

wobei

$$[S(\mathbf{q})]^{-1} = \sum_{1,2} \beta(1, 2, \mathbf{q}) \langle 2 | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | 1 \rangle - 1$$

gilt. Der in Gl. (B5) erhaltene Ausdruck wird in Gl. (B3) eingesetzt. Man erhält

$$R(E, A, \mathbf{q}) + L(R(E, A, \mathbf{q})) - S(\mathbf{q}) \sum_{1,2} \beta(2, 1, \mathbf{q}) L(R(1, 2, \mathbf{q})) \langle E | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | A \rangle$$

$$= M(E, A, \mathbf{q}) - S(\mathbf{q}) \sum_{1,2} \beta(2, 1, \mathbf{q}) M(1, 2, \mathbf{q}) \cdot \langle E | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | A \rangle. \quad (\text{B7})$$

Mit Hilfe von Gl. (14) kann R_{makro} in der obigen Gleichung eliminiert werden. Beachtet man noch, daß $[S(\mathbf{q})]^{-1}$ dem RPA-Ausdruck der DEK entspricht, so erhält man die in Gl. (17) angegebene Darstellung.

Die Austauschwechselwirkung in CeRu₂ und seinen Mischkristallen mit den Rutheniden anderer seltener Erdmetalle

B. HILLENBRAND, K. SCHUSTER und M. WILHELM

Forschungslaboratorium Erlangen der Siemens AG

(Z. Naturforsch. 26 a, 1684—1691 [1971]; eingegangen am 21. Juli 1971)

Für CeRu₂ und seine Mischkristalle mit den Rutheniden anderer seltener Erdmetalle wird nach drei Methoden ein Wert für die effektive Austauschwechselwirkung J_{eff} ermittelt: Aus der g-Verschiebung, aus der Konzentration c_0 , die den supraleitenden Konzentrationsbereich begrenzt, und aus Curietemperaturen. Die beiden ersten Methoden ergeben ein J_{eff} von einigen meV, nach der dritten Methode ist J_{eff} merklich größer. Es wird angenommen, daß die Ursache für die geringe T_c -Absenkung durch magnetische Ionen der seltenen Erdmetalle ein kleines J_{eff} ist und nicht die Wechselwirkung der Ionen mit Kristallfeldern.

I. Einleitung

In der supraleitenden intermetallischen Verbindung CeRu₂ (C15-Typ) lassen sich Cer-Atome durch andere seltene Erdmetalle und Ruthenium-Atome durch im Periodensystem benachbarte Übergangsmetalle ersetzen¹. Dabei zeigt sich, daß magnetische Ionen, wenn sie Ce-Atome substituieren, nur einen geringen Einfluß auf die Übergangstemperatur T_c haben¹⁻³. Die Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der Konzentration c der Ruthenide der seltenen Erdmetalle ist, abgesehen vom Verlauf bei scandiumhaltigen Mischkristallen, stets von gleicher charakteristischer Form: Mit wachsender Konzentration steigt T_c leicht an und fällt nach Durchlaufen eines Maximums bei einigen Mol-% nichtlinear ab. Durch graphische Extrapolation der Meßkurven auf

$T_c = 0$ erhält man eine Grenzkonzentration c_0 , die zwar für magnetische Ionen seltener Erdmetalle immer kleiner ist als für unmagnetische, jedoch Werte bis zu 30 Mol-% und mehr annehmen kann. Dagegen erhält man bei Substitution von Ru durch Mn und Fe mit zunehmender Konzentration eine sehr starke, lineare T_c -Absenkung; es genügt ca. 1 Atom-% Fe oder Mn, um die Supraleitung ganz zu unterdrücken. Dies entspricht dem gewohnten Einfluß magnetischer Ionen auf die Übergangstemperatur. Für die T_c -Absenkung wird die Austauschwechselwirkung zwischen den lokalen Spins und den Spins der Leitungselektronen verantwortlich gemacht⁴. Die ausführliche Theorie hierzu stammt von ABRIKOSOV und GORKOV⁵. Von BUCHER und Mitarbeitern⁶ wurde gezeigt, daß Praseodym und Thulium in intermetallischen Verbindungen vom Typ Cu₃Au

Sonderdruckanforderungen an Dr. B. HILLENBRAND, Siemens AG, Abteilung FL FKT, D-8520 Erlangen 2, Postfach 325.

- ¹ M. WILHELM u. B. HILLENBRAND, Z. Naturforsch. 26 a, 141 [1971].
- ² M. WILHELM u. B. HILLENBRAND, J. Phys. Chem. Solids 31, 559 [1970].

³ B. HILLENBRAND u. M. WILHELM, Phys. Lett. 31 A, 448 [1970].

⁴ C. HERRING, Physica 24, 184 [1958].

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

⁶ E. BUCHER, K. ANDRES, J. P. MAITA u. G. W. HULL, Helv. Phys. Acta 41, 723 [1968].



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 digitized 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.

einen verhältnismäßig geringen Einfluß auf die Übergangstemperatur ausüben. Sie führten dies auf die Wirkung von Kristallfeldern zurück. FULDE und Mitarbeiter⁷ behandelten in mehreren theoretischen Arbeiten den Einfluß magnetischer Ionen auf die Übergangstemperatur in Gegenwart eines Kristallfeldes. Um das ungewöhnliche T_c -Verhalten von CeRu₂ zu erklären, kann man ebenfalls an die Wirkung von Kristallfeldern denken; andererseits kann aber auch eine kleine Austauschwechselwirkung J_{eff} vorliegen.

Ziel dieser Arbeit ist es, J_{eff} zu bestimmen. Dies wurde auf drei Wegen durchgeführt: Aus der g -Verschiebung (Elektronenspinresonanz), aus Sprungtemperaturen und aus Curie-Temperaturen jeweils in Verbindung mit der Suszeptibilität. Es wird sich herausstellen, daß J_{eff} bei CeRu₂ ungewöhnlich klein ist und nur einige meV beträgt.

