an die Rubinskala	27
IV)	Meßergebnisse und Diskussion	35
	IV. 1) Strontium	35
	IV. 2) Ytterbium	40
	IV. 3) Barium	41
	IV. 4) Calcium	48
	IV. 5) Überlegungen zu einem verallgemeinerten Phasendiagramm der Erdalkalimetalle	49
	IV. 6) verdünnte <u>Ba</u> Eu-Legierungen	54
V)	Zusammenfassung	66
VI)	Anhang	70
	VI. 1) Auswahl und Justage der Diamanten	70
	VI. 2) Herstellung der Gradientenspule	72
	VI. 3) Beschreibung des Meßablaufs	75
	Literaturverzeichnis	79

I.) Einleitung

Experimente unter hohem Druck haben entscheidend zum Verständnis der elektronischen Struktur der Elemente beigetragen. Oft wird das systematische Verhalten innerhalb einzelner Gruppen des Periodensystems erst durch das Studium von Hochdruck-Phasendiagrammen deutlich. So tritt etwa in den Erdalkalimetallen Ca und Sr ein Phasenübergang von der fcc-Struktur in die bcc-Struktur unter Druck auf, wogegen die schwereren Elemente Ba und Ra schon bei Normalbedingungen diese Struktur aufweisen /1/.

Derartige Änderungen werden verständlich, wenn man bedenkt, daß die Metalle unter einem Druck von 50 GPa auf etwa die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens komprimiert sind /2/.

In einer Reihe von theoretischen Arbeiten ist gezeigt worden, daß in den Elementen der II. Hauptgruppe eine zunehmende Absenkung der d-Bänder unter Druck auftritt /3-10/. Daher werden die äußeren s-Elektronen in die tieferliegenden d-Zustände überführt. Für die infolge des "s→d-Transfers" /11/ in künstliche d-Übergangsmetalle umgewandelten Elemente erwartet man supraleitendes Verhalten. In der Tat ist in Sr /12/ und Ba /13/ Supraleitung unter Druck entdeckt worden. Für Ca /14/ wurde ein möglicher Einsatz von Supraleitung bei einer Temperatur von 2 K unter einem Druck von nominal 44 GPa berichtet.

In der vorliegenden Arbeit soll die Abhängigkeit der supraleitenden Sprungtemperatur (T_c) in diesen Elementen von dem an der Probe anliegenden Druck (p) im Bereich bis zu 50 GPa quantitativ untersucht werden. Insbesondere erscheint ein Vergleich des T_c -Verlaufs mit den bereits bekannten Phasensequenzen /1/ interessant. So wird die Hypothese, daß es sich bei zwei Hochdruckphasen BaIV und SrV um dieselbe Struktur

handeln könnte, anhand des $T_c(p)$ -Verlaufs in den beiden Phasen zu prüfen sein. An Ca ist erstmalig eine Untersuchung bis zu Drücken von 50 GPa möglich. Wir beobachten jedoch kein Anzeichen von Supraleitung bis herab zu 1,2 K.

Neben den Erdalkalimetallen sollen in dieser Arbeit auch zwei Elemente der Seltenen Erden, Yb und Eu, untersucht werden. In diesen Metallen wurde wie auch in einigen anderen Seltenen Erdmetallen gemischtvalentes Verhalten beobachtet. Das am längsten bekannte Beispiel stellt die Valenzinstabilität des Cers unter Druck dar /15,16/. Hier besteht ein Zusammenhang mit dem isostrukturellen γ/α -Übergang /16/. Im Gegensatz zu der magnetischen, nicht supraleitenden γ -Phase sind die Hochdruckphasen α und α' des Cers supraleitend /17,18/. Aber auch in anderen Seltenen Erden wie z.B. Pr /19,20/, Yb /21,22/, Eu /22-25/ und in ihren Verbindungen wie z.B. YbAl₃ /26/, YbCuAl /27/, EuCu₂Si₂ /28/, EuPd₂Si₂ /29/, CePd₃ /27,30/, CeAl₂ /31/, SmB₆ /32/ oder TmSe /33/ wurden Anhaltspunkte für einen Valenzübergang entdeckt.

Europium- und Ytterbium-Metall bilden infolge ihres divalenten Verhaltens /34/ gegenüber den normalerweise dreiwertigen Lanthaniden eine Ausnahme. Hinsichtlich ihrer elektronischen Bandstruktur lassen sie sich unter Normaldruck weitgehend den Erdalkalimetallen zuordnen. Yb liegt bei Raumtemperatur wie Ca und Sr in der fcc-Phase vor, wohingegen Eu wie Ba die bcc-Struktur aufweist. Es besteht eine weitere Ähnlichkeit zwischen den Elementen Sr und Yb darin, daß in beiden Elementen bei ähnlichen Drücken eine fcc/bcc-Umwandlung auftritt /35-37/. Die große Ähnlichkeit der elektronischen Bandstrukturen äußert sich in einem druckinduzierten Metall-Halbleiterübergang in der fcc-Phase beider Elemente /38,39/. Bei hohen Drücken bricht die Strukturähnlichkeit zwischen Sr und Yb auseinander. Während Yb oberhalb von 30

GPa in der hcp-Struktur auftritt /40/, liegt Sr bei Drücken von mehr als 26 GPa in einer noch nicht identifizierten Struktur vor, die jedoch sicherlich von der hcp-Phase abweicht /1/. Erstaunlicherweise beobachteten Takamura und Syassen /22/, daß das Volumen des Yb's bei 30 GPa das des dreiwertigen Lu's sogar unterschreitet. Sie deuten diese anomal große Kompressibilität als Anzeichen eines Valenzwechsels in Yb. Auch die Bestimmung der L_{III} -Absorptionskanten in Yb deutet auf einen Valenzwechsel von 2,0 unter Normaldruck bis zu Werten von ungefähr 3,0 oberhalb von 30 GPa hin /21/. Eine kürzlich erschienene theoretische Arbeit /41/ sagt einen Valenzübergang bei Drücken von etwa 40 GPa voraus.

Eigene Widerstandsmessungen in der hcp-Phase (Abb. 1 und 2) ließen keine Anomalien des $R(T)$ -Verlaufes beobachten /42/. Aus unseren Untersuchungen ergab sich insbesondere kein Anzeichen für das Auftreten einer magnetischen Ordnung, wie sie für dreiwertiges Yb erwartet würde. So waren wir zu der vielleicht voreiligen Interpretation gelangt, daß das Yb selbst in der hcp-Phase oberhalb von 30 GPa unverändert als zweiwertiges Metall vorliegt. Für ein solches entgegen anderer Evidenz hypothetisch rein zweiwertiges Yb würde man aber in Analogie zu der Vergleichssubstanz Sr das Auftreten von Supraleitung unter Druck erwarten. Diese Annahme wird zudem gestützt durch die Tatsache, daß das dem Yb im Periodensystem benachbarte Element Lu druckinduzierte Supraleitung zeigt ähnlich wie das dem Sr benachbarte Y /43/. In Yb konnten wir jedoch bis hinab zu 50 mK kein Anzeichen von Supraleitung entdecken. Obgleich wir jetzt mit der in dieser Arbeit entwickelten Methode höhere Drücke erreichen können, sind wir bisher leider auf Untersuchungstemperaturen oberhalb von 1,2 K begrenzt. Trotzdem erscheint eine neue Untersuchung des Yb auf Supraleitung sinnvoll, um einen

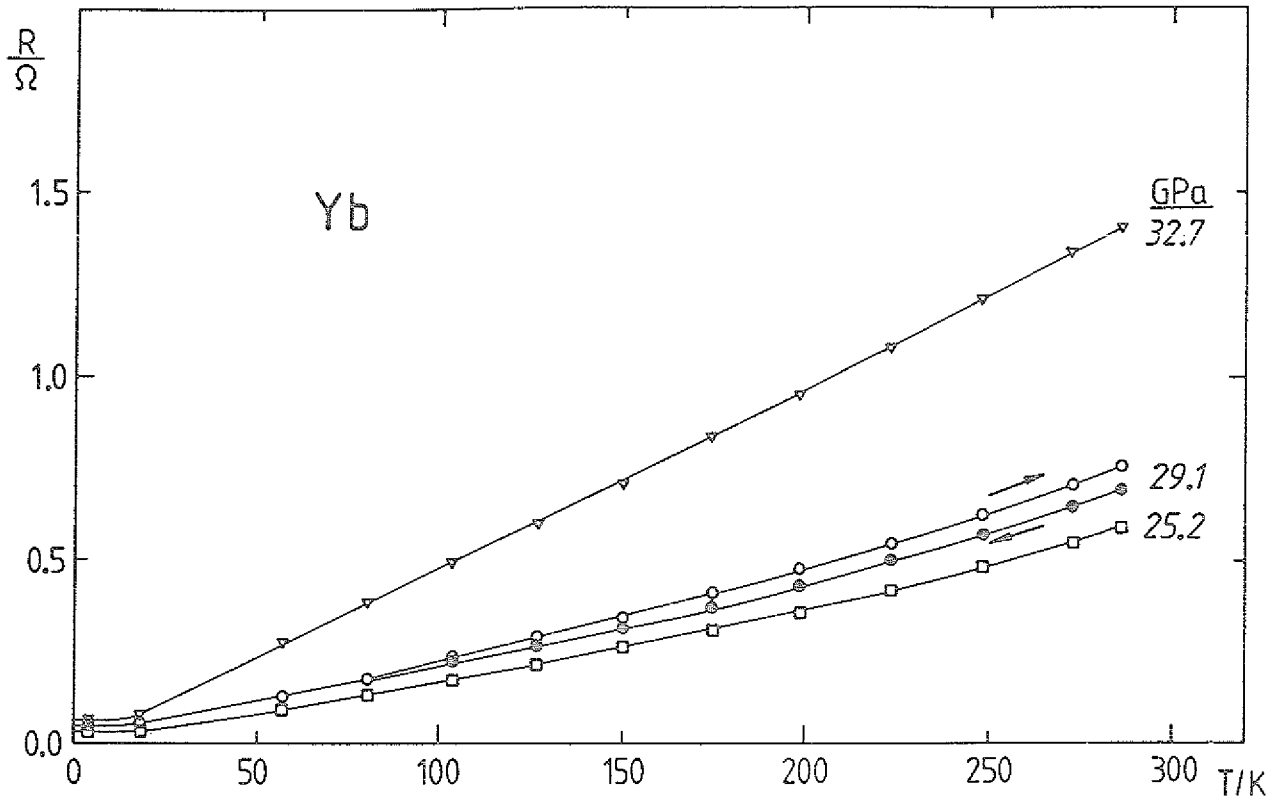


Abb. 1: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von Yb bei verschiedenen Drücken (Bireckoven /42/). Drücke unter 30 GPa wurden wie von der neuen Eichung (Teil III) gefordert korrigiert. Drücke über 30 GPa sind aus der neuen Eichung extrapoliert.

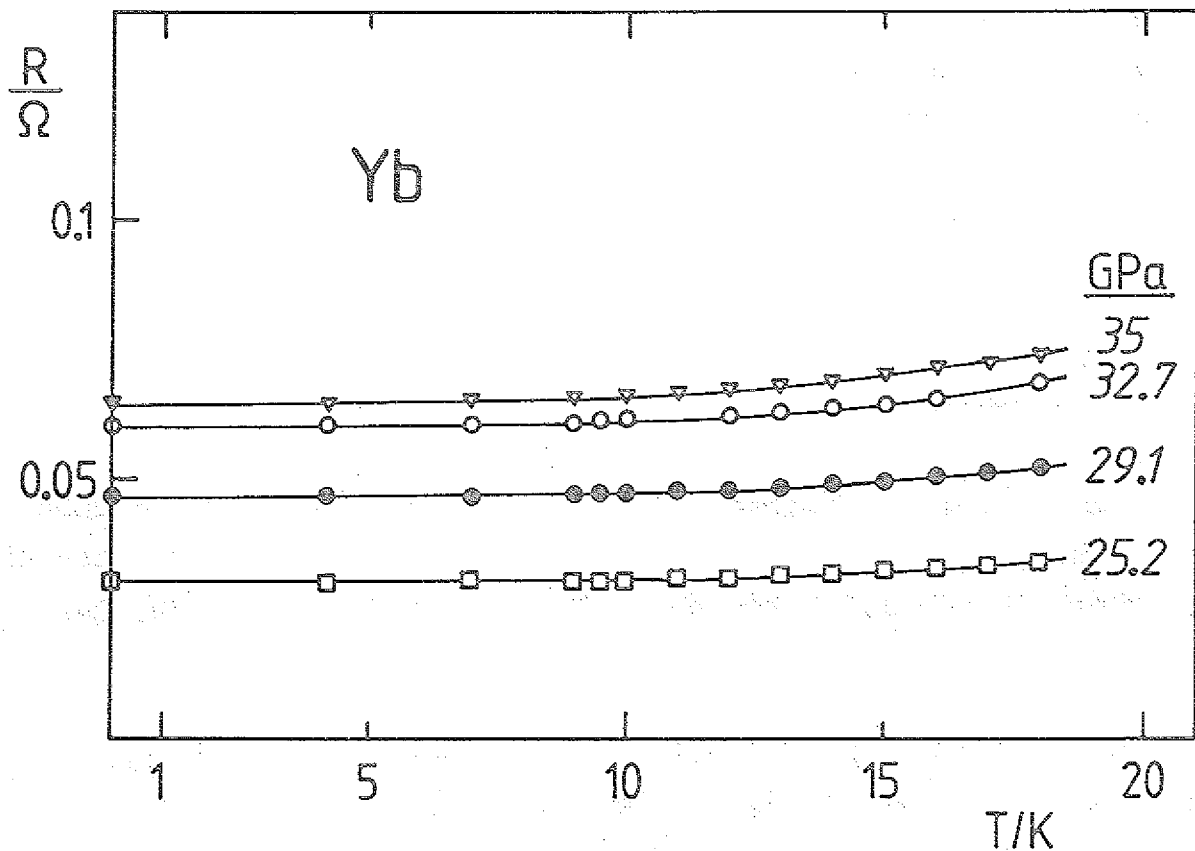


Abb. 2: Tieftemperaturwiderstand von Yb bei verschiedenen Drücken (Bireckoven /42/). Druckbestimmung wie in Abb. 1.

Beitrag zu der Kontroverse zu leisten.

Das Eu, neben Yb das einzige zweiwertige Element der Seltenen Erden, zeigt unter Druck eine Phasenfolge, die möglicherweise mit der des Ba identisch ist /1,22/. Wie beim Yb, so wird auch im Eu durch Bestimmung der L_{III} -Absorptionskanten /25/ ein Valenzwechsel unter Druck sichtbar. Ausgehend von 2,0 bei Normaldruck soll die Valenz ansteigen bis auf Werte von 2,6 bei 15 GPa und bei weiterer Kompression sättigen. Takemura und Syassen /22/ deuten in Eu eine anomal hohe Kompressibilität unter hohem Druck ebenfalls als Instabilität der $4f^7$ -Schale. Schließlich ist die in Mößbauer-Experimenten beobachtete Isomerieverschiebung als Folge eines Valenzüberganges interpretiert worden /23/. Neben diesen experimentellen Ergebnissen deuten auch theoretische Arbeiten /41,44,45/ auf einen Valenzwechsel des Eu unter Druck hin, wobei der Valenzübergang bei Drücken zwischen 15 GPa /44/ einerseits und 70 GPa /41/ andererseits auftreten soll. Ähnlich wie beim Yb, so ergeben Widerstandsmessungen auch an Eu keinen Hinweis auf gemischtvalentes Verhalten. Dunn und Bundy /46/ beobachten vielmehr bis zu Drücken von mehr als 15 GPa eine ausgeprägte Anomalie im $R(T)$ -Verlauf, die auf antiferromagnetische Ordnung hindeutet. Die Ordnungstemperatur T_N (91 K bei Normaldruck) scheint nach dieser Arbeit nur wenig druckabhängig zu sein. Oberhalb von 15 GPa werden in den Hochdruckphasen des Eu zwei Anomalien im $R(T)$ -Verlauf bei etwa 60 K und 150 K sichtbar. Beide weisen bis 40 GPa ebenfalls nur eine sehr geringe Druckabhängigkeit auf. Die bei etwa 150 K auftretende unstetige Änderung von dR/dT könnte durchaus als Anzeichen von magnetischer Ordnung selbst unter Drücken bis zu 40 GPa interpretiert werden. Wenn in Eu unter Druck tatsächlich ein Valenzübergang von der magnetischen $4f^7$ -Konfiguration in Richtung auf die

unmagnetische $4f^6$ -Konfiguration auftreten sollte, so ist sehr überraschend, daß sich T_N als nur schwach druckabhängig herausstellt.

In der hier vorliegenden Arbeit werden Messungen an verdünnten BaEu-Legierungen vorgestellt.

Der Einfluß von magnetischen Verunreinigungen auf das Verhalten einer supraleitenden Matrix ist in der Vergangenheit eingehend studiert worden /47-49/. Die T_C -Absenkung

$\Delta T_C = T_C^{\text{Matrix}} - T_C^{\text{Legierung}}$ ist ein Maß für die paarbrechende Wirkung der magnetischen Verunreinigung. In verdünnten LaCe- /50/ bzw. LaPr-Legierungen /20,51/ beobachtet man eine anomale Absenkung der supraleitenden Sprungtemperatur als Funktion des Druckes. Diese Beobachtung wird in Zusammenhang gebracht mit der Valenzinstabilität des Cers bzw. des Pr's unter Druck. Wir haben die $T_C(p)$ -Abhängigkeit von verdünnten BaEu-Legierungen in der Hoffnung studiert, daß sich analog auf diesem Wege ein Hinweis auf die Konfigurationsinstabilität von Eu ergibt.

Messungen bei sehr hohen Drücken und zugleich tiefen Temperaturen stellen besondere Anforderungen an den experimentellen Aufbau. Zum Studium von Supraleitung unter hohem Druck wurden bisher bevorzugt Druckapparaturen mit Sinterdiamantstempeln verwendet. Eine von Wittig entwickelte Druckzelle /52,53/ ermöglicht routinemäßig vierkontaktige Widerstandsmessungen bis zu 30 GPa, sogar bei Temperaturen bis hinab zu 50 mK. Der Druck wird bei tiefer Temperatur aus dem supraleitenden T_C eines sich in der Zelle befindlichen Pb-Manometers bestimmt. Ebenfalls mit Sinterdiamantstempeln bestückt ist die nach dem Drickamer-Prinzip arbeitende Apparatur von Dunn und Bundy /46,54/. Sie erlaubt zweikontaktige Widerstandsmessungen oberhalb von 2 K bei Drücken über 40 GPa. Um

Messungen unter noch höheren Drücken durchzuführen, werden heute immer häufiger Apparaturen mit Naturdiamantstempeln eingesetzt /55,56/. Zwei Gruppen von Autoren erreichten damit bei Raumtemperatur bereits Drücke von mehreren 100 GPa /57,58/. Die transparenten Diamantstempel erlauben die Druckbestimmung mit Hilfe der Rubinfluoreszenztechnik /59-62/.

Kürzlich ist für Drücke bis zu 40 GPa eine Methode zur vierkontaktigen Widerstandsmessung bei Raumtemperatur in einer Diamantzelle angegeben worden /63,64/. Für den Einsatz bei tiefen Temperaturen entwickelten Sakai et al. /65/ eine mit Naturdiamanten bestückte Apparatur, mit der zweikontaktige Widerstandsmessungen bei Drücken bis zu 25 GPa durchgeführt werden können. Von Kawamura et al. /66/ ist eine Diamantzelle bekannt, in der der Druck bei tiefer Temperatur geändert werden kann. Supraleitende Übergänge sind durch ein induktives HF-Meßverfahren bereits im Druckbereich bis 20 GPa bestimmt worden.

Die von uns entwickelte Druckapparatur ist im wesentlichen eine Variante der Diamantzelle von Mao und Bell /67,68/. Sie ist mit Druckstempeln von 0,25 Karat bestückt. Unser Mechanismus zur Krafterzeugung geht auf die oben erwähnte Sinterdiamantapparatur von Wittig zurück. Die neue Diamantzelle wurde bisher bis zu Drücken von mehr als 50 GPa bei tiefen Temperaturen erprobt. Der mit dem supraleitenden Übergang verbundene Diamagnetismus in den höchstens 20 μg schweren Proben wird mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers nachgewiesen.

Verschiedentlich wurden Diamantzellen zu spektroskopischen Untersuchungen und zu Röntgenbeugungsexperimenten bei tiefen Temperaturen eingesetzt. So entwickelten Thorwarth und Dietrich /69/ eine Apparatur, die im Druckbereich bis zu 10 GPa Röntgenbeugungsexperimente bis hinab zu 1,5 K er-

möglichst. Eine ähnliche Diamantzelle von Endo et al./70/ arbeitet bis 18 GPa bei Helium-Temperatur und gestattet gleichzeitig die Änderung des Druckes über ein Schneckengetriebe. Optische Studien unter Drücken bis zu 60 GPa sind bis hinab zu 1,1 K auf elegante Weise in einer von Silvera und Wijngaarden /71/ entwickelten Diamantzelle möglich.

Unsere Apparatur ermöglicht nun erstmalig auch den Nachweis supraleitender Übergänge zumindest bis zu Drücken von 50 GPa. Bei noch höheren Drücken treten zunehmend Schwierigkeiten auf. So wurde bisher aus der Befürchtung heraus, die Druckstempel zu zerstören, keine Messung unter wesentlich über 50 GPa hinausgehenden Drücken vorgenommen. Wir sind aber der Auffassung, daß eine Ausdehnung des Druckbereichs zukünftig möglich sein wird.

Es lag nahe, mit der neuen Apparatur die bisherige relativ provisorische Eichung des supraleitenden "Pb-Manometers" zu überprüfen, und die Pb-Skala erstmalig an die Rubin-Skala anzuschließen. Diese Eichung bis zu 30 GPa, wo die Sprungtemperatur des Bleis 1,2 K beträgt, ist ein Bestandteil der Arbeit. Es zeigt sich, daß der $T_c(p)$ -Verlauf des Bleis trotz der bekannten Phasenumwandlung bei etwa 13 GPa eine glatte, monoton abnehmende und reversible Funktion des Druckes ist. Deshalb stellt Blei im Druckbereich bis 30 GPa für Experimente bei tiefen Temperaturen eine sehr geeignete Manometersubstanz dar.

II) Experimentelles

II. 1) Die Druckapparatur

Die von uns entwickelte Diamantstempelapparatur ist in Abb. 3 dargestellt. Sie ist aus einer unmagnetischen Kupfer-Beryllium Legierung hergestellt und setzt sich aus dem Zylinder (1), dem Druckkolben (2) sowie dem zur Krafterzeugung benötigten Mechanismus (5-9) zusammen.

Um eine ausreichende Stabilität der Diamantstempeljustage sicherzustellen, wurde auf große Wand- und Bodenstärke des Zylinders sowie auf eine lange Führung des Kolbens besonderer Wert gelegt. Kolben und Zylinder sind mit einem Spiel von weniger als $10\text{ }\mu\text{m}$ gegeneinander eingepaßt.

Die einkristallinen Diamantstempel werden nach einer erstmals von Bassett et al. /72/ angegebenen Methode auf der flachen Seite eines Halbzylinders (3) angebracht. Die beiden Halbzylinder sind in funkenerosiv eingebrachten Pfannen gelagert und mit zwei Stiftschrauben befestigt. Eine zentrale Bohrung in der gesamten Apparatur sichert in Verbindung mit den transparenten Diamantstempeln den optischen Zugang zur Druckzelle und ermöglicht eine Druckbestimmung mit Hilfe der Rubinfluoreszenztechnik. Der seitliche Zugang zu den Druckstempeln wird durch vier um jeweils 90 Grad versetzte Bohrungen im Zylinder sichergestellt.

Zum Belasten der Druckstempel werden sechs um jeweils 60 Grad versetzt angebrachte Druckschrauben (7) in Gewinde des Pressengehäuses (4) eingedreht. Jede dieser Schrauben preßt dabei eine im Zwischenkolben (5) gelagerte Säule von etwa 25 Tellerfedern (6) zusammen, wobei sich kommerzielle Stahlfedern als geeignet erwiesen. Die Verwendung von Tellerfedern erlaubt es, feine Kraftänderungen vorzunehmen. Außerdem wird der beim Abkühlen zwangsläufig infolge von Differenzschrumpfung auftretende Druckanstieg klein gehalten. Ein wesentlicher Vorteil

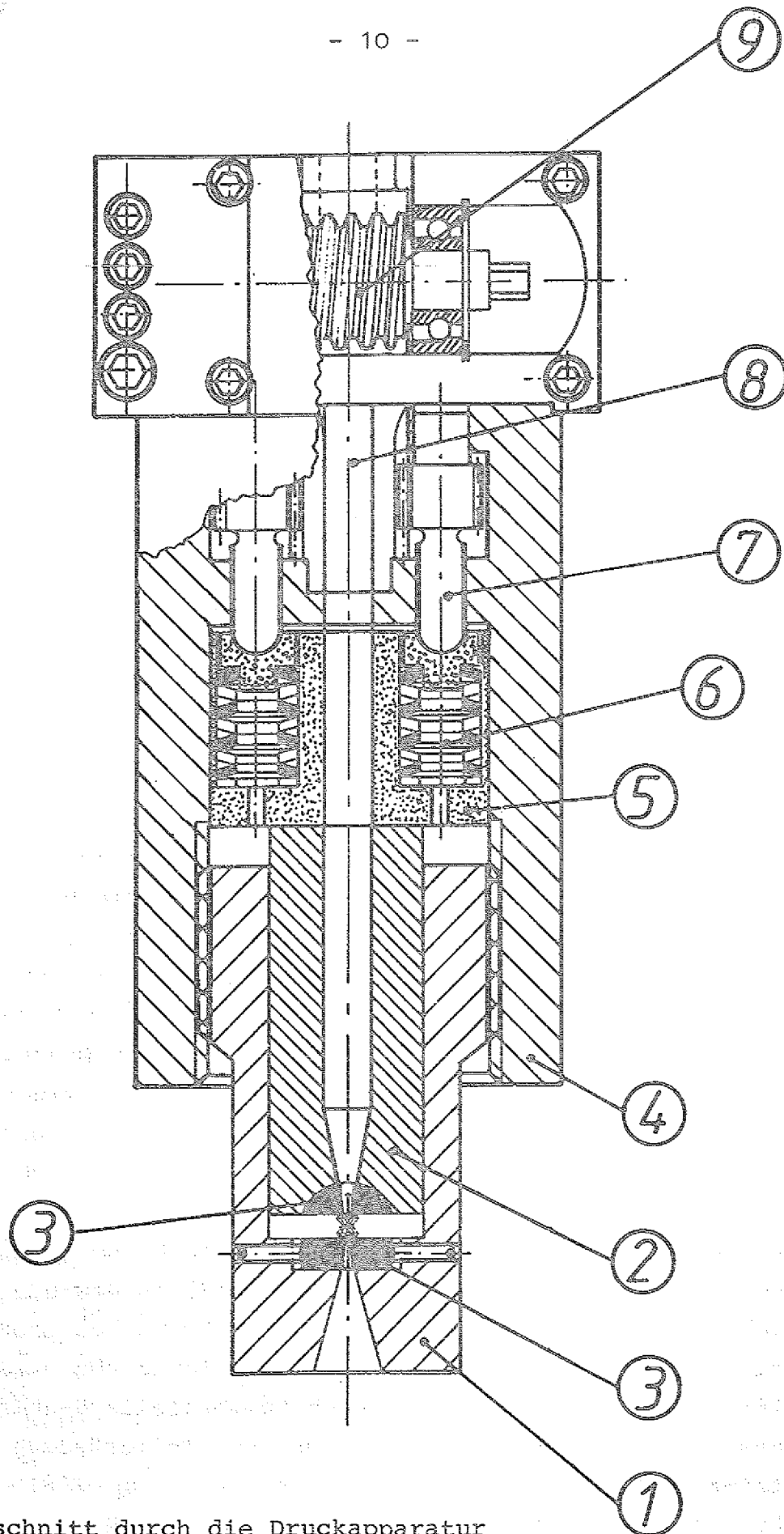


Abb.3: Querschnitt durch die Druckapparat

- 1 - Zylinder
- 2 - Druckkolben
- 3 - Halbzylinder
- 4 - Pressengehäuse
- 5 - Zwischenkolben

- 6 - Tellerfedern
- 7 - Druckschrauben
- 8 - zentrales Zahnrad
- 9 - Schnecke

der Apparatur besteht darin, daß die Federkonstante durch unterschiedliche Kombinationen von Tellerfedern variiert werden kann. Die gleichmäßige Bewegung aller sechs Druckschrauben wird mittels eines Schneckengetriebes mit einer Untersetzung von $1/25$ erreicht. Über die von außen zu bedienende Schnecke (9) wird ein mit dem Schneckenrad starr verbundenes Zahnrad (8) gedreht, das mit der an jeder Druckschraube angearbeiteten Verzahnung in Eingriff steht. Dieser Antrieb ist vollkommen selbsthemmend und ermöglicht Belastungsänderungen bei geringem Drehmoment.

