

Supraleitende metallische Verbindungen und ihre Legierungen

Von

E. M. Savicky und J. V. Efimov

Aus dem Baikov-Institut für Metallurgie der UdSSR, Moskau

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 11. April 1971)

Superconducting Metallic Compounds and Their Alloys

The influence of the stoichiometry, structure and phase composition, and of the resulting physicochemical parameters on the superconductivity of binary compounds of metals of groups IV—VI of the periodic table is discussed. The position of the T_c value in certain V and Ta systems is considered in detail.

Nach eingehender Diskussion über den Einfluß der analytischen Struktur- und Phasenzusammensetzung und der sich damit ergebenden physikalisch-chemischen Parameter auf die Supraleitfähigkeit von binären Verbindungen der Metalle der IV.—VI. Gruppe des Periodensystems wird im Detail auf die Lage des T_c -Wertes in gewissen V- und Ta-Systemen eingegangen.

Der Bedarf der modernen Technik an neuen Werkstoffen mit speziellen Eigenschaften (Emissionsvermögen, magnetische, supraleitende usw.) wird immer höher. Daher werden die früher verhältnismäßig wenig untersuchten Metalle von immer größerer Bedeutung. Die bekannten Fe-, Cu-, Ni-, Co-, Al-, Mg-, Zn- und Pb-Legierungen, die technisch schon lange verwendet werden, können nicht allen Anforderungen genügen. Gegenwärtig finden Legierungen der selteneren Metalle (Ti, Nb, Mo, W u. a.) immer größere technische Beachtung. Industrielle Legierungen sind meist Mehrkomponentenwerkstoffe. Die Untersuchung einer großen Anzahl verschiedener Drei- und Mehrstoffsysteme der selteneren Metalle ist für die Entwicklung solcher neuer Legierungen notwendig. Als Kombination von selteneren Metallen mit anderen Elementen des Periodischen Systems von *Mendelejev* ergeben sich über 100 000 Drei-stoffsysteme und noch viel mehr Mehrstoffsysteme. Die metallischen Verbindungen sind auch eine riesige noch verhältnismäßig wenig untersuchte Reserve an neuen Werkstoffen. Die Entwicklung der Theorie des metallischen Werkstoffzustands wird dadurch besonders aktuell.

Die Untersuchungen des Elektronenbaus, der Zustandsdichte beim *Fermi*-Niveau und der Natur der Bindung in Mischkristallen und Verbindungen, die Feststellung der Korrelation zwischen den chemischen Bindungsarten dieser Stoffe und ihren Kristallstrukturen und Eigenschaften, die Untersuchung der Korrelation zwischen verschiedenen Eigenschaften der Metalle, deren Legierungen und Verbindungen und deren chemischer und Phasen-Zusammensetzung, sowie zwischen den Werten, die die genannten grundlegenden Charakteristiken (Schmelzpunkt, *Debye*-Temperatur, Kompressibilität, Elastizitätsmodul, spezif. Elektronen-Wärme, Aktivierungsenergie der Diffusion und Selbstdiffusion usw.) direkt oder indirekt ausdrücken, sind die wichtigsten Wege zur Sammlung neuer theoretischer Kenntnisse. Die Anordnung dieser Eigenschaften in Abhängigkeit von der Lage der Elemente im Periodischen System und die Aufklärung der Ursachen der Extremwerte in periodischer Abhängigkeit von den Eigenschaften der Metalle, Legierungen und Verbindungen haben eine große Bedeutung.

Die strukturechemischen Ansichten von *Nowotny*¹ und seiner Schule (Wien) spielen eine wichtige Rolle. Die Elektronenkonfiguration der Atome in den Carbiden und anderen ähnlichen hochschmelzenden Verbindungen ist nicht notwendigerweise mit der im Grundzustand identisch. Der starke Unterschied zwischen den einzelnen Eigenschaften dieser Verbindungen (z. B. entspricht der Aufbau der kubischen Monocarbide typisch ionischen Strukturen, ihre elektrische Leitfähigkeit ist mit jener von Metallen vergleichbar, aber ihre Härte erinnert an typische kovalent gebundene Verbindungen) erklärt sich durch die chemische Mischbindung. Die Metall—Metall-Wechselwirkung ist hauptsächlich für die beobachteten physikalischen Eigenschaften dieser Stoffe verantwortlich. Eine starke Metall—Nichtmetall-Wechselwirkung ist in erster Linie für die hohe Stabilität dieser hochschmelzenden Verbindungen maßgeblich. Die Untersuchungen der Bandstruktur von TiC, TiN, TiO und SeC und die Reingewinnung der Übergangsmetall-Carbide mit Ordnungsstruktur und der ganzen einheitlichen Klasse von Komplexcarbiden und Komplexnitriden (η - und α -Carbid, Perowskit-Carbid, H-Phase, β -Mangancarbid u. a.) bestätigen eine starke Metall—Nichtmetall-Bindung in diesen Verbindungen^{1, 2}. Es zeigt sich, daß man alle Strukturtypen dieser Phasen durch die Verkettung der einheitlichen oktaedrischen Me_6X -Baugruppe (Me = Metallatom, X = Nichtmetallatom) durch Ecken, Kanten oder Flächen aufbauen kann. Ein charakteristisches Merkmal aller Phasen ist die Tatsache, daß die Metall—Nichtmetall-Abstände stets etwas kürzer sind als jene in den entsprechenden binären Carbiden. Die Strukturchemie dieser Phasen hat für die Erklärung der Eigenschaften der hochschmelzenden Werkstoffe auf dieser Grundlage (Hartmetalle, Tief- und Hochtemperaturwerkstoffe, warmfeste Legierungen u. a.) und

für die Feststellung ihrer Bildungsbedingungen grundsätzliche Bedeutung. Diese neue Verbindungsklasse ist natürlich auch in bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften (insbesondere supraleitende) interessant.

Sehr interessant und wichtig³⁻⁵ sind auch die röntgenspektroskopischen Untersuchungen der elektronischen Bandstruktur von Übergangsmetallverbindungen, die von *Nemnonov* und seinen Mitarbeitern (Institut für Metallphysik der Akademie der Wissenschaften, UdSSR) durchgeführt werden. Die Verteilung der Elektronenzustände im breiten Energiebereich hat für die Entwicklung der Bandstrukturtheorie von metallischen Verbindungen große Bedeutung. Die Anwendung der indirekten Forschungsverfahren zu diesem Zweck (Bestimmung des elektrischen Widerstandes, des *Hall*-Effektes, der thermoelektromotorischen Kraft u. a.) ist schwierig. Die Untersuchung der elektronischen spezifischen Wärme oder der Übergangstemperatur im supraleitenden Zustande (T_c) gibt nur in der Nähe der *Fermi*-Oberfläche Information über die elektronische Zustandsdichte. Mit Hilfe der Röntgenspektroskopie kann man die Bandstruktur eines Feststoff-Energiespektrums im breiten Energiebereiche untersuchen. Emissionsspektren, die bei der Ausfüllung der Lücken in den elektronischen Innenschalen entstehen, geben eine Möglichkeit, die Elektronenzustandsverteilung im besetzten Teil des Energiespektrums und die Absorptionsspektren in den freien Zuständen über den *Fermi*-Niveaus festzustellen³.

