

Supraleitung und Magnetismus in Mischphasen des Typs $\text{Me}_x \text{Ce}_{1-x} \text{Ru}_2$ und $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x} \text{Me}_x)_2$

M. WILHELM und B. HILLENBRAND

Forschungslaboratorien Erlangen der Siemens AG, Erlangen

(Z. Naturforsch. **26 a**, 141–149 [1971]; eingegangen am 23. Oktober 1970)

Es wird die Präparation von Mischphasen der Zusammensetzung $\text{Me}_x \text{Ce}_{1-x} \text{Ru}_2$ ($\text{Me} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}$) und $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x} \text{Me}_x)_2$ ($\text{Me} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}$) beschrieben. Für die La-, Pr-, Nd- und Fe-haltigen Legierungen wurde eine lückenlose Reihe kubischer Mischkristalle gefunden. In Systemen mit Mischungslücken wurden die Löslichkeitsgrenzen ermittelt. Kubische Gitterkonstanten, Übergangstemperaturen zur Supraleitung T_c und Spinordnungstemperaturen Θ_c werden mitgeteilt.

Einleitung

Die Frage nach dem Verhalten magnetischer Ionen in supraleitenden Metallen und intermetallischen Verbindungen war in den letzten zehn bis fünfzehn Jahren Anlaß für eine Vielzahl experimenteller und theoretischer Arbeiten. Von besonderem Interesse war für viele Untersuchungen die starke Abnahme der Übergangstemperatur zur Supraleitung mit steigender Konzentration an magnetischen Ionen. Oftmals genügte weniger als 1 Atom-% eines 3d-Elements, um Supraleitung im Matrixmetall oder in der Matrixverbindung auch bei den tiefsten erreichbaren Temperaturen zu unterdrücken^{1,2}. Ursache dieses Verhaltens ist die Austauschwechselwirkung zwischen den Spins der Zusatzionen und der Leitungselektronen^{3,4}. Eine qualitative, meist auch quantitativ recht gute Beschreibung der experimentellen Ergebnisse findet sich in der Theorie von ABRIKOSOV und GORKOV⁵.

Als magnetische Verunreinigungen werden Übergangsmetalle mit unabgeschlossener 3d-Schale oder die Lanthaniden mit unvollständig besetzter 4f-Schale benutzt. Die Absenkung der Sprungtemperatur einer

supraleitenden Matrix ist bei Zusatz von Lanthaniden infolge einer kleineren Kopplung zwischen den lokalisierten Spins und den Leitungselektronen geringer als bei Zusatz von 3d-Elementen⁶. Besonders Interesse erweckten einige Gd-haltige Legierungen, da an ihnen mit steigendem Gd-Gehalt ein Übergang von der Supraleitung zu ferromagnetischem Verhalten gezeigt werden konnte. An Mischkristallen der Zusammensetzung $\text{Gd}_x \text{Ce}_{1-x} \text{Ru}_2$, $\text{Gd}_x \text{Y}_{1-x} \text{Os}_2$ und $\text{Gd}_x \text{Th}_{1-x} \text{Ru}_2$ wurde erstmals die Koexistenz von Supraleitung und Ferromagnetismus diskutiert^{3,7}. Es ist charakteristisch für diese Legierungssysteme, daß sich die beiden Funktionen $T_c(x)$ und $\Theta_c(x)$ an einem bestimmten, dem Stoffsystem eigentümlichen Punkt treffen. T_c bedeutet Übergangstemperatur zur Supraleitung und Θ_c die Spinordnungstemperatur. Kürzlich wurde für die Mischkristallreihen $\text{Tb}_x \text{Ce}_{1-x} \text{Ru}_2$, $\text{Dy}_x \text{Ce}_{1-x} \text{Ru}_2$ und $\text{Ho}_x \text{Ce}_{1-x} \text{Ru}_2$ ebenfalls ein Zusammentreffen von $T_c(x)$ und $\Theta_c(x)$ gefunden⁸. Während im allgemeinen bei Zugabe sowohl von 3d-Übergangsmetallen als auch von Gd zu einem supraleitenden Wirtsmetall bzw. einer intermetallischen Verbindung die Übergangstemperatur zur Supraleitung bei kleiner

Sonderdruckanforderungen an Dr. M. WILHELM, Siemens-Aktiengesellschaft, Forschungslaboratorium FL 31, D-8520 Erlangen 2, Postfach 325.

- ¹ W. OPITZ, Z. Phys. **141**, 263 [1955]. — N. BARTH, Z. Phys. **148**, 646 [1957]. — A. SCHERTEL, Physikal. Verh. **2**, 102 [1951]. — T. H. GEBALLE, B. T. MATTHIAS, E. CORENZWIT u. G. HULL, Phys. Rev. Letters **8**, 313 [1962]. — G. BOATO, G. GALLINARO u. C. RIZZUTO, Phys. Rev. **148**, 353 [1966].
- ² M. WILHELM u. B. HILLENBRAND, J. Phys. Chem. Solids **31**, 559 [1970].
- ³ B. T. MATTHIAS, H. SUHL u. E. CORENZWIT, Phys. Rev. Letters **1**, 92 [1958].
- ⁴ C. HERRING, Physica **24**, 184 S [1958]. — H. SUHL u. B. T. MATTHIAS, Phys. Rev. **114**, 977 [1959]. — W. BAL-
TENSPEGER, Helv. Phys. Acta **32**, 197 [1959].

⁵ A. A. ABRIKOSOV u. L. P. GORKOV, Sov. Phys. JETP **12**, 1243 [1961].

⁶ D. KORN, Z. Physik **187**, 463 [1965].

⁷ R. A. HEIN, R. L. FALGE JR., B. T. MATTHIAS u. E. CORENZWIT, Phys. Rev. Letters **2**, 500 [1959]. — B. T. MATTHIAS, H. SUHL u. E. CORENZWIT, Phys. Rev. Letters **1**, 449 [1958]. — H. SUHL, B. T. MATTHIAS u. E. CORENZWIT, J. Phys. Chem. Solids **11**, 346 [1959]. — R. M. BOZORTH, B. T. MATTHIAS u. D. D. DAVIS, Proc. VII-th Int. Conf. Low Temp. Phys., University of Toronto Press, 1961, S. 385.

⁸ B. HILLENBRAND u. M. WILHELM, Phys. Letters **31 A**, 448 [1970].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Konzentration des magnetischen Zusatzes sofort und linear abfällt, ist dies bei Mischkristallen $Gd_xCe_{1-x}Ru_2$ nicht der Fall. Nach MATTHIAS und Mitarbeitern⁷ wird bei etwa 1 Mol-% $GdRu_2$ sogar ein Sprungpunktsmaximum durchlaufen. Ähnliche Maxima treten auch bei Mischkristallen aus $CeRu_2$ und anderen Seltenerd-Rutheniden auf⁹.