Abb. 4 zeigt die Halbzylinder zur Positionierung der Diamantstempel. Versuche mit sogenanntem unmagnetischem Hartmetall (Krupp-Widia GTC) wiesen unterhalb von 3 K ein zu hohes paramagnetisches Störsignal auf. Die Halbzylinder (1) sind daher aus der Kupfer-Beryllium Legierung hergestellt. Da der Diamantstempel den auf seiner Stirnfläche lastenden Druck nur im Verhältnis von Stirn- zu Grundfläche reduzieren kann, tritt in Experimenten bei 50 GPa an der Basisfläche ein Druck von etwa 3 GPa auf. Diese Tatsache verbietet die Hinterlegung der Diamantstempel mit der CuBe-Legierung, da deren Druckfestigkeit überschritten wird. Als Widerlager für die Druckstempel verwenden wir wegen der außergewöhnlich hohen mechanischen Belastbarkeit und wegen des unmagnetischen Tieftemperaturverhaltens Formteile aus polykristallinem Diamant (2). Es handelt sich hierbei um weitgehend Co-freie Zylinder (GE: Compax-Rohling Nr. 5035), die mit einer konischen Bohrung versehen wurden. Im Falle der Zerstörung eines Diamantstempels dient ein 0,05 mm dickes CuBe-Scheibchen (4) zum Schutz der wertvollen Formteile. In unseren Experimenten verwendeten wir Druckdiamanten mit einem Gewicht von 0,25 Karat, die mit Epoxydharz (3) (Stycast 2850 F.T.) auf die Halbzylinder aufgeklebt wurden. Die Auswahl und Justage der Stempel ist in Anhang 1 beschrieben.

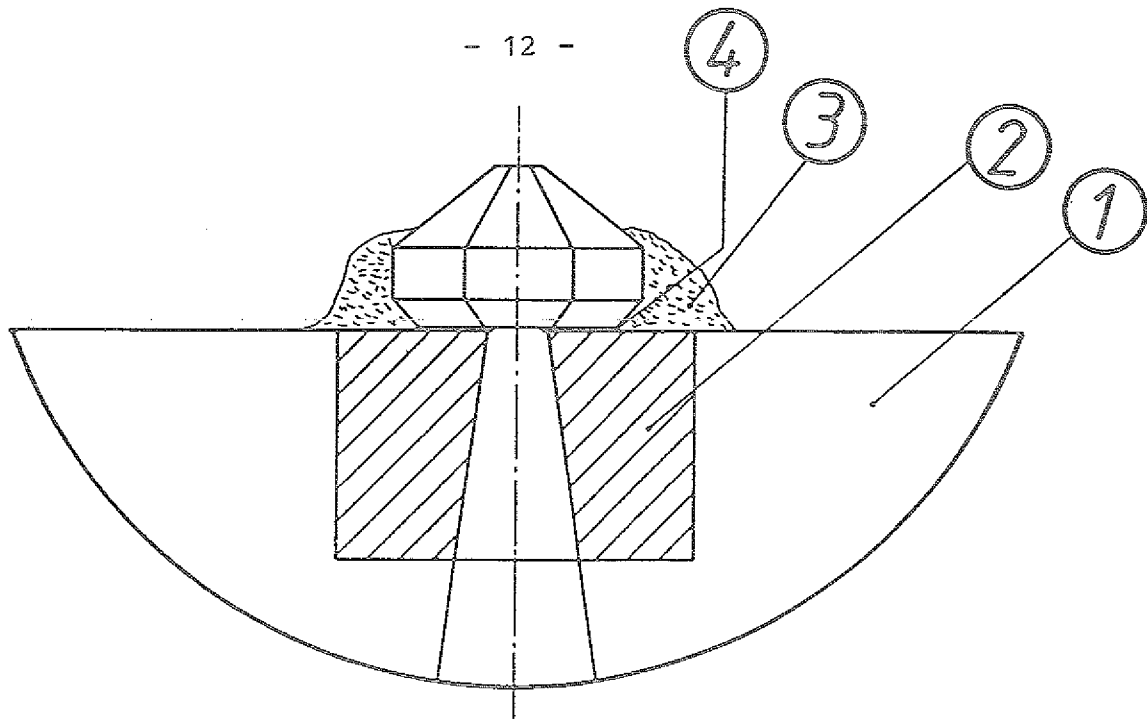


Abb.4: Anordnung der Diamantstempel auf den Halbzylindern

- 1 - Halbzylinder aus CuBe
- 2 - Sinterdiamant
- 3 - Stycast 2850 F.T.
- 4 - 0.05mm dickes CuBe-Scheibchen

II. 2) Präparation der Druckzelle

Der erste Schritt bei der Präparation der Druckzelle besteht im Vordrücken des als Metalledichtung (Gasket) dienenden Edelstahls, wobei sich der in Abb. 5 dargestellte charakteristische Wulst ausbildet. Als Gasketmaterial wurde der von der Firma Teledyne Rodney Metals unter der Kennnummer 1.43.10 vertriebene hochfeste Edelstahl verwendet. Trotz der angegebenen Zugfestigkeit von 2000 N/mm^2 und einer gemessenen Mikrohärtigkeit von 605 HV_{50} weist dieses Material eine gewisse Duktilität auf. Überdies ändert es bei tiefer Temperatur sein magnetisches Verhalten nur sehr geringfügig, so daß kein paramagnetisches Störsignal auftritt. Die Befestigung des 0,25 mm dicken Bleches erfolgt mittels zweier Cu-Schrauben und zweier Abstandshalter auf der Stirnseite des Druckkolbens. Beim Vordrücken längt sich das Gasket. Infolge der starren Befestigung tritt dabei eine geringfügige Wölbung um einen der beiden Druckstempel auf. Um die Montage der Gra-

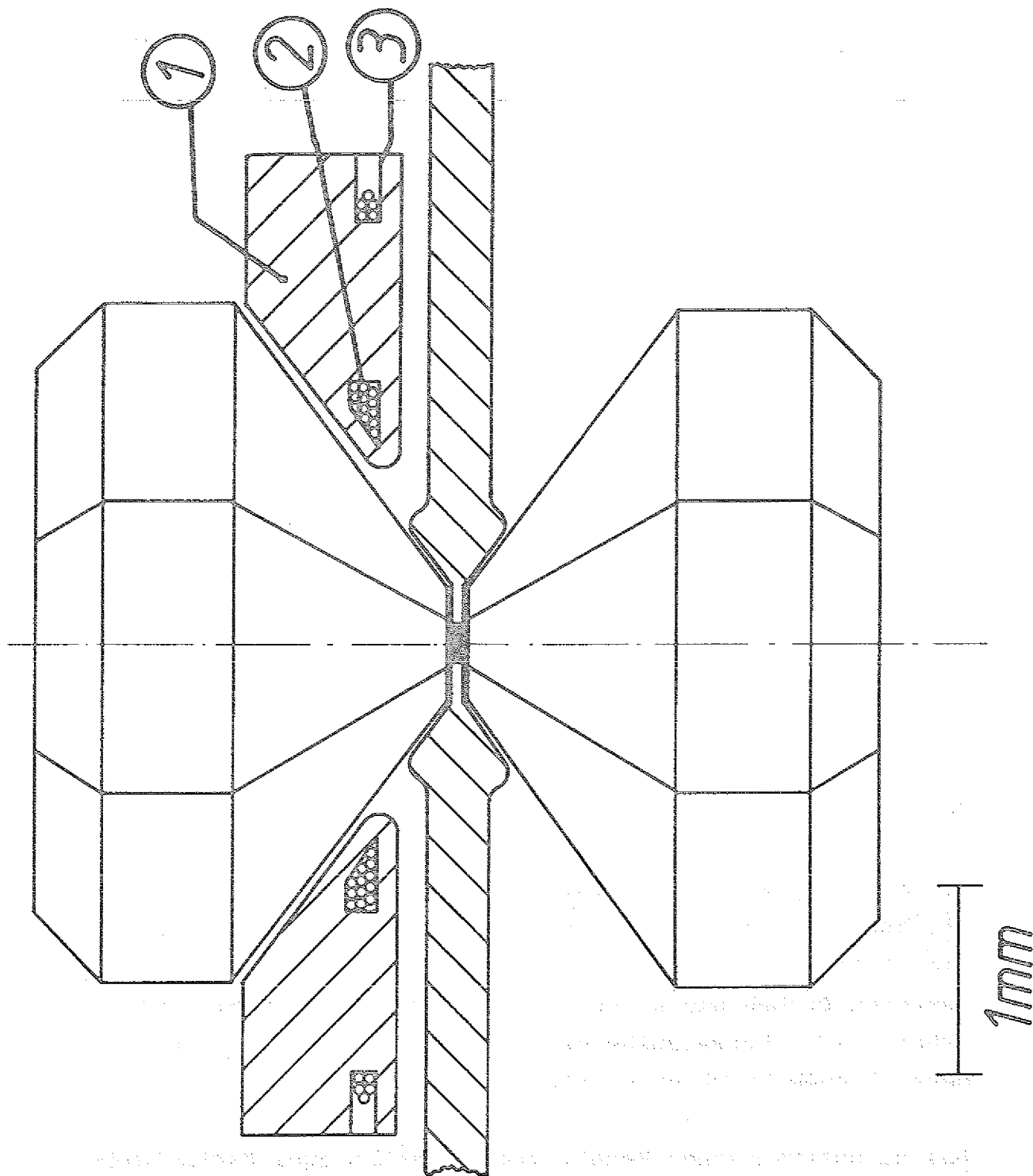


Abb.5: Schematische Darstellung der Druckzelle und der Gradientenspule

- 1 - Spulenkörper
- 2 - innere Spule
- 3 - äußere Spule

dientenspule auf dem Kolben zu ermöglichen, ist eine Wölbung des Gaskets um den im Zylinder angebrachten Diamanten anzustreben. Dies wird erreicht, indem man die Abstandshalter so auswählt, daß ein anfänglicher Abstand von einigen $1/100$ mm zwischen dem Gasket und dem auf dem Kolben befestigten Diamanten entsteht.

Die Gasketdicke im Bereich der Druckfläche kann mittels eines speziellen Meßmikrometers kontrolliert werden. Beim Vordrücken wird die Dicke auf $50 - 60 \mu\text{m}$ reduziert. Dann wird die als Probenkammer dienende Bohrung mit einem Durchmesser von $200 \mu\text{m}$ in der Mitte des Stempelabdrucks eingebracht. Hierzu verwenden wir eine Präzisionsbohrmaschine in Verbindung mit HSS-Spiralbohrern, wobei ein Stereomikroskop die Beobachtung des Bohrvorganges erlaubt.

Nach Abmagnetisierung von Gasket, Kolben und Zylinder wird die zur Detektion der supraleitenden Übergänge benutzte Gradientenspule mit UHU-plus auf dem Diamanten des Kolbens befestigt. Dann erfolgt die endgültige Montage des Gaskets. Die Zelle ist nun bereit zur Aufnahme der Probe.

Im Falle der Erdalkalimetalle war die Probe mit Vaseline als Druckübertragungsmedium umgeben. Die Verwendung von Vaseline bietet sich hierbei an, weil bei Handhabung der hierin eingebetteten Proben die an Luft auftretende Hydroxydbildung unterdrückt wird. Vorversuche ergaben, daß in Vaseline eine zufriedenstellende Druckverteilung zu erreichen ist.

Das zu untersuchende Metall wird zwischen zwei Hartmetallstempeln zu einer etwa $50 \mu\text{m}$ dicken Folie gepreßt. Aus dieser schneidet man dann mittels einer Rasierklinge ein Quadrat von etwa $180 \mu\text{m}$ Seitenlänge heraus. Das Ablegen der Probe in der Druckzelle erfolgt mit einer Nadel. Nach Einbringen einer geringen Menge Rubinpulvers, dessen Körnung weniger als $10 \mu\text{m}$

betragen soll, kann die Zelle mit Vaseline aufgefüllt werden. Vor dem Zusammensetzen von Zylinder und Kolben ist die Passung an beiden Teilen sorgfältig zu entfetten, um ein Klemmen des Kolbens beim Abkühlen zu verhindern.

II.3) Druckmessung

Bei der Druckbestimmung mit Hilfe der Rubinfluoreszenztechnik /59,60/ beobachtet man die Lage zweier unter Normaldruck bei 692,8 und bei 694,2 nm im Rubinspektrum auftretender Linien. Eine Eichung gegen die Zustandsgleichung von NaCl ergibt bis 30 GPa eine lineare Verschiebung des längerwelligen Maximums von 0,365 nm/GPa /61,62/. Diese Eichung wird auch in der hier vorliegenden Arbeit verwendet. Eine andere Druckfestlegung benutzt die aus Schockwellenexperimenten her bekannte Zustandsgleichung der Metalle Cu, Ag, Pd, Mo. Demnach soll bis 170 GPa folgende Druckabhängigkeit der Linienverschiebung gelten /73,74/: $p \text{ [GPa]} = 380,8 \left\{ \left[\frac{\Delta\lambda \text{ [nm]}}{694,2} + 1 \right]^5 - 1 \right\}$. Im Vergleich zur linearen Rubinskala ergeben sich oberhalb von 20 GPa zunehmend höhere Druckwerte, wie z.B. 47 GPa gegenüber 45 GPa.

Das Rubinspektrum ermöglicht neben der Druckbestimmung auch Rückschlüsse auf einen mehr oder minder hydrostatischen Druckverlauf zu ziehen, da eine unter Druck auftretende Verbreiterung der Linien mit dem Vorliegen von Scherspannungen zusammenhängt /75/.

Für die praktische Durchführung der Druckbestimmung wurde die in Abb. 6 schematisch dargestellte Apparatur entwickelt. Die Druckapparatur (4) wird mit der Getriebeeinheit nach unten auf einem Kreutztisch abgesetzt und kann durch das Mikroskop (8) unter 150facher Vergrößerung betrachtet werden. Wir wählten hierzu ein von der Firma Zeiss unter der Bezeichnung

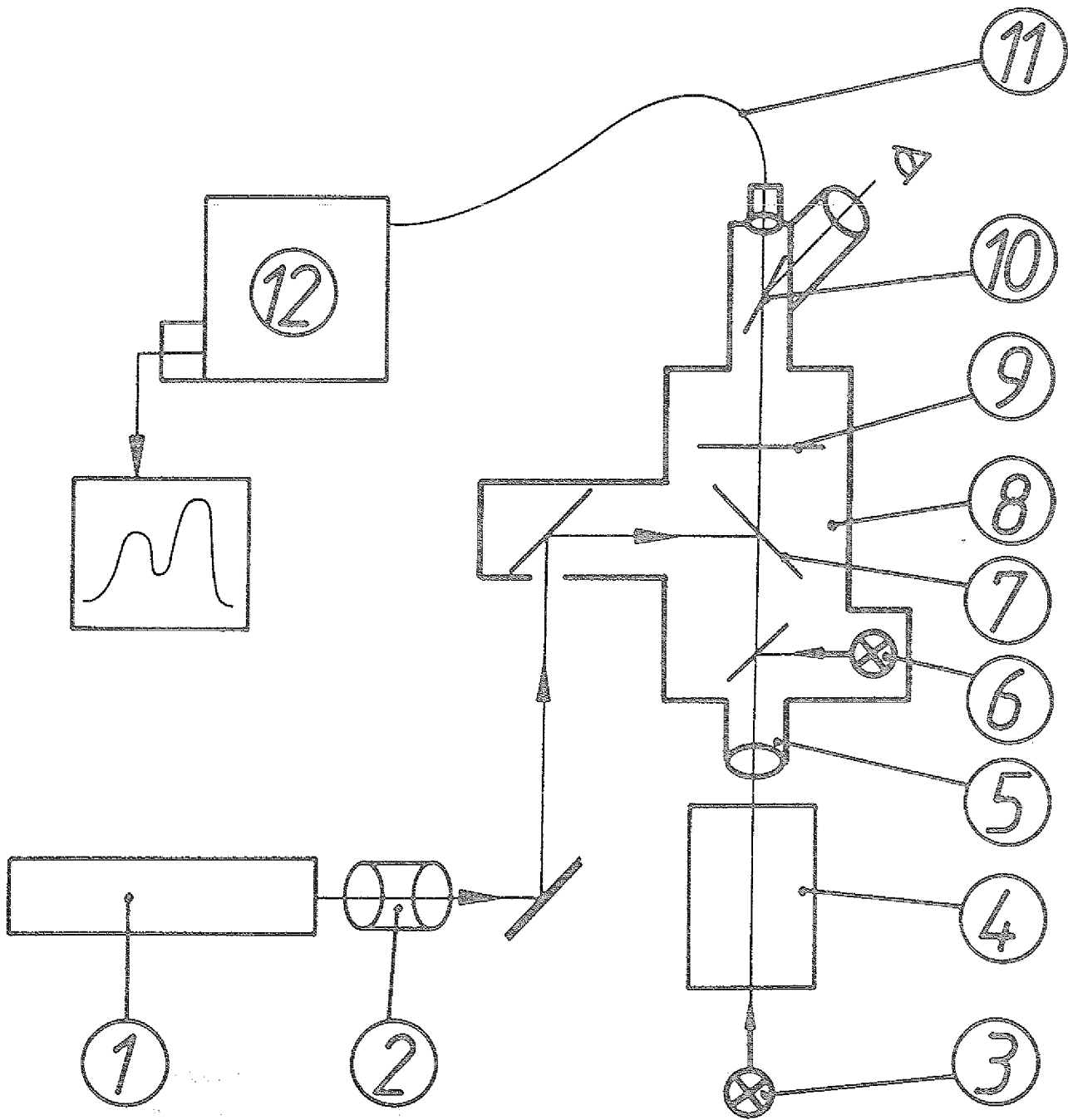


Abb.6: Apparatur zur Druckmessung

- 1 - HeCd-Laser
- 2 - Strahlaufweiter
- 3 - Lichtquelle zur Durchlichtbeleuchtung
- 4 - Druckapparatur
- 5 - Objektiv
- 6 - Lichtquelle zur Auflichtbeleuchtung
- 7 - Farbteiler
- 8 - Mikroskop
- 9 - Sperrfilter
- 10 - verschiebbarer Spiegel
- 11 - Lichtleiter
- 12 - Monochromator

ACM vertriebenes Mikroskopsystem, welches weitgehend an die Erfordernisse des Experiments angepaßt werden konnte. Zur Beobachtung der Druckzelle unter Auflicht- (6) und Durchlichtbeleuchtung (3) muß ein Objektiv (5) mit einer relativ langen Brennweite von 40 mm verwendet werden, da die große Bodenstärke des Zylinders einen großen Arbeitsabstand bedingt. Die Anregung der Rubinfluoreszenz geschieht bei einer Wellenlänge von 442 nm mittels eines luftgekühlten 10 mW HeCd-Lasers (1) [Liconix 4210 N].

Um den Laserstrahl nach Einspiegelung in das Mikroskop möglichst eng auf der Probe zu bündeln, muß die bei Fokussierung durch das Objektiv auftretende Beugung durch Aufweitung des Strahls verringert werden. Zusammen mit dem vierfachen Strahlaufweiter (2) passiert der Laserstrahl ein Sperrfilter für den Spektralbereich oberhalb von 700 nm, da in diesem Wellenlängenbereich auftretende Laserlinien geringer Intensität bei der Aufnahme des Rubinspektrums stören /76/. Die Einspiegelung des Strahls geschieht mittels eines Farbteilers (7) [Zeiss FT 460]. Während der Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 442 nm weitgehend reflektiert wird, ist der Transmissionskoeffizient für den Wellenlängenbereich des Rubinspektrums sehr hoch. Ein zusätzliches Sperrfilter (9) [Zeiss LP 470] hindert dennoch vorhandenes Laserlicht am Eintreten in das Okular. Der Laserstrahl ist in unserer Anordnung auf der Probe in einen Brennfleck von etwa 6 μ m Durchmesser fokussierbar, so daß durch Verfahren des Kreutztisches die Druckverteilung in der Probenkammer mit 200 μ m Durchmesser abgetastet werden kann. Zur Registrierung des Rubinspektrums wird das reflektierte Licht mittels des verschiebbaren Spiegels (10) in den Lichtleiter (11) gelenkt. Dieser stellt die Verbindung zu dem 0,5 m-Monochromator [BM 50] (12) her, an dessen Austrittsspalt ein Photovervielfacher [Hamamatsu R 928] angebracht ist.

Unter Druck wird das Fluoreszenzlicht des Rubins zunehmend schwächer. Die empirische Regel /76/, daß bei Druckerhöhung um 50 GPa der Photostrom um eine Größenordnung abnimmt, können wir qualitativ bestätigen. Normalerweise war ein Signal von mehr als dem 10-fachen Dunkelstrom des Photovervielfachers zu beobachten.

Die Druckverteilung innerhalb der Zelle wurde in unseren Experimenten durch Druckmessung an 6 bis 10 Punkten ermittelt. Im Druckbereich bis zu 50 GPa schwanken die an verschiedenen Stellen registrierten Werte um etwa 10 %, wenn Vaseline zur Druckübertragung verwendet wird. Bei der Darstellung der Meßwerte kennzeichnen die angegebenen Druckbreiten den geringsten und den höchsten der gemessenen Druckwerte, während sich der Nominaldruck aus ihrem arithmetischen Mittel ergibt.

Ein Vergleich der Druckwerte, die vor Abkühlen und nach Aufwärmen der Apparatur an derselben Stelle der Zelle bestimmt werden, stellt eine wichtige Information über den temperaturabhängigen Druckverlauf dar. Die hier beschriebenen Druckzellen weisen eine beachtliche Hysterese zwischen Belastungs- und Entlastungszyklus in Beziehung auf die Druck-Kraft-Abhängigkeit auf. Deshalb bleibt ein beim Abkühlen infolge von Differenzschrumpfung auftretender Druckanstieg nach dem Aufwärmen weitgehend erhalten. In der Tat wird (insbesondere während des Belastungszyklus) ein geringer Druckanstieg beobachtet. Dieser Druckanstieg kann aus der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung von etwa 0,04 mm zwischen den Diamantstempeln und den Widerlagern einerseits sowie der CuBe-Legierung andererseits erklärt werden. Durch geeignete Wahl der Tellerfederanordnung konnte in Verbindung mit dem begrenzten Hub der Druckschrauben bei Meßreihen bis 30 GPa

ein Druckanstieg von weniger als 2% realisiert werden, während im Druckbereich bis 50 GPa ein Anstieg um bis zu 4% toleriert werden muß.

Eine weitere, prinzipiell unvermeidbare Ursache für einen Druckanstieg während des Abkühlens besteht darin, daß der E-Modul in den Stahlfedern, aber auch in CuBe und den anderen Materialien mit sinkender Temperatur zunimmt. Diese Druckänderung ist jedoch nicht von Fließprozessen im Gasket begleitet, da auch das Gasket in etwa dem gleichen Maße mechanisch fester wird. Während des Aufwärmens verläuft die Druckänderung daher reversibel. Es muß demnach angenommen werden, daß der Druck in allen Tieftemperaturexperimenten um einige Prozent höher ist als der bei Raumtemperatur bestimmte. Eine Korrektur der Druckwerte wurde nicht vorgenommen.

II. 4) Messung der supraleitenden Übergänge

Zur Messung der supraleitenden Übergänge an den nur etwa $2 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$ großen Proben wird ein SQUID benutzt. Wir verwenden sowohl einen Sensor als auch die Kontrollelektronik aus dem SQUID-System 330 der Firma S.H.E..

Magnetische Messungen sind bereits in der Diamantzelle durchgeführt worden. Webb et al. bestimmten die supraleitende Sprungtemperatur von Al unter Drücken bis zu 6 GPa durch Messung des Meißner-Effektes mittels eines SQUID's /77/. Eine Weiterentwicklung dieses Meßverfahrens bis zu Drücken von 10 GPa wurde von Ottow vorgenommen /78/. Bei diesen Drücken können CuBe-Gaskets mit sehr geringen Ausmaßen verwendet werden. In unseren Experimenten bis zu Drücken von 50 GPa muß das Gasket wesentlich höheren Beanspruchungen standhalten, was sowohl die Wahl eines anderen Materials als auch größere Abmessungen erforderlich macht. Mit größer werdendem Gasket wird jedoch der Füllfaktor in der Aufnehmerspule reduziert. Daher ist die Detektion der supra-

leitenden Übergänge mit einem SQUID nur durch die Verwendung einer Wechselfeldmeßanordnung möglich. In der Literatur sind auch Verfahren zur magnetischen Messung von supraleitenden Übergängen in einer Diamantzelle vorgeschlagen worden, die ohne ein SQUID arbeiten /66,79/. Auf Grund der sehr wenigen publizierten Daten kamen wir jedoch zu der Auffassung, daß die Verwendung eines SQUID's diesen Verfahren bei weitem vorzuziehen ist.

In unserer Meßanordnung wird die Gegeninduktivität zwischen einer mit Wechselstrom gespeisten Primärspule und einer radial kompensierten Aufnehmerspule bestimmt. Zur Erzeugung des Primärfeldes mit einer Amplitude von etwa 0,2 G dient eine auf den Zylinder aufgeschobene Helmholtzspule (Abb. 21), wobei jede der beiden aus Cu-Draht gewickelten Teilspulen 3000 Windungen aufweist. Die Herstellung der Aufnehmerspule aus 0,05 mm dickem NbTi-Draht wird in Anhang 2 beschrieben. Umschließt diese Gradientenspule, wie in Abb. 5 gezeigt, einen der beiden Diamantstempel, so beeinflußt der Diamagnetismus der Probe beim Eintritt der Supraleitung die innere Spule stärker als die äußere, so daß eine Änderung der Gegeninduktivität erfolgt.