Die physikalisch-chemische Analyse der metallischen Systeme, deren Grundlagen von *Kurnakov*⁶ entwickelt wurden, ist der andere wichtige Entwicklungsweg der Theorie des Metallzustandes. Die systematischen experimentellen Untersuchungen und die theoretische Berechnung der Zustandsdiagramme und der Zusammensetzung—Eigenschaft-Diagramme ist eine Richtung, die sich in den letzten Jahren im *Baikov*-Institut der Akademie der Wissenschaften UdSSR besonders intensiv und erfolgreich entwickelt^{7, 8}. In diesen Arbeiten wird die physikalisch-chemische Analyse der Wechselwirkung zwischen den seltenen und hochschmelzenden Metallen, deren Wechselwirkung mit anderen Metallen und Nichtmetallen, die Erklärung der physikalisch-chemischen Natur der Mischkristalle und der metallischen Verbindungen, die Feststellung der Gesetzmäßigkeiten der Eigenschaften- und Bauveränderung der Legierungen und Verbindungen in Abhängigkeit von der chemischen und Phasen-Zusammensetzung, der Lage der Komponenten im Periodensystem, von der Temperatur, vom Druck und den technologischen Bedingungen besonders beachtet. Alle Untersuchungen der Zustandsdiagramme sind eng mit der Erforschung der verschiedenen Legierungseigenschaften und mit der Lösung der angewandten Probleme der Metallkunde der hochschmelzenden und seltene-

ren Metalle verbunden. Die physikalisch-chemische Analyse gibt in diesem Zusammenhang die besten Ergebnisse. Die Bestimmung der physikalischen Konstanten der reinen Stoffe und die allseitige Erforschung der Herstellungsbedingungen und Eigenschaften der Einkristalle der hochschmelzenden und seltenen Metalle, Legierungen und Verbindungen werden besonders berücksichtigt.

Einer der aussichtsreichsten Teile der allgemeinen Metallkunde ist die Metallkunde der supraleitenden Werkstoffe. In den letzten Jahren haben die Entwicklung der Metallurgie und Metallkunde der hochschmelzenden und selteneren Metalle, die Herstellung und Raffinierung der Metalle durch Hochvakuumerschmelzen (Lichtbogenöfen bzw. Elektronenstrahlöfen), neue Verfahren für die präzise Bestimmung der Verunreinigungen, die Vervollkommnung der Deformationsverfahren dieser Metalle und ihrer Legierungen zur Bestimmung der Supraleitung bei einer großen Anzahl metallischer Stoffe und zur Entwicklung der Supraleiter mit hohen Parametern beigetragen. Man weiß, daß die Eigenschaften der Supraleiter außer von der chemischen Zusammensetzung und dem Gehalt an eingelagerten Verunreinigungen von der Phasenzusammensetzung, Struktur, Gleichartigkeit, dem Gleichgewichts- und Anordnungsgrad abhängen. Die supraleitenden Werte sowie die anderen physikalischen Eigenschaften ändern sich gesetzmäßig mit den oben genannten Parametern. In diesem Zusammenhang gibt die Anwendung der wissenschaftlichen Ideen und Gesetzmäßigkeiten der physikalisch-chemischen Analyse bei der Untersuchung der supraleitenden Systeme, die im *Baikov*-Institut der Akademie der Wissenschaften der UdSSR seit 1961 durchgeführt werden, die wissenschaftlichen und praktischen Ergebnisse in der Entwicklung der supraleitenden Legierungen und Verbindungen auf der Basis von Nb, V und anderer supraleitender Metalle⁸. In bezug auf die Supraleitung wurde die Verwendung der physikalisch-chemischen Analyse so erfolgreich abgeschlossen, daß diese Forschungsrichtung für Legierungen bestimmte supraleitende Eigenschaften voraussagen kann. So zeigt sich, daß alle Legierungen metallischer Systeme, die durch supraleitende Komponenten gebildet werden, Supraleiter sind, unabhängig vom Phasenzustand und Kristallgitter. Der T_c -Wert kontinuierlicher Mischkristallreihen von zwei supraleitenden monomorphen Metallen (z. B. bei Nb—Ta und Nb—V) verändert sich kontinuierlich mit einer gewissen negativen Abweichung vom additiven Gesetz^{8, 9}. Die Polymorphie einer Komponente (z. B. beim System V—Ti) ergibt zwei Kurven, die die Veränderung von T_c des Mischkristalls auf Basis der betreffenden polymorphen Modifikationen darstellen. Bei der Polymorphie einer oder beider Supraleiterkomponenten (z. B. bei V—Ti, Nb—Zr und Nb—Ti) haben die T_c -Kurven der Mischkristallreihen (d. h. positive Abweichung vom additiven

Gesetz)^{8, 9} ein Maximum. In einfachen eutektischen oder peritektischen Systemen ändert sich T_c nur in dem Mischkristallbereich der Supraleiterkomponenten⁹. In den Zweiphasenbereichen dieser Systeme ändert sich T_c der Legierungen praktisch nicht. Eine gewisse T_c -Änderung des Zweiphasengemisches kann sich nur in der Nähe des Mischkristallbereiches der Supraleiterkomponenten vollziehen. Die Ursache dieser Abweichung ist offenbar mit der Wirkung des „proximity effects“ verbunden¹⁰. Wenn beide Komponenten ähnlicher Systeme Supraleiter sind, dann entspricht T_c jeder Phase eine eigene Kurve im Zusammensetzung—Eigenschafts-Diagramm. Der T_c -Wert ausgearteter eutektischer Systeme (z. B. bei Nb—Sc) verändert sich im ganzen Konzentrationsbereich nicht (Abb. 1). Die T_c -Änderung im monotektischen System vollzieht sich ähnlich (Abb. 1). Supraleitende Verbindungen können in vielen metallischen Systemen von Supraleiter- oder Nichtsupraleiterkomponenten entstehen. In der Regel sind solche supraleitende Verbindungen in den Zusammensetzung—Eigenschaft-Diagrammen durch singuläre Punkte (z. B. bei V—Ta) gekennzeichnet (Abb. 2).

