

# Über die Supraleitung in den Wolframkarbiden $W_2C$ und $WC$

Von GÜNTER LAUTZ \* und DETLEF SCHNEIDER

Aus dem Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig  
(Z. Naturforsch. 16 a, 1368—1372 [1961]; eingegangen am 6. November 1961)

Magnetische Übergangsmessungen an dem durch besondere Herstellungsverfahren gewonnenen kubisch flächenzentrierten  $W_2C$  zeigen, daß diese Substanz bei 5,2 °K supraleitend wird. Demgegenüber bleiben Sinterkörper aus hexagonalem  $WC$  bis zu 1,8 °K herab normalleitend. Aus ähnlichen Untersuchungen an gesintertem und pulverisiertem  $TaC$  wird der Einfluß der Raumerfüllung auf den magnetischen Verdrängungseffekt quantitativ erfaßt. Aus einer Übertragung dieser Ergebnisse auf die Versuchsergebnisse von  $W_2C$  kann auf einen fast vollständigen MEISSNER-Effekt in dieser Substanz geschlossen werden. Die Meßergebnisse fügen sich gut in empirische Zusammenhänge zwischen den Sprungtemperaturen und der Gitterstruktur, der Größe der Elementarzelle, der Valenzelektronenzahl und der mittleren Masse der Gitterbausteine ein. Die technologische Beschaffenheit und Struktur der Versuchsproben werden eingehend erläutert.

Supraleitungsuntersuchungen an den Karbiden der Übergangsmetalle haben bisher zu einander widersprechenden Ergebnissen geführt. Hauptursache für diese Diskrepanzen ist die bekannte Schwierigkeit, technologisch definierte und möglichst stöchiometrische Verbindungen dieser Stoffgruppe herzustellen. Infolge der in polykristallinem Material vielfach mangelhaften Homogenität der Versuchsproben sind Widerstandsmessungen wegen der möglichen Ausbildung supraleitender Fäden wenig geeignet, sichere Aufschlüsse über die Supraleitung der genannten Werkstoffe zu geben. Aus diesem Grunde sind auch in der vorliegenden Versuchsreihe Bestimmungen der magnetischen Flußverdrängung durchgeführt worden.

Nach elektrischen Messungen von MEISSNER und FRANZ<sup>1</sup> soll das hexagonale Wolframmonokarbid  $WC$  bei 3,5 °K supraleitend werden. Aus den magnetischen Versuchen von ZIEGLER und YOUNG<sup>2</sup> an pulverförmigem Material bis zu 1,8 °K und von MATTHIAS und HULM<sup>3</sup> an erschmolzenen Proben bis zu 1,3 °K herab ergeben sich jedoch keinerlei Andeutungen eines MEISSNER-Effektes.

Das Wolframdikarbid  $W_2C$  existiert in einer hexagonalen und einer kubisch flächenzentrierten Modifikation, wobei in der hexagonalen Struktur

noch eine  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase zu unterscheiden sind und die Umwandlung in das kubische  $W_2C$  erst oberhalb 2300 °K erfolgt<sup>3a</sup>. Je nach den Abkühlungsbedingungen des Herstellungsprozesses ist ein unterschiedliches Gemisch der genannten Phasen zu erwarten. An  $W_2C$  unbekannter Struktur finden McLENNAN, ALLEN und WILHELM<sup>4</sup> aus Widerstandsmessungen eine Übergangstemperatur von 2,8 °K. MATTHIAS und HULM<sup>3</sup> bestimmen den Sprungpunkt an einer hexagonalen kompakten Probe magnetisch zu 2,74 °K. Insbesondere beim Wolframdikarbid scheint eine weitere Klärung der Supraleitungseigenschaften wünschenswert.

Beachtet man ferner, daß auch die Supraleitungstheorie von BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER<sup>5</sup> nicht alle Details über den Zusammenhang zwischen der Sprungtemperatur und dem Kristallgitter, dem Atomabstand, der Masse der Gitterbausteine und der Valenzelektronenzahl zwanglos zu erklären vermag, daß aber einige Abhängigkeiten dieser Art in empirischen Regeln, die meist von MATTHIAS und seinen Mitarbeitern<sup>6-8</sup> aufgestellt worden sind, erfaßt werden, so gewinnen auch von diesem Gesichtspunkt her die Supraleitungsuntersuchungen an den verschiedensten Verbindungen eine grundsätzliche Bedeutung.

\* Jetzt Institut für Reine und Angewandte Kernphysik, Abteilung Festkörperphysik, Universität Kiel.

<sup>1</sup> W. MEISSNER u. H. FRANZ, Z. Phys. **65**, 30 [1930].

<sup>2</sup> W. T. ZIEGLER u. R. A. YOUNG, Phys. Rev. **90**, 115 [1953].

<sup>3</sup> B. T. MATTHIAS u. J. K. HULM, Phys. Rev. **87**, 799 [1952].

<sup>3a</sup> K. BECKER, Z. Elektrochemie **34**, 640 [1928].