Die prinzipielle Meßanordnung ist in Abb. 7 dargestellt. Die Primärspule A wird aus einem regelbaren Oszillator (Osz.) der Meßbrücke (1) mit Wechselstrom von 32 Hz gespeist. Die Gradientenspule B ist über die Induktivität L_1 an den SQUID-Sensor S angekoppelt. Eine Gegeninduktivität m ermöglicht die Einspeisung eines nach Größe und Phasenlage wählbaren 32 Hz-Signals in den Eingangskreis, um eine Fehlkompensation der Gradientenspule auszugleichen.

Da der Eingangskreis eine durchgehende supraleitende Verbindung darstellt, werden beim Auftreten einer Flußänderung Reaktionsströme angeworfen, die zur Aufrechterhaltung des insgesamt

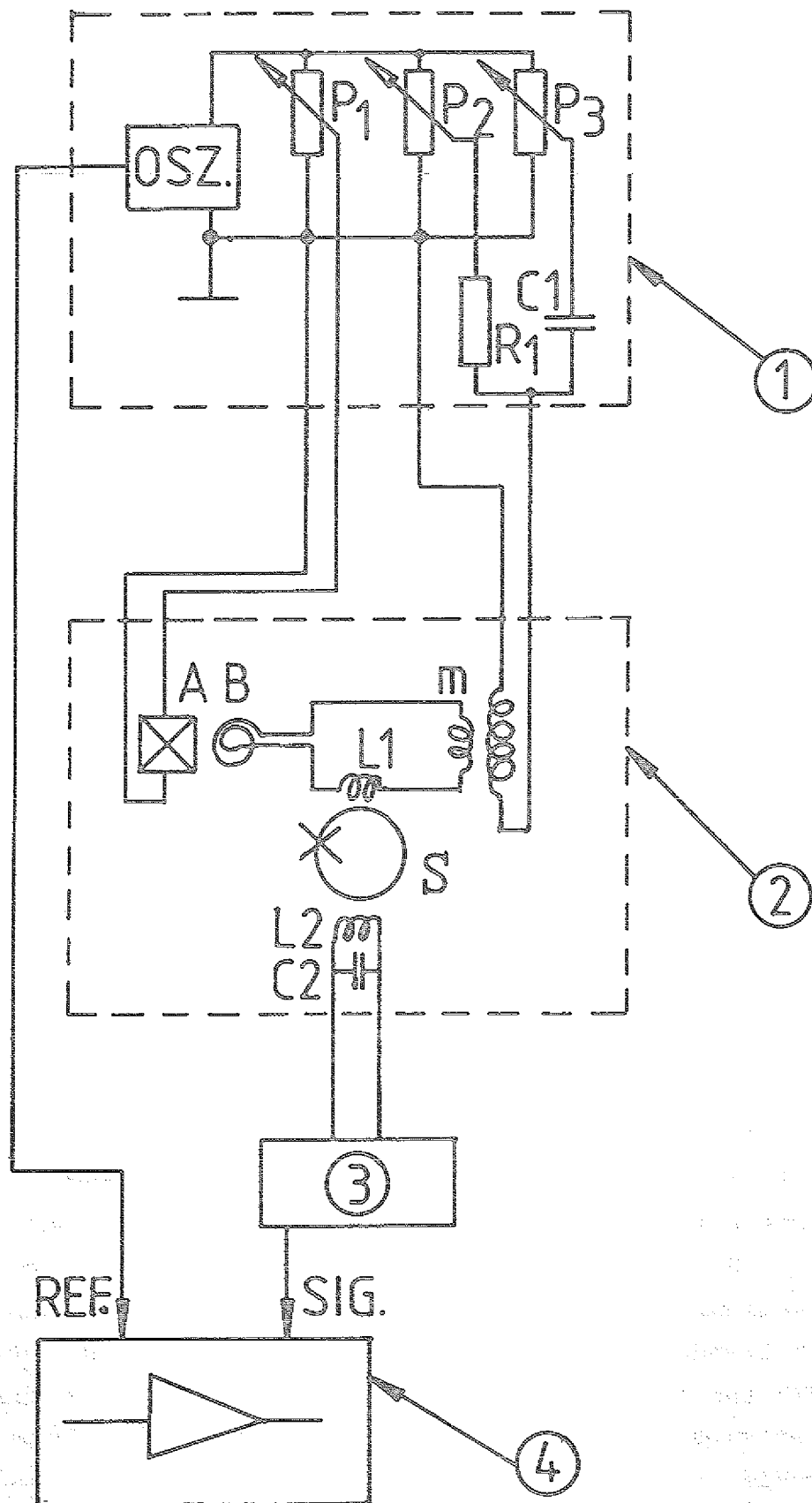


Abb.7: Meßanordnung zur Bestimmung der supraleitenden Übergänge
(Legende im Text).

von der Schleife umschlossenen magnetischen Flusses führen. Ändert sich nun die Gegeninduktivität zwischen den Spulen A und B, so wird auf Grund der Reaktionsströme über die Einkoppelspule L1 eine Flußänderung in dem SQUID-Sensor S hervorgerufen. Diese Änderung beeinflusst die am HF-Kreis L2, C2 von der Kontrolleinheit (3) angelegte 19 MHz-Spannung. Die Kontrolleinheit (3) kompensiert die auftretende Flußänderung im Rückkopplungsbetrieb schließlich über eine zusätzliche, in Abb. 7 nicht dargestellte Induktivität durch einen entgegengesetzten Fluß gleicher Größe. Dieser intern in der Kontrolleinheit erzeugte Kompensationsfluß kann damit direkt als Maß für die im Sensor S aufgetretene Flußänderung aufgefaßt werden. Die Rückkopplungstechnik erlaubt die Messung von Flußänderungen, die nur Bruchteile eines elementaren Flußquanten ϕ_0 betragen. Um Störsignale mit einer von 32 Hz abweichenden Frequenz wirksam zu unterdrücken, wird das von der Kontrolleinheit erzeugte Signal einem phasenempfindlichen Verstärker (4) zugeführt, wobei das Referenzsignal dem Oszillator entstammt.

Die in Abb. 7 unter Position (2) zusammengefaßten Komponenten befinden sich bei tiefer Temperatur. Es erwies sich als notwendig, die Temperatur des Sensors S während der Messung konstant zu halten. Da nur ein gebräuchlicher He-Glaskryostat mit Stickstoffmantel zur Verfügung stand, haben wir uns zur Konstruktion eines besonderen Kryostateneinsatzes entschlossen. Dieser wird in Zusammenhang mit dem Meßablauf in Anhang 3 beschrieben. Das Prinzip geht jedoch schon aus Abb. 8 hervor. Die Halterung für die Druckapparatur, die sich während der Messung im Heliumbad befindet, besteht aus zwei konzentrisch ineinander sitzenden Rohren, wobei der Raum zwischen diesen Rohren zwecks thermischer Isolation evakuierbar ist. Im Innenrohr befindet sich der SQUID-Sensor (5) zusammen mit einem 680Ω Kohle-Widerstandsthermometer und einem Heizwiderstand. Die Verbindung zu der sich bei Raumtemperatur befindlichen Kontroll-

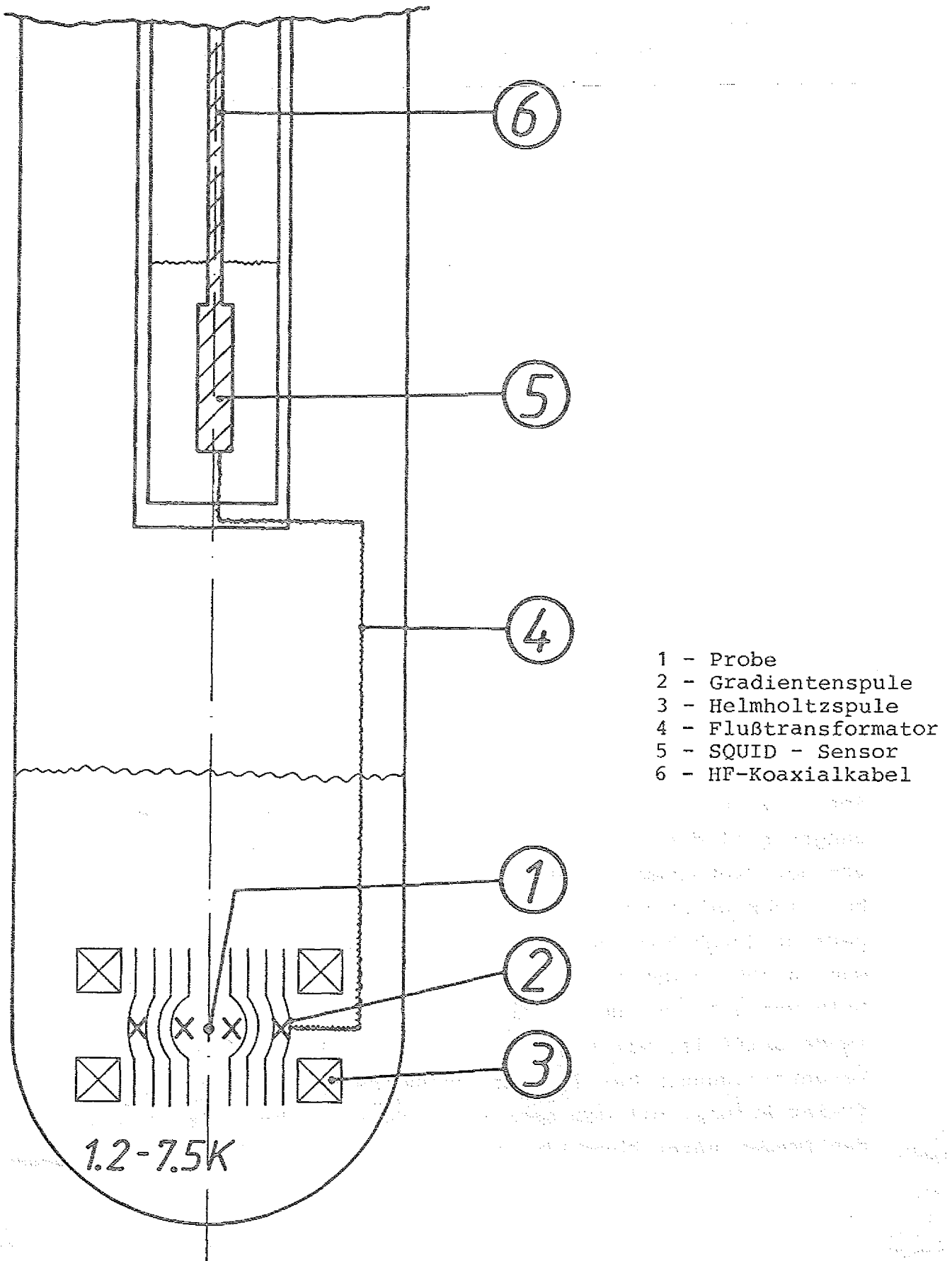


Abb.8: Schematische Darstellung des Tieftemperaturmeßaufbaus

elektronik wird über ein HF-Koaxialkabel (6) hergestellt. Nach Transfer von flüssigem Helium in den Innenraum kann die Temperatur des äußeren Heliumbades variiert werden, ohne daß sich die Sensortemperatur ändert. Ein supraleitender Flußtransformator (4) stellt die Verbindung zwischen der Einkoppelspule des SQUID's und der Gradientenspule her. Er besteht aus verdrehtem NbTi-Draht mit einem Durchmesser von 0,05 mm und ist zum Zwecke magnetischer Abschirmung innerhalb des Sensorraumes in einem SnPb-Röhrchen, außerhalb in einem Nb-Röhrchen verlegt. Eine vakuumdichte Durchführung durch beide Rohre wird mittels einer Klebtechnik erreicht. Klemmkontakte aus Nb stellen die Verbindung sowohl zur Einkoppelspule des Sensors als auch zur Gradientenspule (2), die die magnetischen Änderungen der Probe (1) im Wechselfeld der Primärspule (3) detektiert, her. Es ist unbedingt notwendig, die Klemmkontakte magnetisch abzuschirmen.

Die gesamte Druckapparatur muß während der Messungen mit einem supraleitenden Schirm umgeben werden. In unserer Meßanordnung dient in diesem Zusammenhang ein Wärmeleitbecher als starrer mechanischer Träger für eine vollständige Abschirmung aus Nb-Folie.

Abb. 9 zeigt eine typische Meßkurve. Dargestellt ist das Ausgangssignal des phasenempfindlichen Verstärkers in Abhängigkeit von der Proben temperatur während eines Experimentes am Barium bei einem Druck von 32 GPa. Wird ausgehend von 4,2 K die Temperatur durch Abpumpen des He-Bades erniedrigt, so beobachtet man in Abb. 9 den Eintritt der Supraleitung in der Probe unterhalb von 4 K. Die bei weiterer Temperaturerniedrigung auftretende Drift ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf magnetische Verunreinigungen der CuBe-Legierung zurückzuführen. Ein CuBe-freier Aufbau, mit dem sehr viele Vorversuche an supraleitenden Proben unter Normaldruck durchgeführt wurden, ermöglicht es,

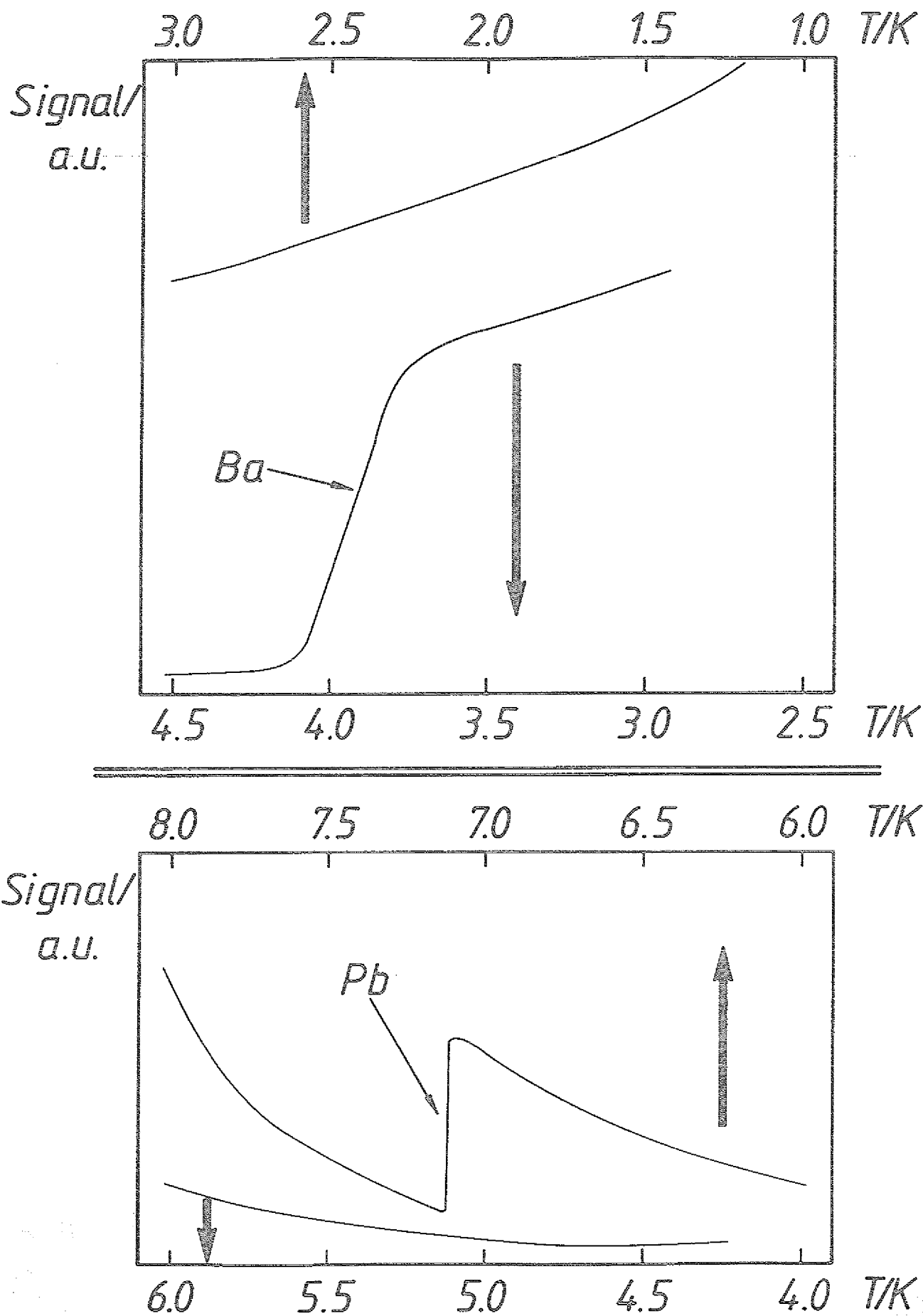


Abb.9: Typische Meßkurve - Erläuterungen im Text

unterhalb von 4,2 K ein nahezu temperaturunabhängiges Ausgangssignal zu beobachten. Der Grund für die bei Temperaturen oberhalb von 4,2 K zunehmend auftretende Drift ist bisher nicht völlig geklärt. Als wahrscheinlichste Ursache muß die sich ändernde Eindringtiefe des Magnetfeldes in den supraleitenden Draht /80/ und eine damit verbundene Induktivitätsänderung der Gradientenspule angesehen werden. Der steile Abfall des Signals bei 7,2 K geht auf den Eintritt der Supraleitung in einem Pb-Eichpräparat zurück. Dieser supraleitende Übergang dient dazu, die Funktionsfähigkeit des Meßsystems zu überprüfen. Bei einer Proben temperatur von mehr als 7,5 K wird der Flußtransformator oberhalb der Druckapparatur normalleitend, so daß das Meßsystem nicht mehr arbeitet. Die Verwendung eines Materials mit höherer Sprungtemperatur stellt in diesem Zusammenhang eine wünschenswerte Verbesserung dar.

Der gesamte Untergrund hat sich bei Verwendung derselben Gradientenspule als weitgehend reproduzierbar erwiesen. Daher ist durch Vergleich der Meßkurven mit einer für jede Meßreihe fest gewählten Referenzkurve eine befriedigende Trennung von supraleitendem Übergang und Untergrund möglich. Die bei der Darstellung der Meßergebnisse angegebenen Übergangsbreiten bezeichnen die Temperatur, bei der der supraleitende Übergang 10 % bzw. 90 % seines gesamten Wertes angenommen hat, während die nominale Sprungtemperatur auf dem 50 %-Wert basiert.

III) Die $T_c(p)$ -Abhängigkeit von Blei im Anschluß an die Rubinskala

Eine der meist verwendeten Methoden zur Druckmessung bei tiefer Temperatur besteht in der Bestimmung der supraleitenden Sprungtemperatur eines sich in der Druckzelle befindlichen Pb-Manometers. Die druckabhängige Sprungtemperatur von Pb wurde von Eichler und Wittig an Hand verschiedener bei Raumtemperatur auftretender Phasenumwandlungen geeicht /81/. Diese Eichung ist auch heute noch bis zu Drücken von 8 GPa als gültig anzusehen. Bei höheren Drücken dient als provisorische Druckskala eine lineare Interpolation zwischen der PbI/II-Umwandlung bei 13 GPa ($T_C^{Pb} = 3,6 \text{ K}$) und der Halbleiter-Metall-Umwandlung des GaP bei 22,0 GPa, wo Blei ein T_c von 1,73 K aufweisen soll /82/. Die Gerade beschreibt erstaunlicherweise auch die BiV/VI-Umwandlung bei 7,8 GPa korrekt. Für Drücke oberhalb von 22 GPa gibt die lineare Interpolation jedoch zunehmend zu geringe Drücke an.

Eine neue Druckeichung bis zu Werten von 10 GPa wurde von Eiling und Schilling vorgestellt /83/. Im untersuchten Druckbereich waren nur geringfügige Abweichungen gegenüber der bekannten $T_c(p)$ -Abhängigkeit festzustellen.

Es lag im Rahmen dieser Arbeit nahe, die $T_c(p)$ -Abhängigkeit des Bleis erstmals an die Rubinskala anzuschließen. Insbesondere soll unter möglichst hydrostatischen Druckverhältnissen der $T_c(p)$ -Verlauf in der Nähe der PbI/II-Umwandlung studiert werden, da bisher nicht bekannt ist, ob eine meßbare Diskontinuität von T_c mit dieser Umwandlung verbunden ist /84/. Wenn T_c in der Phase PbII größer wäre als in der Phase PbI, würde eine eindeutige Druckbestimmung unmöglich sein. Erschwerend kommt hinzu, daß die PbI/II-Umwandlung sehr hysteretisch verläuft /85,86/. Daher würde eine wie auch immer geartete Unstetigkeit von T_c zu unterschiedlichen Drücken zwischen Vorlauf und Rücklauf führen.

Bei unseren Messungen am Pb wurde in zwei Meßreihen oberhalb von 20 GPa wie in den Messungen an den Erdalkalimetallen Vaseline zur Druckübertragung benutzt. Während zweier Meßreihen unterhalb von 20 GPa verwendeten wir statt dessen eine Alkoholmischung, die auf vier Volumenteile Methanol ein Volumen-
teil Äthanol enthält. Diese Mischung gewährleistet bei Raumtemperatur bis zu Drücken von etwa 10 GPa hydrostatische Druckverhältnisse /87,88/. An dieser Stelle wird ein Vorteil unserer Methode, den Druck stets bei Raumtemperatur zu ändern, deutlich. Würde die Belastung nämlich bei tiefer Temperatur geändert, so ließe die eingefrorene Alkoholmischung keinen hydrostatischen Druckverlauf zu. Bei der Präparation der Druckzelle wird die Alkoholmischung nach Einschrauben des Zylinders in die Presse mittels einer Injektionsnadel auf dem Gasket abgelegt, worauf sich die Zelle per Kapillarkwirkung füllt. Eine ungewöhnlich starke Abnahme des Zellendurchmessers während der anschließenden Belastung zeigt Lufteinschlüsse in der Zelle an.

In den ersten Versuchen wurden im Anschluß an Tieftemperaturexperimente Druckanstiege von mehr als 3 GPa festgestellt, weil der Kolben im Zylinder festgefroren war. Es ist daher unbedingt zu verhindern, daß beim Füllen der Zelle Alkohol in die Passung zwischen beiden Teilen gelangt. Auch durch sorgfältiges Abpumpen über eine längere Zeit kann die Alkoholmischung nicht aus der Passung entfernt werden.

Abb. 10 zeigt den in vier Meßreihen bestimmten Verlauf der supraleitenden Sprungtemperatur von Blei als Funktion des angelegten Druckes. Offene Symbole bezeichnen jeweils Messungen während des Belastens, geschlossene solche während des Entlastens der Zelle. Die eingezeichnete Gerade deutet die bisher benutzte provisorische Druckskala an. Der $T_c(p)$ -Verlauf erweist sich im Rahmen der Meßgenauigkeit als hysteresefrei und völlig glatt. Da die Meßreihen untereinander in guter Übereinstimmung sind, erschien es uns nicht notwendig, zusätzliche Messungen

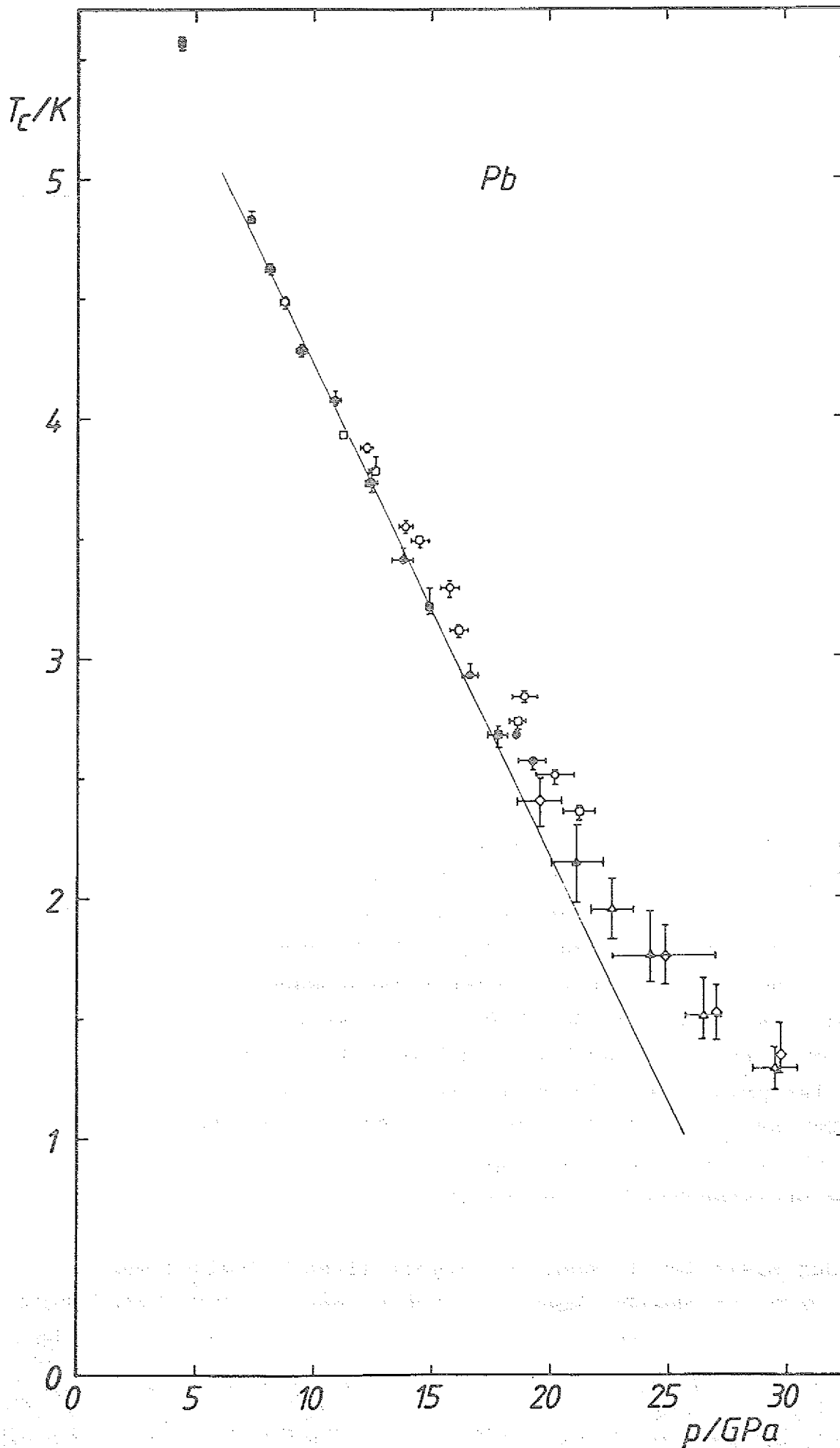


Abb.10: Supraleitende Sprungtemperatur von Pb als Funktion des Druckes

durchzuführen. Vergleicht man den gemessenen T_c -Verlauf mit der provisorischen Druckskala, so ist bis zu Drücken von etwa 15 GPa keine meßbare Abweichung festzustellen. Oberhalb von etwa 15 GPa gibt die lineare Interpolation wie erwartet zunehmend zu geringe Druckwerte an. Die neue Eichung ist auf Drücke von etwa 30 GPa begrenzt, da die Sprungtemperatur des Bleis dort 1,2 K beträgt, und der einfache Glaskryostat keine tieferen Temperaturen zuläßt.