II. Probenherstellung und Meßverfahren

Die Proben wurden im Hochfrequenzofen unter Argon auf wassergekühlter Cu-Unterlage erschmolzen und anschließend homogenisiert. Einzelheiten, die das Präparationsverfahren, Glühzeiten und Glühtemperaturen sowie metallographische Untersuchungsverfahren betreffen, sind in¹ eingehend beschrieben worden. Die Messungen wurden im allgemeinen an gepulverten Proben durchgeführt. Übergangstemperaturen T_c und Curie-Temperaturen Θ_c wurden aus der Temperaturabhängigkeit der Anfangssuszeptibilität χ_A nach einer Brückmethode bestimmt. Gemessen wurde bei 865 Hz mit einer Amplitude von ca. 50 A/m. Bei T_c ist der Übergang zur Supraleitung zur Hälfte erfolgt. Θ_c ist definiert durch ein paramagnetisches Maximum von χ_A . Diese Meßdaten (T_c und Θ_c) wurden schon in früheren Arbeiten publiziert¹⁻³. Die Suszeptibilität χ wurde mit einer Mikrowaage (Sartorius Typ 4101) nach der Curie-Cheneveau-Methode bestimmt. Hierbei wird ein Magnet mit konstanter Geschwindigkeit über die Probe hinwegbewegt und die Arbeit gemessen, die an der Probe geleistet wird, wenn das Magnetfeld am Probenort von Null auf seinen Maximalwert ansteigt. Die Arbeit wird durch Integration der an der Probe angreifenden Kraft ermittelt. Bei dieser Methode entfällt die Bestimmung des Feldgradienten. Die absolute Meßgenauigkeit liegt bei 1%, die Reproduzierbarkeit ist besser als 1%.

Die Elektronenspinresonanzuntersuchungen wurden mit einem Varian-Spektrometer bei 9,5 GHz durchgeführt. Die Meßergebnisse, die hier diskutiert werden, wurden von SUN und SCHNITZKE⁸ bereits veröffentlicht.

⁷ P. FULDE, L. L. HIRST u. A. LUTHER, Z. Phys. **230**, 155 [1970]; **234**, 390 [1970]. — P. FULDE u. H. E. HOENIG, Sol. State Comm. **8**, 341 [1970].

III. Ergebnisse

a) Suszeptibilitätsmessungen

In Abb. 1 ist die Suszeptibilität von CeRu₂ gegen die Temperatur aufgetragen (linke Skala). Man erhält mit abnehmender Temperatur einen Anstieg der Suszeptibilität, der es nahelegt, χ als eine Überlage-

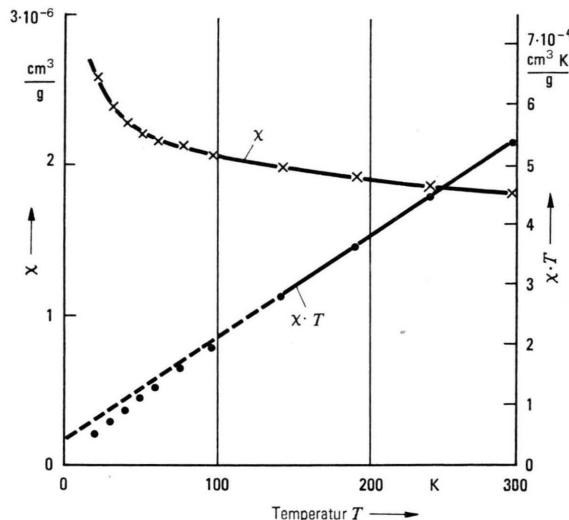


Abb. 1. Suszeptibilität χ und Produkt $\chi \cdot T$ von reinem CeRu₂ als Funktion der Temperatur.

rung aus einem temperaturunabhängigen Anteil χ_0 und einem Curie-Anteil C/T aufzufassen:

$$\chi = \chi_0 + C/T \quad (1)$$

bzw.

$$\chi T = \chi_0 T + C. \quad (1a)$$

In Abb. 1 ist ebenfalls χT eingetragen (rechte Skala). Wie man sieht, liegen die Punkte zwischen 100 und 300 K recht gut auf einer Geraden, aus deren Steigung und Achsenabschnitt man die Werte

$$\chi_0 = 1,70 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\text{und} \quad C = 0,40 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g K}$$

entnehmen kann.

Deutet man die Curie-Konstante C als ein Restmoment des Cers, so entspricht dies $0,33 \mu_B$ pro Ce-Ion gegenüber $2,54 \mu_B$, die man aus den Hundschén Regeln für dreiwertiges Ce errechnet (μ_B Bohrsches Magneton). Formal kann man den Betrag von $0,33 \mu_B$ so erklären, daß man dem Ce-Atom eine

⁸ S. F. SUN u. K. SCHNITZKE, Phys. Lett. **35 A**, 263 [1971].

Wertigkeit von 3,87 zuordnet. Auf Grund einer Analyse von Gitterparametern Ce-haltiger intermetallischer Verbindungen kommen auch HARRIS und MANSEY⁹ zu dem Schluß, daß Ce in CeRu₂ nahezu vierwertig ist.

Andererseits würde es auch genügen, daß 1,7% des eingewogenen Cers in einer anderen, dreiwertiges Ce enthaltenden Phase vorliegen, um den gefundenen Wert von C zu erklären. Messungen der Suszeptibilität an Proben mit Ce- bzw. Ru-Überschüß machen diese Deutung jedoch unwahrscheinlich. Ebensowenig sollte nach den Reinheitsangaben der Materiallieferanten und nach eigenen Analysenbefunden die Gegenwart anderer seltener Erdmetalle eine Rolle spielen.

Für $T < 100$ K liegen die Meßpunkte T unterhalb der Geraden, welche die Hochtemperaturwerte verbindet (Abb. 1).

