

III. Schlußbemerkung

Bei einer Anzahl der in der Tabelle aufgeführten Moleküle (Anilinderivate) haben wir für einen Teilbetrag ihrer Momente Eigenrelaxationszeiten τ_g bzw. τ_r festgestellt, die um fast eine Größenordnung kleiner sind als diejenigen Werte, welche für die Orientierung der mit den Molekülen festverbundenen Momente üblich sind. Diese Moleküle erscheinen daher als bestens geeignete Beispiele, wenn man inmitten des Dispersions- und Absorptions-Gebietes, d. h. im cm- und mm-Wellengebiet, mehr direkt jene Abweichungen von den einfachen DEBYE-Kurven beobachten will, welche als Folge der durch die Molekülstruktur bedingten Aufspaltung in mehrere Relaxationsmechanismen auftreten sollten. Es läßt sich

allerdings nicht absehen, wieweit die Schlußfolgerungen aus solchen Messungen im Dispersionsgebiet wesentlich über die hier nach der $\tau(\text{eff})$ -Methode gewonnenen Resultate hinausgehen werden; denn dazu müßten die ϵ', ϵ'' -Messungen an den sehr verdünnten Lösungen bis zum mm-Wellengebiet mit sehr großer Genauigkeit durchgeführt werden. Weil aber die Umorientierung der Momentkomponente μ_r , welche wir mit Eigenrelaxationszeiten $\tau_g < 0,2 \cdot 10^{-11}$ sec charakterisieren konnten, bei der $-\text{NH}_2$ -Gruppe nicht nur in einer Drehung, sondern auch in einem Umklappmechanismus bestehen kann, wären genaue Ausmessungen der Frequenzabhängigkeit für diese Art von Molekülen auf jeden Fall lohnend.

Über supraleitende Verbindungen des Niob*

VON ERICH SCHRÖDER

Aus dem Institut für technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforschg. 12 a, 247—256 [1957]; eingegangen am 27. Dezember 1956)

Durch magnetische Übergangsmessungen an 15 Nb—N-Proben unterschiedlichen Stickstoffgehalts ist es möglich, dem von BRAUER und JANDER aufgestellten Phasendiagramm des Systems Nb—N die Übergangstemperaturen zur Supraleitung zuzuordnen^{1, 2}. Dabei erweisen sich die hexagonalen Modifikationen NbN I und Nb₂N bis 1,94° K als nicht supraleitend. Die höchsten Sprungpunkte kommen der Phase mit Steinsalzgitter — NbN III — zu. Präparate, die mit geringen Sauerstoffbeimengungen verunreinigt sind, durchlaufen die Übergangskurven reversibel, dagegen zeigen die von Sauerstoff völlig freien Proben einen Hysteresiseffekt, wie er bei einer Überhitzung auftreten sollte. Die Ursache dieser Erscheinung kann noch nicht eindeutig aufgeklärt werden. Die Sprungpunkte der Präparate mit kubischem Gitter sind gemäß $T_k = a V^{1/3}$ von dem Volumen der Elementarzelle abhängig.

Die Anfangssteigungen der Schwellwertkurven liegen bei äußeren Feldern bis zu 150 Oe zwischen —120 und —240 Oe/Grad in guter Übereinstimmung mit kalorischen Messungen von ARMSTRONG. Im Gegensatz dazu werden an einem Sinterstäbchen Steigungen der Schwellwertkurve bis —11 500 Oe/Grad gemessen, die mit einer netzartigen Aufspaltung der s-leitenden Bereiche bei großen äußeren Feldern zu erklären sind.

Die reine β -Phase des NbD und NbH wird oberhalb 1,94° K nicht supraleitend, doch wird der Sprungpunkt des Nb bei geringem Einbau von Deuterium (bis 9 Atom-%) etwas erhöht. Parallel dazu läuft eine Gitteraufweitung.

Die Übergangsmetalle der 4. und 5. Periode bilden nach HÄGG^{3, 4} mit den Elementen Bor, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff Einlagerungsverbindungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Metalloidatome in den Zwischenräumen des Metallgitters aufgenommen werden. Die Elemente H, B, C, N und O haben die kleinsten Atomradien unter den Metalloiden, wenn man das Atom in erster Näherung

als kugelförmig ansieht, und sind damit zum Einbau in Gitterlücken besonders geeignet. Der Sauerstoff kommt allerdings als Einlagerungselement nicht in Betracht, weil er mit allen Metallen Ionenverbindungen eingeht und das O^{2-} -Ion einen ungleich größeren Ionenradius besitzt.

Von dem in der 5. Spalte des Periodensystems stehenden Niob sind Verbindungen mit allen ge-

* Von der Naturwissenschaftlich-Philosophischen Fakultät der Technischen Hochschule in Braunschweig genehmigte gekürzte Fassung einer Dissertation.

¹ G. LAUTZ u. E. SCHRÖDER, Z. Naturforschg. 11 a, 517 [1956].

² G. LAUTZ u. E. SCHRÖDER, Z. Naturforschg. 11 a, 767 [1956].

³ G. HÄGG, Z. phys. Chem., Abt. B, 6, 221 [1929].

⁴ G. HÄGG, Z. phys. Chem., Abt. B, 12, 33 [1931].



nannten Metalloiden bekannt. Durch neuere Arbeiten von BRAUER und HERMANN⁵ und BRAUER und JANDER⁶ sind die Systeme Nb—N und Nb—H bzw. Nb—D genau erforscht. Danach existiert das Niobnitrid in vier Modifikationen, NbN I, NbN II, NbN III und Nb₂N genannt. Die beiden ersten sind Niedertemperatur-Modifikationen. Sie finden sich vor, wenn die Stickstoffkonzentration höher ist als der Formel NbN_{0,95} entspricht und die Darstellungstemperatur 1300° C nicht überschreitet. Beide Formen haben ein hexagonales Gitter. Wird reines Niob bei Temperaturen oberhalb 1450° C unter 1 Atm. Stickstoff längere Zeit geglüht, so bildet sich eine Modifikation mit NaCl-Gitter, das NbN III. Abnehmen der Stickstoffgehalt verursacht eine tetragonale Deformation der kubischen Phase. Für diese deformierte Form des NbN III besteht ein schmales Homogenitätsgebiet zwischen NbN_{0,79} und NbN_{0,75}. Eine weitere Abnahme des Stickstoffgehaltes begünstigt die Bildung des hexagonalen Nb₂N, das bis zu einer Grenzzusammensetzung NbN_{0,50} zusammen mit der tetragonalen Form auftritt, zwischen NbN_{0,50} und NbN_{0,40} aber ebenfalls ein Homogenitätsgebiet besitzt. Unterhalb ihrer unteren Grenze tritt die Phase Nb₂N neben dem Niobmetall auf (Abb. 1).