Auffällig sind die scharfen Druckverteilungen unterhalb von 10 GPa. Sie sind eine Folge des hydrostatischen Druckverlaufes bei Benutzung der Alkoholmischung zur Druckübertragung. Die damit verbundenen scharfen supraleitenden Übergänge mit Breiten bis hinab zu 0,02 K deuten auf einen quasihydrostatischen Druckverlauf auch bei tiefer Temperatur hin. Ähnliche Ergebnisse sind von Ottow angegeben worden /78/. Oberhalb von 10 GPa werden die bei Raumtemperatur bestimmten Druckverteilungen und einhergehend damit die supraleitenden Übergänge breiter.

An der PbI/II-Umwandlung ist im Rahmen unserer Meßgenauigkeit keine Diskontinuität feststellbar. Sollte dennoch mit der fcc/hcp-Umwandlung eine Unstetigkeit des T_c -Verlaufes verknüpft sein, so stellt sich diese mit Sicherheit geringer als irrtümlich in der Literatur angenommen /83/ heraus. Um den Zusammenhang zwischen der hysteretischen Phasenumwandlung und einer möglichen Diskontinuität des $T_c(p)$ -Verlaufes genauer zu studieren, wird es nötig sein den hydrostatischen Druckbereich auszudehnen. Dies ist prinzipiell durch die Verwendung von festen Gasen wie Xe /89/, H_2 /67,68/ oder He /71,90/ zur Druckübertragung möglich. Leider ist unsere Apparatur jedoch bislang nicht auf diese Drucktechnik hin ausgelegt.

Auf der Basis der in Abb. 10 dargestellten Meßreihen wurde eine rechnerische Anpassung von kubischen Spline-Funktionen an die Meßwerte vorgenommen. Die daraus resultierende Tabelle

und die graphische Darstellung der Anpassung (Abb. 11) sind auf den folgenden Seiten beigelegt. In Abb. 11 nimmt die Steigung der Kurve oberhalb von etwa 19 GPa geringfügig zu. Es soll ausdrücklich betont werden, daß dies auf der Arbeitsweise des Anpassungsprogramms beruht und keinesfalls mit der PbI/II-Umwandlung in Verbindung gebracht werden darf.

TC(K)	P(GPA)	TC(K)	P(GPA)	TC(K)	P(GPA)	TC(K)	P(GPA)	TC(K)	P(GPA)	TC(K)	P(GPA)
1.00	32.37	1.60	25.78	2.20	20.93	2.80	17.60	3.40	14.28	4.00	11.03
1.01	32.25	1.61	25.68	2.21	20.87	2.81	17.54	3.41	14.23	4.01	10.98
1.02	32.14	1.62	25.58	2.22	20.81	2.82	17.49	3.42	14.17	4.02	10.93
1.03	32.03	1.63	25.48	2.23	20.76	2.83	17.43	3.43	14.12	4.03	10.87
1.04	31.92	1.64	25.38	2.24	20.70	2.84	17.38	3.44	14.06	4.04	10.82
1.05	31.81	1.65	25.28	2.25	20.64	2.85	17.32	3.45	14.01	4.05	10.77
1.06	31.70	1.66	25.18	2.26	20.58	2.86	17.27	3.46	13.96	4.06	10.72
1.07	31.59	1.67	25.08	2.27	20.52	2.87	17.21	3.47	13.90	4.07	10.67
1.08	31.47	1.68	24.99	2.28	20.46	2.88	17.15	3.48	13.85	4.08	10.61
1.09	31.36	1.69	24.89	2.29	20.41	2.89	17.10	3.49	13.79	4.09	10.56
1.10	31.25	1.70	24.80	2.30	20.35	2.90	17.04	3.50	13.74	4.10	10.51
1.11	31.14	1.71	24.70	2.31	20.29	2.91	16.99	3.51	13.69	4.11	10.46
1.12	31.03	1.72	24.61	2.32	20.24	2.92	16.93	3.52	13.63	4.12	10.41
1.13	30.92	1.73	24.51	2.33	20.18	2.93	16.87	3.53	13.58	4.13	10.36
1.14	30.80	1.74	24.42	2.34	20.12	2.94	16.82	3.54	13.52	4.14	10.31
1.15	30.69	1.75	24.33	2.35	20.07	2.95	16.76	3.55	13.47	4.15	10.25
1.16	30.58	1.76	24.24	2.36	20.01	2.96	16.71	3.56	13.41	4.16	10.20
1.17	30.47	1.77	24.15	2.37	19.95	2.97	16.65	3.57	13.36	4.17	10.15
1.18	30.36	1.78	24.06	2.38	19.90	2.98	16.59	3.58	13.30	4.18	10.10
1.19	30.25	1.79	23.97	2.39	19.84	2.99	16.54	3.59	13.25	4.19	10.05
1.20	30.14	1.80	23.88	2.40	19.79	3.00	16.48	3.60	13.19	4.20	10.00
1.21	30.02	1.81	23.79	2.41	19.73	3.01	16.43	3.61	13.14	4.21	9.95
1.22	29.91	1.82	23.70	2.42	19.67	3.02	16.37	3.62	13.08	4.22	9.90
1.23	29.80	1.83	23.62	2.43	19.62	3.03	16.31	3.63	13.03	4.23	9.85
1.24	29.69	1.84	23.53	2.44	19.56	3.04	16.26	3.64	12.98	4.24	9.80
1.25	29.58	1.85	23.45	2.45	19.51	3.05	16.20	3.65	12.92	4.25	9.75
1.26	29.47	1.86	23.36	2.46	19.45	3.06	16.15	3.66	12.87	4.26	9.71
1.27	29.35	1.87	23.28	2.47	19.40	3.07	16.09	3.67	12.81	4.27	9.66
1.28	29.24	1.88	23.20	2.48	19.34	3.08	16.04	3.68	12.76	4.28	9.61
1.29	29.13	1.89	23.11	2.49	19.29	3.09	15.98	3.69	12.70	4.29	9.56
1.30	29.02	1.90	23.03	2.50	19.23	3.10	15.92	3.70	12.65	4.30	9.51
1.31	28.91	1.91	22.95	2.51	19.18	3.11	15.87	3.71	12.59	4.31	9.46
1.32	28.80	1.92	22.87	2.52	19.12	3.12	15.81	3.72	12.54	4.32	9.41
1.33	28.69	1.93	22.79	2.53	19.06	3.13	15.76	3.73	12.48	4.33	9.37
1.34	28.57	1.94	22.71	2.54	19.01	3.14	15.70	3.74	12.43	4.34	9.32
1.35	28.46	1.95	22.64	2.55	18.95	3.15	15.65	3.75	12.37	4.35	9.27
1.36	28.35	1.96	22.56	2.56	18.90	3.16	15.59	3.76	12.32	4.36	9.23
1.37	28.24	1.97	22.49	2.57	18.84	3.17	15.54	3.77	12.27	4.37	9.18
1.38	28.13	1.98	22.41	2.58	18.79	3.18	15.48	3.78	12.21	4.38	9.13
1.39	28.02	1.99	22.34	2.59	18.73	3.19	15.43	3.79	12.16	4.39	9.09
1.40	27.91	2.00	22.26	2.60	18.68	3.20	15.37	3.80	12.10	4.40	9.04
1.41	27.80	2.01	22.19	2.61	18.62	3.21	15.32	3.81	12.05	4.41	8.99
1.42	27.69	2.02	22.12	2.62	18.57	3.22	15.26	3.82	11.99	4.42	8.95
1.43	27.58	2.03	22.05	2.63	18.51	3.23	15.21	3.83	11.94	4.43	8.90
1.44	27.47	2.04	21.98	2.64	18.46	3.24	15.15	3.84	11.89	4.44	8.86
1.45	27.36	2.05	21.91	2.65	18.41	3.25	15.10	3.85	11.83	4.45	8.81
1.46	27.25	2.06	21.84	2.66	18.35	3.26	15.04	3.86	11.78	4.46	8.77
1.47	27.14	2.07	21.77	2.67	18.30	3.27	14.99	3.87	11.72	4.47	8.72
1.48	27.03	2.08	21.70	2.68	18.24	3.28	14.93	3.88	11.67	4.48	8.68
1.49	26.93	2.09	21.63	2.69	18.19	3.29	14.88	3.89	11.62	4.49	8.63
1.50	26.82	2.10	21.57	2.70	18.14	3.30	14.83	3.90	11.56	4.50	8.59
1.51	26.71	2.11	21.50	2.71	18.08	3.31	14.77	3.91	11.51	4.51	8.54
1.52	26.61	2.12	21.44	2.72	18.03	3.32	14.72	3.92	11.46	4.52	8.50
1.53	26.50	2.13	21.37	2.73	17.97	3.33	14.66	3.93	11.40	4.53	8.46
1.54	26.40	2.14	21.31	2.74	17.92	3.34	14.61	3.94	11.35	4.54	8.41
1.55	26.29	2.15	21.24	2.75	17.87	3.35	14.55	3.95	11.30	4.55	8.37
1.56	26.19	2.16	21.18	2.76	17.81	3.36	14.50	3.96	11.24	4.56	8.32
1.57	26.08	2.17	21.12	2.77	17.76	3.37	14.44	3.97	11.19	4.57	8.28
1.58	25.98	2.18	21.06	2.78	17.70	3.38	14.39	3.98	11.14	4.58	8.24
1.59	25.88	2.19	21.00	2.79	17.65	3.39	14.34	3.99	11.08	4.59	8.19

TC(K)	P(GPA)	TC(K)	P(GPA)	TC(K)	P(GPA)	TC(K)	P(GPA)	TC(K)	P(GPA)
4.60	8.15	5.20	5.81	5.80	3.86	6.40	2.16	7.00	0.51
4.61	8.11	5.21	5.77	5.81	3.83	6.41	2.14	7.01	0.49
4.62	8.07	5.22	5.74	5.82	3.80	6.42	2.11	7.02	0.46
4.63	8.02	5.23	5.70	5.83	3.77	6.43	2.08	7.03	0.43
4.64	7.98	5.24	5.67	5.84	3.74	6.44	2.05	7.04	0.40
4.65	7.94	5.25	5.63	5.85	3.71	6.45	2.03	7.05	0.38
4.66	7.90	5.26	5.60	5.86	3.68	6.46	2.00	7.06	0.35
4.67	7.86	5.27	5.56	5.87	3.65	6.47	1.97	7.07	0.32
4.68	7.81	5.28	5.53	5.88	3.62	6.48	1.94	7.08	0.29
4.69	7.77	5.29	5.49	5.89	3.59	6.49	1.92	7.09	0.27
4.70	7.73	5.30	5.46	5.90	3.56	6.50	1.89	7.10	0.24
4.71	7.69	5.31	5.42	5.91	3.53	6.51	1.86	7.11	0.21
4.72	7.65	5.32	5.39	5.92	3.51	6.52	1.83	7.12	0.18
4.73	7.61	5.33	5.36	5.93	3.48	6.53	1.81	7.13	0.16
4.74	7.57	5.34	5.32	5.94	3.45	6.54	1.78	7.14	0.13
4.75	7.53	5.35	5.29	5.95	3.42	6.55	1.75	7.15	0.10
4.76	7.49	5.36	5.25	5.96	3.39	6.56	1.72	7.16	0.07
4.77	7.45	5.37	5.22	5.97	3.36	6.57	1.70	7.17	0.05
4.78	7.40	5.38	5.19	5.98	3.33	6.58	1.67	7.18	0.02
4.79	7.36	5.39	5.15	5.99	3.30	6.59	1.64	7.19	-0.01
4.80	7.32	5.40	5.12	6.00	3.28	6.60	1.61	7.20	-0.04
4.81	7.28	5.41	5.09	6.01	3.25	6.61	1.59		
4.82	7.24	5.42	5.05	6.02	3.22	6.62	1.56		
4.83	7.20	5.43	5.02	6.03	3.19	6.63	1.53		
4.84	7.17	5.44	4.99	6.04	3.16	6.64	1.50		
4.85	7.13	5.45	4.95	6.05	3.13	6.65	1.48		
4.86	7.09	5.46	4.92	6.06	3.11	6.66	1.45		
4.87	7.05	5.47	4.89	6.07	3.08	6.67	1.42		
4.88	7.01	5.48	4.85	6.08	3.05	6.68	1.39		
4.89	6.97	5.49	4.82	6.09	3.02	6.69	1.37		
4.90	6.93	5.50	4.79	6.10	2.99	6.70	1.34		
4.91	6.89	5.51	4.76	6.11	2.97	6.71	1.31		
4.92	6.85	5.52	4.72	6.12	2.94	6.72	1.28		
4.93	6.81	5.53	4.69	6.13	2.91	6.73	1.26		
4.94	6.77	5.54	4.66	6.14	2.88	6.74	1.23		
4.95	6.74	5.55	4.63	6.15	2.85	6.75	1.20		
4.96	6.70	5.56	4.60	6.16	2.83	6.76	1.17		
4.97	6.66	5.57	4.56	6.17	2.80	6.77	1.15		
4.98	6.62	5.58	4.53	6.18	2.77	6.78	1.12		
4.99	6.58	5.59	4.50	6.19	2.74	6.79	1.09		
5.00	6.55	5.60	4.47	6.20	2.71	6.80	1.06		
5.01	6.51	5.61	4.44	6.21	2.69	6.81	1.04		
5.02	6.47	5.62	4.41	6.22	2.66	6.82	1.01		
5.03	6.43	5.63	4.37	6.23	2.63	6.83	0.98		
5.04	6.39	5.64	4.34	6.24	2.60	6.84	0.95		
5.05	6.36	5.65	4.31	6.25	2.58	6.85	0.93		
5.06	6.32	5.66	4.28	6.26	2.55	6.86	0.90		
5.07	6.28	5.67	4.25	6.27	2.52	6.87	0.87		
5.08	6.25	5.68	4.22	6.28	2.49	6.88	0.84		
5.09	6.21	5.69	4.19	6.29	2.47	6.89	0.82		
5.10	6.17	5.70	4.16	6.30	2.44	6.90	0.79		
5.11	6.14	5.71	4.13	6.31	2.41	6.91	0.76		
5.12	6.10	5.72	4.10	6.32	2.38	6.92	0.73		
5.13	6.06	5.73	4.07	6.33	2.36	6.93	0.71		
5.14	6.03	5.74	4.04	6.34	2.33	6.94	0.68		
5.15	5.99	5.75	4.01	6.35	2.30	6.95	0.65		
5.16	5.95	5.76	3.98	6.36	2.27	6.96	0.62		
5.17	5.92	5.77	3.95	6.37	2.25	6.97	0.60		
5.18	5.88	5.78	3.92	6.38	2.22	6.98	0.57		
5.19	5.85	5.79	3.89	6.39	2.19	6.99	0.54		

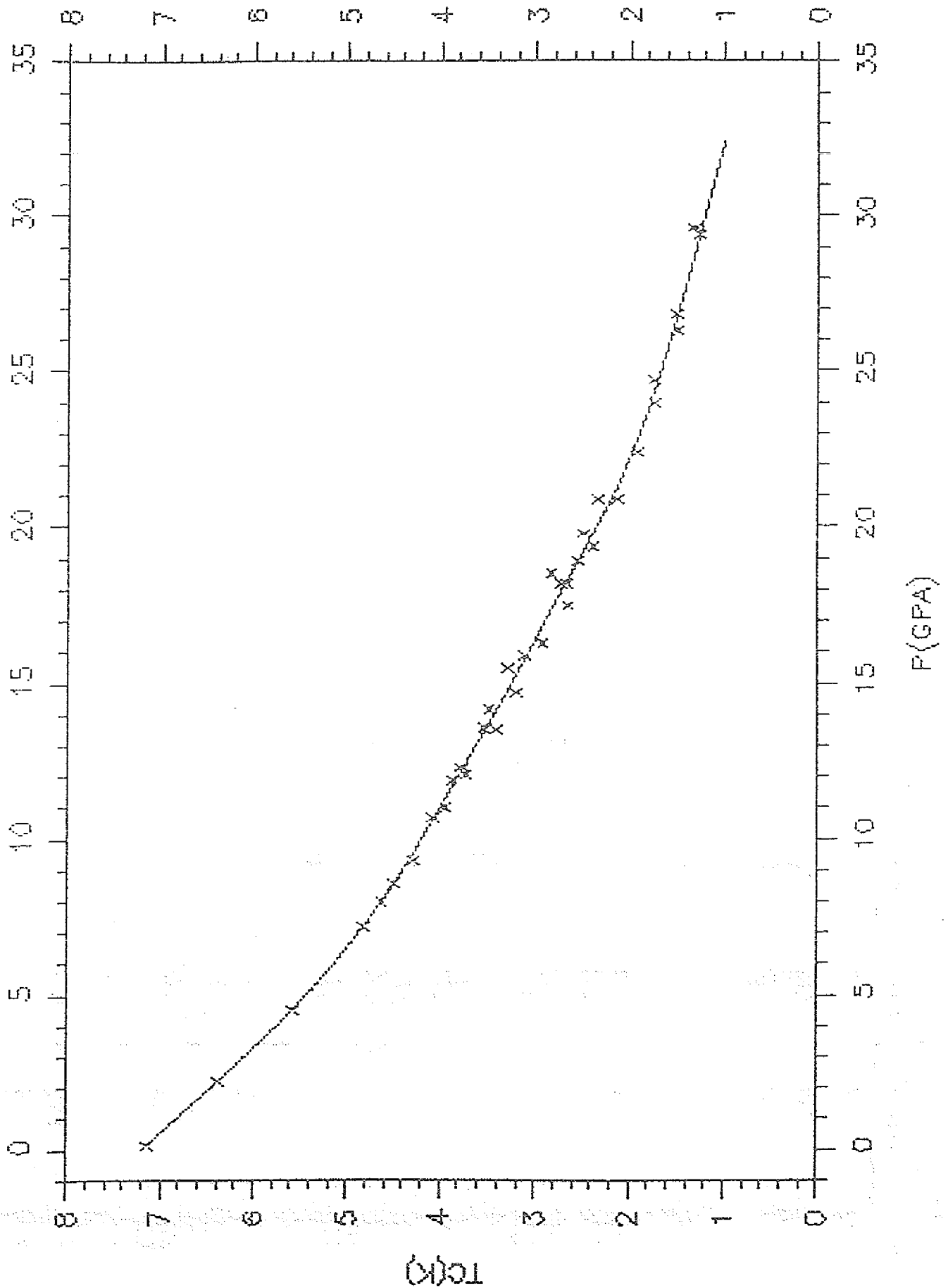


Abb.11: Graphische Darstellung der rechnerischen Anpassung von kubischen Spline-Funktionen an die Meßwerte der Abb.10.

IV. Meßergebnisse und Diskussion

IV. 1) Strontium

Strontium liegt unter Normalbedingungen in der fcc-Phase vor. Unter einem Druck von 3,5 GPa findet ein Übergang in die bcc-Struktur statt /35/. Röntgenbeugungsexperimente von Olijnyk und Holzapfel /1/ zeigen bei weiterer Kompression das Auftreten von Phasenumwandlungen bei 26, 35 und 46 GPa. Die Kristallstrukturen der neuen Phasen konnten allerdings noch nicht identifiziert werden.

Supraleitung in Sr wurde 1981 von Dunn und Bundy /12/ im Druckbereich oberhalb von 35 GPa entdeckt. Die Sprungtemperatur beträgt bei einem Nominaldruck von 50 GPa etwa 4 K. Auf Grund der wenigen Daten erlaubt diese Meßreihe jedoch keine Aussage über die Druckabhängigkeit von T_c .

Eigene Widerstandsmessungen an Sr /42,91/ wurden unter der Fragestellung ausgeführt, ob bei Temperaturen unter 1 K druckinduzierte Supraleitung bereits in der bcc-Phase, ähnlich wie im Ba, beobachtet werden kann. In der bcc-Phase des Ba steigt T_c unter Druck kontinuierlich von 60 mK bei 3,7 GPa bis auf etwa 0,6 K bei 5 GPa an /92/. Bei der Untersuchung des Sr konnten wir unterhalb von 20 GPa kein supraleitendes Verhalten feststellen. Oberhalb von 20 GPa steigt die Sprungtemperatur unter Druck kontinuierlich mit 0,14 K/GPa an. Einige repräsentative Daten wurden in die weiter unten vorgestellte Abb. 12 übernommen. Dabei deuten Pfeile das Fehlen von supraleitenden Übergängen an. Die Drücke sind, wie von der neuen Eichung gefordert, zu höheren Werten hin korrigiert. Ohne in diesem Zusammenhang eine genaue Begründung geben zu wollen, halten wir auf Grund unserer Ergebnisse das Auftreten von Supraleitung in der reinen

bcc-Phase des Sr für eine gesicherte Tatsache.

In der hier vorliegenden Arbeit wird nun erstmals der $T_c(p)$ -Verlauf im Druckbereich zwischen 30 und 50 GPa bestimmt. Die von uns verwendete Sr-Probe höchster Reinheit wurde von Evers /93/ durch Hochvakuumdestillation hergestellt. Da Sr an Luft sehr schnell zur Hydroxydbildung neigt, mußte ein Stück der unter Vakuum gelagerten Probe für die Dauer der Experimente in Vaseline aufbewahrt werden. Bei der Präparation der Druckzelle erfolgte die Handhabung der Probe ebenfalls ausschließlich unter Vaseline, die auch als Druckübertragungsmedium Verwendung fand.

Abb. 12 zeigt den an zwei Druckzellen gemessenen $T_c(p)$ -Verlauf zusammen mit der von Olijnyk und Holzapfel /1/ bei Raumtemperatur bestimmten Phasenfolge. Offene Symbole bezeichnen jeweils Messungen bei Druckzunahme, geschlossene solche während des Entlastens der Zelle. Die beiden durch unterschiedliche Symbole gekennzeichneten Meßreihen sind untereinander in guter Übereinstimmung. Der Pfeil bei 30 GPa deutet an, daß in der SrIII-Phase unter diesem Druck kein Anzeichen für supraleitendes Verhalten bis hinab zu 1,2 K beobachtbar ist. Unter einem Druck von 35 GPa steigt die supraleitende Sprungtemperatur steil bis auf Werte von etwa 3,5 K an. Dieser steile Anstieg wird ganz besonders deutlich, wenn man die beiden durch offene Kreise bezeichneten Messungen betrachtet: Bei Druckerhöhung um nur 0,5 GPa wächst die Sprungtemperatur um 1,6 K an. Wir bringen den unstetigen Verlauf von T_c mit dem Auftreten der Phase SrIV in Verbindung. Hingegen ist im Moment nicht zu entscheiden, ob die bei etwa 2K unter einem Druck von 35 GPa zu beobachtenden Übergänge auf Supraleitung in der Phase SrIII hindeuten, oder ob schon eine Beimischung der Phase SrIV als Ursache angesehen werden muß.

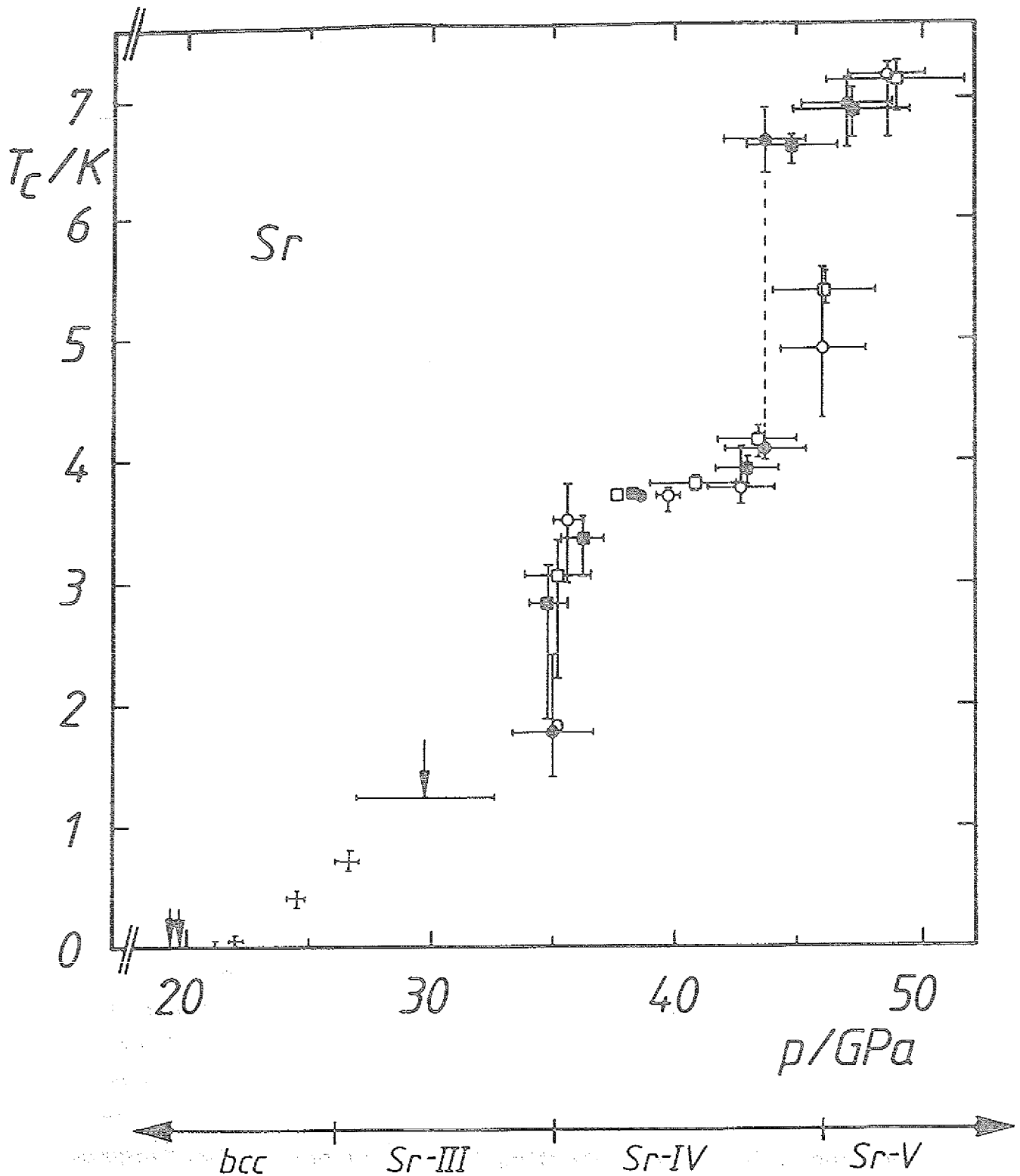


Abb.12: Supraleitende Sprungtemperatur von Sr als Funktion des Druckes. Meßwerte unterhalb von 30 GPa stammen aus vierkontakigen Widerstandsmessungen (Bireckoven /42/). Phasenfolge bei Raumtemperatur nach Olijnyk und Holzapfel /1/.