Trägt man $1/(\chi - \chi_0)$ gegen die Temperatur auf (Abb. 2), so erhält man für $T > 100$ K eine Curie-Weiß-Gerade, die durch den Ursprung läuft. Unterhalb von 100 K sieht es so aus, als ob die Meß-

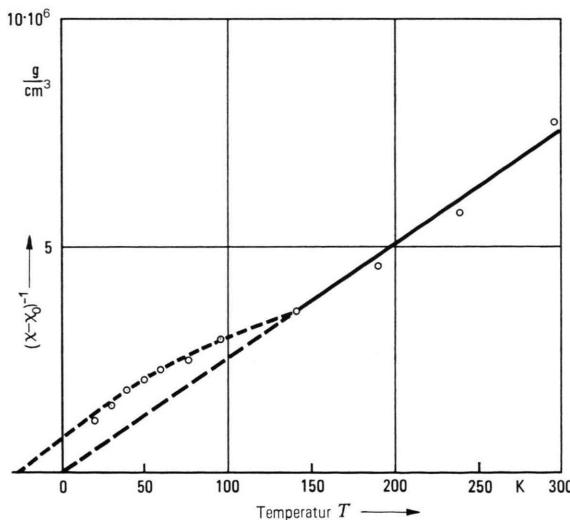


Abb. 2. $(\chi - \chi_0)^{-1}$ für CeRu₂ als Funktion der Temperatur; χ_0 ist der Steigung von $\chi \cdot T$ in Abb. 1 entnommen.

punkte nach einem Übergangsgebiet wieder auf einer Geraden liegen, die etwa parallel zur ursprünglichen Geraden verläuft, jedoch zu tieferen Temperaturen verschoben ist. Ein solches Verhalten ist zu erwarten, wenn unterhalb 100 K eine antiferro-

magnetische Wechselwirkung zwischen den Restmomenten auftritt. Der Curie-Weiß-Term in Gl. (1) ist dann durch eine negative Temperatur Θ zu erweitern, also

$$\chi = \chi_0 + C/(T - \Theta), \quad \Theta < 0. \quad (1b)$$

Es hat sich ferner herausgestellt, daß die Suszeptibilität durch das Pulvern der Proben etwas angehoben werden kann (ca. 1—10% bei Raumtemperatur), T_c bleibt davon praktisch unbeeinflußt. Möglicherweise kann die Kopplung zwischen der Suszeptibilität und den elastischen Eigenschaften, wie sie für Übergangsmetalle nachgewiesen worden ist, als Ursache dieses Effektes gelten¹⁰. Durch das Pulvern in den Kristalliten entstandene Spannungen hätten demnach die Suszeptibilität verändert.

Die Meßdaten in Abb. 1 und 2 entsprechen denen einer massiven Probe. Für die weitere Auswertung interessiert der Wert von χ_0 . Bei seiner Interpretation müssen wesentlich größere Unsicherheiten in Kauf genommen werden, als sie sich aus dem Zustand der Probe (massiv oder gepulvert) ergeben. Deshalb wurde mit $\chi_0 = 1,70 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$, dem Wert für Massivproben, gerechnet.

Für die Bestimmung der Austauschwechselwirkung wird entweder die Spinsuszeptibilität χ_s oder die Zustandsdichte an der Fermi-Kante $N(0)$ der Leitungselektronen benötigt. Um diese Größen aus der Suszeptibilität zu erhalten, müssen einige Annahmen gemacht werden. Zunächst soll χ_0 allein der Spinsuszeptibilität der Leitungselektronen zugeschrieben werden, also $\chi_s = \chi_0$. Der Diamagnetismus der Ionenrumpfe, der Diamagnetismus der Leitungselektronen und der van Vleck'sche Paramagnetismus der d-Elektronen werden nicht berücksichtigt. Die beiden letzten Beiträge sind quantitativ nicht genügend bekannt. Wegen des verschiedenen Vorzeichens kompensieren sie sich wenigstens teilweise. Nach der Theorie des Paulischen Paramagnetismus läßt sich aus χ_s ein Wert für die Zustandsdichte $N(0)$ ermitteln, der mit N_χ bezeichnet werden soll.

$$N_\chi = \chi_s / \mu_B^2. \quad (2)$$

Man erhält so für die Zustandsdichte $N_\chi = 18,0 \text{ eV}^{-1}$ bezogen auf eine Formeleinheit und für beide Spinvorzeichen. Dieser ungewöhnlich große Wert läßt erwarten, daß zwischen den Leitungselektronen eine starke Austauschwechselwirkung besteht. Tatsächlich

⁹ I. R. HARRIS u. R. C. MANSEY, J. Less Common Metals **13**, 591 [1967].

¹⁰ Ø. FISCHER, M. PETER u. S. STEINEMANN, Helv. Phys. Acta **42**, 459 [1969].

wurde von SUN und SCHNITZKE⁸ aus Messungen der Elektronenspinresonanz auf eine Austauschverstärkung geschlossen. Die Proportionalität zwischen Linienbreite und g -Verschiebung als Funktion der Gd-Konzentration in Mischkristallen des Typs $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_2$ bei 78 K wurde als Korringa-Beziehung mit einem $K(\alpha) = \frac{1}{\alpha}$ gedeutet^{11, 12}. $K(\alpha)$ ist ein Maß für die Austauschverstärkung der Spinsuszeptibilität der Leitungselektronen¹¹. In Erweiterung einer genauen Theorie soll $1/\sqrt{K(\alpha)} = 3$ gleichgesetzt werden mit dem Stoner-Faktor, um den die Spinsuszeptibilität χ_s gegenüber dem Paulischen Wert χ_p erhöht ist, also¹³ $\chi_s = 3 \chi_p$. Dann errechnet sich eine korrigierte Zustandsdichte von

$$N_{z,k} = 6,0 \text{ eV}^{-1}.$$

Inzwischen wurde an einer von uns hergestellten CeRu₂-Probe auch die spezifische Wärme gemessen¹⁴. Aus dem elektronischen Anteil γT berechnet sich eine Zustandsdichte $N_\gamma = 24,4 \text{ eV}^{-1}$. Auch hier müssen wegen der Elektron-Phonon-Kopplung und wegen der Austauschverstärkung Korrekturen angebracht werden¹⁵. Ohne Berücksichtigung dieser Effekte wird eine zu hohe Zustandsdichte vorgetäuscht. Da eine quantitative Korrektur nicht möglich ist, wird mit einer Zustandsdichte $N(0) = N_{z,k} = 6,0 \text{ eV}^{-1}$ gerechnet.

b) J_{eff} aus EPR-Messungen

Eine Möglichkeit, J_{eff} auch dem Vorzeichen nach zu bestimmen, bietet die Messung der g -Verschiebung mit der Elektronenspinresonanz. Solche Messungen sind von SUN und SCHNITZKE⁸ an Mischphasen Ce_{1-x}Gd_xRu₂ vorgenommen worden.