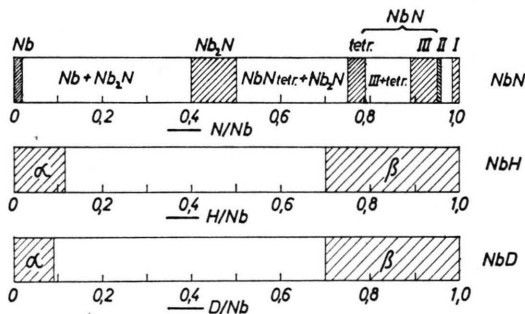


Abb. 1. Phasendiagramme von Nb—N, Nb—H und Nb—D nach BRAUER und JANDER⁶ und BRAUER und HERMANN⁵ (siehe Anm. ¹⁶).

Das System Nb—H besitzt zwei Homogenitätsgebiete. Die α-Phase erstreckt sich vom reinen Niob bis zu einer Einlagerung von 9,9 Atom-% Wasserstoff und besitzt wie das Niob ein kubisch-raumzentriertes Gitter. Die Gitterkonstante wächst mit zunehmendem H₂-Gehalt von $a = 3,295 \text{ \AA}$ auf $3,307 \text{ \AA}$

an der Grenze der α-Phase. Bei weiterer Anreicherung mit H₂ tritt eine zweite Phase, die sog. β-Phase, auf. Diese liegt von einer Zusammensetzung an, die der Formel NbH_{0,70} entspricht, allein vor. Die Beschreibung der Atomlagen dieser Phase gelingt mit einem rhombisch-flächenzentrierten Gitter.

Das Deuterid verhält sich ähnlich wie das Hydrid. Die Grenzen der α- und β-Phase liegen nahezu bei den gleichen Zusammensetzungen wie beim Hydrid.

Das von ASCHERMANN, FRIEDERICH, JUSTI und KRAMER⁷ als supraleitend entdeckte NbN gehört bis heute zu den Substanzen mit den höchsten Sprungpunkten. Von den übrigen Einlagerungsverbindungen des Nb werden NbC⁸, NbB⁹ und NbH⁷ ebenfalls supraleitend. Bis 2° K nicht s-leitend werden Nb₃B₄, NbB₂ und nach den vorliegenden Untersuchungen einige Modifikationen des NbN und NbH.

1. Experimentelles

Die Erzeugung der tiefen Temperaturen erfolgte zwischen 20,4° K und 10° K durch Abpumpen eines Wasserstoffbades, unter 4,2° K durch Abpumpen eines Heliumbades. Der Temperaturbereich zwischen 10 und 4,5° K konnte mit Hilfe des Desorptionsverfahrens überbrückt werden¹⁰.

Für die Temperaturmessung erwies sich ein Kohle-Widerstandsthermometer¹¹ als außerordentlich handlich und zuverlässig. Dies war ein handelsüblicher 0,5-Watt-Radiowiderstand der Firma RCA (Radio Corporation of America), der unterhalb 20° K einen mit fallender Temperatur nach einer e-Funktion wachsenden Widerstand besaß. Hiermit konnten bei 20° K Temperaturdifferenzen von 0,02°, bei 2° K solche von 0,0001° ohne besonderen Aufwand gemessen werden. Die Eichung erfolgte an einem Helium-Gasthermometer konstanten Volumens, an den Fixpunkten des Wasserstoffs, am Siedepunkt des Heliums und an dem Sprungpunkt von reinstem Thallium. Thermometer und Probe standen durch Kupferverbindungen in gutem Wärmekontakt miteinander.

Die Messung des Übergangs zur Supraleitung wurde nach der magnetischen Methode vorgenommen, da die Proben in Glasröhrchen eingeschmolzene Pulverpräparate waren. Eine Feldspule erzeugte ein Meßfeld bis zu 145 Oe, dessen Verdrängung infolge des MEISSNER-Effekts mit Hilfe einer Induktionsspule und eines ballistischen Galvanometers gemessen werden konnte. Die Verminderung der Galvanometerausschläge bei Eintritt der Supraleitung betrug nur 30–40%, weil die kleinen Substanzmengen das von der Spule umschlossene Volumen weniger als zur Hälfte ausfüllten.

⁵ G. BRAUER u. J. HERMANN, Z. anorg. allg. Chem. **274**, 11 [1953].

⁶ G. BRAUER u. J. JANDER, Z. anorg. allg. Chem. **270**, 160 [1952].

⁷ G. ASCHERMANN, E. FRIEDERICH, E. JUSTI u. J. KRAMER, Phys. Z. **42**, 349 [1941].

⁸ W. MEISSNER u. H. FRANZ, Naturwiss. **18**, 418 [1930].

⁹ J. K. HULM u. B. T. MATTHIAS, Phys. Rev. **82**, 273 [1951].

¹⁰ F. SIMON, Phys. Z. **27**, 780 [1926].

¹¹ E. H. QUINNELL, Rev. Sci. Instrum. **23**, 213 [1952].

2. Meßergebnisse und Folgerungen

a) System Nb – N

Für die Supraleitungsmessung am System Niob – Stickstoff standen 15 Proben mit unterschiedlichem Stickstoffgehalt zur Verfügung, die von BRAUER und JANDER⁶ hergestellt, analysiert und auf Kristallstruktur und Gitterkonstanten hin untersucht worden waren. (Über Herstellungsverfahren und Analysenmethode siehe Anm. ⁶.)

Die Präparate stammten aus zwei Herstellungsserien. Durch die Benutzung einer nicht ganz luftdichten Apparatur waren 7 Proben durch geringe Sauerstoff Beimengungen verunreinigt. Die Korngröße der pulverförmigen Präparate war so, daß die sauerstoffhaltigen sämtlich durch ein Sieb von 6400 Maschen/cm², die sauerstofffreien durch ein Sieb von 10 000 Maschen/cm² fielen. Um sicher zu sein, daß diese Korngrößen keinen Einfluß auf den Beginn oder die Form des Überganges vom supraleitenden in den normalleitenden Zustand hatten, wurde eine der sauerstoffhaltigen Proben in einer Reibschale so weit zerkleinert, bis auch sie durch ein Sieb von 10 000 Maschen/cm² fiel. Die vorher und nachher aufgenommenen Übergangskurven deckten sich vollkommen.