Kontinuierliche kubische Mischkristallreihen mit *k.r.z.*-Struktur bilden sich im System V—Ta über 1420° C. Die Verbindung TaV₂ entsteht¹¹ bei 1420° C und 33 At% Ta. Die Liquidus- und Soliduskurve der Schmelze zeigt ein Temperaturminimum (1820°) bei etwa 10,8 At% Ta. Die Hochtemperaturmodifikation dieser Verbindung (λ') mit MgZn₂-Typ-Struktur ($a = 4,96$, $c = 8,11$ Å, $c/a = 1,63$) verwandelt sich im Bereich 900—1100° in die Phase λ'' mit MgCu₂-Typ-Struktur ($a = 7,14$ Å)¹². Mit Hilfe der mikroskopischen, röntgenographischen und differentialthermischen Analyse, der röntgenspektroskopischen Mikrosonde und der Mikrohärtmessung haben wir die Homogenitätsbereiche der Hoch- und Tieftemperaturmodifikationen der Verbindung TaV₂ untersucht (Abb. 2). Die Phase λ' vom MgZn₂-Typ ($H_\mu = 1250$ kg/mm²) hat einen schmalen Homogenitätsbereich ($33 \pm 0,5$ At% Ta) und einen breiten Existenzbereich (20—45 At% Ta) bei 1400° C. Diese Phase zerfällt eutektoid in der Mischkristall auf Basis von Vanadin und λ'' -Phase bei 1125° C und ~ 29 At% Ta im Konzentrationsbereich von 9 bis 31 At% Ta. Die Tieftemperaturphase λ'' mit kubischer Struktur vom MgCu₂-Typ ($a = 7,17$ Å bei 33 At% Ta) entsteht peritektisch bei 1280° C und ~ 37 At% Ta aus der λ' -Phase (36 At% Ta) und dem Mischkristall mit *k.r.z.*-Struktur. Ihr Homogenitätsbereich erstreckt sich bei 1125° C von 31,5 bis 38 At% Ta. Mit dem Temperaturabfall dehnt er sich ein wenig aus und verschiebt sich zum Ta (32—39,5 At% Ta bei 800° C). Bei 800° C existiert er im Bereich von 8 bis 72 At% Ta. Seine Mikrohärt beträgt 1050 bis 1070 kg/mm².

Der T_c -Wert der V—Ta-Gußlegierungen (*k.r.z.*-Struktur) verändert sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung. Die T_c -Kurve hat ein

Minimum im Mittelteil des Systems (Abb. 2b)¹³. Wir haben festgestellt, daß die Gußlegierungen, die eine auffallende Dendritenstruktur besitzen, sowie die schnell von hoher Temperatur (über 1420° C) abgeschreckten Legierungen eine einphasige *k.r.z.*-Struktur haben und im Temperatur-

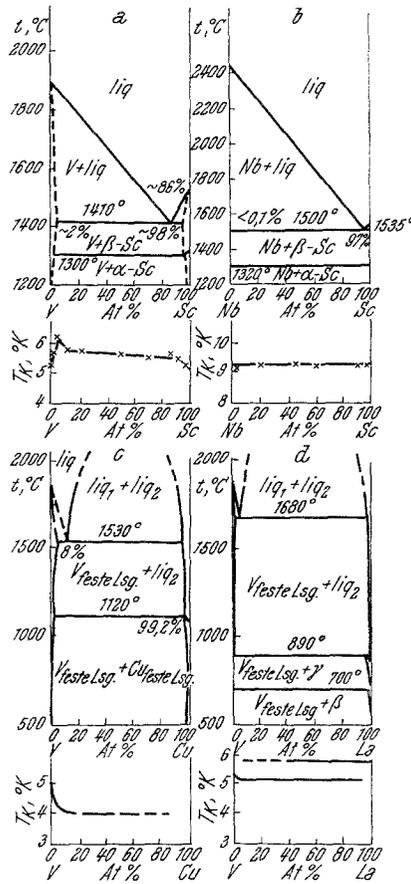


Abb. 1. Zustandsdiagramme und Konzentrations— T_c -Diagramme der binären Systeme: V mit Sc (a), Nb mit Sc (b), V mit Cu (c) und La (d)

bereich über 4,2° K keine Supraleiter sind. T_c des Mischkristalls auf Basis von Vanadin steigt nach langem Glühen bei 1200° C und besonders bei 800° C, d. h. beim Anstieg des Gleichgewichtsgrades, über 4,2° K an. Die T_c des Mischkristalls auf Basis von Ta liegt bei allen Glühtemperaturen unter 4,2° K. Die λ'' -Phase mit $MgCu_2$ -Typ-Struktur ist kein Supraleiter im Temperaturbereich über 4,2° K. Die T_c der Einphasenlegierung mit der Struktur vom $MgZn_2$ -Typ (rasche Abschreckung von 1400° C)

beträgt 10°K ($\Delta T = 0,3^\circ \text{K}$). In den Zweiphasenlegierungen beträgt T_c dieser Phase $8,2^\circ \text{K}$ (von der V-Seite) oder $9,2^\circ \text{K}$ (von der Ta-Seite)

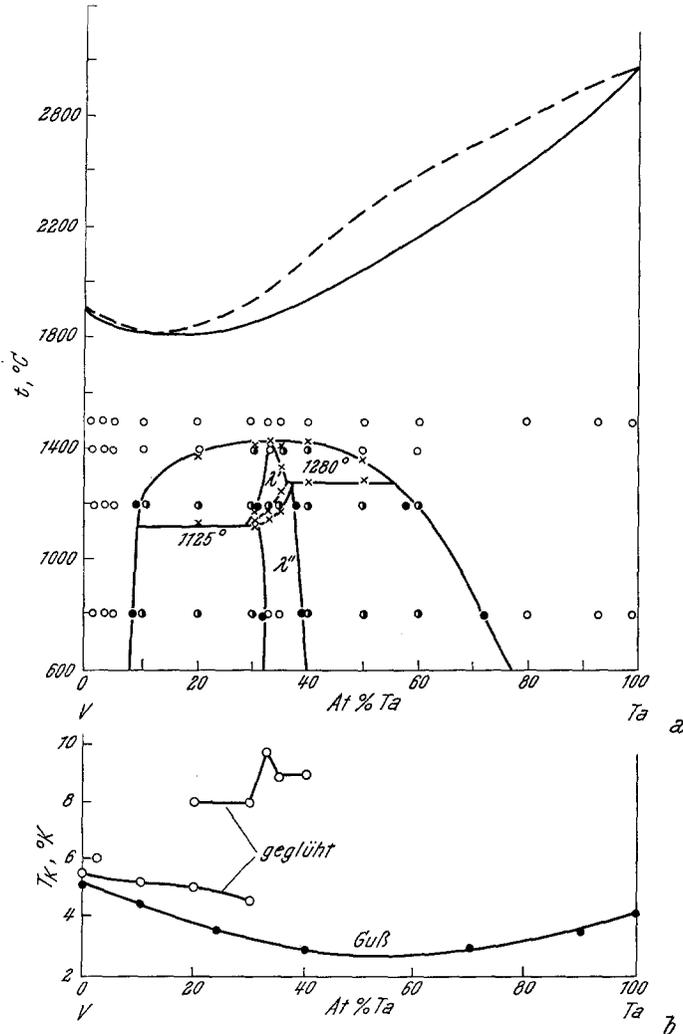


Abb. 2. Zustandsdiagramm (a) und Veränderung von T_c in V—Ta-Legierungen in Abhängigkeit von ihrer chemischen und Phasenzusammensetzung (b)

(Abb. 2b). Also wird das Entstehen der Metallverbindung (Laves-Phase mit einem gewissen Homogenitätsbereich) im Zusammensetzung—Sprungpunkt-Diagramm durch einen scharfen singulären Punkt (Maximum) dargestellt.

Der Übergang in den supraleitenden Zustand, als eine typische Eigenschaft des Stoffes im metallischen Zustand, ist für viele (über 1000) metallische Verbindungen¹⁴ charakteristisch. Es gibt gerade unter den metallischen Verbindungen, besonders unter denen mit A-15-Struktur, Supraleiter mit den höchsten supraleitenden Werten⁸. Wir kennen noch nicht genau die Hauptursachen der höchsten supraleitenden Werte der einzelnen Verbindungen und die Zusammenhänge zwischen verschiedenen physikalisch-chemischen Werten dieser Verbindungen mit ihren supraleitenden Werten.