Im Existenzbereich der Phase SrIV beobachten wir einen plateauähnlichen $T_c(p)$ -Verlauf, der bei etwa 46 GPa von einem zweiten diskontinuierlichen Anstieg abgelöst wird. Dieser zweite Anstieg, an dem T_c steil bis auf Werte von etwa 7 K anwächst, steht unserer Meinung nach in Zusammenhang mit der SrIV/V-Umwandlung. In der Hochdruckphase SrV steigt T_c unter Druck weiter an, wie besonders deutlich durch die Rücklaufpunkte der reinen SrV-Phase gezeigt wird. Beim Entlasten der Zelle bis auf 43,5 GPa werden zwei temperaturmäßig getrennte Übergänge beobachtet. Dies ist in Abb. 12 durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet. Wir führen das Auftreten der beiden Übergänge auf eine zweiphasige Probe zurück, wobei deren Bestandteile räumlich getrennt nebeneinander vorliegen. Während der bei 6,7 K gemessene Übergang durch die $T_c(p)$ -Charakteristik der SrV-Phase beschrieben wird, zeigt der bei 4,1 K registrierte Übergang eine gute Übereinstimmung mit dem $T_c(p)$ -Verlauf der SrIV-Phase. Demnach weist die supraleitende Sprungtemperatur an der SrIV/V-Umwandlung eine Hysterese von etwa 2,5 GPa zwischen Messungen während des Belastens bzw. Entlastens der Zelle auf. Im Rahmen unserer Meßgenauigkeit erfolgt der $T_c(p)$ -Verlauf demgegenüber beim Übergang von der SrIII- in die SrIV-Phase ohne Hysterese.

Es ist bemerkenswert, daß die beiden Diskontinuitäten des $T_c(p)$ -Verlaufes recht gut mit den bei Raumtemperatur gemessenen Umwandlungsdrücken der entsprechenden Phasenübergänge übereinstimmen. Da wir, wie bereits ausführlich dargelegt, einen näherungsweise isobaren Abkühlvorgang erreichen, kann man aus dieser Übereinstimmung schließen, daß die Umwandlungen des Sr bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen unter etwa denselben Drücken auftreten. Wir sind daher der Meinung, daß die Phasengrenzen an der SrIII/IV - und der SrIV/V-Umwandlung im $T(p)$ -Diagramm annähernd senkrecht

verlaufen.

Als bemerkenswertestes Resultat dieser Meßreihe muß die Tatsache angesehen werden, daß in Sr, einem normalerweise nicht supraleitenden Element, die Sprungtemperatur bis auf Werte von über 7 K ansteigt. Wir sind der Auffassung, daß dies ein besonders eindrucksvoller Hinweis auf den s→d-Transfer /5-11/ ist. Dieser Aspekt wird in Abschnitt IV.5) nochmals aufgegriffen werden.

IV.2) Ytterbium

Die von uns verwendete, ausgesprochen duktile Yb-Probe wurde von Kaldis zur Verfügung gestellt. In zwei Meßreihen bis zu Maximaldrücken von 51 bzw. 56 GPa war kein Anzeichen von Supraleitung bei Temperaturen oberhalb von 1,2 K zu entdecken.

Bei der Beurteilung unserer Resultate muß auf folgendes hingewiesen werden: Wie aus einer von Bucher et al. durchgeführten Suszeptibilitätsmessung /94/ her bekannt ist, sind in einer Yb-Probe bei Normaldruck stets bis zu 1% Yb^{3+} -Ionen enthalten, die auf Grund der Spinaustauschstreueung paarbrechend wirken. Unter der Annahme, daß die dreiwertigen Ionen auch unter hohem Druck in der Probe vorliegen, wäre es denkbar, daß sie infolge der paarbrechenden Wirkung zur Absenkung eines möglichen T_C 's unter die erreichbare Minimaltemperatur von 1,2 K führen könnten.

Obwohl in unseren Experimenten keine Supraleitung zu beobachten war, ist nach unserer Auffassung die Frage, ob in Yb ein Valenzwechsel auftritt, noch nicht abschließend geklärt. Die Notwendigkeit, Messungen unter noch höheren Drücken und zu tieferen Temperaturen hin vorzunehmen, wird in diesem Zusammenhang besonders deutlich.

IV.3) Barium

Barium kristallisiert unter Normalbedingungen in der bcc-Struktur. Bei 5,5 GPa findet ein Übergang in eine hcp-Phase statt /1,95/. Durch differentielle thermische Analyse /96,97/ und Widerstandsmessungen an einem die Probe umgebenden Manganindraht /98/ wurde im Druckbereich oberhalb von 7,5 GPa eine weitere Hochdruckphase, BaIII, entdeckt. Olijnyk und Holzapfel äußerten die Vermutung, daß es sich hierbei um eine hexagonale Überstruktur handeln könnte /1/. Der bei 12,2 GPa auftretende Übergang in die BaIV-Phase wurde erstmals von Balchan und Drickamer angegeben /99,100/. Stager und Drickamer vermuteten ursprünglich, Ba liege oberhalb von 12,2 GPa als Flüssigkeit vor /39/. Obwohl diese Hypothese widerlegt werden konnte, ist die kristallographische Struktur der BaIV-Phase bis heute noch nicht identifiziert /1,101/. Aus Röntgenbeugungsexperimenten wurde kürzlich auf das Auftreten einer neuen Phase, BaV, unter einem Druck von 46 GPa geschlossen /1/.

Wittig und Matthias entdeckten 1969 Supraleitung in Ba unter hohem Druck /13/. Weitergehende Untersuchungen ergaben ein kontinuierliches Ansteigen der supraleitenden Sprungtemperatur in der hcp- und der BaIII-Phase von 1,3 K bis auf Werte von etwa 3 K /102/. Mit der Umwandlung in die BaIV-Struktur einhergehend konnte ein sprunghaftes Anwachsen von T_c bis auf Werte von über 5 K beobachtet werden. Schon zuvor war jedoch ein davon abweichender $T_c(p)$ -Verlauf für die BaIII-Phase angegeben worden /103/. Mit Einsetzen dieser Phase sollte T_c von etwa 1,5 K auf Werte von etwa 3 K springen und bei Druck-erhöhung dann wieder ungewöhnlich steil abfallen.

Dunn und Bundy dehnten die Untersuchung des Bariums bis in den Druckbereich zwischen nominal 25 und 40 GPa aus /12/. Sie

beobachteten in der BaIV-Phase unter Druck einen schwach fallenden $T_C(p)$ -Verlauf. Infolge der wenigen Meßpunkte bedarf es in diesem Druckbereich jedoch der genaueren Untersuchung.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung des Ba besteht zum einen darin, unter Verwendung eines andersgearteten Meßverfahrens die vorhandenen Diskrepanzen bzgl. des $T_C(p)$ -Verlaufs innerhalb der BaIII-Phase zu klären. Weiterhin haben wir $T_C(p)$ bis zu Drücken von 50 GPa untersucht. Wir können den Phasenübergang BaIV/V auch an Hand unserer T_C -Daten verifizieren. Die Supraleitung in der BaV-Phase gestattet einen wichtigen Rückschluß auf die Metastabilität dieser Modifikation.

Bei unseren Messungen wurde in der Mehrzahl der Experimente hochreines Ba von Evers /93/ verwendet. Weniger reines, kommerziell von Schuchardt erhältliches Material wurde während einer Meßreihe bis 20 GPa untersucht und weist in diesem Druckbereich dieselbe $T_C(p)$ -Abhängigkeit auf.

Abb. 13 zeigt den $T_C(p)$ -Verlauf von Ba unterhalb eines Druckes von 20 GPa zusammen mit der von Olijnyk und Holzapfel /1/ bei Raumtemperatur bestimmten Phasensequenz. Wie allgemein stellen offene Symbole Messungen während des Belastens, geschlossene solche während des Entlastens der Zelle dar. So wurde z.B. in der mit Kreisen bezeichneten Meßreihe der Druck ausgehend von 6,2 GPa in 9 Schritten bis auf 15,5 GPa gesteigert. Das anschließende Entlasten der Zelle bis auf 7 GPa geschah in vier Schritten. Unter Druckzunahme wird bis 10,8 GPa ein im Rahmen der Meßgenauigkeit völlig glatter Anstieg der supraleitenden Sprungtemperatur sichtbar. Der für die Steigung dT_C/dp erhaltene Wert von 0,29 K/GPa steht in guter Übereinstimmung mit der Messung von Moodenbaugh und Wittig /102/. Wie aus Abb. 13 mit relativ hoher Genauigkeit

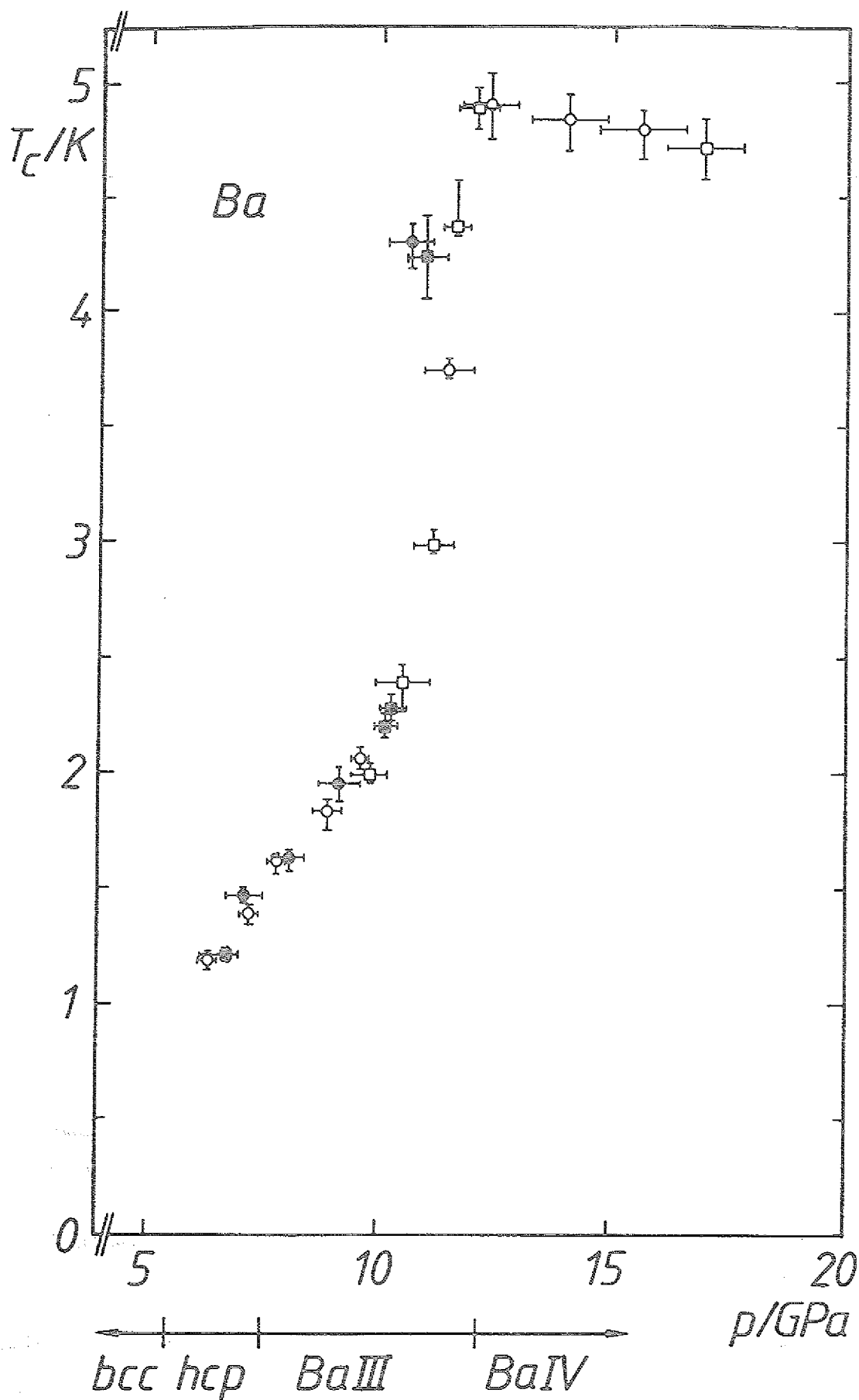


Abb.13: Supraleitende Sprungtemperatur von Ba in Abhängigkeit des Druckes. Phasenfolge bei Raumtemperatur nach Olijnyk und Holzapfel [1/].

ersichtlich, ist der $T_c(p)$ -Verlauf als hysteresefrei anzusehen. Auch bei Verwendung dieser andersgearteten Drucktechnik ergibt sich somit kein Anhaltspunkt für den von Il'ina und Itskevich /103/ angegebenen abweichenden $T_c(p)$ -Verlauf mit umgekehrter Steigung in der BaIII-Phase.

Bei etwa 11 GPa wird ein sprunghafter Anstieg von T_c bis auf Werte von etwa 5 K sichtbar, der - wie schon früher beobachtet /102/ - in Zusammenhang mit der BaIII/IV- Umwandlung steht. Es fällt auf, daß die supraleitenden Übergänge im Bereich des Anstiegs erstaunlich scharf sind. Wir können auf Grund unserer Daten vermuten, daß die Probe durch geringfügige Druckänderung jede Sprungtemperatur zwischen 2,5 K und 5 K annehmen kann. Leider ist diese Hypothese in unserer speziell für hohe Drücke ausgelegten Apparatur nicht zu überprüfen. Der $T_c(p)$ -Verlauf weist im Bereich des steilen Anstiegs nur eine geringe Hysterese auf. So wird in der in Abb. 13 durch Quadrate bezeichneten Meßreihe während des Rücklaufs schon bei 10 GPa wieder eine Sprungtemperatur beobachtet, die auf eine reine BaIII-Phase hindeutet. Auf Grund des fast stetigen und reversiblen $T_c(p)$ -Verlaufes kann man zu der Annahme gelangen, daß die BaIV-Phase aus der BaIII-Phase vielleicht nur durch eine geringe Gitterverzerrung in einem Phasenübergang von fast zweiter Art hervorgeht.

Der gesamte Anstieg der Sprungtemperatur ist auch im Ba als Folge des s $\rightarrow$ d-Transfers unter Druck anzusehen /5-11/.

Im Vergleich zum Sr treten hohe T_c -Werte in Ba bereits bei wesentlich geringeren Drücken auf. Wir sind daher in Übereinstimmung mit theoretischen Untersuchungen der Auffassung, daß der s $\rightarrow$ d-Transfer unter gleichem Druck im Ba bereits weiter fortgeschritten ist als im Sr.

Abb. 13 zeigt einen schwach fallenden T_c -Verlauf in der

BaIV-Phase. Es muß ausdrücklich betont werden, daß die supraleitenden Übergänge trotz der geringen Druckabhängigkeit von T_c ungewöhnlich breit sind. Diese Besonderheit wurde in allen an Ba durchgeführten Experimenten reproduzierbar gefunden. Zur Erklärung dieser Tatsache halten wir es nicht für ausgeschlossen, daß die Probe im Existenzbereich von BaIV über einen weiten Druckbereich in Wirklichkeit eine Mischung zweier feinverteilter Phasen darstellt. Das Vorliegen einer Phasenmischung für Drücke oberhalb von 12 GPa könnte auch die Ursache dafür sein, daß die Kristallstruktur von BaIV nicht identifiziert werden konnte /1,101/. Die einzelnen Bestandteile der Mischung mit unterschiedlichen, aber vielleicht nur um einige Zehntel K voneinander abweichenden Sprungtemperaturen würden dann durch Proximity-Effekte die auftretende anomale Verbreiterung der supraleitenden Übergänge bewirken. Ebenfalls die im Vergleich zu einer früheren Messung /102/ geringfügig niedrigeren T_c -Werte der BaIV-Phase könnten mit dem Vorliegen einer z.B. von der Methode abhängigen Phasenmischung in Zusammenhang gebracht werden.

Abb. 14 zeigt Messungen bis zu Drücken von 50 GPa. Vorlauf- bzw. Rücklaufpunkte werden hier einheitlich mit offenen bzw. geschlossenen Symbolen bezeichnet. Die in Abb. 13 dargestellten Resultate sind mittels der durchgezogenen Kurve wiedergegeben. Bei Druckerhöhung bis 45 GPa wird ein schwach fallender $T_c(p)$ -Verlauf sichtbar. Oberhalb von 45 GPa deutet sich eine steilere $T_c(p)$ -Abhängigkeit an. Es besteht zweifellos ein Zusammenhang mit der von Olijnyk und Holzapfel /1/ entdeckten Hochdruckphase BaV, deren Existenz erstmals auch durch Messung der supraleitenden Sprungtemperatur bestätigt wird.

Beim Entlasten der Zelle beobachtet man unter einem Druck von 41 GPa einen supraleitenden Übergang bei deutlich höherer

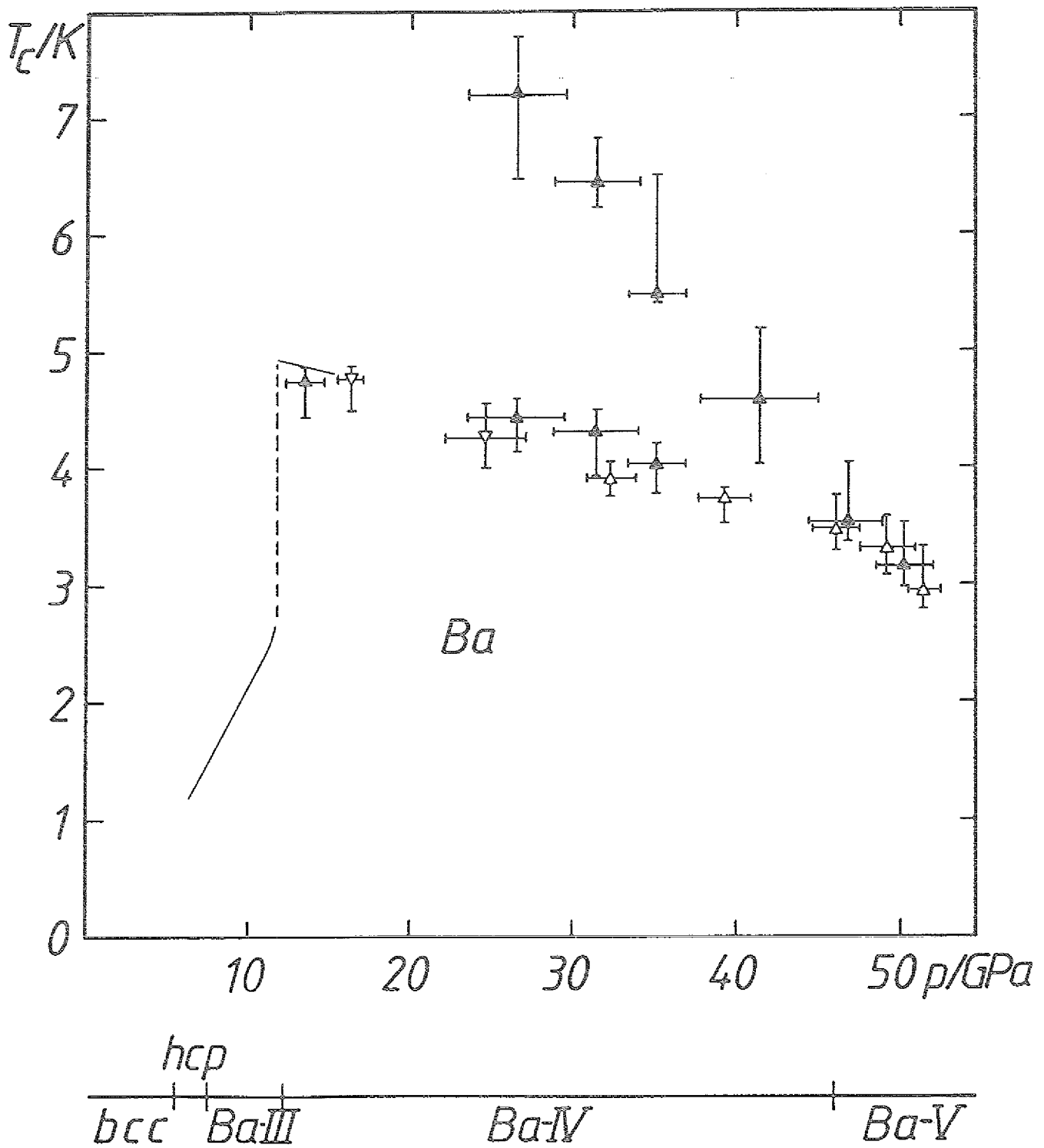


Abb.14: Supraleitende Sprungtemperatur von Ba bis zu Drücken von 50 GPa. Phasenfolge aus [1].

Temperatur. Bei weiterem Entlasten bis herab zu 27 GPa setzt sich der Anstieg von T_C bis zu Werten von mehr als 7 K fort. Zusätzlich tritt ein zweiter, temperaturmäßig völlig getrennter Übergang in guter Übereinstimmung mit den Vorlaufpunkten auf.

Während mit abnehmendem Druck die Signalgröße des temperaturmäßig höherliegenden Übergangs abnimmt, beobachten wir gleichzeitig eine Vergrößerung des tieferliegenden Übergangs. Das geschilderte Verhalten läßt sich wie folgt deuten: Die BaV-Phase liegt beim Entlasten der Zelle partiell metastabil bis herab zu 27 GPa vor und weist einen $T_C(p)$ -Verlauf mit einer Steigung von $(-0,19) \text{ K/GPa}$ auf.

Beginnend bei 35 GPa tritt die BaIV-Phase wieder auf und wächst sukzessive bei weiterem Entlasten. Die Beobachtung der beiden temperaturmäßig getrennten Übergänge besagt, daß die beiden Phasen in der Probe räumlich getrennt nebeneinander vorliegen müssen.

Beim Entlasten schließlich bis herab zu 13 GPa findet eine vollständige Rückumwandlung in die BaIV-Phase statt. Wie Abb. 14 zeigt, besteht eine gute Übereinstimmung zwischen dem bei 4,75 K gemessenen Übergang und den Vorlaufpunkten.

IV.4) Calcium

Dunn und Bundy berichten unter einem Druck von nominal 44 GPa einen 3%-igen Widerstandsabfall in Ca bei der tiefsten Temperatur ihres Experimentes von etwa 2 K /14/. Die Beobachtung wurde als Hinweis für das Auftreten von druckinduzierter Supraleitung angesehen. Wir haben Ca in der Hoffnung untersucht, unter höheren Drücken vollständige supraleitende Übergänge messen zu können.

In unserer Messung wurde eine hochreine, von Evers /93/ zur Verfügung gestellte Probe verwendet.

Die mit Ca und Vaseline zur Druckübertragung gefüllte Zelle wurde zunächst mit 43,5 GPa belastet. Weder in dem anschließenden Tieftemperaturexperiment noch in den folgenden Messungen unter Drücken von 45,5 bzw. 50,0 GPa war oberhalb von 1,2 K ein Anzeichen von supraleitendem Verhalten feststellbar.

Obwohl im Rahmen dieser Arbeit nur eine Meßreihe an Ca durchgeführt wurde, möchten wir das Auftreten von Supraleitung oberhalb von 1,2 K bis zu einem Druck von 50 GPa ausschließen. Unser Resultat steht damit im Gegensatz zu der oben zitierten Beobachtung von Dunn und Bundy. Eine Untersuchung des Ca zu noch höheren Drücken hin erscheint uns eines der interessantesten zukünftigen Experimente zu sein.

IV.5) Überlegungen zu einem verallgemeinerten Phasendiagramm der Erdalkalimetalle

Unter Normaldruck sind die d-Bänder in den verschiedenen Elementen der Erdalkalimetalle sowie in Yb und Eu unterschiedlich weit von der Fermikante entfernt. In einer Reihe von theoretischen Arbeiten /3-10/ wird diese Tatsache in Verbindung gebracht mit der unter Normaldruck bei $T = 0$ K auftretenden Kristallstruktur. Die in der hcp-Phase vorliegenden Elemente Be und Mg lassen sich gut als einfache sp-Metalle beschreiben. In Ca und Sr liegen die d-Bänder in unmittelbarer Nähe der Fermikante. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache zeigen Bandstrukturechnungen in Übereinstimmung mit experimentellen Resultaten, daß die fcc-Struktur bei Normaldruck stabil ist gegenüber der bcc- oder der hcp-Struktur. Auch in Yb wird die fcc-Phase als stabil berechnet. (Hier besteht eine geringfügige Diskrepanz zu experimentellen Ergebnissen, da Yb in Wirklichkeit bis zu Drücken von 1 GPa beim Abkühlen von der fcc- in die hcp-Phase übergeht). Alle Bandstrukturechnungen stimmen darin überein, daß Ba bereits bei Normaldruck als Übergangsmetall angesehen werden muß. Der vermehrte d-Charakter des Leitungsbandes wird für die Stabilität der beobachteten bcc-Phase verantwortlich gemacht.