Die Meßergebnisse sind in Tab. 1 und Abb. 2 und 3 zusammengefaßt. Das von BRAUER und JANDER⁶ zur Analyse benutzte Verfahren ergibt den Metalloidgehalt der Präparate zwar sehr genau, dessen Aufteilung in Sauerstoff und Stickstoff aber nur annähernd. Es gilt lediglich als sicher, daß der Sauerstoffanteil bei keiner Probe 10% des gesamten Metalloidanteils überschreitet¹². Die Schreibweise Nb(N+O)_x in der 2. Spalte der Tab. 1 soll andeuten, daß neben Stickstoff kleine Mengen Sauerstoff in das Niobgitter eingebaut wurden, wobei *x* den gesamten Metalloidgehalt angibt. Alle in den Spalten 7 bis 9 der Tab. 1 angegebenen Temperaturen wurden bei Meßfeldstärken von 145 Oe gemessen. Die in Abb. 2 und 3 eingetragenen Meßpunkte wurden beim Einschalten des Meßfeldes erhalten.

Die Steilheit der Übergangskurven ist bei den Präparaten, die im Phasengebiet des NbN III und des Nb oder in deren näherer Umgebung liegen, größer als bei solchen, die den Mischphasen zu-

geordnet sind. Dies ist nur so zu erklären, daß die Präparate der Mischphasen in bezug auf ihre Supraleitfähigkeit inhomogen sind, derart, daß einzelnen Bereichen verschiedene Sprungtemperaturen zuzuordnen sind. Diese Bereiche müssen in ihrer Ausdehnung größer als 10⁻⁷ cm sein, weil das RÖNTGEN-Diagramm sie nebeneinander registriert, jedoch kleiner als die Eindringtiefe λ , so daß das Meßfeld die hoch-springenden Teilchen völlig durchdringt, solange die an sie angrenzenden tiefer springenden Teilchen nicht s-leitend geworden sind. Erst wenn ein aus vielen Teilchen unterschiedlicher Phase bestehender Bereich, der in seiner Ausdehnung größer als die Eindringtiefe ist, s-leitend geworden ist, kann eine Feldverdrängung erfolgen. Auf diese Weise bleibt der Abfall der Übergangskurve kontinuierlich. Er müßte bei einer größeren Mischung der Phasen stufenweise erfolgen, so daß ein erster Abfall bei der Übergangstemperatur der höher springenden Phase und ein zweiter bei der Übergangstemperatur der tiefer springenden Phase erfolgt. Es ist nicht denkbar, daß sich das Präparat als Ganzes über einen so weiten Temperaturbereich im Zwischenzustand befindet, dessen Ursache ein großer Entmagnetisierungsfaktor wäre. Letzterer hängt von der Form der Probe allein ab. Man müßte dann für alle Präparate im Gegensatz zum Experiment wenigstens annähernd eine Übereinstimmung in der Breite der Übergangskurven finden.

Bei den hochnitridierten Proben erfolgte der Übergang Normalleitung – Supraleitung zunächst nur sehr zögernd, woraus zu schließen ist, daß nur ein geringer Anteil der Probe bei den höheren Temperaturen in den s-leitenden Zustand übergeht. Wahrscheinlich beginnen einige Bereiche der Präparate schon oberhalb der in der 7. Spalte der Tab. 1 angegebenen Temperaturen supraleitend zu werden, denn die Empfindlichkeit des Galvanometers, dessen Ausschlagsänderung proportional dem Raum ist, aus dem das Feld austritt, läßt eine zuverlässige Messung erst zu, wenn mindestens 4% des Volumens der Probe s-leitend geworden sind.

Die Meßpunkte in der Abb. 2, die beim Abkühlen und Erwärmen aufgenommen wurden, fallen nicht immer zusammen. Bei letzteren ist der Gesamtaus-

¹² Durch freundliche Mitteilung von Herrn Prof. BRAUER wurde uns kurz vor Abschluß dieser Arbeit bekannt, daß die von BRAUER und JANDER⁶ gemachten Angaben über den Sauerstoffgehalt nur annähernd richtig sind und mit beträchtlichen relativen Fehlern behaftet sein können. Da

der Sauerstoffgehalt ohnehin klein war und nach der Mitteilung von Herrn Prof. BRAUER eher zu hoch als zu niedrig angegeben wurde, wirkt sich dies auf die Deutung der Ergebnisse nicht wesentlich aus.

Probe Nr.	Zusammensetzung (s. Anm. *)	Kristallstruktur	Gitterkonstante (s. Anm. *) Å	Achsenverhältnis (s. Anm. *)	Probe fällt durch ein Sieb von (Maschen/cm ²)	Beginn des Übergangs bei (°K)	Mitte der Übergangskurve bei (°K)	Probe vollständig leitend bei (°K)	Aus Mitte des Übergangs: $\left(\frac{dH_k}{dT}\right)_{T=T_k}$ (Oe/Grad)	$(T_k)_{H=0}$ (°K)
100	NbN _{1.00}	NbN I (hex.)	$a = 2,950$ $c = 11,252$	3,82	10000	< 1,94	—	—	—	—
94	NbN _{0.94}	NbN III (kub.)	$a = 4,380$	—	10000	13,1	10,62	8,0	—	—
82	NbN _{0.82}	NbN III + NbN tetr.	NbN tetr.: $a = 4,378$ $c = 4,321$	0,987	10000	10,6	8,66	6,4	—	—
80	NbN _{0.80}	NbN III + NbN tetr.	NbN tetr.: $a = 4,377$ $c = 4,323$	0,988	10000	9,7	7,12	5,2	235	8,3
62	NbN _{0.62}	NbN tetr. + Nb ₂ N	Nb ₂ N: $a = 3,042$ $c = 4,985$	1,639	10000	6,1	3,8	< 1,94	—	—
48	NbN _{0.48}	Nb ₂ N (hex.)	$a = 3,050$ $c = 4,954$	1,624	10000	< 1,94	—	—	—	—
19	NbN _{0.19}	Nb ₂ N + Nb	Nb ₂ N: $a = 3,050$ $c = 4,946$	1,622	7500	7,2	5,72	—	120	6,5
0	Nb	Nb (kub. rz)	$a = 3,2948$	—	400	9,4	8,97	8,5	170	9,2
88 + 8	Nb(N + O) _{0.97}	NbN III (kub.)*	—	—	6400	12,1	7,66	6,0	155	9,9
77 + 7	Nb(N + O) _{0.85}	NbN III + NbN tetr.	NbN tetr.: $a = 4,377$ $c = 4,320$	0,987	6400	12,7	9,92	6,0	140	11,0
66 + 10	Nb(N + O) _{0.77}	NbN tetr.	—	—	6400	11,6	6,80	—	210	8,1
58 + 2	Nb(N + O) _{0.60}	NbN tetr. + Nb ₂ N	Nb ₂ N: $a = 3,044$ $c = 4,979$	1,636	6400	6,0	—	—	—	—
38 + 7	Nb(N + O) _{0.46}	Nb ₂ N (hex.)	—	—	6400	< 1,94	—	—	—	—
14 + 3	Nb(N + O) _{0.17}	Nb ₂ N + Nb	—	—	6400	7,1	6,02	5,0	120	7,0
5 + 2	Nb(N + O) _{0.07}	Nb (kub. rz.)	$a = 3,304$	—	6400	6,5	5,28	4,8	210	6,2

* Wahrscheinlich zweiphasig NbN III + NbO₂.