<sup>4</sup> J. C. McLENNAN, J. F. ALLEN u. J. O. WILHELM, Trans. Roy. Soc. Canad. **25**, Sec. 3, 13 [1931].

<sup>5</sup> J. BARDEEN, L. N. COOPER u. J. R. SCHRIEFFER, Phys. Rev. **106**, 162 [1957]; **108**, 1175 [1957].

<sup>6</sup> B. T. MATTHIAS, Progr. Low Temp. Phys. **2**, 138 [1957], North Holland Publ. Comp., Amsterdam.

<sup>7</sup> B. T. MATTHIAS, Phys. Rev. **92**, 874 [1953].

<sup>8</sup> B. T. MATTHIAS, Phys. Rev. **97**, 74 [1955].



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

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

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

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

## Herstellung und Beschaffenheit der Wolframkarbid-Proben

Das hexagonale WC\*\* wurde durch Karburieren von Wolframpulver im Wasserstoffstrom bei 1500 °C, 1600 °C bzw. 1700 °C, Heißpressen und anschließendes Abschrecken in Wasser als zylindrischer Sinterkörper gewonnen. Die auf Supraleitung getesteten Proben wurden zudem einer 96-stündigen Temperung bei 1700 °C im Wasserstoffstrom unterworfen und erneut in Wasser abgeschreckt.

DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen zeigen das Diagramm eines einfachen hexagonalen Gitters mit den Konstanten

$$a = 2,90 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad c = 2,83 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad c/a = 0,976,$$

deren Werte mit denjenigen übereinstimmen, die nach HANSEN<sup>9</sup> dem stöchiometrischen WC zuzuordnen sind.

Beim W<sub>2</sub>C interessiert vor allem das Verhalten der kubischen Phase. Für die vorliegenden Untersuchungen stand W<sub>2</sub>C-Pulver (Korngröße 1 bis 5  $\mu$ ) zur Verfügung, das in der folgenden Weise hergestellt worden war: In einem Petroleumbad wurden zwei Elektroden aus dem hexagonalen Wolframmonokarbid mittels Funkenerosion bearbeitet. Die dabei auftretenden, örtlich hohen Temperaturen riefen eine Zersetzung des hexagonalen WC in kubisches W<sub>2</sub>C hervor, das als Bohrklein durch die rasche Abkühlung im Petroleumbad stabilisiert anfiel<sup>9a</sup>. Durch sorgfältiges Waschen ließ sich das Pulver vom Petroleum befreien.

In einer DEBYE-SCHERRER-Aufnahme konnte ausschließlich das kubisch flächenzentrierte W<sub>2</sub>C aufgefunden werden. Der Gehalt an hexagonalem W<sub>2</sub>C blieb unter der Nachweisgrenze. Als Gitterkonstante ergab sich mit dem asymmetrischen Verfahren von STRAUMANIS ein Wert von 4,25 Å, der etwas über dem Wert von LANDER und GERMER<sup>10</sup> (4,16 Å) liegt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Herstellungsverfahren grundverschieden sind und LANDER und GERMER nur an der Oberfläche von Pulverteilchen die kubische Phase zu erzeugen vermochten. Die Linien des Pulverdiagramms sind verbreitert und ein wenig unscharf, wie es bei den angeführten Präparationsbedingungen auch wohl zu erwarten ist.

## Meßverfahren und -anordnung

Zur Bestimmung der Flußverdrängung beim Eintritt der Supraleitung wurde die magnetische Induktion in den Proben nach der ballistischen Methode durch Ein- und Ausschalten eines schwachen Longitudinalfeldes in der üblichen Weise bei steigenden und fallenden Temperaturen gemessen. Das magnetische Meßfeld betrug zwischen 7,5 und 22,5 Oe; die Feldänderungen über der Probenlänge blieben unter 0,5%. Die Induktions-

spule wurde beim WC unmittelbar auf die Sinterstäben aufgewickelt (2400 Windungen je 30 mm Länge). Eine Abschätzung des toten Volumens ergab 6,5%.

Für das pulverförmige W<sub>2</sub>C wurde eine dünnwandige, einseitig geschlossene, zylindrische Kupferhülse, die mit einem durchbohrten Deckel verschließbar war, als Probenröhrchen und Spulenträger benutzt (6600 Windungen je 33 mm Länge). Das tote äußere Volumen dieser Anordnung lag bei 26% bzw. 20%, je nachdem acht oder vier Lagen der Induktionsspule in den Galvanometerkreis geschaltet waren.

Das Verhältnis Länge/Durchmesser der Proben war in beiden Fällen größer als 7, der äußere Entmagnetisierungsfaktor war also kleiner als 0,04. Die damit verknüpfte Verbreiterung der Sprungkurve sollte weniger als  $T_c/500$  betragen. Auf den Einfluß der Korngröße und der kleinen Hohlräume bei den Proben werden wir bei der Diskussion der Ergebnisse eingehen.