Wie schon in der Einleitung gesagt, führt das Anlegen von Druck zu einer generellen Absenkung der d-Bänder. Infolge der zunehmenden d-Besetzungszahl sagte Skriver für die divalenten sd-Metalle unter Druck die Phasensequenz $fcc \rightarrow bcc \rightarrow hcp$ voraus /5,6/. Abb. 15 stellt die von Skriver /5/ in Abhängigkeit des Druckes berechneten d-Besetzungszahlen n_d und die jeweils als stabil angesehenen Kristallstrukturen dar. Aus dem Vergleich mit Abb. 16, in der nochmals die experimentell gefundenen Phasenfolgen für Ca, Sr, Ba, Yb und Eu dargestellt sind,

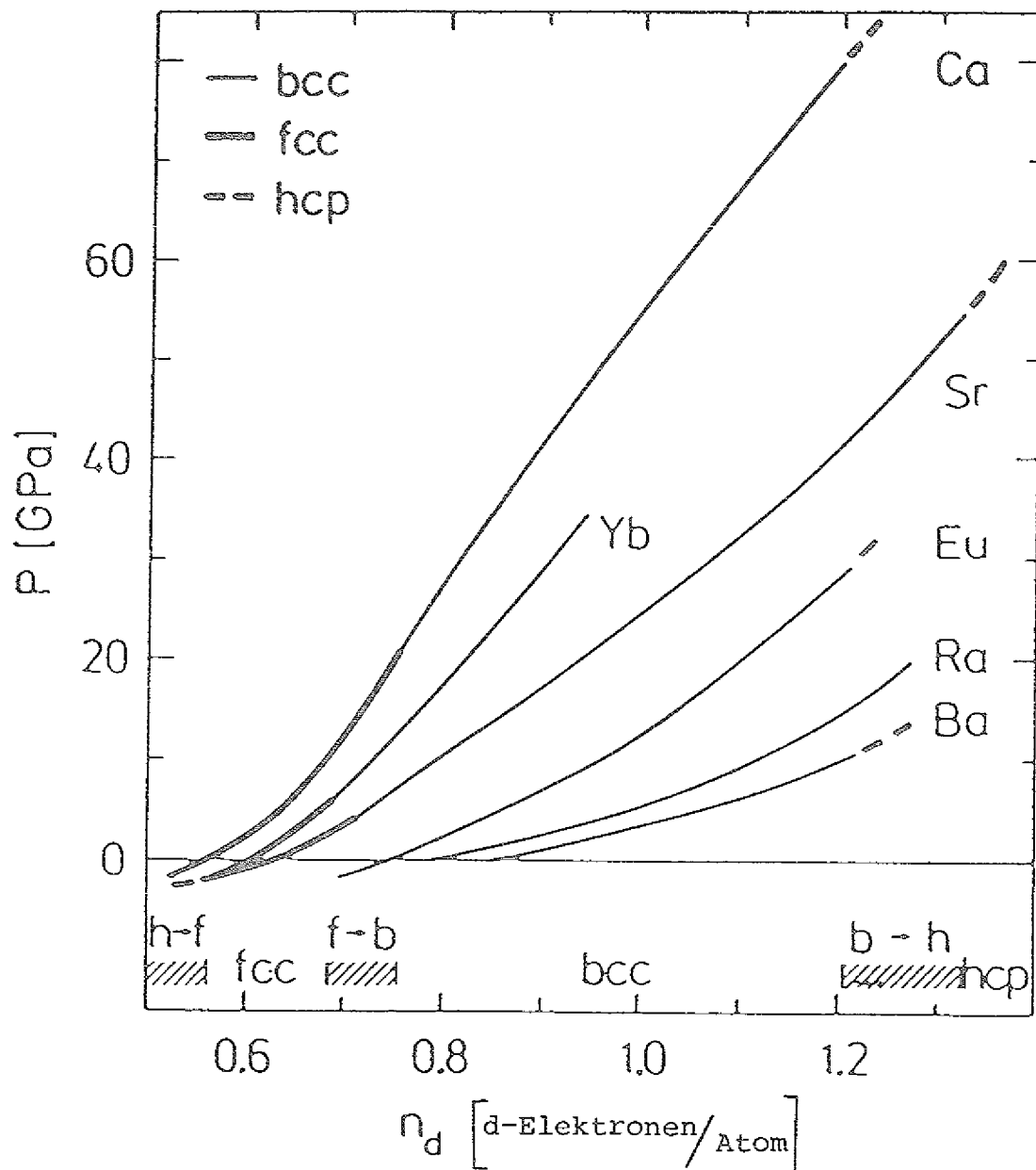


Abb.15: Von Skriver /5/ berechnete Kristallstrukturen und d-Besetzungszahlen n_d in Abhängigkeit des Druckes

Ca	fcc	<u>19.5</u>	bcc	<u>32</u>	sc	<u>42</u>	CaIV
Sr	fcc	<u>3.5</u>	bcc	<u>26</u>	SrIII	<u>35</u>	SrIV <u>46</u> SrV
Ba			bcc	<u>5.5</u>	hcp	<u>7.5</u>	BaIII <u>12.2</u> BaIV <u>46</u> BaV
Eu			bcc	<u>12.5</u>	hcp	<u>18</u>	EuIII
Yb	fcc	<u>4.0</u>	bcc	<u>30</u>	hcp		

Abb.16: Experimentell beobachtete Phasenfolgen
Daten für Ca, Sr und Ba nach Olijnyk und Holzapfel /1/,
für Eu und Yb nach Takemura und Syassen /22/.

zeigt sich folgendes: Die von Skriver berechneten Umwandlungsdrücke für den fcc/bcc-Phasenübergang in Ca, Sr und Yb sowie für den bcc/hcp-Übergang des Ba stimmen ungefähr mit den experimentellen Resultaten überein. Demgegenüber wird in Eu, wo in Wirklichkeit bei 12,5 GPa ein bcc/hcp-Übergang auftritt, die bcc-Phase bis zu Drücken von 30 GPa als stabil angesehen. Für die in künstliche d-Übergangsmetalle überführten Elemente erwartet man supraleitendes Verhalten. Skriver /5/ stellte einen Zusammenhang zwischen dem Auftreten von Supraleitung unter Druck und der d-Besetzungszahl in der sicher stark vereinfachenden Annahme her, daß in allen in Abb. 15 behandelten Elementen bei gleicher d-Besetzung dieselbe supraleitende Sprungtemperatur auftreten soll. Ausgehend von dem möglichen Einsatz von Supraleitung in Ca bei 44 GPa /14/ für das man unter diesem Druck aus Abb. 15 einen Wert von 0,92 für n_d abliest, sagte Skriver ebenfalls Supraleitung in Sr, Yb und Ba für d-Besetzungszahlen über 0,92 voraus. Aus Abb. 15 liest man ab, daß Yb oberhalb von 31 GPa, Sr oberhalb von 18 GPa und Ba oberhalb von 1 GPa supraleitendes Verhalten zeigen sollen. Die theoretischen Ergebnisse stehen nicht in Übereinstimmung mit unseren Resultaten. Wesentlich bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden ergibt sich, wenn man, statt von der irrtümlich angenommenen Supraleitung in Ca auszugehen, vom supraleitenden Verhalten des Ba auf das der übrigen Elemente schließt. In Ba nimmt unseren Messungen zufolge die Sprungtemperatur einen Wert von 1,2 K bei einem Druck von etwa 6 GPa an. Aus Abb. 15 ergibt sich unter diesem Druck eine d-Besetzungszahl von 1,13. Dieser Wert für n_d wird in Sr bei 36 GPa angenommen, so daß der Theorie zufolge in Sr oberhalb von 36 GPa Supraleitung auftreten sollte. Dieser Druck stimmt erstaunlich gut mit unseren Meßergebnissen überein. Weiterhin ist aus Abb. 15 abzulesen, daß Ca erst unter einem Druck von mehr als 70 GPa supraleitend werden würde. Dieses Resultat

steht in Einklang mit unserer Messung, in der wir bis 50 GPa keine Supraleitung in Ca beobachten konnten. Die Abschätzungen müssen insofern sehr vorsichtig betrachtet werden, da Ca, Sr und Ba unter den erhaltenen Drücken in Wirklichkeit verschiedene Kristallstrukturen aufweisen.

Olijnyk und Holzapfel haben auf Grund ihrer experimentellen Ergebnisse die Möglichkeit einer allgemein gültigen Phasenfolge in den Erdalkalimetallen unter Druck diskutiert /1/. In diesem Zusammenhang äußern sie die Hypothese, daß die BaIV-Phase und die SrV-Phase dieselbe Struktur aufweisen. Einer Berechnung von Duthie und Pettifor /10/ zufolge liegt das s-Band im Ba mit Einsetzen der BaIV-Phase bei 12 GPa vollständig oberhalb der Fermikante, so daß der s→d-Transfer im Ba unter diesem Druck abgeschlossen wäre. Daher erweitern Olijnyk und Holzapfel die Hypothese dahingehend, daß nach Abschluß des s→d-Transfers in allen Erdalkalimetallen die BaIV-Struktur auftreten soll.

Unsere Messungen ergeben eine gewisse Ähnlichkeit zwischen der BaIV- und der SrV-Phase, die darin besteht, daß sowohl im Sr als auch im Ba die supraleitende Sprungtemperatur beim Übergang in diese Hochdruckphasen steil ansteigt. Beide Übergänge zeigen darüber hinaus nur eine geringe Hysterese des $T_c(p)$ -Verlaufes. Es bleibt jedoch festzuhalten, daß die Steigung des $T_c(p)$ -Verlaufes in der BaIV und der SrV-Phase ein unterschiedliches Vorzeichen aufweist. Während die supraleitende Sprungtemperatur in der SrV-Phase unter Druck ansteigt, zeigt die BaIV-Phase einen fallenden $T_c(p)$ -Verlauf. Weiterhin tritt der an der SrIII/IV-Umwandlung beobachtete diskontinuierliche $T_c(p)$ -Anstieg an der Umwandlung des Ba von der hcp- in die BaIII-Phase nicht auf. Dieser gravierende Unterschied deutet darauf hin, daß nicht nur die Phasen BaIV und SrV sondern auch die vorgelagerten Phasen BaIII und SrIV

verschieden sind. Unabhängig von der Frage der Phasenfolge zeigen die hohen supraleitenden Sprungtemperaturen in Sr und in Ba in Übereinstimmung mit theoretischen Ergebnissen die Umwandlung in künstliche d-Übergangsmetalle an.

In dem leichteren Element Ca erwarten wir, wie oben abgeschätzt, das Auftreten von Supraleitung bei Drücken über 70 GPa. In Mg, dem nächst leichteren Element wurde kürzlich in guter Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen /104,105/ eine hcp/bcc-Umwandlung bei 50 GPa entdeckt /106/. Diese Umwandlung wird einem nicht vernachlässigbaren 3d-Charakter des Leitungsbandes zugeschrieben. Im gegebenen Zusammenhang stellt sich die Frage, ob unter solchen Drücken die d-Besetzungszahl so groß wird, daß in Mg Supraleitung zu beobachten ist. Auch unabhängig von dieser Fragestellung wird es interessant sein, in der neuen kubischen Hochdruckphase nach Supraleitung zu suchen.

IV.6) Verdünnte BaEu-Legierungen

Wie in der Einleitung erläutert, bestand die Hoffnung, durch das Studium der T_C -Absenkung in verdünnten BaEu-Legierungen einen zusätzlichen Hinweis auf eine Valenzinstabilität des Eu unter Druck zu erhalten. Eu kristallisiert wie Ba in der bcc-Struktur. Bei 12,5 GPa tritt ein bcc/hcp-Übergang auf /40/. Eine zweite Phasenumwandlung wird in verschiedenen Experimenten bei 18 GPa /22/ bzw. bei 32 GPa /24/ beobachtet. Takemura und Syassen /22/ diskutieren die Röntgenbeugungslinien der neuen Phase EuIII auf der Basis einer hexagonalen Zelle, die 36 Atome enthält. Sie werfen weiterhin die Frage auf, ob Ba und Eu unter Druck eine identische Phasensequenz aufweisen könnten. Die Atomradien der beiden Elemente weichen nur um 9% voneinander ab. Auf Grund der Hume-Rothery Regeln /107/ sollte die Herstellung einer Legierung zwischen beiden Elementen möglich sein. Auch aus der Literatur /108/ ist bekannt, daß Ba und Eu in allen Konzentrationen miteinander mischbar sind und eine feste Lösung bilden. Überdies ist der $T_C(p)$ -Verlauf von Ba bis zu Drücken von 50 GPa aus den bereits dargestellten Messungen gut bekannt. Wir benutzen daher Ba als Wirtsmetall für Eu-Ionen, um die Druckabhängigkeit der Paarbrechung zu studieren.

Die Präparation der Proben gestaltete sich auf Grund des reaktiven Verhaltens von Ba an Luft und der hohen Dampfdrücke beider Elemente als schwierig. So wurden die von Evers /93/ stammenden Ba-Proben und das von Fischer zur Verfügung gestellte Eu in einer Argonbox eingewogen. Die Legierungen entstanden ebenfalls unter Schutzgasatmosphäre mit Hilfe eines Schmelzverfahrens, wobei die induktiv geheizte Probe über einem wassergekühlten Cu-Tiegel schwebt. Nach Erschmelzen einer $Ba_{0.9}Eu_{0.1}$ -Legierung wurden von dieser ausgehend die verwendeten Proben durch Verdünnen mit Ba in dem-

selben Verfahren hergestellt. Lediglich die $Ba_{1-x}Eu_x$ -Probe mit $x = 0,56$ at/o entstand durch direktes Legieren der beiden Metalle unter Argonatmosphäre in einem Lichtbogenofen und anschließendem vierstündigen Tempern bei 800 K im Hochvakuum. Von allen Schmelzlingen wurden mehrere Stücke abgetrennt und einer Atom-Emissions-Spektroskopie unterworfen. Die jeweils ermittelten Eu-Konzentrationen stimmten innerhalb enger Fehlergrenzen überein. Bei allen Schmelzlingen wurde die bei der Präparation angestrebte Zusammensetzung bestätigt.

Die Präparation der Druckzelle erfolgte wie bei den Messungen an den Erdalkalimetallen.

Abb. 17 zeigt den Verlauf der supraleitenden Sprungtemperatur als Funktion des Druckes für zwei $Ba_{1-x}Eu_x$ -Legierungen mit $x = 0,15$ at/o bzw. $0,56$ at/o im Stabilitätsbereich der BaIV-Phase oberhalb von 12,2 GPa. Offene (geschlossene) Symbole gehören wie bisher zu sukzessive steigenden (fallenden) Drücken. Die dick eingezeichneten Geraden entsprechen dem $T_C(p)$ -Verlauf von reinem Ba ($x=0$) nach Abb. 14. An der mit $x = 0,15$ at/o dotierten BaEu-Probe wird im Vergleich zu reinem Ba ein erheblich steilerer $T_C(p)$ -Verlauf sichtbar. Die Absenkung der supraleitenden Sprungtemperatur $\Delta T_C = T_C^{Ba} - T_C^{Legierung}$ verdreifacht sich mit zunehmendem Druck zwischen 15 GPa und 45 GPa. Für die spezifische Absenkung $\Delta T_C/x$ ergibt sich bei 15 GPa ein Wert von etwa $3,5 \text{ K/at/o}$, wogegen bei 45 GPa ein Wert von 10 K/at/o festzustellen ist. Diese spezifische T_C -Absenkung ist doppelt so groß wie die bei $p = 0$ im System LaGd /109/. Dabei ist zu beachten, daß unter Normaldruck Gd die stärkste paarbrechende Wirkung unter allen Seltenen-Erd-Ionen aufweist /48/.

Unter einem Druck von 45 GPa treten wie in Abb. 17 gezeigt

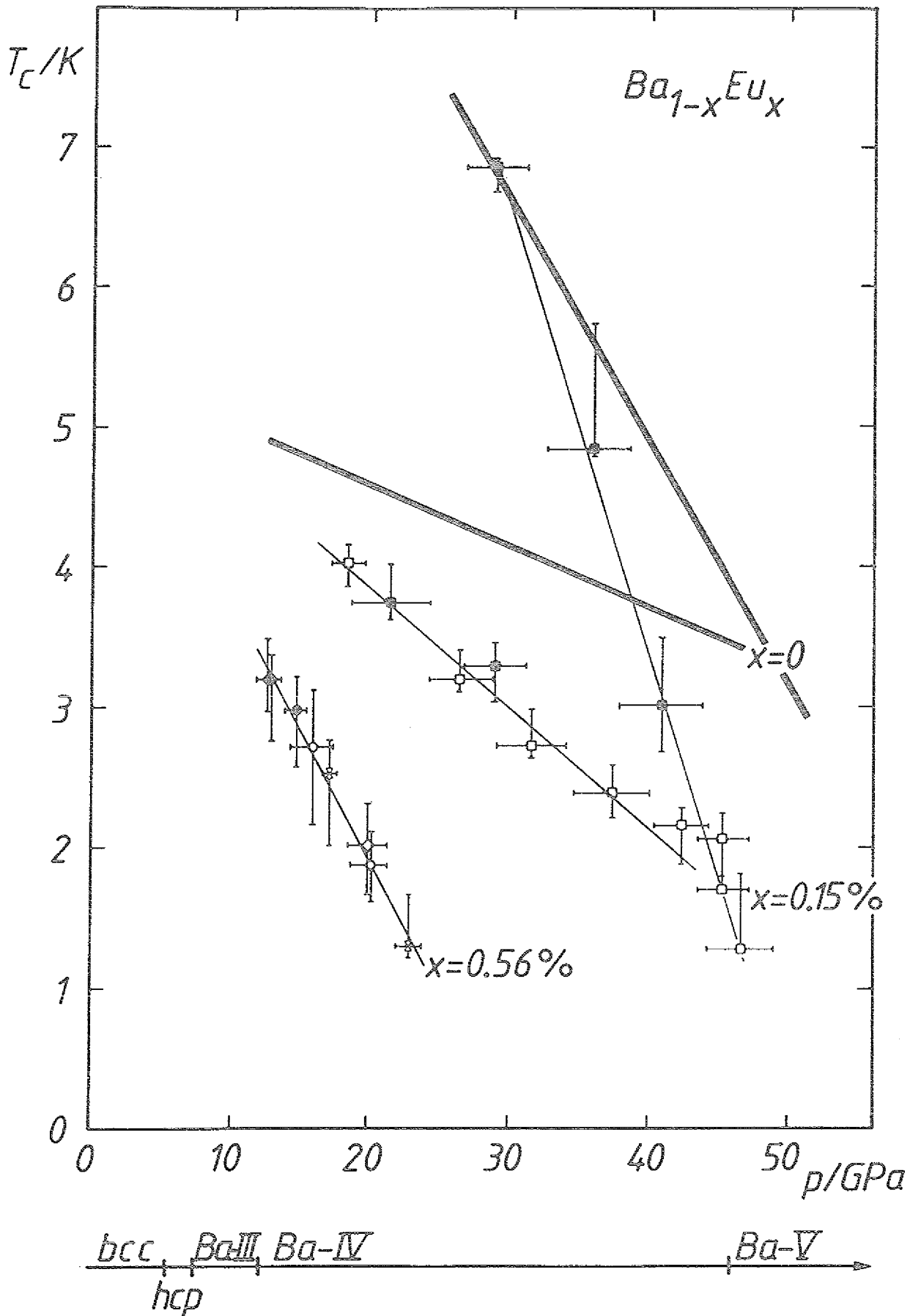


Abb.17: Supraleitende Sprungtemperatur für zwei unterschiedlich stark dotierte BaEu-Legierungen. Die dick gezeichneten Geraden geben den $T_c(p)$ -Verlauf für reines Ba nach Abb.14 wieder. Phasenfolge für Ba nach Olijnyk und Holzapfel /1/.

zwei ineinander übergehende supraleitende Übergänge auf. Wir bringen diese Tatsache mit der BaIV/V-Umwandlung in Zusammenhang und ordnen den temperaturmäßig höherliegenden Übergang bei 2,1 K der BaIV-Phase, den bei 1,7 K gemessenen der BaV-Phase zu. Diese Interpretation wird gestützt durch den deutlich tieferliegenden Übergang bei unserem höchsten Druck von 46,5 GPa.

Beim Entlasten der Zelle dokumentieren drei Rücklaufpunkte bei wesentlich höherer Temperatur die schon von reinem Ba her bekannte Metastabilität der BaV-Phase. Es wird aus Abb. 17 deutlich, daß die paarbrechende Wirkung des Eu auch in der Phase BaV monoton unter Druck ansteigt. Der während des Entlastens beobachtete steile T_c -Verlauf trifft die Gerade für metastabiles BaV bei 30 GPa und 7 K. Ein solcher möglicher Fall von verschwindender Paarbrechung wird später diskutiert. Wir möchten jedoch ausdrücklich vor der Annahme warnen, daß die bisherigen Daten das Verschwinden der Paarbrechung ausreichend beweisen.

Unter einem Druck von 29 GPa ist ein schon vom reinen Ba her bekanntes Resultat erneut beobachtbar: Zwei bei 3,3 K und 6,9 K gemessene supraleitende Übergänge zeigen die Koexistenz von zwei räumlich nebeneinanderliegenden Phasen an. Nach weiterem Entlasten auf 21,5 GPa wird dann nur noch ein einfacher Übergang in guter Übereinstimmung mit den Vorlaufpunkten, also die reine BaIV-Phase beobachtet. Wie bei der Untersuchung des Ba, so kann auch hier aus der Signalgröße auf eine vollständige Rückumwandlung geschlossen werden.

An der mit $x = 0,56$ at/o dotierten BaEu-Legierung wurden drei unabhängige Meßreihen ausgeführt. Der $T_c(p)$ -Verlauf erweist sich als reproduzierbar und zeigt keine Hysterese zwischen

Messungen während des Be- und Entlastens der Zelle. Die spezifische Absenkung von T_C beträgt wie in der schwächer dotierten Probe $3,5 \text{ K/at/o}$ bei 15 GPa und steigt monoton bis auf $5,6 \text{ K/at/o}$ bei 23 GPa an. Aus der guten Übereinstimmung der spezifischen Absenkungen in beiden Legierungen ergibt sich eine lineare Abhängigkeit für ΔT_C von der Eu-Konzentration.

Dieser lineare Zusammenhang wird ebenfalls bestätigt durch Messungen an einer mit $x = 0,33 \text{ at/o}$ dotierten $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x$ -Legierung, die jedoch der Übersichtlichkeit halber in Abb. 17 nicht dargestellt sind.

Zusätzlich zu den bereits beschriebenen Experimenten wurden mittels einer von Wittig entwickelten Druckzelle /52,53/ vierkontaktige Widerstandsmessungen bis zu Drücken von 30 GPa ausgeführt, die überraschenderweise quantitativ andere Resultate erbrachten. Abb. 18 stellt die Ergebnisse dieser Messungen für zwei verschiedene BaEu-Proben dar. Zusätzlich sind die in Abb. 17 gezeigten Resultate mittels durchgezogener Linien wiedergegeben. Man sieht, daß in den Widerstandsmessungen deutlich geringere T_C -Absenkungen auftreten. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ergibt sich für $\Delta T_C/x$ etwa die Hälfte der aus Abb. 17 ermittelten Werte. Unabhängig von diesen quantitativen Abweichungen zeigen auch die Widerstandsmessungen eine monotone Zunahme der paarbrechenden Wirkung des Eu unter Druck sowie eine etwa lineare Zunahme von ΔT_C mit der Eu-Konzentration.

Weil die chemische Analyse der Proben auf eine makroskopische Homogenität hindeutet, und weil verschiedene Messungen an der mit $x = 0,56 \text{ at/o}$ dotierten Probe in der Diamantzelle reproduzierbare Resultate ergaben, sind wir sicher, daß der Grund

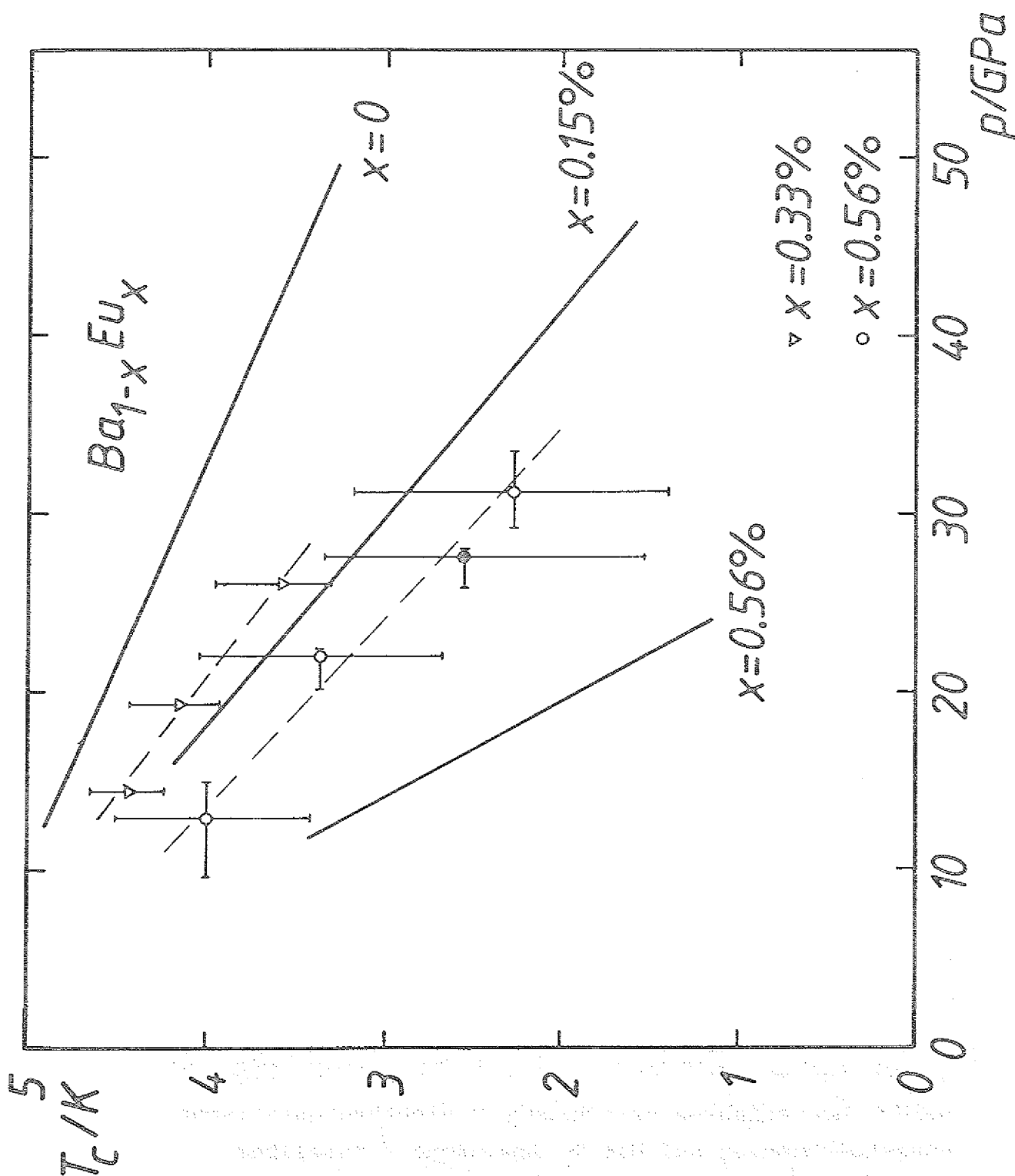


Abb.18: Supraleitende Sprungtemperatur für zwei unterschiedlich stark dotierte BaEu -Legierungen aus vierkontaktigen Widerstandsmessungen. Die dick eingezeichneten Geraden geben die in Abb. 17 dargestellten Resultate wieder. Nähere Erläuterungen im Text.

für die abweichenden Resultate nicht in der Probenherstellung zu suchen ist.

Bei der Probenpräparation werden für die Widerstandsmessung etwa 20 μm dicke Folien verwendet, während die Probendicke in der Diamantzelle etwa 50 μm beträgt. So ergab sich der Verdacht, ein unterschiedlicher Grad von anfänglicher Kaltverformung könne die Ausscheidung von Eu-Atomen an Versetzungen bewirken. Eine derartige Agglomeration von magnetischen Verunreinigungen könnte zu einer Abschwächung der Paarbrechung führen. Gegen diese Hypothese spricht allerdings die Tatsache, daß beim Entlasten der Diamantzelle der $T_c(p)$ -Verlauf reproduzierbar beobachtet wird. Die während des Belastens zusätzlich aufgetretene Kaltverformung der Probe hat somit keinen signifikanten Einfluß auf die T_c -Absenkung ausgeübt. Wir haben die Modellvorstellung folgendermaßen überprüft: Die stärker kaltverformte 20 μm dicke Folie ($x = 0,56$ at/o) wurde unabhängig einem Druckexperiment in der Diamantzelle unterworfen. Dazu wurden zwei Lagen der Folie übereinander in die Probenkammer eingebracht. Die Resultate stehen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit zwei Meßreihen an weniger stark kaltverformten, 50 μm dicken Proben. Ein unterschiedlicher Grad von Anfangs-Kaltverformung ist daher für die Diskrepanzen zwischen beiden Meßverfahren sicher nicht verantwortlich.

Bei der Diskussion dieser Diskrepanzen sei an unsere Vermutung erinnert, die BaIV-Phase könnte aus der BaIII-Phase durch eine geringfügige Gitterverzerrung hervorgehen. In diesem Zusammenhang wäre auch ein Einfluß der sicherlich in beiden Meßverfahren verschiedenen nichthydrostatischen Spannungskomponenten auf die T_c -Absenkung vorstellbar.

