

Intermetallische Phasen mit β -Wolfram-Struktur

(V_3Pb , Nb_3Pb und V_3Cd)

Von

H. Holleck, H. Nowotny und F. Benesovsky

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien
und der Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol

(Eingegangen am 21. Februar 1963)

Neue Phasen mit β -Wolfram-Struktur (Cr_3O -Typ) werden in den Systemen $V-Pb$, $Nb-Pb$ und $V-Cd$ hergestellt und deren Gitterparameter bestimmt.

Unter den supraleitenden Verbindungen nimmt die β -Wolfram-Struktur (Cr_3O -Typ) eine bevorzugte Stellung ein¹. Mehr als 50 Supraleiter, und darunter gerade jene mit den höchsten Sprungpunkten (kritische Temperatur), gehören diesem Strukturtyp an. Trägt man die Häufigkeit der bisher beobachteten Supraleiter als Funktion der Sprungtemperatur auf, so erhält man eine Kurve, die sich asymptotisch der Temperaturachse nähert, also nicht die Tendenz zeigt, diese zu schneiden. Es ist daher anzunehmen, daß die bisher höchste kritische Temperatur von $18,6^\circ K$ (Nb_3Sn), gegebenenfalls noch von anderen Stoffen übertroffen werden könnte.

Es wurden Regeln für das Auftreten von Supraleitfähigkeit aufgestellt, z. B. soll Supraleitfähigkeit in Metallen und Legierungen begünstigt sein, wenn das arithmetische Mittel der Valenzelektronen pro Atom der beteiligten Komponenten ungefähr 3, 5 oder 7 ist. Auf Grund dieser Näherung wurde die Phase Nb_3Sn von *Matthias* und Mitarbeitern¹ gefunden. Es wurden auch Verbindungen vorgeschlagen, die, der Theorie nach zu schließen, einen noch höheren Sprungpunkt haben sollten, aber meist scheiterte der Nachweis an den Schwierigkeiten bei der Herstellung.

Die A-Elemente (A_3B) sind Übergangselemente mit oft beträchtlich hohen Schmelzpunkten, während die B-Elemente fast durchwegs einen sehr niedrigen Schmelzpunkt und hohen Dampfdruck haben, wodurch

¹ Vgl. *B. T. Matthias*, AIME-Meeting, Februar 1962, New York, N. Y.

der Reaktionsbereich begrenzt ist. Legierungen von solchem Typ, z. B. Pt—Zn, wurden seinerzeit im Druckofen mit Erfolg hergestellt².

Im Rahmen einer systematischen Untersuchung über das Auftreten der β -Wolfram-Struktur wird hier über weitere Verbindungen der 5a-Übergangsmetalle Vanadium und Niob mit Cadmium und Blei berichtet.

Mit Erfolg verwendeten wir bei der Probenherstellung wieder das Heißpreßverfahren, d. h. Gemische von feinsten Bleifeilspänen wurden mit den entsprechenden Mengen an pulverförmigen Übergangsmetallen unter Druck (ungefähr 200 Atmosphären) in Graphitmatrizen zusammengedrückt und anschließend unter ganz geringem Druck sehr schnell auf etwa 1500° aufgeheizt. Anschließend wurden die Proben zur Homogenisierung 5 Stdn. bei 1100°C unter Argon geglüht. Bleiverluste durch Verdampfung können durch Überschuß im Ansatz ausgeglichen werden. Im übrigen waren die Verluste bei den Vanadium—Blei-Proben gering, bei den Niob—Blei-Proben infolge langsamerer Umsetzung größer.

Die so hergestellten Proben wurden mit CrK_α -Strahlung röntgenographisch untersucht.

Tab. 1 und 2 zeigen die Auswertung der Röntgenogramme von Proben gemäß Ansatz A_3B ($\text{A} = \text{V}$ bzw. Nb , $\text{B} = \text{Pb}$).

In Probe gemäß Ansatz V_3Pb war noch freies Blei und freies Vanadium nachweisbar (unvollständige Reaktion), daneben trat jedoch eindeutig

Tabelle 1. Auswertung des Röntgenogramms der β -Wolfram-Phase im System V—Pb

$\sin^2 \delta$ gem.	(V-Pb) β -Wolfram-Typ		Pb		V		Inten- sität
	$\sin^2 \delta$ berechnet	(hkl)	$\sin^2 \delta$ berechnet	(hkl)	$\sin^2 \delta$ berechnet	(hkl)	
0,1071	0,1075	(110)	—	—	—	—	m
0,1603	—	—	0,1608	(111)	—	—	st ⁺
0,2140	0,2150	(200)	0,2145	(200)	—	—	st
0,2699	0,2690	(210)	—	—	—	—	m
0,2824	—	—	—	—	0,2795	(110)	st
0,3224	0,3230	(211)	—	—	—	—	st ⁻
0,4287	0,4300	(220)	0,4290	(220)	—	—	st ⁺
0,5575	—	—	—	—	0,5580	(200)	ss
0,5903	—	—	0,5900	(311)	—	—	st ⁺
0,6428	—	—	0,6430	(222)	—	—	st ⁻
0,6986	0,6990	(320)	—	—	—	—	s
0,7530	0,7530	(321)	—	—	—	—	st ⁺
0,8372	—	—	—	—	0,8372	(112)	m
0,8572	—	—	0,8575	(400)	—	—	st ⁻
0,9680	0,9680	(411)	—	—	—	—	st ⁻

² H. Nowotny, E. Bauer und A. Stempf, Mh. Chem. **82**, 1086 (1951); **83**, 221 (1952).