Wir haben die Untersuchungen an Mischphasen aus $CeRu_2$ und anderen Seltenerd-Rutheniden aufgegriffen, um sowohl ihr anomales T_c -Verhalten bei kleinen Konzentrationen der magnetischen Verunreinigung als auch ihr magnetisches Verhalten bei größeren Konzentrationen zu studieren. Als Legierungspartner, deren magnetische Eigenschaften durch nicht abgeschlossene 4f-Schalen bestimmt sind, dienen der Formel $MeRu_2$ entsprechende Verbindungen mit $Me = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho$ und Er . Um von magnetischen Einflüssen zu abstrahieren, wurden Mischkristalle aus $CeRu_2$ mit $ScRu_2$, YRu_2 , $LaRu_2$ und $LuRu_2$ untersucht. Hierbei handelt es sich um Zusätze, die infolge ihrer leeren bzw. abgeschlossenen 4f-Schale nicht ferromagnetisch, sondern supra-leitend sind¹⁰. Die erwähnten Mischphasen gehorchen der allgemeinen Formel $Me_xCe_{1-x}Ru_2$; in $CeRu_2$ sind Ce-Atome durch die Atome anderer seltener Erdmetalle substituiert worden. Damit ist das Lösungsvermögen von $CeRu_2$ für dritte Elemente noch nicht erschöpft. In einer früheren Arbeit wurde bereits eine Reihe fester Lösungen der Zusammensetzung $Ce(Ru_{1-x}Me_x)_2$ untersucht, in denen Ru-Atome durch die 3d-Elemente Mn, Fe, Co und Ni ersetzt worden waren². Diese Untersuchungen werden jetzt ergänzt durch Legierungen mit Cr, Rh, Pd,

Os, Ir und Pt und solche mit höherem Fe-Gehalt. Sie können als Mischphasen aus $CeRu_2$ und $CeMe_2$ aufgefaßt werden. $CeFe_2$ ist ferromagnetisch¹¹, die entsprechend aufgebauten Cer-Platinmetallverbindungen sind weder ferromagnetisch noch supra-leitend¹⁰. Intermetallische Verbindungen $CeCr_2$, $CeMn_2$ und $CePd_2$ sind nicht bekannt. Die von uns hergestellten Mischphasen sind mit Ausnahme der Pr- und Gd-haltigen Legierungen bisher noch nicht beschrieben worden.

Ausgangsstoffe und Präparation

Als Ausgangsstoffe dienten Sc, Ce, Nd und Lu je 99,9%*, Cr 99,99% und Fe 99,998% (Koch-Light Laboratories Ltd.), Y, La, Pr, Gd, Tb, Dy, Ho und Er je 99,9% (Johnson, Matthey & Co., Ltd.), Ru, Rh, Pd, Os, Ir und Pt der Qualität „physikalisch rein“ (W. C. Heraeus GmbH). Cer wurde wegen seines bei rund 0,1% liegenden Fe-Gehalts einer nachträglichen Reinigung durch Zonenschmelzen unterworfen. Die zylinderförmigen, etwa 250 mm langen und 8 mm dicken Stäbe wurden in einem wassergekühlten Kupferschiff mittels induktiver Heizung 30-mal unter Argon zonengeschmolzen. Die Kristallisationsgeschwindigkeit betrug 0,7 mm pro min. In so behandelten Stäben konnten vom Stab-anfang bis etwa zur Stabmitte durch Spektralanalyse keine metallischen Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden. Die seltenen Erdmetalle wurden zur Entfernung von Schlackenschichten geätzt und unter Petrol-äther aufbewahrt. In Tab. 1 sind die benutzten Ätz-lösungen zusammengestellt.

Alle Proben wurden im wassergekühlten Kupferboot mittels Hochfrequenzheizung erschmolzen. Bei der Herstellung von Mischkristallen wurden die Zusätze Me zunächst mit reinem Ce legiert. Diese Legierungen wurden mit der berechneten Menge Ru umgesetzt, die er-

Tab. 1. Ätzlösungen für die seltenen Erdmetalle.

Metall	Ätzlösung
Sc	HCl : Wasser = 1 : 4, dann $HClO_4^*$
Y	H_2SO_4 : H_3PO_4 = 1 : 1
La	HNO_3 : Wasser = 1 : 2
Ce	HCl : Wasser = 1 : 4, dann
	HNO_3 : Eisessig : Wasser = 1 : 3 : 3
Pr	HNO_3 : Eisessig : Wasser = 1 : 1 : 1
Nd	HNO_3 : Eisessig = 1 : 2
Gd, Tb, Dy, Ho, Er	H_3PO_4 : Milchsäure : HNO_3 : Eisessig = 1 : 1 : 3 : 2 ¹²
Lu	H_2SO_4

* Es wurden die handelsüblichen „konzentrierten Säuren“ verwendet.

⁹ M. WILHELM u. B. HILLENBRAND, Proc. Int. Conf. Superconductivity, Stanford 1969, zur Veröffentl. in Physica vorgesehen.

¹⁰ V. B. COMPTON u. B. T. MATTHIAS, Acta Cryst. **12**, 651 [1959].

¹¹ J. CRANGLE u. H. W. ROSS, Proc. Int. Conf. Magnetism, Nottingham 1964, S. 240. — J. FARRELL u. W. E. WALLACE, J. Chem. Phys. **41**, 1524 [1964].

* Reinheitsgrade nach Angabe der Lieferfirmen.

¹² W. A. ROMAN, J. Less-Common Metals **10**, 150 [1965].

haltenen Reguli mehrmals umgeschmolzen und von Temperaturen zwischen 1700 °C und 2400 °C abgeschreckt. Anschließend wurde zur Vervollständigung peritektischer Reaktionen und zur Homogenisierung der Mischphasen bei bestimmten Temperaturen getempert und danach in Eiswasser abgeschreckt. In Tab. 2 sind Glühzeiten und Glühtemperaturen für die verschiedenen Mischkristalle und intermetallischen Verbindungen zusammengestellt. Wärmebehandlungen bis 1000 °C erfolgten im Widerstandsofen, darüber am Hochfrequenzgenerator. Die Probengewichte betrugen 0,8 bis

1,8 g, die maximalen Präparationsverluste — an reinem CeRu_2 bestimmt — rund 0,3%. Größere Verluste traten an Dy-haltigen Proben auf und wurden durch entsprechend höhere Einwaagen an Dysprosium kompensiert. Zur Gefügeuntersuchung wurden Teile der Proben mit Diamantpaste poliert und geätzt. Für Legierungen vom Typ $\text{Me}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_2$ wurde eine Lösung von 10 g Natriumacetat in einer Mischung aus 67 ml Eisessig und 35 ml Wasser oder 20-proz. HNO_3 , für Legierungen vom Typ $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Me}_x)_2$ im allgemeinen 20-proz. HNO_3 als Elektrolyt verwendet. Fe-haltige

Tab. 2. Glühzeiten, Glühtemperaturen und Homogenitätsbereiche von Mischphasen.