Da jedoch beide Meßmethoden normalerweise übereinstimmende Ergebnisse erbringen, muß abschließend gesagt werden, daß das

Auftreten der deutlich geringeren Werte für $\Delta T_C/x$ in den Widerstandsmessungen bisher unverstanden ist.

Im folgenden sollen verschiedene Deutungsmöglichkeiten für die starke Zunahme der Paarbrechung in den BaEu-Legierungen unter hohem Druck vorgestellt werden.

Zuerst bietet sich ein Vergleich mit den in der Einleitung erwähnten LaCe- bzw. LaPr-Legierungen an. In diesen Systemen steigt ΔT_C zunächst unter Druck bis zu einem maximalen Wert an. Bei weiterer Kompression nähert sich die Sprungtemperatur der Legierung jedoch wieder derjenigen des reinen Lanthans an. Im LaCe-System beträgt der maximale Wert von $\Delta T_C/x$ etwa $3,5 \text{ K/at/o}$, im LaPr-System ist sogar eine spezifische T_C -Absenkung von 13 K/at/o zu beobachten. Die anfängliche Zunahme von ΔT_C unter Druck kann im Rahmen eines auf Coqblin und Ratto /110/ zurückgehenden Modells erklärt werden. Die spätere Abnahme von ΔT_C bringt man mit dem Valenzübergang des reinen Cers bzw. Pr's von einer magnetischen in eine unmagnetische Konfiguration in Zusammenhang. Diese Vorstellung wird unterstützt durch die Tatsache, daß die maximale T_C -Absenkung in den verdünnten Systemen etwa bei demselben Druck auftritt wie der Valenzübergang des reinen 4f-Metalls.

Die BaEu-Legierungen zeigen bis zu Drücken von 45 GPa nicht das in Zusammenhang mit der Valenzinstabilität von Eu erwartete Maximum von ΔT_C . Die statt dessen sichtbare monotone Zunahme der Paarbrechung ist überraschend, da in L_{III} -Messungen an Eu-Metall schon bei 30 GPa eine Valenz von $2,7 /25/$, also ein überwiegender Beitrag der unmagnetischen $4f^6$ -Konfiguration zu beobachten ist. Es wäre von Interesse festzustellen, ob bei Drücken oberhalb von 46 GPa ein Maximum von ΔT_C sichtbar wird. Diese Experimente können an den BaEu-Legierungen jedoch nicht durchgeführt werden, da nach

Abb. 14 die Sprungtemperatur der Ba-Matrix bei Drücken über 50 GPa unter 1,2 K abfällt. Zum Studium von verdünnten Eu-Systemen unter diesen Drücken scheint eine Sr-Matrix geeignet zu sein. Wegen der hohen supraleitenden Sprungtemperatur in Sr nach Abb. 12 sollte ein möglicherweise auftretendes Maximum von ΔT_C in verdünnten SrEu-Legierungen zu sehen sein. Zum Studium der T_C -Absenkung speziell bei kleinen Drücken kann dagegen eine Sr-Matrix nicht verwendet werden. Da Eu in kleinen Mengen in La löslich ist /111/, und da La zumindest bis zu Drücken von 30 GPa eine hohe supraleitende Sprungtemperatur aufweist /20/, könnten sich LaEu-Legierungen als geeignete Systeme erweisen. Auf Grund des $T_C(p)$ -Verlaufes von La bis zu Drücken von 30 GPa kann man sogar vermuten, daß La im gesamten Druckbereich bis zu 50 GPa hohe Werte für T_C besitzt. Daher stellen Experimente an verdünnten LaEu-Legierungen zukünftig sehr interessante ergänzende Untersuchungen dar.

Obwohl in den BaEu-Legierungen bei 45 GPa eine starke Paarbrechung ($\Delta T_C/x = 10 \text{ K/at/o}$) festzustellen ist, kann daraus nicht zwingend auf zwischenvalentes Verhalten von Eu geschlossen werden. Hier sei nochmals auf die T_C -Absenkung von etwa 5 K/at/o in LaGd-Systemen bei $p = 0$ hingewiesen /109/. Daher könnte man auch versuchen, unsere Resultate unter der Annahme, daß das magnetische Moment des Eu unter Druck stabil bleibt, zu deuten. Auf der Basis der Abrikosov-Gorkov-Theorie /112/ ergibt sich für die von paramagnetischen Verunreinigungen in einer supraleitenden Matrix hervorgerufene T_C -Absenkung /47,48/:

$$\Delta T_C \sim x N(0) \phi^2 (g-1)^2 J(J+1)$$

In unserem Falle bezeichnet J den Gesamtdrehimpuls der

magnetischen Eu-Ionen, g ihren Landé-Faktor, $N(0)$ die Zustandsdichte an der Fermikante und ϕ das Austauschintegral zwischen den 4f-Wellenfunktionen und denen des Leitungsbandes.

Die bei festem Druck beobachtete lineare Zunahme von ΔT_C mit x stimmt mit dieser Theorie überein. Völlig zweiwertiges Eu besitzt eine halbgefüllte 4f-Schale mit $J = 7/2$. Wenn sich die Wertigkeit unter Druck nicht ändert, bleibt J konstant und kann für das Ansteigen von ΔT_C nicht verantwortlich sein. Wollte man die starke Zunahme von ΔT_C mit einer Änderung der Zustandsdichte $N(0)$ erklären, so müßte sich $N(0)$ in der BaIV-Phase unter Druck verdreifachen. Nimmt man stark vereinfachend eine lineare Abhängigkeit zwischen der Zustandsdichte $N(0)$ und der Sprungtemperatur von Ba an, so macht der in der BaIV-Phase fallende T_C -Verlauf jedoch ein Ansteigen von $N(0)$ unter Druck sehr unwahrscheinlich. Im folgenden soll daher versucht werden, die monotone Zunahme von ΔT_C mit einer Zunahme von ϕ in Verbindung zu bringen. Wir diskutieren unsere Ergebnisse dabei in dem bereits erwähnten Modell, daß von Coqblin und Ratto /110/ für das System LaCe vorgeschlagen wurde.

Unter Normaldruck ist in Eu von einem positiven Wert für ϕ auszugehen /113/. Infolge der Ähnlichkeit zwischen den Elementen Ba und Eu nehmen wir denselben Wert von ϕ auch in den BaEu-Legierungen an. Das Austauschintegral ϕ setzt sich aus zwei Summanden zusammen. Der stets positive Summand ϕ_1 beschreibt den normalen intraatomaren Austausch. Der zweite, negative Summand ϕ_2 läßt sich in der Form $|\phi_2| \sim V^2/\Delta E$ darstellen. Hierbei bezeichnet V ein Mischmatrixelement und ΔE den Abstand des 4f⁷-Niveaus von der Fermikante. Für die BaEu-Legierungen ist offenbar kein Hinweis auf die Druckab-

hängigkeit von ϕ_1 bekannt. Messungen von $\Delta T_C/x$ an LaGd-Systemen /109/, wo wegen des tiefliegenden $4f^7$ -Niveaus der Summand ϕ_2 vernachlässigt werden darf, deuten nicht auf eine starke Änderung von ϕ_1 unter Druck hin. Daher erscheint es uns nicht sinnvoll, die starke Zunahme von $\Delta T_C/x$ in den BaEu-Systemen mit einer Änderung von ϕ_1 in Verbindung zu bringen. Bei der Diskussion der Druckabhängigkeit von ϕ_2 muß beachtet werden, daß nach XPS-Messungen die $4f^7$ -Konfiguration in Eu etwa 2 eV unterhalb der Fermikante liegt /114/. Es wäre durchaus denkbar, daß im Rahmen unserer Experimente der energetische Abstand für die $4f^7$ -Konfiguration wesentlich kleiner ist. Sowohl durch einen Anstieg von V unter Druck, als auch durch energetisches Anheben des $4f^7$ -Niveaus an die Fermikante könnte $|\phi_2|$ unter Druck anwachsen. Mit monoton anwachsendem $|\phi_2|$ würde $\phi = \phi_1 + \phi_2$ von einem positiven Wert ausgehend unter Druck zunächst bis auf Null abfallen und dann sogar negative Werte annehmen. Für die T_C -Absenkung ist, wie oben gesagt, jedoch der Wert von ϕ^2 maßgeblich. ϕ^2 würde unter Druck zunächst ebenfalls bis auf Null abfallen, anschließend jedoch wieder ansteigen. Mit dem Nulldurchgang von ϕ^2 ist ein ΔT_C von Null verbunden. Eine solche Situation von verschwindender Paarbrechung wird sichtbar, wenn man in Abb. 17 alle Kurven zu kleinen Drücken hin extrapoliert. Bei etwa 2 GPa weisen beide BaEu-Legierungen dieselbe supraleitende Sprungtemperatur wie reines Ba auf. Diese Betrachtung unterstützt die Annahme, daß ϕ bereits unterhalb von 12 GPa sein Vorzeichen gewechselt haben könnte, und daß ϕ^2 daher oberhalb von 12 GPa unter Druck anwachsen würde.

Welche Deutung nun für die beobachtete dramatische Zunahme

der Paarbrechung zutreffender ist, kann im Moment nicht entschieden werden. Wir neigen zu der Auffassung, daß ein Valenzwechsel unter Druck die wahrscheinlichste Erklärung darstellt. Dann wäre in unseren Experimenten erstmalig eine Valenzinstabilität in einem verdünnten Eu-System beobachtet worden.

Der Valenzübergang in Eu könnte unserer Meinung nach auch in folgendem viel allgemeinerem Zusammenhang zu verstehen sein: Bis auf Eu, Gd, Yb und Lu weisen die Lanthaniden eine unterschiedliche Elektronenkonfiguration im freien Atom und im Festkörper auf. Mit Ausnahme der vier genannten Elemente zeigen die Seltenen Erden im freien Atom zweiwertiges Verhalten, wohingegen sie im Metall in dreiwertiger Form auftreten. Demzufolge könnte ein genereller Trend der Lanthaniden dazu bestehen, in dichter Umgebung (also durch Kompression unter externem Druck begünstigt) die Valenz zu erhöhen. Es wäre möglich, daß der von den meisten anderen Lanthaniden bereits vollzogene Valenzwechsel unter Druck auch in Eu auftritt. Obwohl diese Überlegungen nur mit großen Vorbehalten vorgestellt werden können, so macht der von uns beobachtete Effekt einer monotonen Zunahme der paarbrechenden Wirkung des Eu unter Drücken bis zu 45 GPa erneut das besonders interessante Verhalten dieses Elementes deutlich.

V) Zusammenfassung

Vorgestellt wird eine mit Naturdiamantstempeln bestückte Druckapparatur, die erstmals den Nachweis von supraleitenden Übergängen bis zu Drücken von über 50 GPa ermöglicht. Die Druckverteilung in der metallgedichteten Druckzelle von 200 μm Innendurchmesser wird bei Raumtemperatur mittels der Rubin-fluoreszenztechnik bestimmt /59-62/. Der anregende Laserstrahl ist auf einen Brennfleck von 6 μm Durchmesser fokussierbar. Durch die Verwendung von Tellerfedern zur Kraftübertragung wird eine beim Abkühlen infolge von Differenzschrumpfung auftretende Druckänderung klein gehalten. Zur Messung von supraleitenden Übergängen an den höchstens 20 μg schweren Proben wird ein SQUID in einer Wechselfeldmeßanordnung benutzt.

Die $T_c(p)$ -Abhängigkeit des oft als Manometer verwendeten Bleis wird bis zu Drücken von 30 GPa, wo Pb eine Sprungtemperatur von 1,2 K besitzt, gegen die Rubinskala geeicht. Unterhalb von 15 GPa sind keine Abweichungen gegenüber der bisherigen Druckskala festzustellen. Oberhalb von 15 GPa gibt die bisherige provisorische Druckskala zunehmend zu geringe Werte an. Der $T_c(p)$ -Verlauf von Blei erweist sich bis 30 GPa als monoton abnehmende und reversible Funktion des Druckes. Es muß als glücklicher Umstand angesehen werden, daß der glatte Kurvenverlauf nicht von der bekannten fcc/hcp-Umwandlung bei 13 GPa beeinflusst wird. Daher stellt Blei, zumindest bis zu Drücken von 30 GPa eine sehr geeignete Manometersubstanz dar.

In Strontiummetall haben wir bereits früher /42,91/- ähnlich wie im Ba /92/- druckinduzierte Supraleitung in der bcc-Phase bei Temperaturen unterhalb von 1 K nachgewiesen. Die im Rahmen dieser Arbeit erstmals durchgeführte quantitative Untersuchung bis zu Drücken von 50 GPa ergibt einen Anstieg der supraleitenden Sprungtemperatur, der zweifellos in Verbindung steht mit dem Transfer von s-Elektronen in die unter Druck abgesenkten

d-Bänder. In der von Olijnyk und Holzapfel /1/ oberhalb von 46 GPa entdeckten Hochdruckphase SrV erreicht T_c Werte von mehr als 7 K und steigt unter Druck weiter an. Zwei ausgeprägte Diskontinuitäten des $T_c(p)$ -Verlaufes stehen in recht guter Übereinstimmung mit bei Raumtemperatur bestimmten Umwandlungsdrücken von kristallographischen Phasenübergängen. Mögliche Folgerungen für das T-p-Diagramm von Sr werden diskutiert.

Sr und Yb zeigen auffällige Ähnlichkeiten bezüglich ihrer Phasenfolge und ihrer elektronischen Bandstruktur bei kleinen Drücken. Im Gegensatz zu anderen Meßverfahren /21,22/, die auf einen Valenzwechsel in Yb von 2,0 bei Normaldruck nach etwa 3,0 bei 30 GPa hindeuten, war aus eigenen Widerstandsmessungen bis zu Drücken von 35 GPa /42/ kein gegen ein rein zweiwertiges Verhalten sprechender Hinweis abzuleiten. Im Gegensatz zum Sr wird in Yb jedoch bis zu Drücken von 56 GPa in dem leider auf 1,2 K begrenzten Temperaturbereich kein supraleitendes Verhalten beobachtet. Wir diskutieren, warum unserer Meinung nach keine abschließende Aussage über das möglicherweise zwischenvalente Verhalten des Yb's abzuleiten ist.

Bei der Untersuchung des Ba wird oberhalb von 6 GPa der schon bekannte Anstieg von T_c bis auf Werte von 5 K /102/ beobachtet, der wie im Sr in Zusammenhang mit dem s $\rightarrow$ d-Transfer steht. Unterhalb von 10 GPa wird ein völlig glatter, hystereseffreier T_c -Verlauf sichtbar, so daß die in der Literatur /102,103/ vorhandenen Diskrepanzen geklärt werden können. Bei 11 GPa tritt in Verbindung mit der BaIII/IV-Umwandlung ein sehr steiler Anstieg von T_c auf. Wir spekulieren auf Grund unserer Daten, daß die BaIV-Phase aus der BaIII-Phase durch eine geringe Gitterverzerrung hervorgehen könnte. In der BaIV-Phase ist bis zu 46 GPa ein schwach fallender T_c -Verlauf sichtbar. Eine anomale Verbreiterung der supraleitenden Übergänge in dieser Phase wird diskutiert. Die oberhalb von 46 GPa auftretende

Phase BaV zeigt einen steileren T_c -Verlauf. Sie liegt während des Entlastens der Zelle bis herab zu 27 GPa partiell metastabil vor und weist bei diesem Druck eine Sprungtemperatur von mehr als 7 K auf. Aus unseren Messungen wird deutlich, daß sich zusätzlich zu der BaV-Phase unterhalb von 35 GPa die BaIV-Phase zurückbildet und bei weiterem Entlasten auf Kosten der metastabilen BaV-Phase wächst. Bei 13 GPa wird eine vollkommene Rückumwandlung sichtbar.

In Ca ist bis zu Drücken von 50 GPa oberhalb von 1,2 K kein Anzeichen von Supraleitung festzustellen. Unser Resultat steht in Widerspruch zu einer früheren Beobachtung von Dunn und Bundy /14/, die von einem möglichen Einsatz von Supraleitung bei 2 K unter einem Druck von nominal 44 GPa berichten. Wir diskutieren unsere Ergebnisse in Zusammenhang mit dem s $\rightarrow$ d-Transfer an Hand einer von Skriver /5/ berechneten d-Besetzungszahl in den Erdalkalimetallen unter Druck.

Verschiedene in der Einleitung vorgestellte Resultate deuten auf einen Valenzwechsel in Europiummetall von 2,0 unter Normaldruck zu Werten von etwa 2,6 bei 15 GPa hin. Da in früheren Messungen an LaCe- /50/ und LaPr-Systemen /20,51/ der Valenzübergang des reinen 4f-Metalls auch in der verdünnten Legierung zu beobachten war, haben wir verdünnte BaEu-Legierungen in der Hoffnung studiert, auf diesem Wege einen Hinweis auf die elektronische Struktur von Eu unter Druck zu erhalten. Unsere Supraleitungsdaten zeigen eine starke, monotone Zunahme von $\Delta T_c = T_c^{\text{Ba}} - T_c^{\text{BaEu}}$ in der BaIV-Phase unter Druck. Die spezifische T_c -Absenkung erreicht bei 45 GPa einen ungewöhnlich hohen Wert von etwa 10 K/at/o. Die monotone Zunahme der paarbrechenden Wirkung der Eu-Ionen unter Druck läßt sich im Rahmen verschiedener Modelle deuten. Wir erwarten, daß in verdünnten Eu-Legierungen unter höheren Drücken ein Maximum von ΔT_c wie in LaCe- und in LaPr-Systemen zu beobachten ist. Leider stellt Ba infolge des $T_c(p)$ -Verlaufs für Drücke über

50 GPa eine ungeeignete Matrix dar. Auf Grund unserer Meß-
ergebnisse nehmen wir jedoch an, daß wir an den BaEu-Legierungen
erstmalig zwischenvalentes Verhalten in verdünnten Eu-Systemen
beobachten konnten, und daß Eu neben Ce und Pr als drittes
Element der Seltenen Erden eine große, resonanzähnliche T_c -
Absenkung zeigen könnte.

VI. Anhang

VI. 1) Auswahl und Justage der Diamanten

Als Diamantstempel kamen die von der Firma ADEMANT bezogenen Druckdiamanten vom Typ I mit einem Gewicht von 0,25 Karat zum Einsatz. Ihre Form geht aus Abb. 5 hervor; der Durchmesser an der Rondiste beträgt 3,5, derjenige der Stirnfläche 0,6 mm. Abweichend von der Darstellung in Abb. 5 wurde jedoch ein 16-eckiger Schliff bevorzugt, der eine nahezu runde Stirnfläche bewirkt. Neben der Selektion in Bezug auf geringe Spannungsdoppelbrechung ist bei Betrachtung der Stempel im polarisierten Licht darauf zu achten, daß keine muschelbruchartigen Bereiche unterschiedlicher Verspannung auftreten. Zur Montage der Stempel auf den Halbzylindern findet die in Abb. 19 skizzierte Justierapparat-Verwendung. Nach Einspannen des Halbzylinders in das dafür vorgesehene Bett im Gehäuse (1) wird das 0,05 mm dicke CuBe-Scheibchen aufgelegt. Nach Aufsetzen eines Plexiglaszylinders, der in Abb. 19 nicht dargestellt ist, kann die Apparatur zusammengesetzt werden. Bei Durchlichtbeleuchtung durch den im Kolben (2) eingesetzten Quarzglasstempel (3) und den Plexiglaszylinder ist die Mittelbohrung des CuBe-Scheibchens durch den Halbzylinder sichtbar. Das Scheibchen kann zusammen mit dem aufgesetzten Plexiglaszylinder durch die seitlichen Bohrungen (6) verschoben werden. Im Anschluß an die Positionierung wird die Apparatur mit der Überwurfmutter (5) verschraubt, wobei Tellerfedern (4) Verwendung finden. Die Befestigung des Scheibchens auf dem Halbzylinder geschieht mit einer winzigen Menge von UHU-plus. Nach Aushärten des Klebers ist der Plexiglaszylinder gegen den Diamantstempel auszutauschen. Dessen Positionierung wird so vorgenommen, daß der Rand der Stirnfläche bei Durchlichtbeleuchtung zentrisch in der Bohrung des Scheibchens sichtbar ist. Zur Befestigung des Diamanten verwenden wir das Epoxydharz Stycast 2850 F.T.. Die Klebefestigung kann mit Ameisen-

säure aufgeweicht werden. Wir haben festgestellt, daß eine anschließende neue Klebung mißlingt, da der Sinterdiamant infolge eines großen Porenvolumens Ameisensäure aufsaugen kann. Die gebundene Säure muß durch Ausheizen bei Temperaturen über 100°C freigesetzt werden.

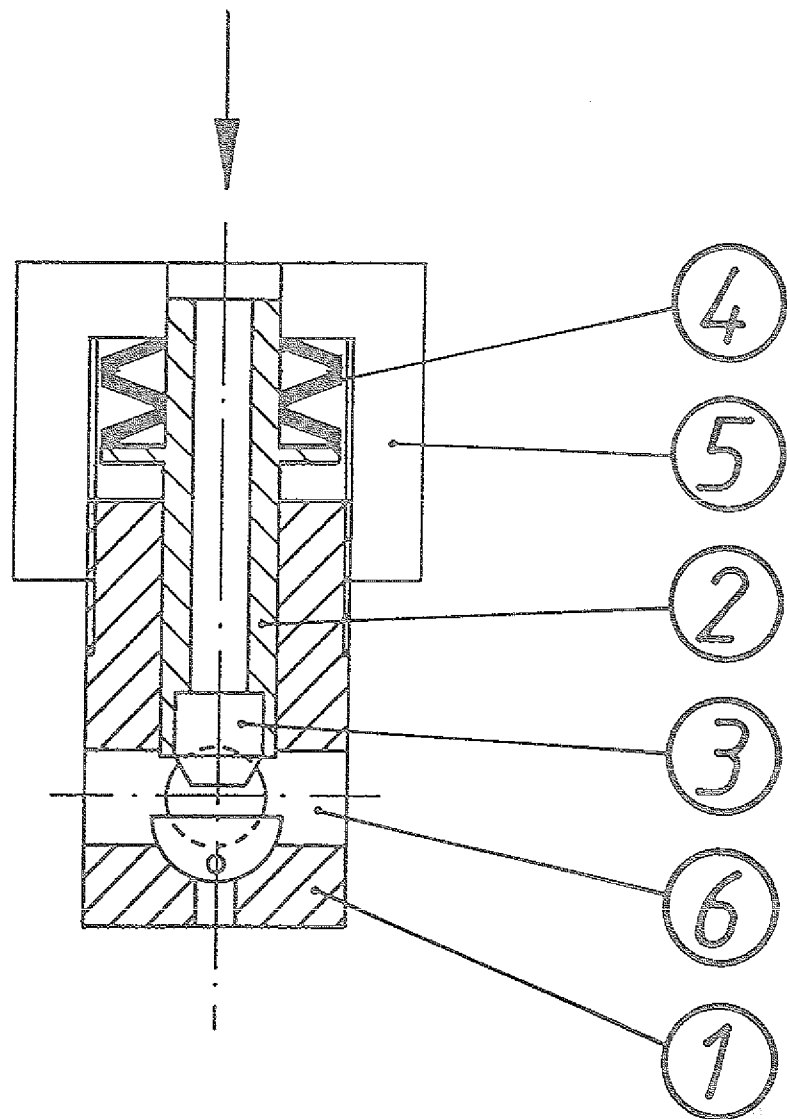


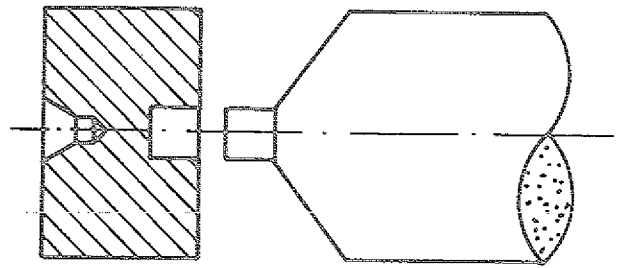
Abb. 19: Justierapparat zur Befestigung der Diamantstempel auf den Halbzylindern.

- | | |
|--------------------|-------------------------|
| 1 - Pressengehäuse | 4 - Tellerfedern |
| 2 - Kolben | 5 - Überwurfmutter |
| 3 - Quarzglaskegel | 6 - seitliche Bohrungen |

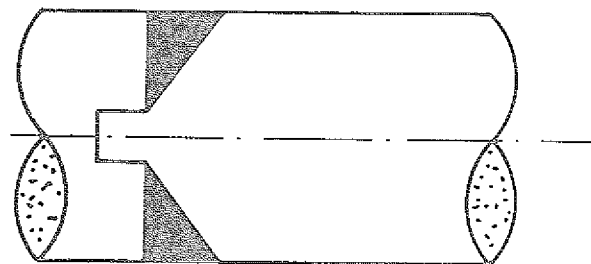
Nach Einspannen der Halbzylinder mit den darauf befestigten Diamantstempeln in Zylinder und Druckkolben müssen die Diamanten sowohl hinsichtlich ihrer Position zueinander als auch hinsichtlich der Parallelität ihrer Druckflächen justiert werden. Die Justage wird in einem Stereomikroskop mit achtfacher Zoomverstellung kontrolliert. Bei eingeschobenem Kolben ist die Position der Diamanten zueinander durch die vier Bohrungen des Zylinders beobachtbar. Eine Korrektur erfolgt durch seitliches Verschieben der Halbzylinder in ihren Pfannen, die im Kolben und im Zylinder in zwei senkrecht zueinander stehenden Richtungen verlaufen. Die Parallelität der Druckflächen ist bei Durchlichtbeleuchtung durch Betrachtung der auftretenden Interferenzstreifen zu kontrollieren. Durch Klopfen auf die Oberseite können die eingespannten Halbzylinder um die ursprüngliche Rotationsachse der Zylinder gedreht werden. Infolge der Anordnung der beiden Halbzylinder erfolgt die Drehung um zwei senkrecht zueinander verlaufende Achsen. In Vorversuchen ergab sich, daß zur Paralleljustage die Beleuchtung mit der im Mikroskop eingebauten Glühlampe monochromatischem Licht vorzuziehen ist. Werden hierbei keine Interferenzstreifen beobachtet, so ist der Keilwinkel zwischen den Stirnflächen der Stempel kleiner als 1,5 Bogenminuten. Die erreichte Justage erweist sich sowohl hinsichtlich der Belastung als auch hinsichtlich des Abkühlzyklus als weitgehend stabil.