Tab. 1.

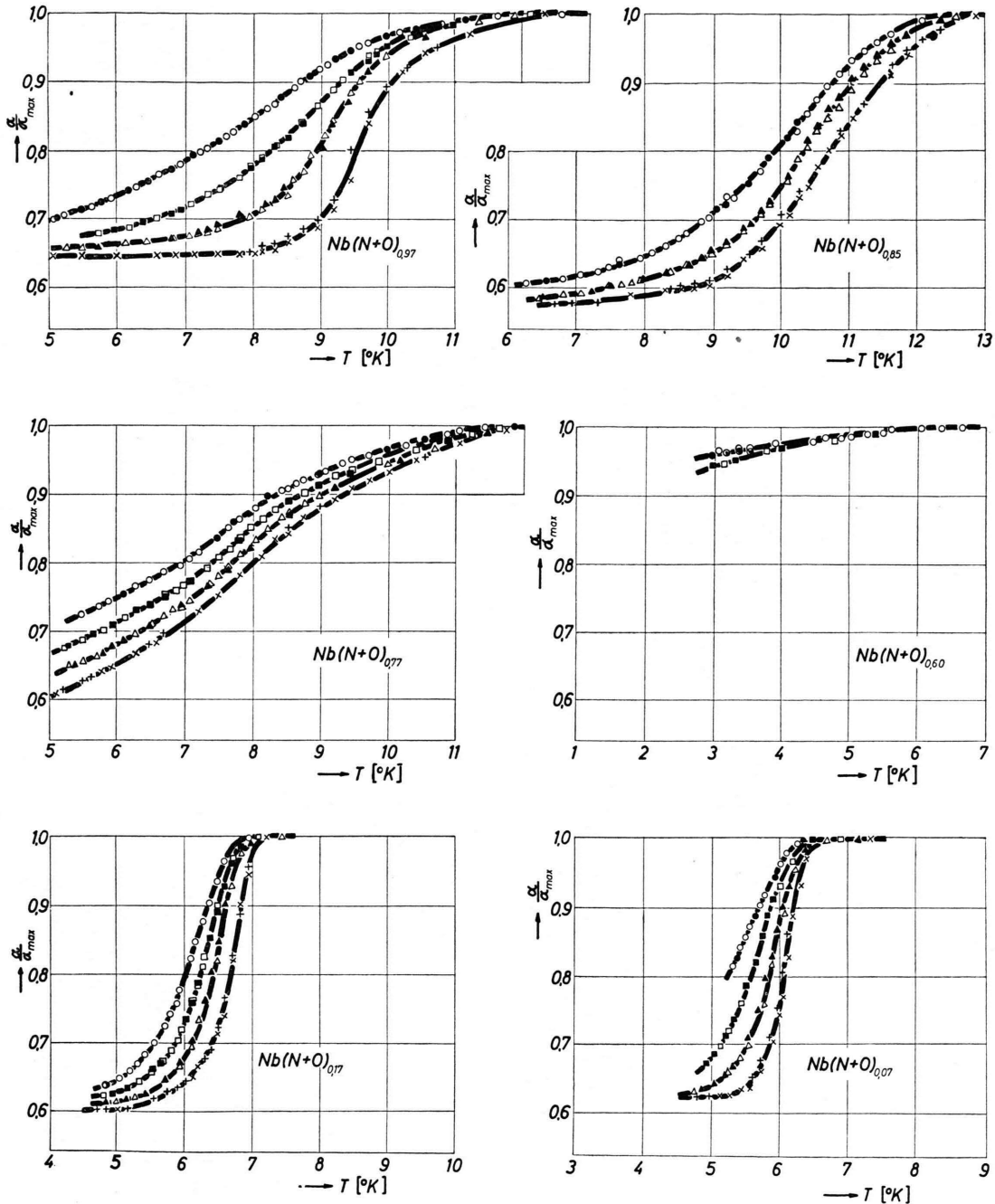


Abb. 2. Übergangskurven der sauerstoffhaltigen Proben.
 Meßfeldstärke [Oe]: 145 109 72,5 36,2
 Abkühlung: ○ □ △ ×
 Erwärmung: ● ■ ▲ +

schlag etwa 0,7% kleiner. Der Effekt ist aber so gering, daß er jenseits der exakten Meßgenauigkeit liegt und nur auf Grund von zahlreichen Messungen an sonst hysterese-freien Proben, bei denen immer

wieder die Tendenz einer Verlagerung der Abkühlkurve gegenüber der Erwärmungskurve nach tiefen Temperaturen hin festgestellt wurde, auffiel. Beim Ausschalten des Meßfeldes wird das magnetische