Bis jetzt gibt es nur einige halbempirische und empirische Gesetzmäßigkeiten, die T_c der Verbindungen in Abhängigkeit von deren anderen Eigenschaften mit einem gewissen Näherungsgrad bestimmen. Das Kristallgitter ist ein notwendiger, aber nicht hinreichender Faktor, der determiniert, ob eine Verbindung supraleitend ist oder nicht. Die Abhängigkeit der Supraleitung vom Kristallgitter wird dadurch bedingt, daß die elektronische Struktur der Atome und ihre Raumverteilung (Kristallgitter) von der Elektronendichte und deren Energieverteilung bei tiefen Temperaturen abhängen. Die Röntgenspektral-Analyse hat gezeigt, daß die Maxima auf der Kurve der Zustandsdichte $N(E)$ für V_3Si und V_3Ga praktisch zusammenfallen⁵. Die T_c der Verbindungen fällt mit der Verringerung des Metallbindungsteils in deren Kristallgitter ab. Die Abhängigkeit des T_c -Wertes der A-15-Typ-Verbindungen vom durchschnittlichen Atomvolumen, der Elektronendichte (Valenzelektronen pro Volumeneinheit) und der Elektronenkonzentration zeigt anschaulich den Einfluß der Zustandsdichte und bestätigt die Richtigkeit des empirischen *Matthias*-Verhältnisses¹⁵. Die Tabelle zeigt die optimalen Bedingungen für die Realisierung der hohen T_c -Werte einiger metallischer Verbindungen mit bestimmten Strukturtypen¹⁴.

Die A-Komponenten der A-15-Typ-Verbindung sind die Übergangsmetalle der IV—VI-Gruppen im Periodischen System⁸. Die Zahl der Verbindungen dieses Strukturtyps, die sich aus Übergangsmetallen einer und derselben Gruppe des Periodischen Systems bilden, vermindert sich beim Übergang von den Elementen der ersten langen Periode (z. B. bei V) zu den Elementen der dritten langen Periode (z. B. bei Ta). Diese Erscheinung ist nicht nur durch den Einfluß des verhältnismäßigen Unterschiedes zwischen den Atomgrößen der Komponenten (15%-Regel¹⁶) zu erklären. Tantal, dessen Atomradius dem von Nb fast gleich ist, bildet eine bedeutend kleinere Zahl von Phasen mit A-15-Struktur als Nb. Das hängt vielleicht vom elektronischen Verhältnis ab, dessen Einfluß z. B. durch die Verschiebung der Phasenzusammensetzung im System Cr—Pt, Cr—Ir und Cr—Os¹⁷ bestätigt wird. Gegenwärtig sind Hf-Phasen mit A-15-Typ unbekannt. Die Anwesenheit von Hf-Phasen

der Zusammensetzung A_3B ist im System Hf—Al, —Te, —Ce, —Sm, —Eu, —Gd, —Er u. a. möglich¹⁸.

Die Elemente, die rechts von der Linie Mn—Tc—Re im Periodensystem liegen, sind die B -Komponenten in den Verbindungen vom A-15-Typ¹⁶. Die T_c -Werte der V- und Nb-Verbindungen vom A-15-Typ steigen mit fallender Ordnungs- und Massenzahl der B -Komponente: Nb_3In (9,2° K) \rightarrow Nb_3Ga (14,5° K) \rightarrow Nb_3Al (17,1—18° K) und V_3Sn (3,8—6° K) \rightarrow V_3Ge (6,01° K) \rightarrow V_3Si (17,2° K)¹⁹. Von diesem Standpunkt aus sind die Verbindungen des Vanadins mit den Elementen der IIIB-Untergruppe (Al, Ga, In) interessant. Die Verbindung V_3Ga ($T_c = 14$ — $16,5^\circ$ K nach verschiedenen Angaben) ist schon lange bekannt^{8, 14}. Wir haben die V_3In -Verbindung in der In-Diffusionsdeckschicht von V-Draht (1200° C, 10 Stdn.) festgestellt. Ihr T_c -Wert beträgt 13,9° K²⁰. Der T_c -Wert der V_3Al -Verbindung, die in heterogenen Legierungen (1200° C, 180 Stdn.) entdeckt wurde, beträgt 11,65° K^{21, 22}. Die Reingewinnung der homogenen Verbindung V_3Al wird vielleicht eine zusätzliche Steigerung ihres T_c -Wertes (über 16,5° K) hervorrufen.

Die meisten Verbindungen mit A-15-Typ sind Supraleiter, von denen einige die höchsten kritischen Werte aufweisen^{8, 14}. Eine Voraussage, die von *Savicky* und *Gribulja*¹⁸ auf Basis der physikalisch-chemischen Ausgangseigenschaften der Komponenten mit Hilfe einer Elektronenrechenmaschine gemacht wurde, besagt, daß die Zahl der metastabilen und stabilen A_3B -Verbindungen sehr groß ist. Unter diesen A_3B -Verbindungen gibt es auch solche vom A-15-Typ. Eine der wichtigsten Aufgaben der Metallkunde für supraleitende Werkstoffe ist die Feststellung der Bildungsbedingungen dieser Verbindungen, ihre Reingewinnung und die Bestimmung der supraleitenden kritischen Werte.