VI. 2) Herstellung der Gradientenspule

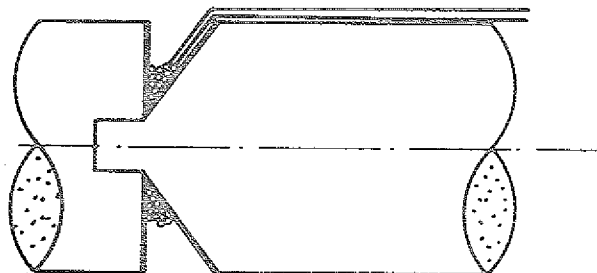
Die im Experiment verwendeten Gradientenspulen werden unter mikroskopischer Beobachtung auf einer Uhrmacherdrehbank gewickelt. Wir verwenden ein zweiteiliges Werkzeug aus dem Kunststoff Vespel (Abb. 20a). Es besteht aus einem Stab von 5 mm Durchmesser, der an einem Ende den für unsere Diamantstempel typischen Winkel von 105° aufweist und mit einem Zapfen von 1,1 mm Durchmesser in das zylindrische Gegenstück einfaßt. Nach Zusammensetzen der beiden Teile wird die gebildete Kerbe mit Stycast



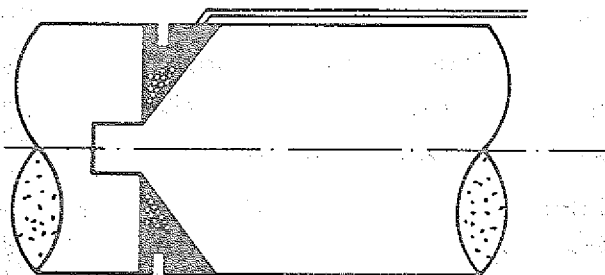
a



b



c



d

Abb.20: Herstellung der Gradientenspule - nähere Erläuterungen im Text.

1266, einem zweikomponentigen Epoxydharz geringer magnetischer Suszeptibilität, gefüllt (Abb. 20b). Ein zuvor auf das Werkzeug aufgebrachter Teflonfilm ermöglicht später ein sicheres Abnehmen der Spule. Im nächsten Arbeitsgang wird auf einer Drehbank das Epoxydharz bis auf einen Film von 0,15 mm Dicke entfernt. Sodann erfolgt das Wickeln der inneren Spule. Hierbei werden zwölf Windungen aus NbTi-Draht von 0,05 mm Durchmesser aufgebracht (Abb. 20c). Nach Fixierung der Drahtenden füllt man die keilförmige Kerbe erneut mit Epoxydharz. Im Anschluß an den Härtingsprozeß besteht der nächste Schritt im Einstechen einer Nut von 0,2 mm Breite und 0,4 mm Tiefe (Abb. 20d). Nach Aufschmelzen des Epoxydharzes in unmittelbarer Umgebung der Drahtenden mit einem MiniaturlötKolben kann ein Drahtende in die Nut gezogen werden. Um die Gefahr der Kontamination mit Lötzinn zu vermeiden, sollte unbedingt eine ungebrauchte Lötspitze verwendet werden.

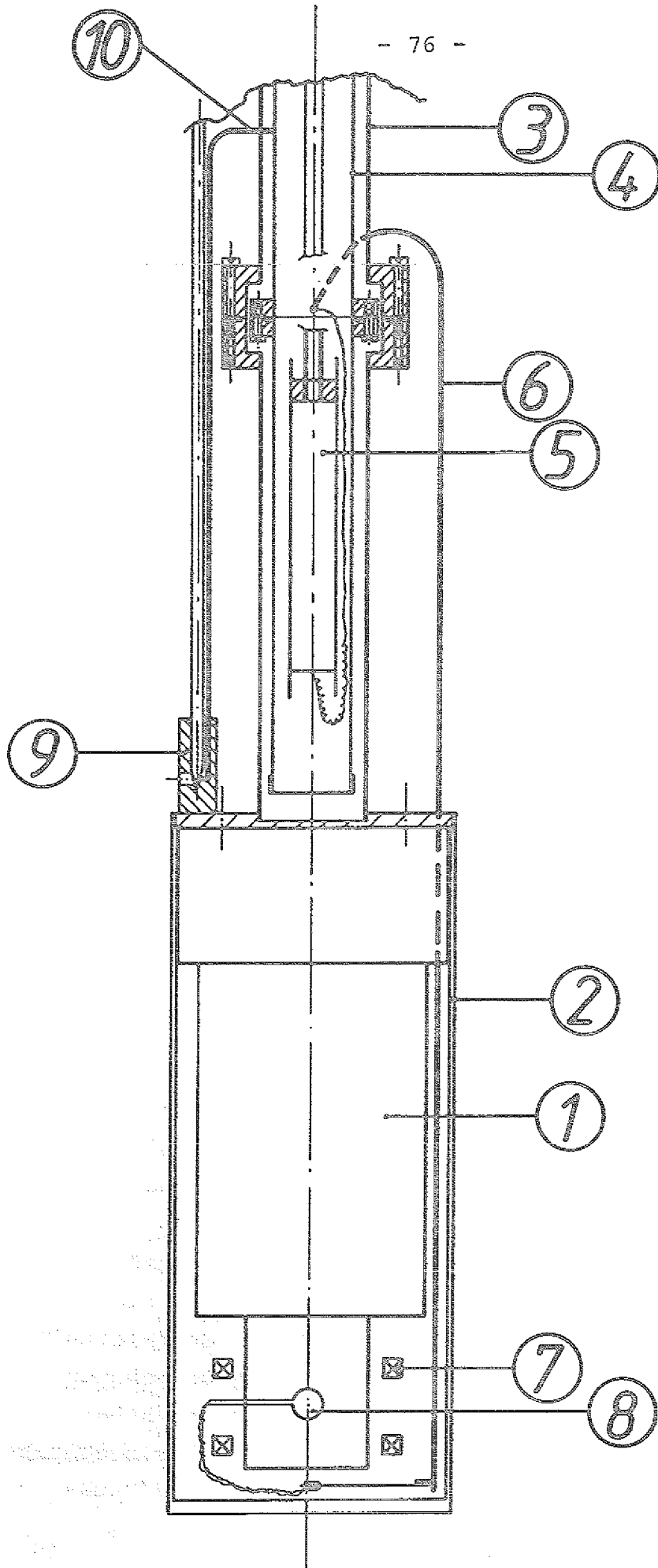
Die äußere Spule mit fünf Windungen aber entgegengesetztem Wicklungssinn kann im nächsten Arbeitsgang hergestellt werden. Danach wird die Nut mit einem Baumwollfaden oder mit Epoxydharz verschlossen. Das Verdrillen der Zuleitungen und deren Verlegung in einem Fiberglasschlauch beendet die Spulenherstellung. Es erscheint ratsam, den Fiberglasschlauch mittels Epoxydharz mit dem Spulenkörper zu verbinden.

Eine so hergestellte Gradientenspule ist im Schnitt in Abb. 5 dargestellt. Mit der beschriebenen Geometrie wird eine Induktivität in der Größenordnung von $2 \mu\text{H}$ erreicht, womit eine Anpassung an die Einkoppelspule des SQUID-Sensors gewährleistet ist. Der Ohm'sche Widerstand liegt je nach Länge der Zuleitungen bei Werten von etwa 150Ω . Die Kompensation der Spule kann qualitativ bei Raumtemperatur mittels eines Lock-In Verstärkers überprüft werden. Als gutes Ergebnis muß eine Induktionsspannung von weniger als 500 nV angesehen werden, wenn ein Wechselfeld von 32 Hz mit einer Amplitude von 3,5 G angelegt wird.

VI. 3) Beschreibung des Meßablaufs

Zunächst wird die Druckapparatur an dem in Abb. 21 dargestellten Kryostateneinsatz befestigt. In das eigentliche Tragrohr (4) für die Presse (1) ist ein zweites Rohr (3) eingesetzt. Durch Evakuieren des Zwischenraumes kann der SQUID-Sensor (5) thermisch von der Druckapparatur abgekoppelt werden. Nach Kontrolle der elektrischen Verbindungen für Heizer, Thermometer und Primärspule (7) wird die Klemmverbindung zwischen der Gradientenspule (8) und dem Flußtransformator (6) hergestellt. Dann befestigt man den mit Nb-Folie verkleideten Kupferbecher (2) an der Presse, der neben der magnetischen Abschirmung auch zur Verringerung von Temperaturgradienten dient. Anschließend wird der Einsatz in das Glasdewar eingefahren und mit dem Kryostatenkopf verschraubt. Durch Eingabe von Kontaktgas in den Vakuummantel des Glasdewars stellt man einen thermischen Kontakt zwischen der Presse und dem N_2 -Bad her, so daß die Apparatur innerhalb von 8 h auf etwa 80 K abkühlt. Eine Schnellabkühlung sollte vermieden werden, da sonst die Gefahr besteht, daß der Druckkolben im Zylinder klemmt und die Diamantstempel sehr hohen mechanischen Belastungen ausgesetzt werden.

Nach Evakuieren des Vakuummantels wird flüssiges Helium eingefüllt. Sobald die Druckapparatur vollständig in das He-Bad eintaucht, ist das Kaltventil (9) zu öffnen und im Glasdewar durch Schließen der Verbindung zur He-Rückföhrleitung ein leichter Überdruck aufzubauen. Durch das Überfüllrohr (10) kann dann flüssiges He in den weiterhin mit der Rückföhrleitung verbundenen Sensorraum transferiert werden. Die Funktionsfähigkeit des SQUID's bei Eintritt der Supraleitung kann mittels einer von der Kontrollelektronik ausgegebenen Testfunktion auf dem angeschlossenen Oszilloskop sichtbar gemacht werden. Man beobachtet eine für SQUID-Sensoren charakteristische dreieckförmige Übertragungsfunktion /115/. Das



- 1 - Druckapparatur
- 2 - Wärmeleitbecher
- 3 - äußeres Rohr
- 4 - inneres Rohr
- 5 - SQUID-Sensor
- 6 - Flußtransformator
- 7 - Helmholtzspule
- 8 - Gradientenspule
- 9 - Kaltventil
- 10 - Überfüllrohr

Abb.21: Kryostateneinsatz zur SQUID-Detektion der supraleitenden Übergänge.

Vorliegen einer durchgehenden supraleitenden Verbindung in dem aus Gradientenspule, Flußtransformator und Einkoppelspule des Sensors bestehenden Eingangskreis ist überprüfbar, denn das Anlegen einer Wechselspannung an die Primärspule führt zum Oszillieren der Testfunktion /115/.

Nach Abgleichen der Meßbrücke wird das Signal des phasenempfindlichen Verstärkers in Abhängigkeit von der Probertemperatur mittels eines x/y-Schreibers registriert. Zur Temperaturmessung dient ein geeichtes Germaniumthermometer. Durch Abpumpen des He-Bades kann die Probertemperatur bis auf 1,2 K erniedrigt werden. Das Aufwärmen der Apparatur innerhalb des Meßbereiches bis auf 7,5 K geschieht mit Hilfe eines unterhalb der Primärspule angebrachten Heizwiderstandes. Eine auf dem Pressengehäuse befestigte Heizwicklung kann hierzu nicht benutzt werden, da sonst der Flußtransformator in ihrer unmittelbaren Nähe normalleitend wird. Ein weiterer Heizwiderstand ist mit einer 10 cm langen Kette am Wärmeleitbecher befestigt und kann durch Verdampfen von Helium zur Kühlung der Apparatur oberhalb von 4,2 K und zur Homogenisierung des Temperaturverlaufs benutzt werden.

Die zwischen Messungen während des Abkühlens und des Aufwärmens beobachtete Hysterese beträgt oberhalb von 4,2 K höchstens 0,02 K, unter 4,2 K ist sie deutlich geringer. Supraleitende Übergänge werden unterhalb von 4,2 K immer beim Abpumpen des He-Bades registriert, da nur dann gewährleistet ist, daß das Thermometer die Probertemperatur anzeigt.

Im Anschluß an die Aufnahme der Meßkurve erlaubt die bereits erwähnte Heizwicklung ein Aufwärmen der Apparatur mit 150 W in 1,5 h. Nach Demontage der Presse vom Kryostateneinsatz wird zunächst die Druckverteilung innerhalb der Zelle bestimmt. Während der nachfolgenden schrittweisen Belastungsänderung ist eine wiederholte Bestimmung des Zellendurchmessers sowie des

Druckverlaufes an einigen ausgewählten Punkten der Zelle vorzunehmen. So kann im Falle einer plötzlichen Änderung der Druck-Kraft-Abhängigkeit oder der Expansion der Zelle ein rechtzeitiger Abbruch des Experimentes sichergestellt und der Zerstörung der Diamantstempel vorgebeugt werden. Für die maximal zulässige Belastung gilt die empirische Regel /76/, daß der auf eine vorgegebene Kraftänderung folgende Druckanstieg nicht auf weniger als die Hälfte seines anfänglichen Wertes abnehmen soll. Während unserer Messungen war diese Grenze bei einer Kraft von etwa 15 kN zu beobachten. Der maximale Druck sollte sich in Zukunft durch die Verwendung von Stempeln mit kleinerer Stirnfläche noch steigern lassen. In keinem unserer Experimente ist jemals im Anschluß an eine Belastungsänderung eine zeitliche Drift des Druckes aufgetreten. Trotzdem erfolgte die abschließende Bestimmung der Druckverteilung erst unmittelbar vor erneutem Abkühlen der Apparatur.

Literaturverzeichnis

- 1) H. Olijnyk and W.B. Holzapfel: Phys. Lett. 100A, 191 (1984)
und die dort angegebenen Zitate

H. Olijnyk and W.B. Holzapfel: J. de Phys. Colloq. C8, 157 (1984)
- 2) H. Olijnyk: Dissertation, GH Paderborn (1985)
- 3) B. Vasvari, A.O.E. Animalu and V. Heine: Phys. Rev. 154,
535 (1967)
- 4) J.P. Jan and H.L. Skriver: J. Phys. F 11, 805 (1981)
- 5) H.L. Skriver: Phys. Rev. Lett. 49, 1768 (1982)
- 6) H.L. Skriver: Phys. Rev. B 31, 1909 (1985)
- 7) J.A. Moriarty: Phys. Rev. B 8, 1338 (1973)
- 8) J.A. Moriarty: Phys. Rev. B 34, 6738 (1986)
- 9) J.F. Herbst: Phys. Rev. B 22, 4600 (1980)
- 10) J.C. Duthie and D.G. Pettifor: Solid State Comm. 27, 613
(1978)
- 11) R. Sternheimer: Phys. Rev. 78, 235 (1950)
- 12) K.J. Dunn and F.P. Bundy: Phys. Rev. B 25, 194 (1982)
- 13) J. Wittig and B.T. Matthias: Phys. Rev. Lett. 22, 634 (1969)
- 14) K.J. Dunn and F.P. Bundy: Phys. Rev. B 24, 1643 (1981)

- 15) C. Probst and J. Wittig in: Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths; K.A. Gschneidner and L.R. Eyring (eds.), (North-Holland, Amsterdam) Vol.1, p.749 (1978)
- 16) D.C. Koskenmaki and K.A. Gschneidner in: Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths; K.A. Gschneidner and L.R. Eyring (eds.), (North-Holland, Amsterdam) Vol.1, p.337 (1978)
- 17) J. Wittig: Phys. Rev. Lett. 21, 1250 (1968)
- 18) C. Probst and J. Wittig in: Proc. of LT 14, Otaniemi 1975, M. Krusius and M. Vuorio (eds.), (North-Holland, Amsterdam) p.453
- 19) J. Wittig: Z. Physik B 38, 11 (1980)
- 20) J. Wittig in: Physics of Solids under High Pressure; J. Schilling and R.N. Sheldon (eds.), (North-Holland, Amsterdam) p.283 (1981)
- 21) K.Syassen, G. Wortmann, J. Feldhaus, K.H. Frank and G. Kaendl: Phys. Rev. B 26, 4745 (1982)
- 22) K. Takemura and K. Syassen: J. Phys. F 15, 543 (1985)
- 23) R.D. Taylor and J.N. Farrell: to be published in J. Appl. Phys.
- 24) W.A. Grosshans and W.B. Holzapfel: J. Magn. Mag. Mat. 47/48, 295 (1985)
- 25) J. Röhler: Physica B 144, 27 (1986)
- 26) B.C. Sales and D. Wohlleben: Phys. Rev. Lett. 35, 1240 (1975)

- 27) J.M. Mignot and J. Wittig in: Physics of Solids under High Pressure; J.S. Schilling and R.N. Sheldon (eds.), (North-Holland, Amsterdam 1981), p.311
- 28) B.C. Sales and R. Viswanathan: J. Low Temp. Phys. 23, 449 (1975)
- 29) M.M. Abd-Elmeguid, Ch. Sauer, U. Köbler and W.Zinn: Z. Phys. B 60, 239 (1985)
- 30) E. Holland-Moritz, M. Loewenhaupt, W. Schmatz and D.K. Wohlleben: Phys. Rev. Lett. 38, 983 (1977)
- 31) C. Probst and J. Wittig: J. Magn. Mag. Mat. 9, 62 (1978)
- 32) J. Beille, M.B. Maple, J. Wittig, Z. Fisk and L.E. De Long: Phys. Rev. B 28, 7397 (1983)
- 33) I. Frankowski and P. Wachter in: Valence Instabilities, P. Wachter and H. Boppard (eds.), (North-Holland 1982), p.309
- 34) A. Jayaraman in: Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths; K.A. Gschneidner and L.R. Eyring (eds.), (North-Holland, Amsterdam) Vol.1, p.707 (1978)
- 35) D.B. McWhan and A. Jayaraman: Appl. Phys. Lett. 3, 129 (1963)
- 36) A. Jayaraman: Phys. Rev. 135, A 1056 (1964)
- 37) H.T. Hall, J.D. Barnett and L. Merill: Science 139, 111 (1963)
- 38) D.B. McWhan, T.M. Rice and P.H. Schmidt: Phys. Rev. 177, 1063 (1969)

- 39) R.A. Stager and H.G. Drickamer: Science 139, 1284 (1963)
- R.A. Stager and H.G. Drickamer: Phys. Rev. 131, 2524 (1963)
- 40) W.B. Holzapfel, T.G. Ramesh and K. Syassen: J. de Phys. Colloq. C5, 390 (1979)
- 41) B.J. Min, H.J.F. Jansen, T.Ogushi and A.J. Freeman: J. Magn. Mag. Mat. 59, 277 (1986)
- 42) B. Bireckoven: Diplomarbeit, Universität zu Köln (1984)
- 43) J. Wittig in: Superconductivity in d- and f-band Metals, W. Buckel and W.Weber (eds.), Kernforschungszentrum Karlsruhe 1982, p.321
- 44) B. Johansson and A. Rosengren: Phys. Rev. B 11, 2836 (1975)
- 45) B. Johansson and A. Rosengren: Phys. Rev. B 14, 361 (1976)
- A. Rosengren and B. Johansson: Phys. Rev. B 13, 1468 (1976)
- 46) F.P. Bundy and K.J. Dunn: Phys. Rev. B 24, 4136 (1981)
- 47) M.B. Maple: Appl. Phys. 9, 179 (1976)
- 48) M.B. Maple in: Magnetism, H. Suhl (ed.), (Academic Press, New York 1973), Vol.5, Chapter 10
- 49) J.S. Schilling: Adv. Phys. 28, 657 (1979)
- 50) M.B. Maple, J. Wittig and S.Kim: Phys. Rev. Lett. 23, 1375 (1969)
- 51) J. Wittig: Phys. Rev. Lett. 46, 1431 (1981)

- 52) J. Wittig in: High Pressure Science and Technology, Proc. of the IX. Int. High Pressure Conf., Albany - New York, USA, July 24-29, 1983 pt.1, p.17
- 53) J. Wittig and C. Probst in: High Pressure and Low Temperature Physics, C.W. Chu and J.A. Woollam (eds.), Plenum Press, New York 1978, p.433
- 54) F.P. Bundy and K.J. Dunn: Rev. Sci. Instr. 51, 753 (1980)
- 55) A. Jayaraman: Rev. Mod. Phys. 55, 65 (1983)
- 56) A. Jayaraman: Rev. Sci. Instr. 57, 1013 (1986)
- 57) J.A. Xu, H.K. Mao and P.M. Bell: Science 232, 1404 (1986)
- 58) K.A. Goettel, H.K. Mao and P.M. Bell: Rev. Sci. Instr. 56, 1420, (1985)
- 59) R.A. Forman, G.J. Piermarini, J.D. Barnett and S. Block: Science 176, 284 (1972)
- 60) J.D. Barnett, S. Block and G.J. Piermarini: Rev. Sci. Instr. 44, 1 (1973)
- 61) G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett and R.A. Forman: J. Appl. Phys. 46, 2774 (1975)
- 62) G.J. Piermarini and S. Block: Rev. Sci. Instr. 46, 59 (1975)
- 63) H.K. Mao and P.M. Bell: Rev. Sci. Instr. 52, 615 (1981)
- 64) R. Reichlin: Rev. Sci. Instr. 54, 1674 (1983)
- 65) N. Sakai, T. Kajiwara, T. Tsuji and S. Minomura: Rev. Sci. Instr. 53, 499 (1982)

- 66) H. Kawamura, K. Tachikawa and O. Shimomura: Rev. Sci. Instr. 56, 1903 (1985)
- H. Kawamura and K. Tachikawa: Cryogenics 20, 564 (1980)
- 67) H.K. Mao and P.M. Bell in: Carnegie Inst. Washington, Yearbook 78, 659 (1979)
- 68) H.K. Mao and P.M. Bell in: High Pressure Science and Technology; B. Vođar and Ph. Marteau (eds.), (Pergamon, New York 1980), Vol.1, p.15
- 69) E. Thorwarth and M Dietrich: Rev. Sci. Instr. 50, 768 (1979)
- 70) S. Endo, O. Mishima, Y. Ohno and T. Kawamura: Jpn. J. Appl. Phys. 21, L 702 (1982)
- 71) I.F. Silvera and R.J. Wijngaarden: Rev. Sci. Instr. 56, 121 (1985)
- 72) W.A. Bassett, T. Takahashi and P.W. Stook: Rev. Sci. Instr. 38, 37 (1967)
- 73) H.K. Mao, P.M. Bell, J.W. Shaner and D.J. Steinberg: J. Appl. Phys. 49, 3276 (1978)
- 74) H.K. Mao, P.M. Bell, K.J. Dunn, R.M. Chrenko and R.C. DeVries: Rev. Sci. Instr. 50, 1002 (1979)
- 75) K. Asaumi and A.L. Ruoff: Phys. Rev. B 33, 5633 (1986)
- 76) H.K. Mao: private Mitteilung
- 77) A.W. Webb, D.U. Gubser and L.C. Towle: Rev. Sci. Instr. 47, 59 (1976)

- 78) J. Ottow: Dissertation, TU Braunschweig (1984)
- 79) I.L. Spain, E.F. Skelton and F. Rachford in: High Pressure Science and Technology, Proc. of the VII. Int. AIRAPT Conf. Le Creusot, France 1979, pt.1, p.150
- 80) W. Buckel: Supraleitung, Physik-Verlag Weinheim, 3. Aufl. 1984
- 81) A. Eichler and J. Wittig: Z. Angew. Phys. 25, 319 (1968)
- 82) J. Wittig, C. Probst, F.A. Schmidt and K.A. Gschneidner: Phys. Rev. Lett. 42, 469 (1979)
- 83) A. Eiling and J.S. Schilling: J. Phys. F 11, 623 (1981)
- 84) J. Wittig: private Mitteilung
- 85) H.K. Mao, T. Takahashi and W.A. Bassett in: Carnegie Inst. Washington, Yearbook 68, p.251 (1970)
- 86) H. Mii, I. Fujishiro, M. Senoo and K. Ogawa: High Temp.-High Pressures 5, 155 (1973)
- 87) G.J. Piermarini, S. Block and J.D. Barnett: J. Appl. Phys. 44, 5377 (1973)
- 88) G.J. Piermarini, R.A. Forman and S. Block: Rev. Sci. Instr. 49, 1061 (1978)
- 89) D.H. Liebenberg: Phys. Lett. 73A, 74 (1979)
- 90) R.L. Mills, D.H. Liebenberg, J.C. Bronson and L.C. Schmidt: Rev. Sci. Instr. 51, 891 (1980)

- 91) B. Bireckoven, J. Wittig and J. Evers: Proc. of LT 17,
U. Eckern et al. (eds.), Elsevier Science Publishers B.V.
(1984)
- 92) C. Probst and J. Wittig: Phys. Rev. Lett. 39, 1161 (1977)
- 93) J. Evers, G. Oehlinger, A. Weiss, C. Probst, M. Schmidt and
P. Schramel: J. Less-Comm. Met. 81, 15 (1981)
- 94) E. Bucher, P.H. Schmidt, A. Jayaraman, K. Andres, J.P. Maita,
K. Nassau and P.D. Dernier: Phys. Rev. B 2, 3911 (1970)
- 95) J.D. Barnett, R.B. Bennion and H.T. Hall: Science 141, 534
(1963)
- 96) J.P. Bastide, C. Susse and R. Epain: Compt. Rend. 267, 857
(1968)
- 97) J.P. Bastide and C. Susse: High Temp.-High Pressures 2, 237
(1970)
- 98) A. Yoneda and S. Endo: J. Appl. Phys. 51, 3216 (1980)
- 99) A.S. Balchan and H.G. Drickamer: Rev. Sci. Instr. 32, 308
(1961)
- 100) H.G. Drickamer: Rev. Sci. Instr. 41, 1667 (1970)
- 101) S. Akimoto, T. Yagi, Y. Ida, K. Inoue and Y. Sato: High
Temp.-High Pressures 7, 287 (1975)
- 102) A.R. Moodenbaugh and J. Wittig: J. Low Temp. Phys. 10, 203
(1973)
- 103) M.A. Il'ina and E.S. Itskevich: JETP Lett. 11, 15 (1970)

- 104) J.A. Moriarty and A.K. McMahan: Phys. Rev. Lett. 48, 809 (1982)
- 105) A.K. McMahan and J.A. Moriarty: Phys. Rev. B 27, 3235 (1983)
- 106) H. Olijnyk and W.B. Holzapfel: Phys. Rev. B 31, 4682 (1985)
- 107) Ch. Kittel: Einf. in die Festkörperphysik, R. Oldenbourg Verlag München Wien, 4. Aufl. 1976
- 108) M.A. Zukhuritdinov, A.V. Vakhobov and T.D. Dzhurayev: Russ. Met. R 1978 (2), 179
- 109) T.F. Smith: Phys. Rev. Lett. 17, 386 (1966)
- 110) B. Coqblin and C.F. Ratto: Phys. Rev. Lett. 21, 1065 (1968)
- 111) D. Hüser: private Mitteilung
- 112) A.A. Abrikosov and L.P. Gorkov: Sov. Phys. JETP 12, 1243 (1961)
- 113) T. Kasuya: IBM J. Res. Dev. 14, 214 (1970)
- 114) M. Campagna, G.K. Wertheim and Y. Baer in: Topics in Appl. Phys. 27, L. Ley and M. Cardona (eds.), Springer Verlag 1970, p.217
- 115) S.H.E. System 330 Operating Manual and Instruction Manual for RLM-System

Herrn Dr. J. Wittig danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine stete Diskussionsbereitschaft, für viele gute Ratschläge und tatkräftige Hilfen während der Durchführung der Experimente und für ein angenehmes Arbeitsklima.

Herrn Prof. Dr. W. Zinn danke ich für sein Interesse am Fortgang der Arbeit und für mehrere hilfreiche Diskussionen.

Herrn N. Lotter danke ich für die engagierte Mithilfe bei der Untersuchung der BaEu- Legierungen.

Mein Dank gilt weiterhin allen Mitarbeitern des Instituts für Festkörperforschung und der Zentralabteilung für chemische Analyse, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Fr. E. Möß und Herrn W. Zander bin ich für die Unterstützung während der Fertigstellung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