Wie aus ihren Messungen ersichtlich, ist die g -Verschiebung konzentrationsabhängig. Dabei handelt es sich vermutlich um einen Legierungseinfluß (Substitution des vierwertigen Ce durch dreiwertiges Gd). Hier soll die g -Verschiebung extrapoliert auf reines CeRu₂ benutzt werden. Die Extrapolation ist nur bei 78 K möglich und liefert dann $\Delta g = -0,027$.

Nach PETER et al.¹³ besteht zwischen J_{eff} und Δg folgende Beziehung:

$$J_{\text{eff}} = \Delta g n_0 g_e \mu_B^2 / \chi_s. \quad (3)$$

g_e ist der Landé-Faktor der Leitungselektronen, er wird gleich 2 gesetzt, n_0 bedeutet Zahl der Ce-Plätze

pro Gramm ($1,76 \cdot 10^{21} \text{ g}^{-1}$). Setzt man die Zahlenwerte ein, so erhält man $J_{\text{eff}} = -3 \text{ meV}$. Gleichung (3) setzt voraus, daß die Leitungselektronen sehr schnell ihre Energie an das Gitter abgeben.

c) J_{eff} aus T_c -Messungen

Wie aus früheren Arbeiten ersichtlich¹⁻³, beeinflussen magnetische Ionen, die sich auf Ce-Plätzen befinden, die Übergangstemperatur T_c überraschend wenig; die Konzentrationen c_0 , bei denen $T_c = 0$ ist, können 30 Mol-% übersteigen. Bei derartig hohen Konzentrationen muß man berücksichtigen, daß neben dem hier hauptsächlich interessierenden magnetischen Einfluß auch Legierungseffekte eine Rolle spielen. Damit sind z. B. Änderungen der Elektronenkonzentration oder auch des Gitterparameters gemeint, die sich infolge Substitution des vierwertigen Ce-Ions durch ein anderes Ion dreiwertiger sel tener Erdmetalle ergeben. Diese Legierungseinflüsse werden dadurch berücksichtigt, daß man die Konzentrationsabhängigkeit der Übergangstemperatur von CeRu₂-Mischkristallen vergleicht, die entweder unmagnetische oder magnetische Erdmetallionen enthalten. Für einen Vergleich mit den schweren Lanthaniden bietet sich Yttrium an, da es diesen chemisch sehr ähnlich ist. Die Änderung des Gitterparameters beim Zulegen von Y zu CeRu₂ liegt

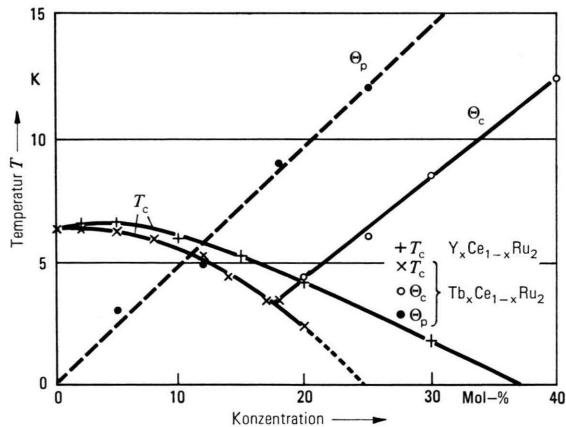


Abb. 3. Übergangstemperaturen T_c für $(\text{Ce}, \text{Y})\text{Ru}_2$ - und $(\text{Ce}, \text{Tb})\text{Ru}_2$ -Mischphasen und Curie-Temperaturen Θ_c bzw. Θ_p von $(\text{Ce}, \text{Tb})\text{Ru}_2$ -Mischphasen als Funktion der YRu_2 -bzw. TbRu_2 -Konzentration. Θ_c ist durch das Maximum der Anfangssuszeptibilität, Θ_p durch das Curie-Weiß-Gesetz bestimmt.

¹¹ J. KORRINGA, Physica **16**, 601 [1956].
¹² T. MORIYA, J. Phys. Soc. Japan **18**, 516 [1963].

¹³ M. PETER, J. DUPRAZ u. H. COTTET, Helv. Phys. Acta **40**, 301 [1967].
¹⁴ M. Peter et al., Sommerschule für Supraleitung, Pegnitz, Oktober 1970, Helv. Phys. Acta **44**, 345 [1971].
¹⁵ N. F. BERK u. J. R. SCHRIEFFER, Phys. Rev. Lett. **17**, 433 [1966].

zwischen der von Gd und Tb¹, weiter bildet es ebenso wie die schweren Lanthaniden mit Ru eine hexagonale Laves-Phase vom C14-Typ. In Abb. 3 ist T_c von Mischkristallen aus CeRu₂ und YRu₂ bzw. TbRu₂ gegen die Konzentration des Legierungspartners aufgetragen.