Verbindung oder Mischphase	Konzentration (x)	Zeit (h)	Temp. (°C)	Konz.-Bereiche d. Mischphasen		
				C 15	C 14 (x)	X
CeRu_2	—	0,5	1470	+	—	—
$\text{Sc}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_2$	0 ... < 1	32	1480	0 ... 0,19	0,52 ... 1	—
	1	0,05	1520	—	+	—
$\text{Y}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_2$	0 ... 0,2	4	1490	+	+	—
	> 0,2 ... < 1	8	1550	0 ... 0,53	0,70 ... 1	—
	1	0,5	1490	—	+	—
$\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_2$	0 ... 0,2	6	1440	+	—	—
	> 0,2 ... < 1	8	1330	0 ... 1	—	—
	1	2	1440	+	—	—
$\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_2$	0 ... < 1	2	1490	0 ... 1	—	—
	1	2	1520	+	—	—
$\text{Nd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}$	0 ... < 1	2	1470	0 ... 1	—	—
	1	2	1490	+	—	—
$\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_2$	0 ... 0,25	10	1490	+	—	—
	> 0,25 ... < 1	20	1550	0 ... 0,70	0,85 ... 1	0,77
	1	0,5	1490	—	+	—
$\text{Tb}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_2$	0 ... 0,25	24	1490	+	—	—
	> 0,25 ... < 1	24	1550	0 ... 0,56	0,75 ... 1	0,68
	1	0,5	1470	—	+	—
$\text{Dy}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_2$	0 ... 0,2	24	1490	+	—	—
	> 0,2 ... < 1	24	1550	0 ... 0,52	0,69 ... 1	0,63
	1	0,5	1470	—	+	—
$\text{Ho}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_2$	0 ... 0,3	20	1490	+	—	—
	> 0,3 ... < 1	20	1550	0 ... 0,43	0,62 ... 1	—
	1	0,5	1470	—	+	—
$\text{Er}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_2$	0 ... 0,2	10	1490	+	—	—
	> 0,2 ... < 1	10	1550	0 ... 0,40	0,61 ... 1	—
	1	0,5	1520	—	+	—
$\text{Lu}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_2$	0 ... 0,15	10	1530	+	—	—
	> 0,15 ... < 1	12	1530	0 ... 0,32	0,54 ... 1	—
	1	0,5	1530	—	+	—
$\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Cr}_x)_2$	0 ... 0,06	8	1340	+	—	—
$\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$	0 ... 0,05	2	1440	+	—	—
	> 0,05 ... 0,5	150	1000	+	—	—
	> 0,5 ... < 1	800	730	+	—	—
	1	100	730	+	—	—
$\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2$	0 ... 0,05	8	1350	+	—	—
	> 0,05 ... 0,42	150	1000	+	—	—
$\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Pd}_x)_2$	0 ... 0,05	8	1350	+	—	—
$\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Os}_x)_2$	0 ... 0,35	8	1350	+	—	—
$\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Ir}_x)_2$	0 ... 0,05	8	1540	+	—	—
	> 0,05 ... 0,5	12	1540	+	—	—
$\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Pt}_x)_2$	0 ... 0,28	30	1380	+	—	—

+ Röntgenographisch ermittelte Struktur.

Mischphasen** mit $x \approx 0,5$ wurden in $\text{HNO}_3/\text{Eisessig} = 1:3$, mit $0,6 < x < 0,9$ in $\text{HClO}_4/\text{Eisessig} = 1:6$ geätzt. Die Ätzdauer betrug wenige Sekunden bis einige Minuten, die Stromdichte 50 mA/cm^2 . Gefügeuntersuchungen an so behandelten Proben geben Auskunft darüber, ob Legierungen mehrphasig sind, weil eine peritektische Reaktion nur unvollständig abgelaufen ist oder weil Übersättigung z. B. eines kubischen Mischkristalls an hexagonaler Phase, also ein echtes Zweiphasengleichgewicht vorliegt. An ternären Proben, die nach der mechanischen Politur oder auf Grund einer röntgenographischen Analyse einphasig erscheinen, kann mit Hilfe des genannten Ätzverfahrens nachgewiesen werden, ob die Verteilung der Elemente homogen oder inhomogen erfolgt ist. Inhomogene Mischkristalle zeichnen sich durch charakteristische Seigerungsgefüge aus². Schon Konzentrationsunterschiede von wenigen Atom-Proz. Me können, wie durch Messungen mit der Röntgen-Mikrosonde bestätigt wurde, an deutlichen Niveauunterschieden der geätzten Probenfläche erkannt werden. Die in Tab. 2 angegebenen Glühzeiten und Glühtemperaturen sind so bemessen, daß mit unserer Ätzmethode in Mischphasen keine Kristallseigerung mehr festgestellt worden ist.

Meßmethode

Sprungtemperaturen T_c und Spinordnungstemperaturen θ_c wurden magnetisch mit Hilfe der Anfangssuszeptibilität an pulverförmigen Präparaten gemessen. T_c ist die Temperatur, bei welcher der Übergang zur Supraleitung zur Hälfte erfolgt ist. θ_c ist durch das Maximum der Anfangssuszeptibilität gegeben. Daneben wurden zur Ermittlung von T_c in einigen Fällen Leitfähigkeitsmessungen an zylindrischen, etwa 15 mm langen und 1–2 mm dicken Stäbchen durchgeführt. Die Gitterparameter der gepulverten Proben wurden nach dem Debye-Scherrer-Verfahren bestimmt.

Ergebnisse

Mischkristalle $\text{Me}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_2$, $\text{Me} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$ und Lu

Die intermetallischen Verbindungen ScRu_2 , YRu_2 und LuRu_2 gehören zur Gruppe der hexagonalen Laves-Phasen (C14-Typ), LaRu_2 kristallisiert als kubische Laves-Phase (C15-Typ)¹⁰. Es ist anzunehmen, daß das ebenfalls kubische CeRu_2 mit LaRu_2 eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, mit

ScRu_2 , YRu_2 und LuRu_2 dagegen nur eine begrenzte Reihe kubischer und hexagonaler Mischkristalle bilden wird. In Tab. 2 sind die bei Untersuchung der quasibinären Schnitte tatsächlich gefundenen Bereiche der kubischen und hexagonalen Mischphasen vermerkt. Bei den Sc-, Y- und Lu-haltigen Legierungen sind diese voneinander durch entsprechende Zweiphasengebiete getrennt. In der Temperaturspalte sind die Temperaturen angegeben, bei denen die Phasengleichgewichte bestimmt worden sind. ScRu_2 , YRu_2 und LuRu_2 schmelzen offenbar kongruent, da überschüssiges Ru in eutektischer Reaktion mit diesen Verbindungen ausgeschieden wird; LaRu_2 bildet sich peritektisch. Bei der elektrolytischen Ätzung zweiphasiger Gefüge wurden Mischphasen mit C14-Struktur gegenüber solchen mit C15-Struktur bevorzugt abgetragen. Abbildung 1 und Abb. 2 zeigen die Konzentrationsabhängigkeit der Gitterkonstanten in den kubischen Mischphasen. Die Gitterkonstanten a und c der hexagonalen Lösungen sind darin nicht enthalten, da sie teilweise mit einer Genauigkeit von $\pm 10^{-2} \text{ \AA}$ ermittelt worden sind und daher die oft geringe Konzentrationsabhängigkeit nur ungenau wiedergeben.