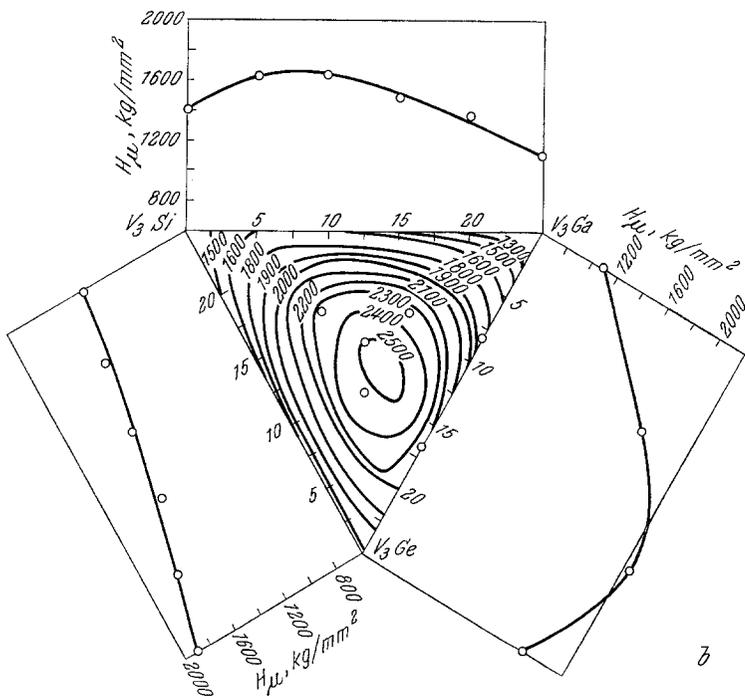
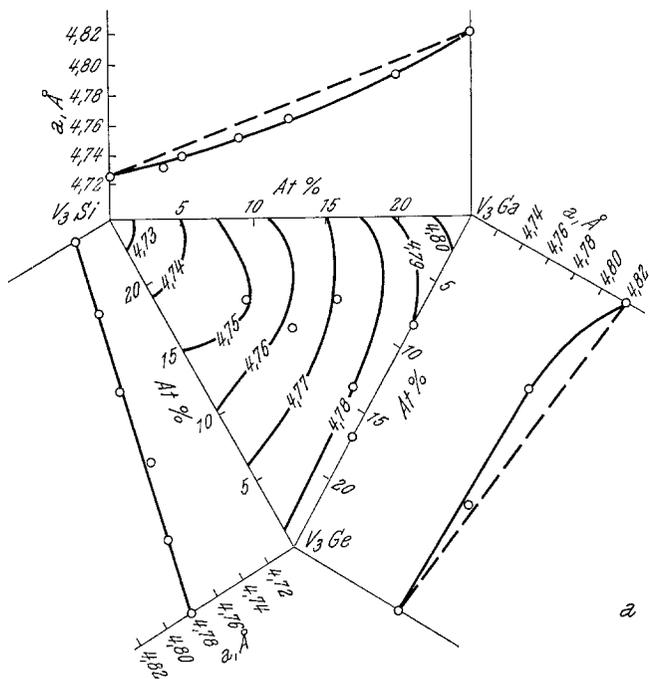
Die Verbindungen vom A-15-Typ haben in der Regel einen gewissen Homogenitätsbereich, der meistens die stöchiometrischen Zusammensetzungen und einen angrenzenden Bereich umfaßt, der reich an A -Komponenten ist. Gegenwärtig kennt man nur zwei A-15-Phasen, VO_s ²³ und Tc_3Mo_2 ¹⁴, die eine außerordentliche Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung besitzen. Mit der Abweichung von der exakten Stöchiometrie nimmt der T_c -Wert stark ab. Die Homogenitätsbereiche einiger Verbindungen dieses Typs umfassen bei tiefen und mittleren Temperaturen (unter $\sim 1000^\circ$ C) die stöchiometrische A_3B -Zusammensetzung nicht. Man beobachtet z. B. den teilweisen Austausch von den Ge-Atomen durch V-Atome im Kristallgitter der V_3Ge -Verbindung, so daß der Homogenitätsbereich dieser Verbindung (0,2 bis 0,3 At% Ge) in der Nähe von 24 At% Ge²² liegt. Die Homogenitätsbereiche ähnlicher Verbindungen verschieben sich gewöhnlich bei höheren Temperaturen zur stöchiometrischen Zusammensetzung. Die

Reingewinnung ähnlicher Verbindungen im einphasigen Zustand bei der stöchiometrischen Zusammensetzung kann zur bedeutenden Zunahme ihrer T_c -Werte führen. Das ist nur bei hohen Abschreckgeschwindigkeiten ($\geq 10^6$ °C/Sek.) möglich. *Matthias* et al.²⁴ haben z. B. gefunden, daß der T_c -Wert für Nb_3Ge bei Ge-Überschuß nach Abschreckung mit einer Abkühlgeschwindigkeit über 10^6 °C/Sek. von 4,9—6,9 auf 17,0° K zunimmt.

Die Unversehrtheit der A-Atom-Ketten und die hohen T_c -Werte sind durch den hohen Ordnungsgrad der Kristallstruktur bedingt¹⁴. Unordnung oder Erniedrigung des Gleichgewichtsgrades rufen die Zerstörung dieser Ketten hervor. Die T_c - und H_c -Werte nehmen ab. Dadurch ist der große Einfluß von Wärmebehandlung²⁵, Neutronenbestrahlung²⁶ und anderen äußerlichen Faktoren auf den T_c -Wert der Verbindungen bedingt. Vor kurzem²⁷ hat man einen großen Einfluß des Druckes auf T_c bei A-15-Typ-Verbindungen gefunden. Der Sprungpunkt für V_3Si , V_3Ga und besonders für ähnliche Verbindungen mit kleineren T_c -Werten steigt linear mit dem hydrostatischen Druck an.

Der T_c -Wert eines Mischkristalls verändert sich in Abhängigkeit von seiner Zusammensetzung beim isomorphen Austausch einer der Komponenten der supraleitenden Verbindungen kontinuierlich, aber in den Zweiphasenbereichen verändert er sich praktisch nicht^{8, 14}. In allen untersuchten Verbindungssystemen mit kontinuierlichen Mischkristallreihen wird eine negative oder positive Abweichung vom additiven Gesetz der T_c -Veränderung mit der Zusammensetzung gefunden. Die Ursache des verschiedenen Vorzeichens der Abweichung ist unbekannt. Die T_c -Werte der Verbindungen mit hohen supraleitenden Parametern nehmen meist bei der Legierungsbildung ab. Ein T_c -Anstieg kommt nur in den Systemen Nb_3Ge — Nb_3Al (20,5° K)²⁸ und NbC — NbN (17,9° K)²⁹ vor. Der T_c -Rekordwert der Dreistofflegierung $Nb_3Ge_{0,2}Al_{0,8}$ macht die Untersuchung von verschiedenen pseudobinären und pseudoternären Systemen supraleitender Verbindungen vom A-15-Typ interessant.

Eine große Zahl der möglichen binären und ternären A-15-Typ-Verbindungssysteme und die Schwierigkeit der Untersuchungen der Abhängigkeit der Eigenschaften des Mehrstoffsystems vom Zustand und der Zusammensetzung, die viele Experimente erfordert, machen die Verwendung von Verfahren der mathematischen Statistik für solche Untersuchungen unter Verwendung einer Elektronenrechenmaschine zur Berechnung dieser Diagramme besonders aktuell. Die Simplexgitterverfahren³⁰ ermöglichen eine bedeutende Verringerung der Zahl der für die Untersuchung der genannten Diagramme erforderlichen Experimente. Die Eigenschaften der Legierungen eines Systems mit kontinuierlichen Mischkristallreihen (d. h. bei der Unveränderlichkeit des Phasenaufbaus) verändern sich gemäß dem Gesetz von *Kurnakov*