Der T_c -Verlauf für die Tb-haltigen Mischkristalle wird als eine Überlagerung eines Legierungseffektes, dargestellt durch die T_c -Kurve für die Y-haltigen Mischkristalle, und der Einwirkung von lokalen Momenten der Tb-Ionen gedeutet. Im Bereich kleiner Konzentrationen ist der Unterschied gering, eine Differenzbildung wird sehr ungenau und ist schlecht zu einem Vergleich mit der Theorie⁵ geeignet. Günstiger ist es im Bereich großer Konzentrationen. Man kann durch graphische Extrapolation von T_c auf 0 eine Konzentration c_0 definieren und einen Vergleich mit der Abrikosov-Gorkov-Theorie⁵ in diesem Bereich durchführen. In⁵ ist eine Gleichung für die kritische Spinstoßzeit τ_{skr} angegeben

$$\tau_{\text{skr}} = 2 \gamma / \pi T_{c0} \quad (\gamma = 1,761 \dots), \quad (4)$$

wobei T_{c0} die Übergangstemperatur des Supraleiters ohne magnetische Ionen bedeutet. In unserem Fall wird dafür T_c der Y-haltigen Mischkristalle bei c_0 eingesetzt. Im Bereich der kritischen Konzentrationen lässt sich die T_c -Kurve für diese Mischphasen recht gut durch eine Gerade wiedergeben

$$T_{cY}(c) = T^x(c_{0Y} - c) \quad c < c_{0Y} \quad (5)$$

mit $T^x = 9$ K, c_{0Y} kritische Konzentration für Y-haltige Mischkristalle. Für T_{c0} in Gl. (4) ist demnach $T_{cY}(c_0)$ aus Gl. (5) einzusetzen. Weiter wird, wie üblich (vgl.¹⁶), für τ_s die Beziehung benutzt

$$\frac{1}{\tau_s} = c \frac{\pi}{2k} N(0) J_{\text{eff}}^2 F. \quad (6)$$

Hierin bedeutet F den de-Gennes-Faktor $(g-1)^2 \cdot J(J+1)$, der die Projektion des Spins S auf das Gesamtdrehmoment J beschreibt. Für einen Singulettzustand (Gesamtbahnmoment $L=0$) ist $F=S(S+1)$. Aus (6) folgt

$$\frac{1}{\tau_{\text{kr}}} = c_0 \frac{\pi}{2k} N(0) J_{\text{eff}}^2 F. \quad (6 \text{a})$$

Durch Einsetzen von (5) und (6a) in (4) bekommt man

$$T^x(c_0 - c_{0Y}) = c_0 \frac{\gamma}{k} N(0) J_{\text{eff}}^2 F, \quad (7)$$

$$c_0 = \frac{c_{0Y}}{1 + (\gamma/k T^x) N(0) J_{\text{eff}}^2 F}, \quad (7 \text{a})$$

$$c_{0Y}/c_0 = 1 + (\gamma/k T^x) N(0) J_{\text{eff}}^2 F. \quad (7 \text{b})$$

¹⁶ M. B. MAPLE, Sol. State Comm. 8, 1915 [1970].

In Abb. 4 ist c_{0Y}/c_0 gegen F aufgetragen. Wie man sieht, besteht für die schweren Lanthaniden tatsächlich ein linearer Zusammenhang. Nd und Pr weiten das Gitter auf und sind zum Vergleich mit Y nicht gut geeignet. Gd hat im Gegensatz zu den anderen Ionen kein Bahnmoment und sollte deswegen nicht

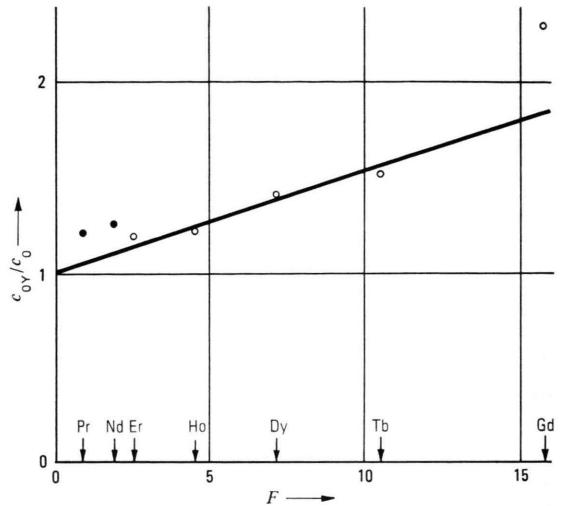


Abb. 4. c_{0Y}/c_0 als Funktion des de Gennes-Faktors $F = (g-1)^2 \cdot J(J+1)$. c_0 ist die Grenzkonzentration für verschwindende Supraleitung in CeRu₂-Mischphasen mit anderen Lanthaniden, definiert durch graphische Extrapolation $T_c \rightarrow 0$ (s. Abb. 3). c_{0Y} ist die Grenzkonzentration für die Y-haltigen Mischkristalle. Meßpunkte der leichten Lanthaniden: ●, der schweren Lanthaniden: ○.

mit einem Kristallfeld reagieren. Der Gd-Punkt weicht zwar merklich ab von der Geraden, doch ist der Unterschied von 24% nicht erheblich, vor allem wenn man noch bedenkt, daß c_0 für Gd von 3,8 K ab extrapoliert werden muß und daher ungenauer ist als die anderen c_0 -Werte.

MAPLE¹⁶ hat für Mischkristalle von LaAl₂ mit schweren Lanthaniden festgestellt, daß der T_c -Abfall für kleine Konzentrationen proportional zum de Gennes-Faktor ist.