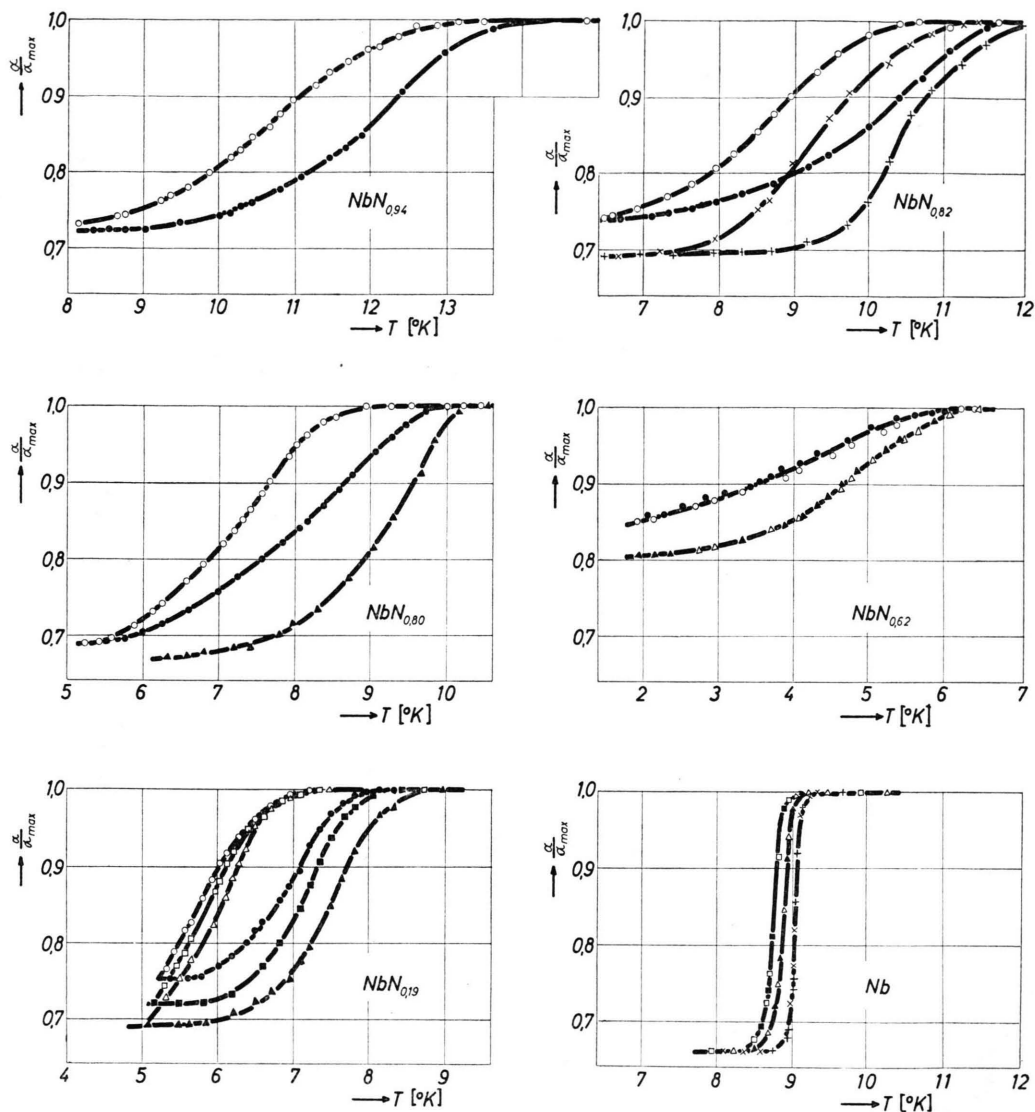


Abb. 3. Übergangskurven der sauerstofffreien Proben. Markierungen wie in Abb. 2.

Moment der s-leitenden Bereiche nur teilweise aufgehoben. Ein mit abnehmender Temperatur zunehmender Restanteil bleibt irreversibel eingefroren. Infolgedessen ergibt sich eine Verbreiterung aller Sprungkurven nach tiefen Temperaturen hin. Da beim Messen der Abkühlkurve der letzte Ausschaltvorgang bei einer höheren Temperatur erfolgt als der nächste Einschaltvorgang, bei der Erwärmungskurve hingegen der letzte Ausschaltvorgang bei einer tieferen Temperatur als der nächste Einschaltvorgang ausgeführt werden, resultiert insgesamt eine Verschiebung der Erwärmungskurve gegenüber der Abkühlungskurve nach tieferen Temperaturen hin.

Das Verhalten der sauerstofffreien Proben unterscheidet sich in einem Punkt von dem der sauerstoffhaltigen Präparate. Die Übergangskurven der reinen Nb—N-Proben werden nicht annähernd reversibel durchlaufen. Die Erwärmungskurve ist gegen die beim Abkühlen erhaltene Kurve stellenweise um mehr als ein Grad nach höheren Temperaturen hin verschoben. Es lag zunächst nahe, diesen Effekt als nicht reell zu betrachten, sondern dessen Ursache in apparativen Mängeln, z. B. in einem schlechten Wärmeaustausch zwischen der Probe und dem Widerstandsthermometer zu suchen, zumal die Messung an dieser Probenreihe zeitlich vor der an den sauerstoff-

haltigen lag, die keine Hysterisis zeigen. Schon die Tatsache, daß sämtliche sauerstoffhaltigen Proben hysterisefrei sind, obwohl sie bei der Messung genau wie die anderen behandelt wurden, entkräftet den anfänglichen Verdacht eines mangelhaften Wärmeaustausches.

Um ganz sicher zu sein, daß die Hysterisis reell ist, wurde die Zeit, während der die Temperatur abfiel, um die Proben von den ersten Anzeichen der Supraleitung in den vollständig s-leitenden Zustand überzuführen, zwischen 5 Minuten und 2 Stunden variiert. Trotz dieser sehr verschiedenen Abkühlgeschwindigkeit durchliefen die Proben dieselben Übergangskurven (Abb. 4). Dieser Befund schließt weiterhin die Möglichkeit aus, daß die Wärmeleitung durch die dünne Wand der Glasröhrchen oder innerhalb des pulverförmigen Probenmaterials schlecht war und die Hysterisis nur vortäuschte.

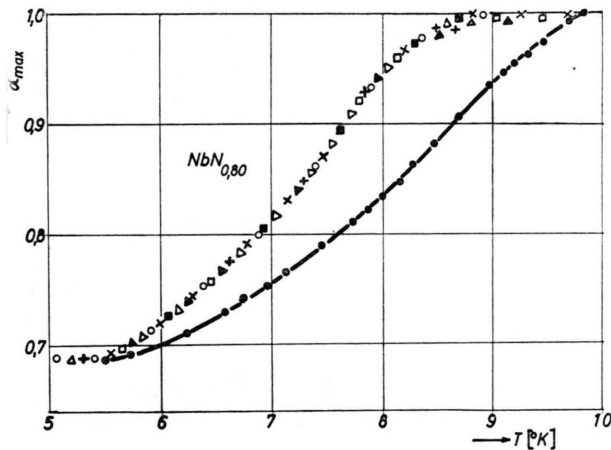


Abb. 4. Übergangskurve des Präparats $\text{NbN}_{0,80}$.

	vor dem Öffnen	nach dem Füllen mit He	mit Luft
Abkühlungskurve	○	□	△
Erwärmungskurve	●	■	▲

Abkühlgeschwindigkeit $0,055^\circ/\text{Minute}$ ×.
Abkühlgeschwindigkeit $1,0^\circ/\text{Minute}$ +.