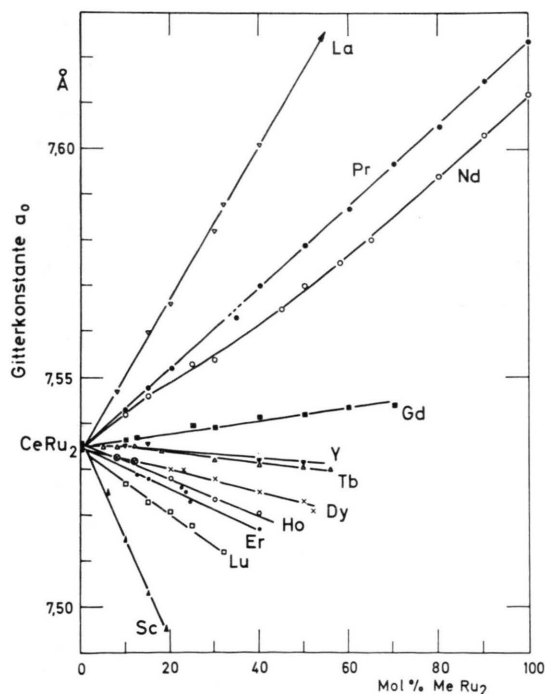


Abb. 1. Gitterkonstanten a_0 der kubischen Mischphasen vom Typ $\text{Me}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_2$.

** In Fe-haltigen Mischphasen mit $x \geq 0,95$ kann Kristallseigerung dadurch sichtbar gemacht werden, daß die Proben auf Samt 1–3 sec lang mit $\text{HNO}_3/\text{Milchsäure}/\text{Wasser} = 1:4:1$ verrieben werden.

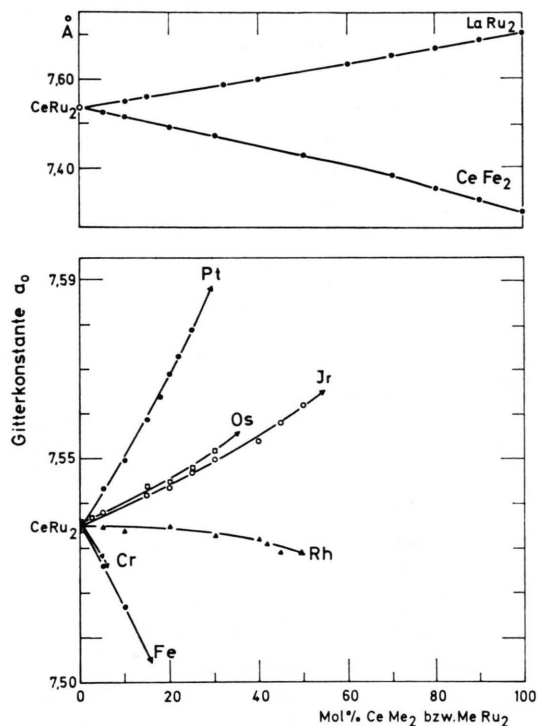


Abb. 2. Gitterkonstanten a_0 der kubischen Mischphasen vom Typ $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_2$ und $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Me}_x)_2$.

In der Reihe der Seltenerd-Ruthenide werden neben CeRu_2 nur ScRu_2 , YRu_2 , LaRu_2 und LuRu_2 supraleitend. Als Übergangstemperaturen T_c wurden von MATTHIAS und Mitarbeitern¹⁰ 1,67; 1,52; 1,63 bzw. 0,86 K mitgeteilt. Wir fanden für ScRu_2 eine Sprungtemperatur von 2,24, für YRu_2 von 2,42 und für LaRu_2 von 4,1 K. Wahrscheinlich sind die von uns gemessenen höheren Werte auf die größere chemische Reinheit der heute erhältlichen Metalle zurückzuführen¹³.

In Abb. 3 ist der Verlauf von T_c als Funktion der Konzentration in den Mischphasen $\text{Me}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_2$ aufgetragen. Während in den Sc-haltigen Lösungen bei niedrigen Konzentrationen ein praktisch linearer Abfall von T_c erfolgt, wird in den übrigen Mischkristallen deutliches Ansteigen von T_c beobachtet. Ein ausgeprägtes Maximum wird in der Mischphase $\text{Y}_{0,05}\text{Ce}_{0,95}\text{Ru}_2$ bei 6,65 K durchlaufen. Die Kurven $T_c(x)$ fallen für die Y- und La-haltigen Lösungen nach Durchlaufen ihrer Maxima stetig ab und wurden bis $x=0,3$ bzw. 0,32 verfolgt. In Proben mit 40–60 Mol-% YRu_2 sowie 40–70 Mol-% LaRu_2

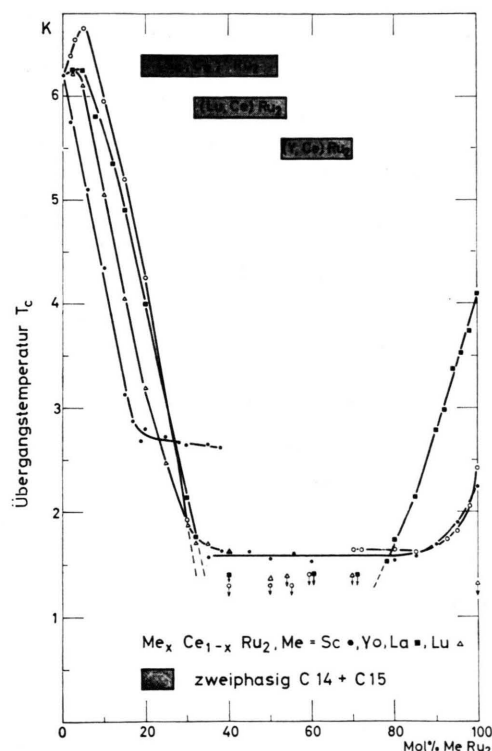


Abb. 3. Übergangstemperaturen T_c der Sc-, Y-, La- und Lu-haltigen Legierungen.

konnte bis 1,4 K kein Übergang zur Supraleitung festgestellt werden. Y-haltige Legierungen zeigen zwischen 70 und 85 Mol-% horizontalen Verlauf in T_c ; dann erfolgt ein Anstieg auf 2,42 K. Für Lösungen mit LaRu_2 wurde ab 78 Mol-% ein fast linearer Anstieg auf 4,1 K beobachtet. Für Sc-haltige Legierungen wurde ein Temperatur-Plateau zwischen 20 und 38 Mol-% bei 2,65 K und ein zweites zwischen 35 und 85 Mol-% bei 1,6 K beobachtet. Die $T_c(x)$ -Kurve der Lu-haltigen Legierungen knickt bei etwa 32 Mol-% LuRu_2 ab. Legierungen mit höherem Lu-Gehalt wurden bis 1,4 K nicht mehr supraleitend.