Tabelle 2. Auswertung des Röntgenogramms der β -Wolfram-Phase im System Nb—Pb

$\sin^2 \vartheta$ gem.	(Nb—Pb) β -Wolfram-Typ		Nb(Mk)		Inten- sität
	$\sin^2 \vartheta$ berechnet	(<i>hkl</i>)	$\sin^2 \vartheta$ berechnet	(<i>hkl</i>)	
0,1894	0,1900	(200)	—	—	m ⁻
0,2395	0,2377	(210)	0,2392	(110)	sst
0,2855	0,2850	(211)	—	—	m ⁺
0,4791	—	—	0,4785	(200)	m ⁺
0,5695	0,5695	(222)	—	—	ss
0,6176	0,6170	(320)	—	—	m ⁻
0,6644	0,6644	(321)	—	—	st ⁺
0,7192	—	—	0,7180	(211)	st ⁺
0,7590	0,7594	(400)	—	—	m
0,8548	0,8545	(411)	—	—	m
0,9553	—	—	0,9560	(220)	st

die β -Wolfram-Phase mit $a = 4,937 \text{ \AA}$ auf. Ähnlich war der Befund bei: Nb—Pb, wo außer der β -Wolfram-Phase noch ein Niob-Mischkristall vor-

Tabelle 3. Auswertung des Röntgenogramms der β -Wolfram-Phase im System V—Cd

$\sin^2 \vartheta$ gem.	(V—Cd) β -Wolfram-Typ		Inten- sität
	$\sin^2 \vartheta$ berechnet	(<i>hkl</i>)	
0,1082	0,1074	(110)	st
0,2161	0,2148	(200)	st
0,2545	—	—	ss
0,2699	0,2690	(210)	sst
0,2792	—	—	m
0,2950	—	—	st
0,3224	0,3220	(211)	st ⁺
0,4304	0,4295	(220)	m
0,4686	—	—	m
0,5384	0,5372	(310)	st ⁻
0,5868	—	—	m ⁻
0,6445	0,6440	(222)	m ⁺
0,6970	0,6970	(320)	m
0,7510	0,7510	(321)	sst
0,7839	—	—	m ⁻
0,8572	0,8577	(400)	st ⁺
0,8972	—	—	m
0,9193	—	—	m
0,9642	0,9650	(411)	st

lag. Einige schwache Interferenzen ließen sich durch die Gegenwart von Nb₂C (Heißpressen in Graphithülsen) zwanglos deuten.

Beide A_3B -Phasen haben im Vergleich zu den entsprechenden Zinn-Verbindungen einen etwas kleineren Gitterparameter. Dies deutet auf eine von A_3B abweichende Zusammensetzung hin, wie sie bei diesem Strukturtyp öfters auftritt. Kürzlich wurde eine im Verhältnis stark abweichende Phase mit β -Wolfram-Typ im System Mo—Tc gefunden, $Mo_{46}Tc_{54}$ ³. Bei der Nb_3Pb -Probe war kein freies Blei zu finden. Trotzdem ist der Gitterparameter mit $a = 5,270 \text{ \AA}$ auch hier etwas kleiner als bei Nb_3Sn .

Diese Phasen sind die ersten mit β -Wolfram-Struktur, bei welchen Blei beteiligt ist, doch ist die Zusammensetzung noch nicht völlig gesichert. In beiden Fällen würde man auf Grund der Parameter einen Blei-Unterschub annehmen, der im Falle einer Probe gemäß Ansatz Nb_3Pb durch starke Verdampfung des Bleies zwangsläufig gegeben ist.

Eine Legierung gemäß Ansatz V_3Cd wurde in ähnlicher Weise hergestellt, auch hier konnte eine β -Wolfram-Phase mit $a = 4,943 \text{ \AA}$ aufgefunden werden. Tab. 3 zeigt die Auswertung des Röntgenogramms dieser Probe, das neben V_3Cd mit β -Wolfram-Struktur noch weitere Interferenzen (in der Hauptsache V_2C) enthält. Bisher war keine Cadmium-haltige Kristallart mit Cr_3O -Typ bekannt.

³ *J. B. Darby, jr., D. J. Lam, L. J. Norton und J. W. Downey, J. Less. Common Met.* **4**, 558 (1962).