Um die Ursache der Hysterisis aufzuklären, wurden einige Röhrchen geöffnet und sowohl die Körnung des Pulvers als auch die Schutzgasfüllung

— die Präparate waren nach der Herstellung mit einer Wasserstofffüllung von 0,7 Atm. eingeschmolzen — geändert. Nach jeder Manipulation, die ein Öffnen der Röhrchen erforderte, verschwand die Hysterisis, ganz gleich, ob die Körnung verfeinert wurde oder nicht oder ob Wasserstoff, Helium oder Luft als Füllgas verwandt wurden (Abb. 4). Die ursprünglich nur beim Abkühlen durchlaufene Kurve wurde nun reversibel auch beim Erwärmen durchlaufen, und zwar innerhalb der Meßgenauigkeit exakt. Selbst nachdem das Röhrchen Luft als Füllgas enthielt, die bei der Temperatur des festen Wasserstoffs praktisch keinen Dampfdruck mehr hat, wurde keine Hysterisis gefunden, die hier unbedingt hätte auftreten müssen, wenn die Irreversibilität durch schlechten Wärmeaustausch innerhalb des Röhrchens vorgetäuscht worden wäre. Die Ursache dieses Verhaltens konnte nicht eindeutig aufgeklärt werden. Vermutlich spielt die lange Lagerzeit der Proben eine Rolle. Sie wurden nach der Herstellung 5 Jahre lang in den abgeschmolzenen Röhrchen unter Wasserstoffatmosphäre aufbewahrt. Möglicherweise wird bei dem Luftereinbruch beim Öffnen der Röhrchen an der Oberfläche der Teilchen Sauerstoff angelagert, der dort Gitterstörungen verursacht und dadurch die Bildung von normalleitenden Keimen fördert. Solche Störungen müßten dann durch den jahrelangen Einfluß des Wasserstoffs rückgängig gemacht werden¹³. Die sauerstoffhaltigen Proben dagegen haben Sauerstoffeinschlüsse auch im Innern der Teilchen, so daß die Bildung von n-leitenden Keimen unabhängig von einer Sauerstoffeinkwirkung gefördert werden kann. Die Proben $\text{NbN}_{0,62}$ und Nb , die ohne Hysterisis gezeichnet worden sind (Abb. 3), wurden erst gemessen, nachdem sie schon einmal geöffnet und wieder verschlossen worden waren. Es ist anzunehmen, daß wenigstens das $\text{NbN}_{0,62}$ vor dem Öffnen auch eine Hysterisis gezeigt hätte.

Die Temperaturen, bei denen während des Abkühlens die ersten Anzeichen der Feldverdrängung auftreten und beim Erwärmen der normalleitende Zustand wiederhergestellt wird, unterscheiden sich nicht meßbar, lediglich in der Mitte des Übergangs weichen die Erwärmungs- und Abkühlungskurven erheblich voneinander ab. Daraus ergibt sich, daß gerade die Bereiche, die erst bei tieferen Temperaturen supraleitend werden, eine zusätzliche Energie-

¹³ Nach einer freundlichen Mitteilung von Herrn Prof. E. JUSTI verlieren NbN -Proben ihren hohen Sprungpunkt im Laufe der Zeit, wenn sie der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt sind.

Danach zersetzt sich NbN bei Anwesenheit von Wasser unter Bildung von Nioboxyd und Ammoniak.

zufuhr, also höhere Temperaturen erfordern, um in den Normalzustand zurückzukommen. Solche Erscheinungen könnte man als Überhitzung deuten, die im Gegensatz zur Unterkühlung, dem umgekehrten Fall, nur selten an Supraleitern beobachtet wird¹⁴.

Mit den 15 Präparaten von unterschiedlichem Stickstoffgehalt war es möglich, eine systematische Abhängigkeit der Übergangstemperaturen in dem von BRAUER und JANDER⁶ aufgestellten Phasendiagramm darzustellen. Abb. 5 zeigt das Ergebnis. Die eingetragenen Temperaturen sind der Spalte 7 der Tab. 1 entnommen, sind also die Temperaturen, bei denen die ersten Anzeichen der Supraleitung festgestellt wurden. Die sauerstoffhaltigen Proben wurden bei der Eintragung ihrer Übergangstemperaturen in das Phasendiagramm so behandelt, als bestände ihr gesamter Metalloidgehalt aus Stickstoff.

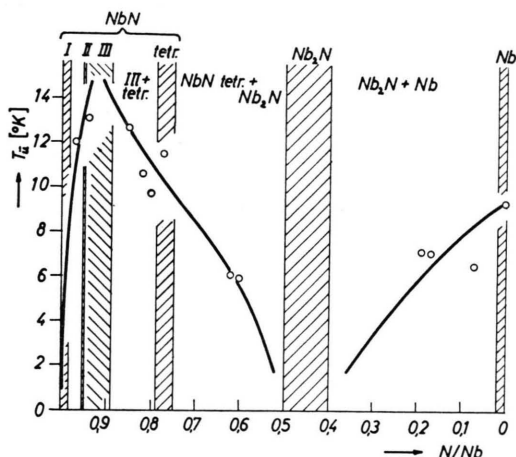


Abb. 5. Phasendiagramm des Systems Nb—N mit Sprungtemperaturen als Funktion des Verhältnisses N/Nb (siehe Anm. 16).

Das ist aus zwei Gründen zu vertreten: Einmal ist der Sauerstoffanteil sehr gering, dann haben BRAUER und JANDER⁶ festgestellt, daß diese Proben sich in bezug auf die Gitterkonstanten und die Kristallstruktur so verhalten, als enthielten sie nur Stickstoff als Nichtmetall.

Die beiden hexagonalen Modifikationen — NbN I und Nb₂N — werden nach den vorliegenden Befunden oberhalb 1,94° K nicht supraleitend. Von der stöchiometrischen Verbindung Nb₂N ist seit den Untersuchungen von ASCHERMANN und JUSTI¹⁵ bekannt, daß sie noch bis 9,5° K normalleitend war, doch waren andere Autoren^{17, 20} bisher der Meinung, daß mit steigender Stickstoffaufnahme auch die Übergangstemperaturen zu höheren Werten verschoben würden. Es ist daher erstaunlich, daß gerade das Präparat NbN_{1,00} bis zu Heliumtemperaturen hinunter keine Anzeichen von Supraleitung zu erkennen gibt. Dieses Verhalten wird erst durch die von BRAUER und JANDER⁶ festgestellte hexagonale Modifikation dieses Präparates verständlich.