$\text{Me} = \text{Pr und Nd}$

PrRu_2 und NdRu_2 sind kubische Laves-Phasen und bilden mit CeRu_2 je eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. Ähnlich CeRu_2 bilden sich beide Verbindungen peritektisch aus Ru oder einem Ru-reichen Mischkristall und einer Pr- bzw. Nd-reichen Schmelze. Die Konzentrationsabhängigkeit der kubischen Gitterparameter findet sich in Abb. 1. In Abbildung 4 ist der Verlauf von T_c und Θ_c für die beiden Mischkristallreihen dargestellt. Die höchste

¹³ B. HILLENBRAND u. M. WILHELM, Phys. Letters **33 A**, 61 [1970].

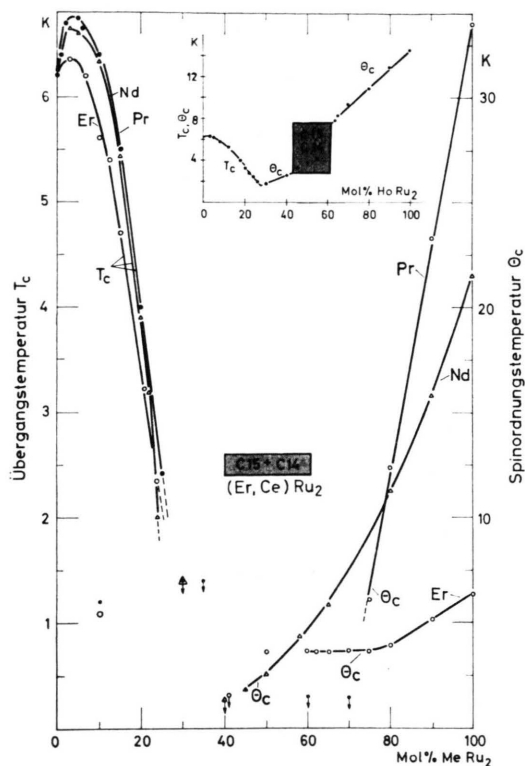


Abb. 4. Übergangstemperaturen T_c und Spinordnungstemperaturen Θ_c in Pr-, Nd-, Ho- und Er-haltigen Legierungen.

in den von uns untersuchten Mischphasen gemessene Sprungtemperatur wurde im System $\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_2$ gefunden und beträgt 6,75 K für 5 Mol-% PrRu_2 . Für Mischphasen mit 30–70 Mol-% konnte bis zu Temperaturen von 1,4 K weder ein Übergang zur Supraleitung noch eine Spinordnungstemperatur festgestellt werden. Das gleiche gilt für Nd-haltige Mischkristalle im Konzentrationsbereich zwischen 30 und 40 Mol-% NdRu_2 .

$$\text{Me} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho und Er}$$

Die Elemente Gd bis Er bilden mit Ru hexagonale Laves-Phasen. Die mikroskopische Untersuchung ihrer Abschreckgefüge ergab, daß es sich um kongruent schmelzende intermetallische Verbindungen handelt. In Mischkristallen mit CeRu_2 werden zunächst kubische Lösungen mit C15-Struktur gebildet. Daran schließt sich ein Zweiphasengebiet an, das bei den Gd-, Tb- und Dy-haltigen Mischphasen aus kubischen Kristallen und Anteilen einer unbekannten Phase X besteht. Bei höheren Konzentrationen an MeRu_2 kommt es dann in einem offenbar sehr schmalen Konzentrationsbereich zur Bildung von reinem X. Dann folgen ein zweites Zweiphasen-

gebiet, diesmal aus X- und C14-Mischkristallen bestehend, und schließlich einphasige hexagonale Lösungen mit C14-Struktur. An Hand der Mikrophographien (Abb. 5–8*) soll der Übergang von der kubischen zur hexagonalen festen Lösung am Beispiel der Dy-haltigen Legierungen verdeutlicht werden: Abb. 5 (200-mal) zeigt das Gefüge einer Probe aus CeRu_2 , die mit 52 Mol-% DyRu_2 an hexagonaler Phase gerade gesättigt ist. Charakteristisch ist die ausgeprägte Zwillingsbildung, die nur im Bereich der Sättigungskonzentration auftritt. Die im Bild schwarz erscheinenden Lunker sind wahrscheinlich dadurch entstanden, daß das Volumen der bei Ablauf einer peritektischen Reaktion verschwindenden Phasen größer ist als das Volumen der sich bildenden Phase. Abbildung 6 (200-mal) zeigt das Gefüge bei der Zusammensetzung $\text{Dy}_{0,61}\text{Ce}_{0,39}\text{Ru}_2$; die nicht aufgeklärte Phase der Struktur X (Matrix) befindet sich im Gleichgewicht mit erhaben geätzten C15-Kristallen. Abbildung 7 (100-mal) gibt das einphasige, sehr rissige Gefüge von X bei der Zusammensetzung $\text{Dy}_{0,63}\text{Ce}_{0,37}\text{Ru}_2$ wieder und Abbildung 8 (200-mal) schließlich das ebenfalls rissige Gleichgewichtsgefüge der Legierung $\text{Dy}_{0,68}\text{Ce}_{0,32}\text{Ru}_2$, bei dem in der bevorzugt geätzten C14-Matrix Kristalle von X eingelagert sind. Ähnlich sehen die Schlibilder der Gd- und Tb-haltigen Legierungen in den vergleichbaren Einphasen- bzw. Zweiphasenbereichen aus. In Legierungen der Zusammensetzung $\text{Ho}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_2$ und $\text{Er}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_2$ scheinen dagegen die Randbereiche der kubischen und hexagonalen Lösungen nur durch ein einziges Zweiphasengebiet getrennt zu sein. Tabelle 2 enthält die Existenzbereiche der Mischphasen- und Zweiphasengebiete sowie die Temperaturen, bei denen die Proben zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes gegläht worden sind. Abbildung 1 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der kubischen Gitterparameter.