Aus der Steigung der Geraden lässt sich wiederum ein Wert für $|J_{\text{eff}}|$ gewinnen. Mit $N(0) = 6,0 \text{ eV}^{-1}$ ($= N_z, k$) erhält man $|J_{\text{eff}}| = 2,0 \text{ meV}$. Der Gd-Punkt aus Abb. 4 liefert für sich nach Gl. (7 b) $|J_{\text{eff}}| = 2,5 \text{ meV}$. Beides stimmt befriedigend mit dem Wert aus der g -Verschiebung überein. Wir schließen daraus, daß Kristallfelder in CeRu₂-Mischkristallen auf T_c nur einen untergeordneten Einfluß haben. Die wesentliche Ursache für die geringe T_c -Absenkung durch magnetische Ionen auf A-Plätzen ist die kleine Austauschwechselwirkung, gegeben

durch J_{eff} von einigen meV. Die Anwendung der Abrikosov-Gorkov-Theorie⁵ für derart hochkonzentrierte Legierungen, wie sie hier vorliegen, scheint zwar bedenklich, da in⁵ unabhängige Einzelstreuung an den magnetischen Ionen vorausgesetzt wird, doch ist diese Voraussetzung bei sehr kleiner Austauschwechselwirkung bis zu größeren Konzentrationen erfüllt. Dennoch ist die Abrikosov-Gorkov-Theorie zur Erklärung unserer Meßdaten unzulänglich, wie in Abb. 5 gezeigt ist. Dort ist gegen c/c_0 das

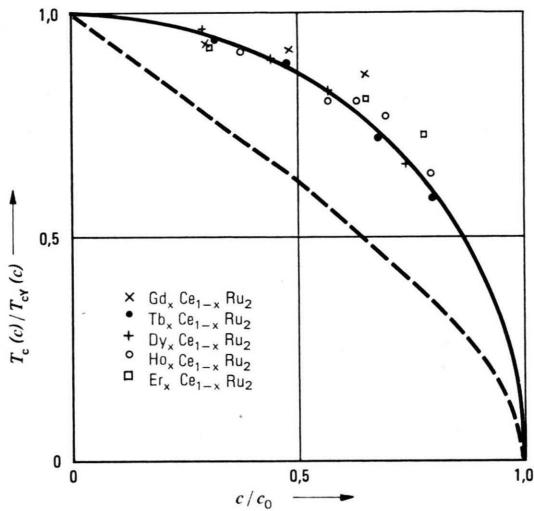


Abb. 5. Reduzierte Übergangstemperaturen $T_c(c)/T_{cY}(c)$ von CeRu₂-Mischphasen als Funktion der reduzierten Konzentration. $T_{cY}(c)$ ist die Übergangstemperatur bei der Konzentration c , c_0 die jeweilige Grenzkonzentration. Die gestrichelte Kurve entspricht der Abrikosov-Gorkov-Theorie⁵ und wurde¹⁷ entnommen, die ausgezogene Kurve ist Teil eines Kreisbogens. Die Meßpunkte für verschiedene Legierungspartner wurden durch verschiedene Symbole gekennzeichnet.

Verhältnis $T_c(c)/T_{cY}(c)$ aufgetragen. $T_c(c)$ ist die Übergangstemperatur von CeRu₂ enthaltend c Mol-% GdRu₂, TbRu₂, DyRu₂, HoRu₂ oder ErRu₂. $T_{cY}(c)$ bedeutet Übergangstemperaturen für CeRu₂ mit c Mol-% YRu₂. Wenn der Legierungseffekt durch den Bezug auf Y-haltige Mischkristalle richtig berücksichtigt und die Abrikosov-Gorkov-Theorie anwendbar ist, dann sollten die Punkte auf der gestrichelten Linie liegen¹⁷. Die Punkte liegen jedoch auf einem Kreisbogen (ausgezogene Kurve). Dadurch wird die Bedeutung, die man der Auswertung der Grenzkonzentrationen c_0 , insbesondere dem daraus ermittelten Zahlenwert $|J_{\text{eff}}|$ beimessen kann, herabgesetzt.

d) Bestimmung von J_{eff} aus magnetischen Daten

Die gemessenen Θ_c -Werte können ebenfalls herangezogen werden, um $|J_{\text{eff}}|$ zu bestimmen. Dazu wird die Theorie des verdünnten Ferromagnetismus von ABRIKOSOV und GORKOV¹⁸ zugrunde gelegt. Die Wechselwirkung zwischen den lokalisierten Ionenspins wird danach durch die Leitungselektronen vermittelt, eine Annahme, die für den Magnetismus der seltenen Erden¹⁸ wie auch für den verdünnten Ferromagneten allgemein gemacht wird. In¹⁸ wird in Molekularfeldnäherung für die magnetische Ordnungstemperatur Θ folgende Beziehung abgeleitet

$$\Theta = n_i a^2 \chi_s \varrho^2 S(S+1)/12 \mu_B^2 k . \quad (8)$$

Darin bedeuten n_i die Zahl der magnetischen Ionen pro Gramm, $a = \int J(r) d^3r$ ein Volumenintegral über die Austauschwechselwirkung, ϱ die Dichte. Die Formel, die in dieser Form für einen Singulettzustand ($L=0$) gilt, wird verallgemeinert, indem $S(S+1)$ durch den de-Gennes-Faktor F ersetzt wird. Weiter wird angenommen $a = J_{\text{eff}}/n_0 \varrho$ in Übereinstimmung mit Gl. (3).

Dann erhält man mit $c' = n_i/n_0$

$$\Theta = c' J_{\text{eff}}^2 \chi_s F / 12 \mu_B^2 k n_0 , \quad (8 \text{ a})$$

$$d\Theta/dc' = J_{\text{eff}}^2 \chi_s F / 12 \mu_B^2 k n_0 , \quad (8 \text{ b})$$

$$d\Theta/dc' dF = J_{\text{eff}}^2 \chi_s / 12 \mu_B^2 n_0 . \quad (8 \text{ c})$$

Nach Gl. (8) soll Θ linear von der Konzentration abhängen. Das wurde auch experimentell gefunden¹. Allerdings gehen die Geraden nicht durch den Koordinatenursprung; es tritt vielmehr erst bei einer endlichen Konzentration eine Ordnungstemperatur Θ auf. Auch vom de-Gennes-Faktor F soll Θ linear abhängen. In Abb. 6 ist dies für $d\Theta_c/dc'$ gezeigt, doch gibt es auch hier einen Mindestwert $F_{\text{cr}} = 3,5$, bei dem $d\Theta_c/dc'$ wird. Für Er-haltige Legierungen wurde in Übereinstimmung mit Abb. 4 innerhalb der C15-Phase kein Θ_c gefunden. Aus Gl. (8 c) und Geraden in Abb. 6 läßt sich ebenfalls $|J_{\text{eff}}|$ angeben. Man erhält $|J_{\text{eff}}| = 18$ meV, d. h. den sieben- bis neunfachen Wert des nach den anderen Methoden erhaltenen Betrags. Doch muß man bedenken, daß hier das kollektive Verhalten der Spins ausgewertet und mit einer Theorie verglichen wurde, welche die Messungen nur unvollkommen beschreibt (Grenzwerte

¹⁷ S. SKALSKI, O. BETBEDER-MATIBET u. P. R. WEISS, Phys. Rev. **136**, A 1500 [1964].