Die höchsten Sprungtemperaturen sind der kubisch-flächenzentrierten Form NbN III zugeordnet. Die Probe NbN_{0,94}, die als einzige in das Existenzgebiet des NbN III fällt, beginnt bei 13,1° K in den s-leitenden Zustand überzugehen. Sie liegt nach dem von BRAUER und JANDER⁶ veröffentlichten Phasendiagramm¹⁶ nahe an der Grenze des Existenzgebietes der kubischen Phase. Es ist möglich, daß Proben mit der Zusammensetzung, die etwa der Formel NbN_{0,92} entsprechen würde, höhere Übergangstemperaturen aufweisen, wie sie z. B. bei Untersuchungen anderer Autoren auch gefunden werden^{7, 17–21}. Darauf deutet auch der Gang der Kurve in Abb. 5 hin. Die Sprungtemperaturen beginnen, von der stöchiometrischen Verbindung NbN ausgehend, unterhalb 1,94° K und steigen in das Homogenitätsgebiet des NbN III hinein steil an. Das sich anschließende Maximum kann nicht genau bestimmt werden, weil Proben entsprechender Zusammensetzung fehlen. Die Sprungtemperaturen fallen mit Eintritt in die tetragonale Phase wieder ab und liegen im Homogenitätsgebiet des hexagonalen Nb₂N wieder unterhalb 1,94° K. Ausgehend vom reinen Nb, das nach unseren Messungen bei 8,97° K zu 50% s-leitend ist, fallen die Sprungtemperaturen mit steigendem Stickstoffgehalt und mit Annäherung an die

¹⁴ T. E. FABER, Proc. Roy. Soc., Lond. A **219**, 75 [1953].

¹⁵ E. JUSTI u. G. ASCHERMANN, Wiss. Veröff. a. d. Ostram-Konzern, Bd. 6, Springer-Verlag, Berlin 1944, S. 415.

¹⁶ Nach einer freundlichen Mitteilung von Herrn Prof. BRAUER vom 28. 11. 1956 sind die Phasengrenzen NbN I — NbN II — NbN III nicht nur vom Stickstoffgehalt des Präparates abhängig, sondern auch von der Darstellungstemperatur. Danach begünstigen niedrige Nitridierungstemperaturen die Verschiebung der Phasengrenzen nach geringeren Stickstoffgehalten.

¹⁷ H. RÜGENER, Z. Phys. **132**, 446 [1952].

¹⁸ D. B. COOK, W. M. ZEMANSKY u. H. A. BOORSE, Phys. Rev. **79**, 1021 [1950].

¹⁹ F. H. HORN u. W. T. ZIEGLER, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2762 [1947].

²⁰ A. SELLMAIER, Z. Phys. **141**, 550 [1955].

²¹ F. C. HALEY u. D. H. ANDREWS, Phys. Rev. **89**, 821 [1953].

nicht s-leitende hexagonale Phase Nb_2N . Einschränkend muß aber darauf hingewiesen werden, daß die Abb. 5 im Gebiet hoher Stickstoffkonzentrationen die Phasenverhältnisse nur unvollkommen wiedergibt, da die Temperaturabhängigkeit der Phasengrenzen nicht enthalten ist.

Es ist bekannt, daß eine Substanz mit kubischem Gitter im allgemeinen einen höheren Sprungpunkt hat als eine hexagonale. Von den zehn s-leitenden Elementen mit hexagonalem Gitter werden acht erst unterhalb 1°K , nur zwei — nämlich Thallium und Lanthan — oberhalb 1°K s-leitend. Dagegen springen alle acht als supraleitend bekannten Elemente mit kubischem Gitter oberhalb 1°K . Diese Tendenz läßt sich auch bei supraleitenden Verbindungen beobachten und ist in den vorliegenden Untersuchungen ganz besonders auffällig.

Nach den Untersuchungen von MATTHIAS²² wird die Höhe des Sprungpunktes von der Gitterkonstanten bzw. dem Volumen der Elementarzelle wesentlich beeinflußt. Nimmt man eine Abhängigkeit der Form $T_k = a \cdot V^x$ (V = Volumen der Elementarzelle; a = Konstante) an, dann ergibt sich für den Exponenten $x = d \log T_k / d \log V$ aus Messungen von SHOENBERG²³ am Zinn $x = 10$, aus Messungen von RÖGENER¹⁷ am NbN $x = 9$ und aus den vorliegenden Untersuchungen, wenn nur die kubischen Präparate $\text{NbN}_{0,94}$, $\text{NbN}_{0,82}$ und $\text{NbN}_{0,80}$ berücksichtigt werden, $x = 11$. Trägt man für diese drei Proben $\log T_k$ über $\log V$ auf, so liegen die Werte aller drei Proben genau auf einer Geraden, was die von MATTHIAS angenommene Gesetzmäßigkeit qualitativ und quantitativ bestätigt.

Außer den bereits genannten Arbeiten liegen zahlreiche andere über das Niobnitrid vor. Nach Messungen von JUSTI²⁴ verlor ein aus Niobpulver mit einem Zusatz von 1% Vanadin gesintertes und nitriertes Formstück seinen elektrischen Widerstand schon bei 18°K . Es ist wahrscheinlich, daß der Vanadiumzusatz das Gitter des NbN dehnt und dadurch den Sprungpunkt erhöht.

COOK, ZEMANSKY und BOORSE¹⁸ und HORN und ZIEGLER¹⁹ fanden bei magnetischen Übergangsmessungen an Pulverpräparaten Übergangstemperaturen zwischen $16,2$ und $11,4^\circ\text{K}$. Die Proben fielen ihrer Zusammensetzung gemäß alle nicht in das Gebiet des NbN III, obwohl die RÖNTGEN-Diagramme Stein-

salzgitter zeigten. Untersuchungen von SELLMAYER²⁰ an NbN-Hohlzylindern ergaben Sprungtemperaturen zwischen 14 und 16°K . Nach ASCHERMANN, FRIEDERICH, JUSTI und KRAMER⁷ verschwand der elektrische Widerstand von Sinterproben zwischen 14 und 16°K . Im gleichen Temperaturintervall werden die meisten der von RÖGENER¹⁷ nach der elektrischen Methode gemessenen NbN-Drähte s-leitend.

Die Variation der Meßfeldstärke bei den eigenen Versuchen liefert gleichzeitig die Abhängigkeit der Übergangskurven nach Form und Lage vom äußeren Magnetfeld. Abb. 6 zeigt die aus der Verschiebung der Mitte der Übergangskurven erhaltenen Schwellwertkurven. Die Steigung liegt bei allen Proben zwischen -120 und -240 Oe/Grad . Dies sind auffallend niedrige Werte im Vergleich zu Messungen an einem NbN-Sinterstäbchen, wo eine Anfangssteigerung von -5500 Oe/Grad zu beobachten ist. Interessant ist, daß sowohl die Schwellwertkurve des Sinterstäbchens als auch die einiger Pulverpräparate bis zu Feldern von 150 Oe negative Krümmungsradien haben. Eine solche Anomalie haben HALEY und ANDREWS²¹ bei der Messung von kritischen Stromstärken an NbN-Drähten ebenfalls gefunden. Nach JUSTI²⁴ haben Sinterproben Steigungen der Schwellwertkurven von mehr als $30\,000\text{ Oe pro Grad}$. Bei diesen Proben war von außen nach innen ein Konzentrationsgefälle des Stickstoffs vorhanden, derart, daß die äußere Schicht die stöchiometrische Verbindung NbN enthielt, der Kern aber aus reinem Niob bestand. Auf diese Weise erreichte JUSTI²⁴, daß der Suprastrom in der Schicht günstiger Zusammensetzung floß.