Die Mischkristallreihen mit Tb, Dy und Ho zeichnen sich dadurch aus, daß bei ihnen, ähnlich wie in der Reihe $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_2$, ein Zusammentreffen der Funktionen $T_c(x)$ und $\Theta_c(x)$ erfolgt. Abbildung 4 und Abb. 9 geben den Verlauf der Kurven wieder. Die Schnittpunkte für die Gd-, Tb-, Dy- und Ho-haltigen Mischphasen liegen bei 13,5 Mol-% und 3,8 K, 18 Mol-% und 3,2 K, 21 Mol-% und 2,4 K bzw. 27 Mol-% und 1,6 K. Proben der Zusammensetzung $\text{Tb}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{Ru}_2$ zeigten sowohl ein T_c als auch⁸ ein Θ_c . Es ist auffallend, daß auch innerhalb

* Abb. 5 bis 8 auf Tafel S. 148 a.

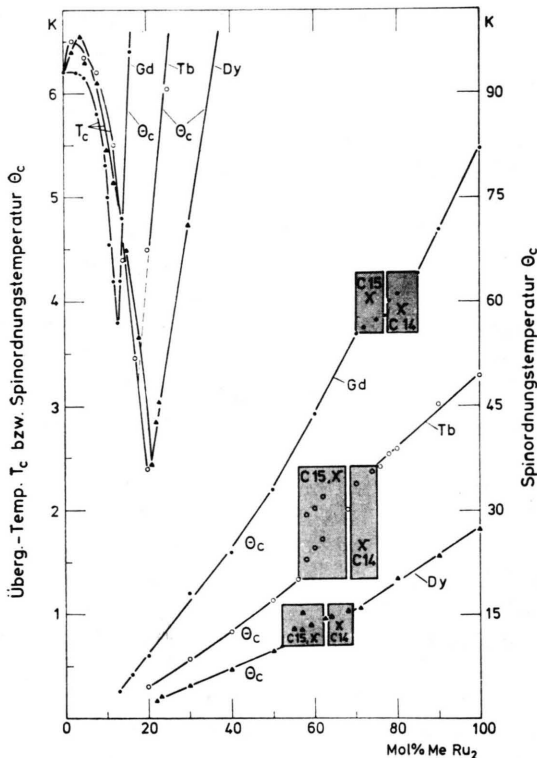


Abb. 9. Übergangstemperaturen T_c und Spinordnungstemperaturen Θ_c der Gd-, Tb- und Dy-haltigen Legierungen.

der durch metallographische und röntgenographische Analyse festgelegten Grenzen der Zweiphasengebiete eine Konzentrationsabhängigkeit von Θ_c besteht.

Für einen Teil der Proben konnten in diesen Bereichen zwei Spinordnungstemperaturen ermittelt werden, die offenbar der kubischen Mischphase und der nicht identifizierten Phase X zuzuordnen sind. Für Er-haltige Mischkristalle wurde bis zu einem Gehalt von 24 Mol-% ErRu_2 Supraleitung nachgewiesen. Mischkristalle mit 40 Mol-% zeigten zwar noch C15-Struktur, waren aber oberhalb von 1,6 K weder supraleitend noch zeigten sie Anzeichen eines paramagnetischen Maximums. Für die hexagonalen C14-Lösungen erfolgt ab 80 Mol-% ErRu_2 ein linearer Anstieg in Θ_c . Auffällig ist der konzentrationsunabhängige Verlauf der Kurve $\Theta_c(x)$ zwischen 62 und etwa 75 Mol-Prozent.

Mischkristalle $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Me}_x)_2$,
 $\text{Me} = \text{Cr, Fe, Rh, Pd, Os, Ir und Pt}$

Legierungen der Zusammensetzung $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Cr}_x)_2$ wurden bis zu einer Konzentration $x=0,07$ untersucht; bei höheren Cr-Gehalten konnten keine ein-

phasigen Proben mehr erhalten werden. Für das System $\text{CeRu}_2 - \text{CeFe}_2$ wurde eine lückenlose Reihe von kubischen Mischkristallen nachgewiesen (Abb. 2).

CeRh_2 , CeOs_2 , CeIr_2 und CePt_2 gehören zur Gruppe der kubischen Laves-Phasen¹⁰. Abbildung 10 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der Sprungtemperatur in Mischkristallen des Typs

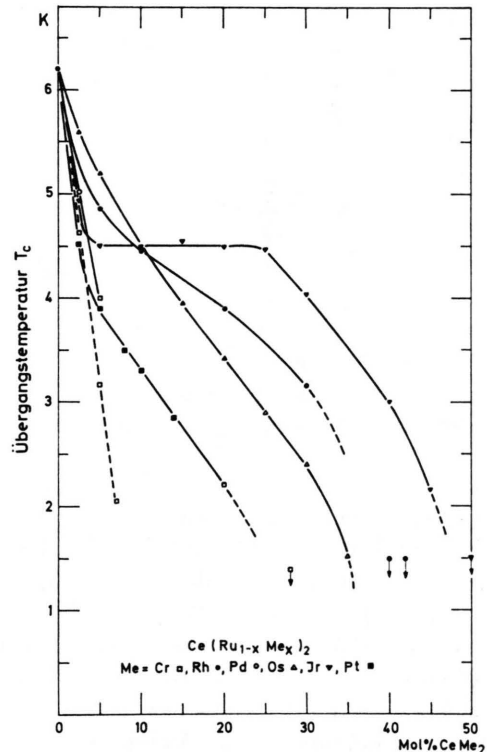


Abb. 10. Übergangstemperaturen T_c in kubischen Mischphasen des Typs $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Me}_x)_2$.

$\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Me}_x)_2$. Die Konzentrationsabhängigkeit der Gitterparameter kann Abb. 2 entnommen werden. In Proben mit 40 Mol-% CeRh_2 bzw. 50 Mol-% CeIr_2 konnte oberhalb 1,5 K, in Legierungen mit 28 Mol-% CePt_2 bzw. 40 Mol-% CeOs_2 oberhalb 1,4 K keine Supraleitung mehr nachgewiesen werden. Im System $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Pd}_x)_2$ wurden nur bis $x=0,05$ einphasige Legierungen erhalten.

Diskussion

Die intermetallische Verbindung CeRu_2 ist aus verschiedenen Gründen gut für Untersuchungen geeignet, die den Einfluß von magnetischen Ionen auf Supraleiter klären sollen. Sie zeigt eine verhältnis-

mäßig hohe Sprungtemperatur (6,2 K) bei eindeutiger chemischer Zusammensetzung; es existiert keine merkliche Phasenbreite. Ferner besitzt die Verbindung ein beträchtliches Lösungsvermögen für dritte Metalle. Die Bildung von Mischkristallen kann durch Substitution von Ce-Atomen oder Ru-Atomen erfolgen. An die Stelle der Ce-Atome können die Atome der übrigen seltenen Erdmetalle Sc, Y, La...Lu treten. Vorläufige Versuche zeigten, daß auch mit Th längs des quasibinären Schnitts $\text{CeRu}_2 - \text{ThRu}_2$ feste Lösungen gebildet werden. Ru-Atome können ersetzt werden, wenn auch teilweise in beschränktem Maße, durch die 3d-Elemente Cr...Ni und durch die 4d- bzw. 5d-Elemente Rh und Pd bzw. Os...Pt.