¹⁸ A. A. ABRIKOSOV u. L. P. GORKOV, Sov. Phys. JETP **16**, 1575 [1963].

für c und F). Eine große Unsicherheit entsteht durch das effektive Volumen $1/n_0 \varrho$, mit dem der Wert von J_{eff} aus a berechnet wurde. Darum betrachten wir diesen größeren Wert für $|J_{\text{eff}}|$ nicht als einen Widerspruch zu den weiter oben angegebenen Werten.

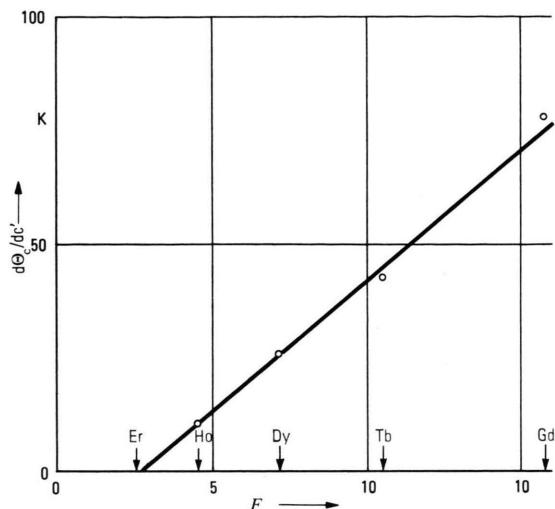


Abb. 6. Die Konzentrationsabhängigkeit der Curie-Temperatur $d\Theta_c/dc'$ als Funktion des de Gennes-Faktors $F = (g-1)^2 \cdot J(J+1)$ (c' ist die relative Konzentration).

Der lineare Zusammenhang zwischen den gemessenen Θ_c -Werten und der Konzentration c und dem de-Gennes-Faktor F bedeutet nach Gl. (8 a), daß der Ausdruck $J_{\text{eff}}^2 \chi/n_0$ im gemessenen Konzentrations- und Temperaturbereich konstant ist.

In Abb. 3 ist für Tb-haltige Mischkristalle auch die paramagnetische Curie-Temperatur Θ_p aufgetragen, die sich aus der Anwendung des Curie-Weiß-Gesetzes auf die Suszeptibilität im Temperaturbereich zwischen 17 und 300 K ergeben. Θ_p hängt linear von der Konzentration ab und zeigt, daß eine kritische Konzentration für Θ_p nicht existiert. Insbesondere gibt es kein Anzeichen für einen Antiferromagnetismus bei kleinen Konzentrationen. Offensichtlich sind für Θ_p die Voraussetzungen für die Anwendung der Gl. (8 a) besser erfüllt als für Θ_c . Man erhält aus Gl. (8 b) und $d\Theta_p/dc$ in Abb. 3 $|J_{\text{eff}}| = 16,4$ meV, also fast das gleiche Ergebnis wie aus den Θ_c -Daten. Die magnetischen Momente betragen 9,3 bis 9,5 μ_B pro Tb-Ion, aus den Hundschens Regeln errechnet sich 9,72 μ_B . Dieser Unterschied kann durch eine negative Polarisation der Leitungselektronenspins erklärt werden (negative g -Verschiebung).

IV. Diskussion

Die wesentliche Aussage dieser Arbeit besteht darin, daß in CeRu₂ und seinen Mischphasen mit den Rutheniden der anderen Lanthaniden die Austauschwechselwirkung zwischen den Leitungselektronen und den lokalen Spins außergewöhnlich klein ist. Aus supraleitenden Daten (für die schweren Lanthaniden) und aus der g -Verschiebung für die Gd-Resonanz wurde ein J_{eff} -Wert von einigen meV ermittelt.

Der Zahlenwert ist wegen Unsicherheiten in der Interpretation der Meßdaten ungenau. Das Vorzeichen von J_{eff} ist negativ, wie aus der negativen g -Verschiebung und aus der Verminderung des magnetischen Momentes gegenüber dem berechneten Wert entnommen werden kann. Für die merklichen Abweichungen von der Abrikosov-Gorkov-Theorie kann keine begründete Erklärung gegeben werden, doch scheinen sie weder auf einer zu hohen Konzentration der magnetischen Ionen noch auf Kristallfeldern zu beruhen. Denn einmal treten Abweichungen auch bei kleinen Konzentrationen auf, zum anderen sollten Kristallfeldeinflüsse beim Gd fehlen. Auch bei Suszeptibilitätsmessungen an Tb-Proben treten keine Abweichungen vom Curie-Weiß-Gesetz auf, die auf ein Kristallfeld hindeuten. Wegen der hohen Zustandsdichten können die prinzipiell vorhandenen Kristallfelder gut abgeschirmt werden.