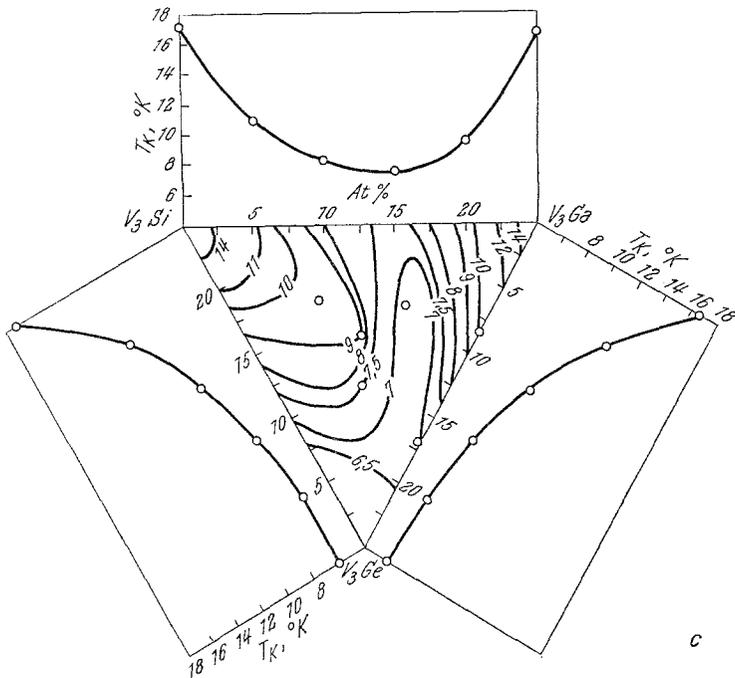
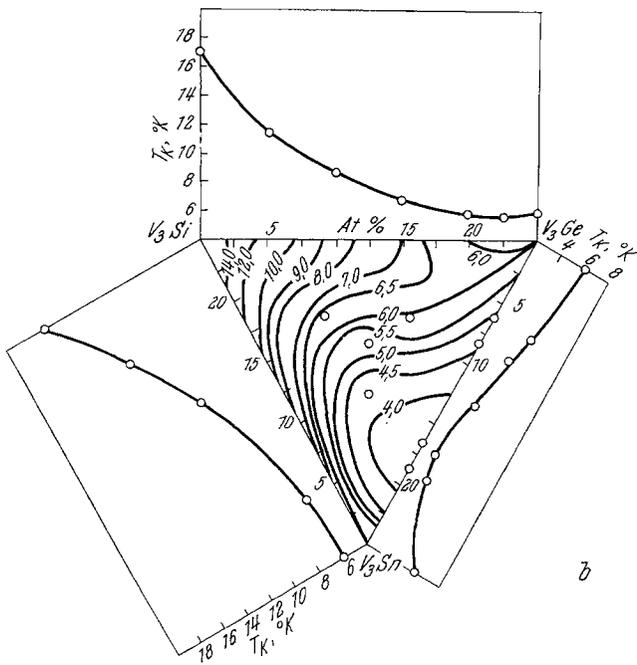
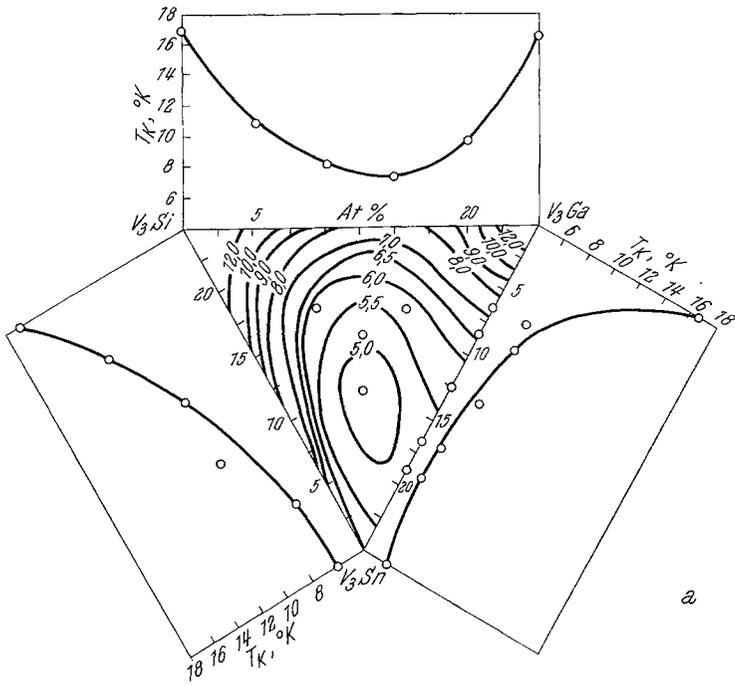


Abb. 3. Zusammensetzung—Gitterkonstante- (a), Zusammensetzung—Mikrohärtigkeit- (b) und Zusammensetzung— T_c -Diagramme (c) des Systems V_3Si — V_3Ga — V_3Ge

(Prinzip der Übereinstimmung und Kontinuerlichkeit) kontinuierlich. Man kann also ihre Veränderung durch ein Polynom eines gewissen Näherungsgrades als Funktion der unabhängigen Veränderlichen beschreiben. Diese unabhängigen Veränderlichen sind in unserem Falle die Gehalte an Systemkomponenten (Atomteile der Einheit). Man kann eine komplizierte Veränderung der Eigenschaften im Mehrstoffsystem nur durch ein Polynom eines ziemlich hohen Näherungsgrades beschreiben. Die Aufgabe wird wegen der Normiertheit der Summe der unabhängigen Veränderlichen (d. h. die Summe der Gehalte aller Komponenten ist ja gleich 1) viel leichter. Für die Darstellung der Ergebnisse der Untersuchungen der begrenzten Zahl der Legierungen in der polynomischen Formel wird keine komplizierte geometrische Konstruktion benötigt. Die analytische Formel erlaubt, die Eigenschaften beliebiger Legierungen dieser Systeme unmittelbar mit Hilfe der Elektronenrechenmaschine zu berechnen. Die analytische Form der Beschreibung der Eigenschaften in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Legierungen bietet gewisse Vorteile



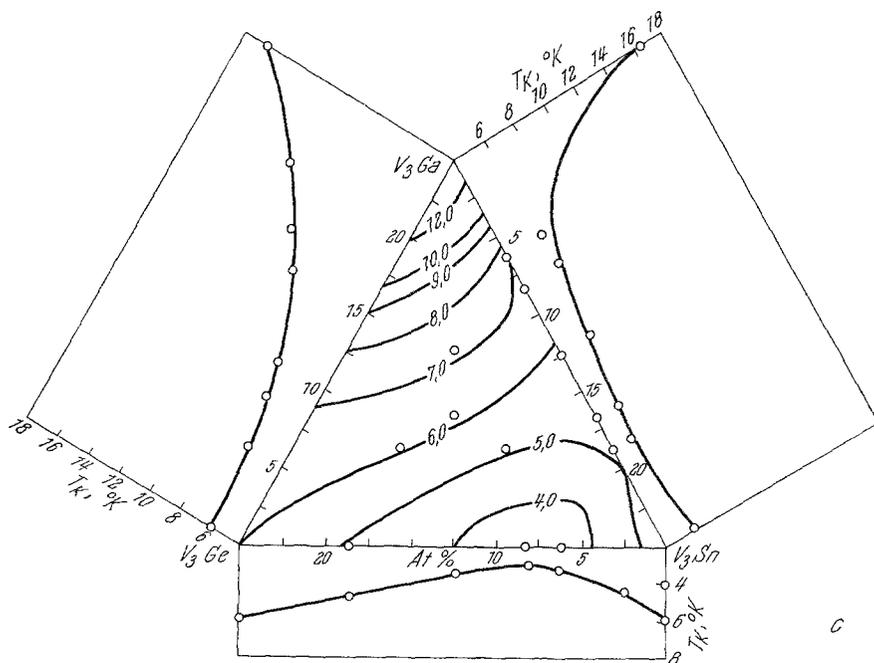


Abb. 4. Zusammensetzung— T_c -Diagramme der Systeme $V_3Si-V_3Ga-V_3Sn$ (a), $V_3Si-V_3Ge-V_3Sn$ (b) und $V_3Ga-V_3Ge-V_3Sn$ (c)

für zukünftige Berechnungen von Legierungen mit vorgegebenen Eigenschaften.