Im allgemeinen besitzen die Mischphasen kubische C15-Struktur oder hexagonale C14-Struktur. Nur in den Gd-, Tb- und Dy-haltigen Legierungsreihen tritt bei bestimmten Konzentrationen eine neue Phase mit einer für alle drei Systeme gleichen Struktur auf. Wir vermuten, daß ähnliche Verhältnisse vorliegen wie bei Legierungen des quasibinären Schnitts $\text{MgCu}_2 - \text{MgZn}_2$, in dem für eine Temperatur von z. B. 500 °C zwischen 73 und 88 Mol-% MgZn_2 eine Mischphase mit hexagonaler C36-Struktur existiert¹⁴. Die einphasigen CeRu_2 -Legierungen mit 77 Mol-% GdRu_2 , 68 Mol-% TbRu_2 bzw. 63 Mol-% DyRu_2 besitzen allerdings kein C36-Gitter, doch könnten verwandte Strukturen vorliegen, wie sie z. B. KOMURA in Form von 5-schichtigen oder 9-schichtigen Laves-Phasen beschrieben hat¹⁵.

Die Abhängigkeit der kubischen Gitterkonstanten a_0 von der Konzentration an MeRu_2 in den festen Lösungen $\text{Me}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_2$ (Abb. 1) ergibt bei Zusatz der Metalle La...Gd eine Gitteraufweitung; die Gitterkonstante nimmt dagegen ab mit wachsender Konzentration der Metalle Sc, Y und Tb...Lu. Diese Abhängigkeit ist verständlich, wenn man die Lanthanidenkontraktion und die bei 4 liegende Wertigkeit der Ce-Atome¹⁶ in CeRu_2 berücksichtigt. Die Wertigkeit der übrigen seltenen Erdmetalle Me in ihren Verbindungen MeRu_2 beträgt 3. Ganz ähnlich verhalten sich die Lösungen $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Me}_x)_2$. a_0 wird größer mit steigendem Gehalt der Elemente Os, Ir und Pt, die einen verglichen mit Ru größeren Metallradius¹⁷ besitzen. Umgekehrt wird beim Einbau der kleineren Fe-Atome die Gitterkonstante kleiner.

Die Konzentrationsabhängigkeit von a_0 ist gering bei Substitution von Ru durch die nur wenig größeren Rh-Atome.

Es ist auffällig, daß alle von uns untersuchten Seltenerd-Ruthenide mit C14-Struktur kongruent schmelzen, während solche vom C15-Typ sich peritektisch zersetzen.

Die Übergangstemperaturen T_c von kubischen Mischkristallen $\text{Me}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_2$ zeigen mit Ausnahme der Sc-haltigen Lösungen eine vergleichbare Konzentrationsabhängigkeit. Stets wird bei 2–5 Mol-% MeRu_2 ein Maximum durchlaufen, gefolgt von einem praktisch linearen Abfall in der Größenordnung von einigen Zehntel Grad pro Mol-%. Legierungen mit magnetischen Ionen unterscheiden sich von solchen mit unmagnetischen Ionen nicht wesentlich. Für Sc- und Lu-haltige Mischphasen tritt bei 19 bzw. 32 Mol-% ein Knick auf. Diese Unstetigkeit dürfte mit der bei diesen Konzentrationen einsetzenden Zweiphasigkeit der Legierungen zusammenhängen. So wurden an Proben mit 35 und 38 Mol-% ScRu_2 je zwei Sprungtemperaturen, rd. 2,6 K für den kubischen Anteil und rd. 1,6 K für den hexagonalen Anteil gemessen. Nimmt man an, daß ein mehr oder weniger ausgeprägtes Sprungpunktsmaximum bei kleinen Konzentrationen typisch ist für Mischphasen aus CeRu_2 und MeRu_2 , dann ist der sofort einsetzende lineare Abfall im T_c -Verlauf der Sc-haltigen Lösungen nicht ohne weiteres verständlich. Ebenso wenig ist ein Grund für die Ausbildung der Plateaus bei rd. 1,6 K in den einphasig hexagonalen, Sc- und Y-haltigen Lösungen ersichtlich. Wir hoffen durch Messen weiterer elektronischer Parameter, insbesondere der Suszeptibilität, diese „Anomalien“ aufklären zu können.

Ähnlich komplex erfolgt die Abnahme der Sprungtemperatur in den Mischphasen, in denen Ru-Atome substituiert worden sind. Der T_c -Verlauf ist zunächst mit rund 0,2 K/Mol-% (CeOs_2) bis 0,65 K/Mol-% (CePt_2) verhältnismäßig steil, flacht dann ab auf Werte um 0,1 K/Mol-% und nimmt bei höheren Konzentrationen wieder zu. Der Grenzfall der Konzentrationsunabhängigkeit stellt sich für Ir-haltige Mischkristalle zwischen etwa 5 und 25 Mol-% CeIr_2 ein. Ohne Messung weiterer Größen, z. B. von χ , ist es auch hier nicht möglich, dieses Verhalten zu erklären.

¹⁴ K. H. LIESER u. H. WITTE, Z. Metallk. **43**, 396 [1952].

¹⁵ Y. KOMURA, Acta Cryst. **15**, 770 [1962].

¹⁶ K. A. GSCHNEIDNER JR., R. O. ELLIOTT u. D. T. CROMER, J. Less-Common Metals **8**, 217 [1965].

¹⁷ L. PAULING, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1958, S. 379.

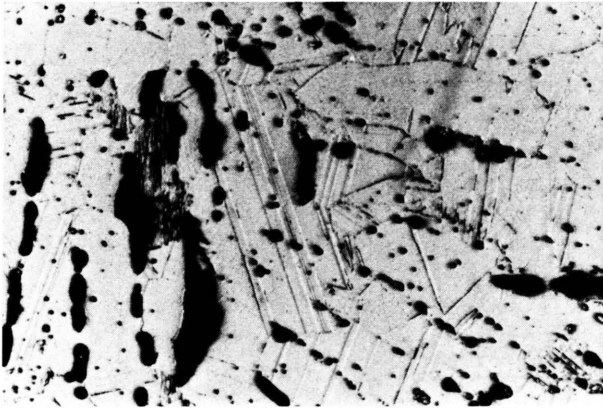


Abb. 5. Von Zwillingslamellen durchsetztes Gefüge der kubischen Mischphase $Dy_{0,52}Ce_{0,48}Ru_2$; die schwarzen Stellen im Bild rühren von Lunkern her (Vergrößerung: 200-mal).