Identifiziert man Θ_c mit der Ordnungstemperatur Θ der Abrikosov-Gorkov-Theorie¹⁸, so besteht eine Diskrepanz, da die Theorie die experimentell gefundenen Mindestkonzentrationen bzw. kleinsten de-Gennes-Faktoren nicht enthält. Mindestkonzentrationen können als eine begrenzte Reichweite der Austauschwechselwirkungen gedeutet werden. Um die experimentellen Werte von ca. 10 Mol-% zu erklären, müßte die Reichweite auf die zweitnächsten Nachbarn im Ce-Untergitter beschränkt sein. Das ist für die hier zugrunde gelegte, indirekte Wechselwirkung, vermittelt durch die Leitungselektronen, wenig. Nach RUDERMANN-KITTEL-KASUYA-YOSHIDA¹⁹ ändert diese Wechselwirkung als Funktion des Abstandes zwischen den magnetischen Ionen ihr Vorzeichen. Die Suszeptibilitätsmessungen an Tb-haltigen Proben haben aber keinen Vorzeichenwechsel ($\Theta_p < 0$) erkennen lassen. Vielleicht liegt keine in-

¹⁸ M. A. RUDERMAN u. C. KITTEL, Phys. Rev. **96**, 99 [1954].
¹⁹ T. KASUYA, Progr. Theor. Phys. **16**, 45 [1956]. — K. YOSHIDA, Phys. Rev. **106**, 893 [1957].

direkte, durch Leitungselektronen vermittelte Wechselwirkung zwischen den magnetischen Ionen vor, sondern es kommt zu einer direkten Wechselwirkung durch eine, wenn auch schwache, Überlappung der Wellenfunktionen. Eine direkte Wechselwirkung, die schon von PETER¹⁴ als Ursache des Magnetismus in CeRu₂-Mischkristallen vorgeschlagen wurde, entspricht sicher nicht der gewohnten Vorstellung. Doch ist anzunehmen, daß bei hinreichend kleiner Aus-

tauschwechselwirkung zwischen lokalem Spin und Leitungselektronenspin der direkte Austausch zwischen den lokalen Spins zum Tragen kommt. Dann erscheint auch eine Koexistenz von Supraleitung und magnetisch geordnetem Zustand nicht mehr als so problematisch, desgleichen der Unterschied zwischen J_{eff} , ermittelt aus magnetischen Daten bzw. aus der Grenzkonzentration c_0 für die Supraleitung und aus der g -Verschiebung.

Über CdTe-Schichten und -Solarzellen

H. KAASE und G. SCHNEIDER

Institut für Technische Physik der Technischen Universität Braunschweig

(Z. Naturforsch. 26 a, 1691—1698 [1971]; eingegangen am 12. Juli 1971)

CdTe-Schichten wurden auf verschiedene Weise hergestellt und elektrische und photoelektrische Eigenschaften untersucht. Durch Verdampfen der Verbindung hergestellte Schichten zeigten den Hochvolt-Photovoltaik-Effekt, die höchsten Spannungen traten für In-dotierte Schichten auf. Durch gleichzeitiges Verdampfen der Komponenten Cd und Te (Dreitemperaturverfahren) erhaltene Schichten zeigten diesen Effekt nicht. Die günstigsten Herstellungsparameter wurden ermittelt. Durch gleichzeitiges Verdampfen von In oder Nachbehandlung der Schichten im Cd-Dampf wurden die elektrischen Widerstände durch Donatordotierung herabgesetzt. Gleichzeitige Dotierung mit Cd und In lieferte die niedrigsten Widerstände. Aus auf Molybdän-Substraten durch Komponentenverdampfung erhaltenen CdTe-Schichten wurden durch Bildung von n-CdTe—p-Cu₂Te-Heteroübergängen Solarzellen hergestellt. Dabei wurde der Einfluß verschiedener Dotierung mit Cd, In oder Cd+In untersucht.

1. Einleitung

Als Material für Dünnschicht-Solarzellen wurde in den letzten Jahren besonders das CdS untersucht^{1, 2}. Daneben liegen aber auch Untersuchungen an anderen Verbindungen vor. So erschienen besonders auch einige Arbeiten über die weitere II—VI-Verbindung CdTe^{2, 3}, eine Verbindung, die nach der Theorie für eine Sperrsichtphotozelle (p—n-Übergang) im Gegensatz zum CdS sogar einen optimalen Bandabstand als Material für Solarzellen aufweist^{4, 5}. Ein optimaler Bandabstand ergibt sich für eine gewünschte maximale Ausgangsleistung bekanntlich dadurch, daß eine große Energiebandlücke zwar eine hohe Spannung, aber wegen der gegebenen Energieverteilung im Sonnenspektrum nur einen kleinen Strom zuläßt.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. SCHNEIDER, Institut für Technische Physik der Technischen Universität, D-3300 Braunschweig, Mendelsohnstraße 1 B.

¹ F. A. SHIRLAND, Adv. Energy Conv. 6, 201 [1966].

² D. M. PERKINS, Adv. Energy Conv. 7, 265 [1967].

³ D. A. CUSANO, Solid-State Electronics 6, 217 [1963].

2. Durch Verdampfen der Verbindung hergestellte CdTe-Schichten

2.1. Herstellung der Schichten

Das zu verdampfende CdTe wurde durch Zusammenschmelzen der stöchiometrisch eingewogenen Komponenten Cd und Te von 99,999% Reinheit mit eventuell zugegebener In-Dotierung hergestellt, und zwar erfolgte das Schmelzen bei etwa 1160 °C in mit Kohlefilm auskleideten, evakuierten und abgeschmolzenen Quarzampullen. Röntgen-Strukturuntersuchungen ergaben, daß es sich bei dem so hergestellten Material um kubisches CdTe handelte. Die erhaltenen Proben waren leitend mit spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten zwischen 10 und 15 ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹ und Thermokräften von —280 bis —350 $\mu\text{V}/\text{Grad}$.

Die Schichten wurden durch Verdampfen des CdTe aus einer rohrförmigen Tantalquelle⁶ in einer CVC-Hochvakuumaufdampfanlage CV-18 hergestellt, mit der

⁴ J. J. LOFERSKI, J. Appl. Phys. 27, 777 [1965].

⁵ P. RAPPAPORT u. J. WYSOCKI, in: S. LARACH (editor), Photoelectronic Materials and Devices, D. van Nostrand, Princeton 1965, S. 239.

⁶ W. MÖHLE, Diplomarbeit, Braunschweig 1968.