Aus kalorischen Messungen von ARMSTRONG²⁵ ergab sich ein Sprung der spezifischen Wärme von $\Delta c = 0,023\text{ cal/Mol}$. Das entspricht einer Anfangssteigung der Schwellwertkurve von -257 Oe/Grad . Diesem Wert ist eine größere Bedeutung beizumessen als den aus direkten Messungen erhaltenen. Letztere streuen bei Berücksichtigung von Ergebnissen anderer Autoren^{7, 18} über mehrere Größenordnungen, weil bei der direkten Messung die von MENDELSSOHN und MOORE²⁶ bei supraleitenden Verbindungen vermutete Schwammstruktur die Vorgänge verkompliziert. Da jedoch die hier bei Feldern bis zu 150 Oe erhaltenen Steigungen der Schwellwertkurven in der gleichen Größenordnung

²² B. T. MATTHIAS, Phys. Rev. **92**, 874 [1953].

²³ D. SHOENBERG, Proc. Roy. Soc., Lond. A **175**, 49 [1940].

²⁴ E. JUSTI, Vortrag Physikertagung Bonn 1949.

²⁵ G. T. ARMSTRONG, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3583 [1949].

²⁶ K. MENDELSSOHN u. J. R. MOORE, Nature, Lond. **135**, 826 [1935].

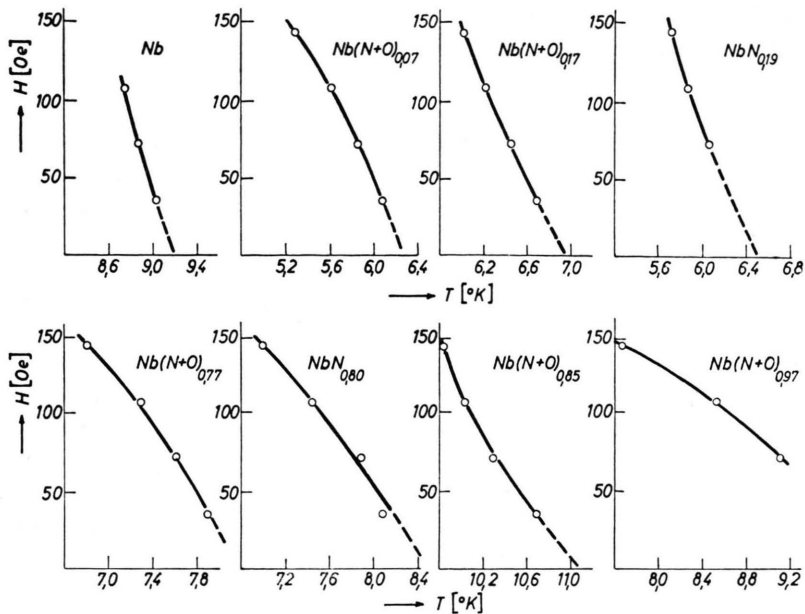


Abb. 6. Schwellwertkurve einiger Nb — N-Präparate.

wie die von ARMSTRONG²⁵ aus kalorischen Messungen erhaltenen liegen, kann geschlossen werden, daß erst bei höheren Feldern eine netzförmige Aufspaltung der s-leitenden Bereiche erfolgt.

b) System Nb — D und Nb — H

Für die Untersuchungen am System Nb — D standen vier stabförmige Proben aus deuteriertem Nb-Blech mit den Zusammensetzungen NbD_{0,11}, NbD_{0,13}, NbD_{0,79} und NbD_{0,80} zur Verfügung. Wegen des geringen Querschnitts der Proben mußte auf eine magnetische Messung verzichtet werden. Daher wurde das Widerstandsverhältnis $R_T/R_{0^\circ\text{C}}$ als Funktion der Temperatur bestimmt.

Die beiden der β -Phase zugeordneten Proben NbD_{0,79} und NbD_{0,80} werden oberhalb 1,94° K nicht s-leitend, dagegen springen die Präparate NbD_{0,11} und NbD_{0,13} bei 8,76 bzw. 9,12° K. Der Sprungpunkt des als Ausgangsmaterial verwandten Nb-Blechs liegt bei 8,54° K. Durch die Aufnahme von schwerem Wasserstoff bis 9,1 Atom-% wird das kubisch-raumzentrierte Gitter des Nb aufgeweitet⁵. Parallel dazu geht eine Sprungpunkterhöhung, wie sie auch beim NbN festgestellt wurde. Ein weiterer Einbau von Deuterium deformiert das Nb-Gitter,

das dabei in die β -Phase übergeht, deren Sprungpunkt nicht über 1,94° K liegt.

Zwei Hydridproben mit den Zusammensetzungen NbH_{0,88} und NbH_{0,99} werden wie die hochdeuterierten Proben oberhalb 1,94° K ebenfalls nicht s-leitend. Nach diesen Ergebnissen neigen wir zu der Auffassung, daß das NbH, wenn es in der reinen β -Phase vorliegt, einen wesentlich tieferen Sprungpunkt als das reine Nb hat, sofern es überhaupt s-leitend wird. — HORN und ZIEGLER¹⁹ stellten durch magnetische Messungen an Pulverpräparaten eine Erniedrigung des Sprungpunktes mit zunehmendem Wasserstoffgehalt fest. Ihr höchsthydriertes Präparat NbH_{0,49} war erst bei 5° K vollständig s-leitend. Das spricht ebenfalls dafür, daß die β -Phase nicht s-leitend wird.

Herrn Professor Dr. E. JUSTI und Herrn Priv.-Doz. Dr. G. LAUTZ bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für wertvolle Hinweise und zahlreiche Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. G. BRAUER danke ich für die Überlassung der Proben, für zahlreiche Hinweise und Ratschläge, Herrn Ing. F. LANGER für die Hilfe bei der Wasserstoff- und Heliumverflüssigung.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat diese Untersuchungen durch ein Stipendium und durch die Bereitstellung von Sachbeihilfen im Rahmen ihres Schwerpunktprogrammes in dankenswerter Weise unterstützt.