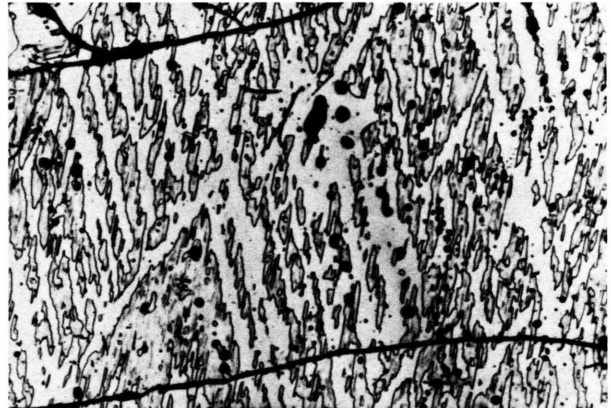


Abb. 6. Zweiphasiges Gefüge der Legierung $Dy_{0,61}Ce_{0,39}Ru_2$, bestehend aus kubischen C15-Kristallen in der Phase X als Matrix (Vergrößerung: 200-mal).

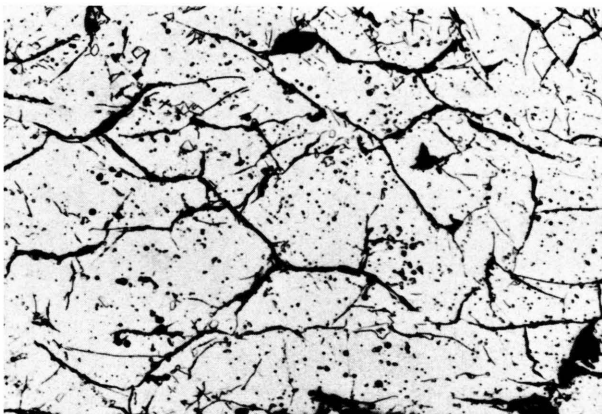


Abb. 7. Nahezu einphasiges Gefüge der Legierung $Dy_{0,63}Ce_{0,37}Ru_2$ (X), von zahlreichen Rissen durchzogen (Vergrößerung: 100-mal).

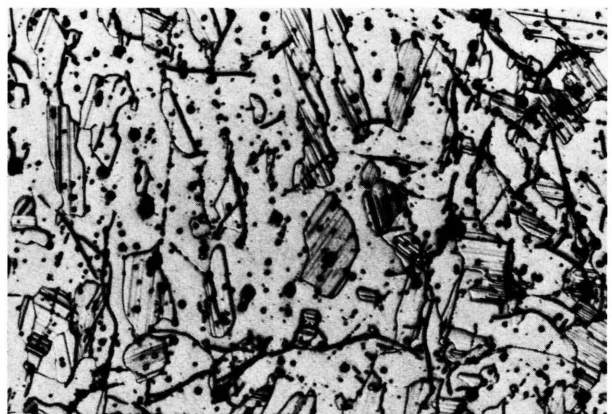


Abb. 8. Zweiphasiges Gefüge der Legierung $Dy_{0,68}Ce_{0,32}Ru_2$ mit eingelagerten Kristallen der Phase X und hexagonaler C14-Matrix (Vergrößerung: 200-mal).

ren. Neben Legierungseffekten, beispielsweise einer Änderung der Elektronenkonzentration, ist gerade in den Mischphasen $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Me}_x)_2$ auch an einen Wechsel in der Wertigkeit der Ce-Atome ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$) zu denken.

Das magnetische Verhalten der untersuchten Mischphasen ist weitgehend einheitlich. In den hexagonalen Mischphasen mit Gd, Tb, Dy und Ho hängen die Spinordnungstemperaturen Θ_c linear von der Konzentration ab. Eine Ausnahme bilden die Er-haltigen Mischkristalle, für die Θ_c zwischen 61 und 75 Mol-% ErRu_2 konzentrationsunabhängig ist; dann erst folgt ein linearer Anstieg mit wachsender Er-Konzentration. Abweichungen von der Linearität treten auch in den kubischen Mischphasen mit NdRu_2 , GdRu_2 und TbRu_2 auf. Es ist auffällig, daß Konzentrationsunabhängigkeit in Bereichen einphasiger fester Lösungen nicht nur für T_c bestehen kann wie in den Sc-, Y- und Ir-haltigen Legierungen, sondern auch für Θ_c wie in den Er-haltigen Legierungen. Möglicherweise ist dies ein Hinweis auf den von MATTHIAS und Mitarb. postulierten engen Zusammenhang zwischen Supraleitung und Magnetismus³. Auch der lückenlose Übergang von supraleitenden und magnetischen Mischphasen in den Systemen $(\text{Gd}, \text{Ce})\text{Ru}_2$, $(\text{Tb}, \text{Ce})\text{Ru}_2$, $(\text{Dy}, \text{Ce})\text{Ru}_2$ und $(\text{Ho}, \text{Ce})\text{Ru}_2$ weist auf einen solchen Zusammenhang hin. Die Spinordnungstemperaturen für GdRu_2 , TbRu_2 , DyRu_2 und HoRu_2 betragen 84,

49,5, 27,3 bzw. 14,6 K. Für PrRu_2 , NdRu_2 und ErRu_2 liegen die Θ_c -Werte (33,5, 21,5 bzw. 6,4 K) erheblich unter den in der Literatur angegebenen Temperaturen¹⁰.

Für CeFe_2 wurde ein Θ_c von 220 K gefunden. Beim Zulegieren von CeRu_2 fällt Θ_c zunächst linear mit etwa 12 K/Mol-% ab. Eine genaue Interpretation der bisherigen Messungen ist an dieser Stelle nicht möglich, da das magnetische Verhalten der Mischkristalle $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ kompliziert erscheint und noch weiter untersucht werden muß.

Wir erwarten aus weiteren Untersuchungen an den vorliegenden Legierungen einen Beitrag zu der Frage, ob ein 4f-Niveau knapp oberhalb der Fermi-Kante einen günstigen Einfluß auf das supraleitende Verhalten einer Substanz ausübt¹⁸. Es ist zu erwarten, daß das 4f-Niveau in den einzelnen Legierungsreihen seine Lage relativ zur Fermi-Kante ändert und auch unter diese absinkt. Das bedeutet, daß Ce in den dreiwertigen Zustand übergeht.

Herrn LIEBISCH danken wir für die Präparation der Proben, FrI. SCHULTHEISS und Frau HARTMANN für die Durchführung der metallographischen Arbeiten und der T_c - bzw. Θ_c -Messungen. Besonderen Dank schulden wir Frau Dr. GIESECKE für die umfangreichen röntgenographischen Untersuchungen.

¹⁸ D. C. HAMILTON u. M. A. JENSEN, Phys. Rev. Letters **11**, 205 [1963]. — C. G. KUPER, M. A. JENSEN u. D. C. HAMILTON, Phys. Rev. **134**, A 15 [1964].