Mit Hilfe des Simplexgitterverfahrens wurden Diagramme der Zusammenhänge von Zusammensetzung— T_c (Mikrohärte, Gitterkonstante, spezif. elektrischer Widerstand bei 4,2; 12; 77 und 300° K usw.) einiger Dreistoffsysteme für die IVA—VA-Übergangsmetalle³¹ und die A-15-Typ-Verbindungen berechnet. Abb. 3 zeigt z. B. das Zusammensetzung—Eigenschaft-Diagramm des Systems $V_3Si-V_3Ga-V_3Ge$. Für die Konstruktion dieser Flächen mit Hilfe des Simplexgitterverfahrens werden nur drei pseudoternäre Legierungen mit einem Verhältnis der Komponenten (Verbindungen) $1/2\ 1/4\ 1/4$, $1/4\ 1/2\ 1/4$ und $1/4\ 1/4\ 1/2$ (molare Anteile der Einheit) benötigt. Die gleichmolare Legierung war die Bezugslegierung. Im untersuchten System bildet sich eine kontinuierliche Mischkristallreihe vom A-15-Typ nach dem Glühen bei 800° C (200—500 Stdn.). Die Gitterkonstante des Mischkristalls $V_3(Si,Ga,Ge)$ nimmt allmählich von der für V_3Si zu der für V_3Ga und V_3Ge (Abb. 3a) zu. Es gibt eine gewisse negative Abweichung vom Gesetz von Vegard. Sie kommt besonders bei den Ga-reichen Legierungen zum Ausdruck. Die Mikrohärte des Mischkristalls (Abb. 3b) nimmt

durch Zulegen einer beliebigen Komponente des pseudoternären Systems zu und erreicht ein Maximum (um 2500 kg/mm²) bei ungefähr gleichen Gehalten von Si, Ga und Ge. Es gibt nur eine kleine Verschiebung zum System V₃Ga—V₃Ge. Das Zusammensetzung— T_c -Diagramm dieses Systems hat eine kompliziertere, sattelförmige Form (Abb. 3c). Bei Austausch des Si oder Ga in der Verbindungen V₃Si und V₃Ga durch andere B-Komponenten fallen die T_c -Werte. Beim Austausch des Ge durch Si und/oder Ga nimmt der T_c -Wert für V₃Ge etwas zu. Die T_c -Werte der Legierungen, die sich im Mittelteil des pseudoternären Systems befinden, sind ungefähr gleich (6,5—7,5° K). Das Vorzeichen der Abweichung der Gitterkonstante und des T_c -Wertes vom additiven Gesetz der Veränderung der Eigenschaften stimmt mit der Veränderung der Legierungszusammensetzung überein (negativ), aber die Abweichungen sind ihren Werten nicht proportional. Die Konzentrationsbereiche der höchsten Abweichungen wurden im Verhältnis zueinander verschoben. Das Mikrohärtemaximum liegt im Konzentrationsbereich mit verhältnismäßig kleinen T_c -Werten. In der Gesamtform wird die Abhängigkeit bestätigt, die von *Matthias*³² bei den Nb-Legierungen entdeckt wurde, doch fehlt das stark ausgeprägte T_c -Minimum. Alle untersuchten Legierungen haben wenig verschiedene Elektronenkonzentrationen (4,5—4,75 El/At). Ihre Elektronendichten sind auch fast gleich (0,176—0,18 El/Å³) und kleiner als die, die für hohe T_c -Werte (0,26 El/Å³) günstig¹⁴ sind. Das Ordnen der Kristallstruktur, das zur T_c -Erhöhung führen kann, wird nach dem Glühen bei 600° C (bis 1000 Std.) nicht beobachtet.

Ähnlich wurden die Zusammensetzung— T_c -Diagramme der Systeme V₃Si—V₃Ga—V₃Sn, V₃Ga—V₃Ge—V₃Sn und V₃Si—V₃Ge—V₃Sn (Abb. 4) untersucht. Auch hier bilden sich kontinuierliche Mischkristallreihen mit A-15-Typ in allen Systemen. Die T_c -Fläche des ersten Systems hat ein Minimum, aber die übrigen T_c -Flächen nehmen zum System V₃Ge—V₃Sn additiv ab.

Einlagerungsverunreinigungen (O, N, C, H) rufen eine stärkere Änderung der supraleitenden Eigenschaften der Metalle, Legierungen und Verbindungen hervor. Ihr starker Einfluß auf die T_c -Werte metallischer Verbindungen entspricht der Tatsache, daß man heute z. B. keine einheitliche Meinung über die T_c -Werte vieler Verbindungen hat. Nach unseren Angaben fällt der T_c -Wert der Verbindung V₃Ga durch den Anstieg des gesamten Gehaltes an Einlagerungsverunreinigungen (von 0,1 bis 0,45 Gew%) von 15,8 auf 14,2° K ab. Die Einlagerung dieser Verunreinigungsatome im A-15-Kristallgitter führt zur starken Abnahme der T_c -Werte der Verbindungen^{33, 34}. Theoretisch kann diese Erscheinung durch das Verschmieren der Anisotropie der Energielücke infolge von Verunreinigungen des Supraleiters durch unmagnetische Verunreinigungen

gen erklärt werden³⁵. Es muß betont werden, daß geringe Gehalte von Einlagerungsverunreinigungen die Kristallstruktur der A-15-Typ-Verbindungen (auf die Struktur gewisser Phasen) völlig verändern können. Dies kann in einigen Fällen sogar zum völligen Verschwinden der Supraleitung führen. Die T_c -Werte der Phasen Ti_3AuO , $V_3AuO_{0,7}$ und $V_3PtO_{0,7}$ sind³⁴ nicht höher als $1,2^\circ K$.

Man kann also die Struktur und die Eigenschaften der supraleitenden Verbindungen durch die Veränderung der thermodynamischen Faktoren (Konzentration, Temperatur, Druck) oder durch angelegte magnetische Felder, Strahlenfelder und andere Felder in gewissem Maße lenken.

Zweifellos werden neue Gruppen von metallischen Verbindungen, die diese wichtigen Eigenschaften besitzen, gefunden werden. Die Lenkung ihrer supraleitenden Parameter wird durch die Ausweitung der Untersuchungen und Erprobungsarbeiten, besonders durch die Aufklärung der Gesetzmäßigkeiten der physikalisch-chemischen Wechselwirkung der Elemente und der Veränderung der supraleitenden Eigenschaften in Abhängigkeit von der chemischen und Phasenzusammensetzung der Legierungen, Elektronen- und Kristallstruktur der Verbindungen und der Natur der Bindung zwischen den Atomen, weitere Fortschritte machen.

Tabelle 1. Einige Parameter metallischer Verbindungen, die günstig für hohe T_c -Werte sind:

Strukturtyp	Höchste T_c -Werte °K	Mittleres Atom- volumen, Å ³	Mittlere Elektronen- konzentra- tion, El/At	Mittlere Elektronen- dichte, El/Å ³
A-15	18,5—20,5	15; 20—22	4,7; 6,5	0,26; 0,36
σ -Phase	12	14—17	6,6	0,37—0,45
α -Mn	9,9	15,5	6,6	0,425
MgCu ₂	9,3	17—21; ~37	einzelne bei 6,7	verschiedene
MgZn ₂	10	17	5,8—6,6	0,35—0,41

Literatur

- ¹ H. Nowotny, Berg- und Hüttenmänn. Mh. **110**, N5—6, 171 (1965).
- ² A. Neckel und H. Nowotny, in: Hochtemperatur-Werkstoffe, S. 3 (F. Benesovsky, ed.). Wien-New York: Springer. 1963.
- ³ E. Z. Kurmaev, S. A. Nemnonov, A. Z. Menschikov und H. P. Schweikin, Izv. Akad. Nauk SSSR, ser. physik 1967, 996.
- ⁴ S. A. Nemnonov und E. Z. Kurmaev, Phys. Stat. Sol. **24**, K 43 (1967); S. A. Nemnonov, E. Z. Kurmaev, V. I. Minin und H. P. Schweikin, Fiz. Metallov Metalloved. **28**, N 2, 371 (1969).
- ⁵ S. A. Nemnonov, E. Z. Kurmaev, V. I. Minin, V. H. Zyrhanov und I. A. Brytov, Fiz. Metallov Metalloved. **30**, N 3, 659 (1970).

- ⁶ N. S. Kurnakov, Ausgewählte Arbeiten, Akad. Nauk SSSR, Bd. I, 1960, Bd. 2, 1962.
- ⁷ E. M. Savicky und G. S. Burchanov, Metallkunde hochschmelzender Metalle. Moskau: Nauka. 1971; Metalle, 1970, Nr. 2; E. M. Savicky, J. V. Devingtal und V. B. Gribulja, Beiträge Akad. Nauk SSSR, techn. Physik **178**, N 1, 79 (1968); **183**, N 5, 11 (1968); J. V. Efimov, V. V. Baron und E. M. Savicky, Vanadin und seine Legierungen. Moskau: Nauka. 1970.
- ⁸ E. M. Savicky, V. V. Baron, J. V. Efimov, M. I. Bytschkova und L. F. Myzenkova, Metallkunde supraleitender Werkstoffe. Moskau: Nauka. 1969.
- ⁹ E. M. Savicky und J. V. Efimov, Planseeber. Pulvermet. **17**, 103 (1969).
- ¹⁰ G. V. Minningerode, Z. Phys. **192**, 379 (1966).
- ¹¹ O. N. Carson, D. T. Each und A. L. Eustice, Reactive Metals, S. 277, New York-London: Interscience, 1959; V. N. Eremenko, L. O. Tretjatschenko und Z. I. Golubenko, Beiträge Akad. Nauk Ukrain. SSR, 1962, 2, 192; A. P. Nefedov, E. M. Sokolovskaja, A. T. Grigorev, I. T. Sokolova und N. A. Nedumov, Z. Neorg. chim. **9**, 4, 838 (1964).
- ¹² V. A. Somenkov, V. F. Petrunin, E. M. Sokolovskaja und A. P. Nefedov. Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mat. **2**, 3, 464 (1966); M. J. Tesljuk, Metallische Verbindungen mit Strukturen vom Typ Laves-Phasen. Moskau: Nauka. 1969.
- ¹³ J. M. Corsan und A. J. Cook, Phys. Stat. Sol. **40**, 657 (1970).
- ¹⁴ B. W. Roberts, Intermetallic Compounds, S. 581 (J. H. Westbrook, ed). New York-London-Sydney: Wiley. 1966.
- ¹⁵ B. T. Matthias, T. H. Geballe und V. B. Compton, Rev. Mod. Phys. **35**, N 1, 1 (1963).
- ¹⁶ M. V. Nevitt, Electronic structure and alloy chemistry of the transition elements, S. 101. New York: 1963.
- ¹⁷ R. M. Waterstrat und E. C. von Reuth, Trans. Metallurg. Soc. AIME **236**, N 8, 1232 (1966).
- ¹⁸ E. M. Savicky, J. V. Devingtal und V. B. Gribulja, in: Probleme supraleitender Werkstoffe, S. 10. Moskau: Nauka. 1970.
- ¹⁹ V. M. Pan, V. I. Latyscheva und E. A. Schischkin, in: Metallkunde, physikalische Chemie und Metallphysik der Supraleiter, S. 157. Moskau: Nauka. 1967.
- ²⁰ J. V. Efimov, V. V. Baron und E. M. Savicky, in: Metallkunde, physikalische Chemie und Metallphysik der Supraleiter, S. 134. Moskau: Nauka. 1967.
- ²¹ H. Holleck, N. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **94**, 359 (1963).
- ²² V. I. Surikov, M. K. Borgizkaja, A. K. Stolz, V. L. Zagrijasky und P. V. Geld, Fiz. Metallov Metalloved., 1970, N 6, 1167.
- ²³ E. Raub und R. Roschel, Z. Metallk. **57**, N 6, 470 (1966).
- ²⁴ B. T. Matthias, T. H. Geballe, R. H. Willens, E. Corenzwit und G. W. Hull, Phys. Rev. **139**, 5 A, 1501 (1965).
- ²⁵ N. E. Alekseevsky, N. V. Ageev und V. F. Schamray, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mat. **2**, 12, 2150 (1966); E. M., Savicky V. V. Baron und J. V. Efimov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mat. **4**, 3, 324 (1968).
- ²⁶ P. S. Swarts, H. R. Hart und R. R. Fleischer, Appl. Phys. Lett. **4**, 7 (1964).
- ²⁷ T. F. Smith, Phys. Rev. Letters **25**, N 21, 1483 (1970).
- ²⁸ B. T. Matthias, T. H. Geballe, L. D. Longinotti, E. Corenzwit, G. W. Hull, R. H. Willens und J. P. Maita, Science **156**, N 3775, 645 (1967).

- ²⁹ *F. J. Darnell, P. E. Briededt, W. O. Forshey und R. K. Waring*, Phys. Rev. **140**, 5 A, 158 (1965).
- ³⁰ *H. J. Scheffe*, J. Royal Stat. Soc., Ser. B, **20**, 2, 344 (1958).; *F. S. Novik, R. S. Minz und J. S. Malkov*, Werklabor. **32**, 7, 840 (1967).
- ³¹ *E. M. Savicky, V. V. Baron, J. V. Efimov, M. I. Bytschkova und N. D. Kozlova*, Beiträge Akad. Nauk SSSR **196**, N 5, 155 (1971).
- ³² *B. T. Matthias*, Phys. Letters, 1967, 25 A, 226.
- ³³ *J. V. Efimov, V. V. Baron, E. M. Savicky und E. I. Gladyshevsky*, Metallkunde und Metallphysik der Supraleiter, S. 91. Moskau: Nauka. 1965.
- ³⁴ *H. von Philipsborn*, Mischsysteme von Verbindungen des Cr₃Si-Typs und deren Polymorphie-Erscheinungen. Zürich: Juris-Verlag. 1964.
- ³⁵ *E. A. Linton* N.-Y., Superconductivity. London-New York: Wiley. 1962.