Zur Temperaturmessung dienten zwei Kohle-Widerstands-Thermometer, die sich zusammen mit der Probe am oberen und unteren Ende einer dünnwandigen Kupferhülse befanden. Die Eichung der Widerstände erfolgte durch Anschluß an die Fixtemperaturen des siedenden Heliums, des Wasserstofftripelpunktes und an die bekannten Sprungpunkte von reinem Blei, Zinn und Thallium.

Die gesamte Probenhalterung befand sich in einem Ganzmetallthermostaten nach FINKE und LAUTZ<sup>11</sup> in einer Heliumatmosphäre in direktem Kontakt mit dem Kältebad.

## Meßergebnisse

Zur Beurteilung der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes des hexagonalen WC können die in der Tab. 1 für verschiedene Proben zusammengestellten Widerstandsverhältnisse  $r_T = R(T)/R(273 \text{ °K})$  herangezogen werden. Deutlich ist der Einfluß der Sintertemperatur und der thermischen Nachbehandlung zu erkennen. Wahrscheinlich wird der Gehalt an leichtflüchtigen Verunreinigungen durch die längere Temperung bei 1700 °C im WC noch vermindert. Die bei 20,4 °K ermittelten und auffallend niedrigen  $r_T$ -Werte des WC können als Hinweis für die Reinheit der Proben gewertet werden. MEISSNER und FRANZ<sup>1</sup> geben  $r_{20,4} = 43,2\%$  für den von ihnen vermessenen Sinterkörper aus WC an.

Aus den Untersuchungen ergibt sich, daß WC bis zu 1,8 °K bei Meßfeldstärken von 7,5 Oe nicht supraleitend wird. Das Abschleifen einer 0,5 mm

\*\* Für die freundliche Überlassung der Proben sind wir Herrn Dir. Dr. O. RÜDIGER, Fried. Krupp Widia-Fabrik, Versuchsanstalt, zu großem Dank verpflichtet.

<sup>9</sup> M. HANSEN, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Comp., New York 1958.

<sup>9a</sup> J. HINNÜBER u. O. RÜDIGER, Werkstatt u. Betrieb **87**, 53 [1954].

<sup>10</sup> J. J. LANDER u. L. H. GERMER, Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs. **175**, 661 [1948].

<sup>11</sup> G. FINKE u. G. LAUTZ, Z. Naturforsch. **14a**, 62 [1959].

Herstellungsangaben	Raumtemp.	$r_T$ in %		
		90°K	78°K	20,4°K
15 h bei 1500°C gesintert und gepreßt		26,6		17,7
		25,7		17,0
		26,8		17,9
15 h bei 1600°C gesintert und gepreßt		24,0		14,8
		25,2		14,4
		24,8		15,4
15 h bei 1700°C gesintert und gepreßt			17,9	10,6
			17,5	9,8
			17,5	10,4
			18,2	10,8
15 h bei 1500°C gesintert und gepreßt, 96 h bei 1500°C getempert	114,0		17,4	10,9
	113,9		17,8	11,2
	113,9		17,3	10,9
15 h bei 1700°C gesintert und gepreßt, 96 h bei 1700°K getempert	111,7		15,6	9,1 <sup>13</sup>
	112,4		15,7	9,3 <sup>13</sup>
	112,4		15,3	8,9
	112,5		15,5	8,95

Tab. 1. Widerstandsverhältnisse verschiedener WC-Sinterstäbe<sup>12</sup>.

dicken Oberflächenschicht von dem gesinterten WC an einer Diamantscheibe bleibt ohne Einfluß auf die Versuchsergebnisse.

Im Gegensatz zum hexagonalen Wolframmonokarbid zeigt das kubisch flächenzentrierte Dikarbid  $W_2C$  den in der Abb. 1 dargestellten Übergang zur Supraleitung. Die vier- und achtlagigen Induktionsspulen führen beim Abkühlen und Aufwärmen zu

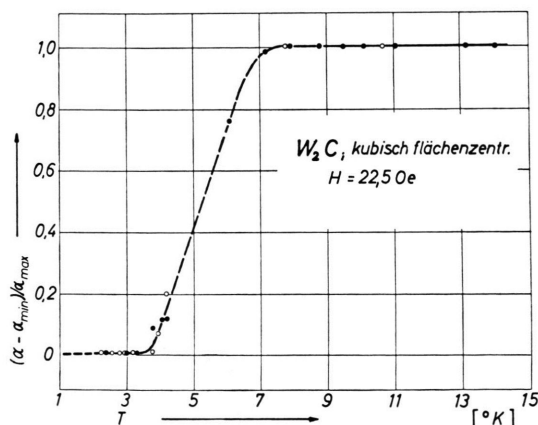


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der reduzierten ballistischen Galvanometerauslässe bei kubischem  $W_2C$ . ● bei steigender Temperatur mit achtlagiger Induktionsspule aufgenommene Meßpunkte. ○ bei fallender Temperatur mit einer vierlagigen Induktionsspule aufgenommene Meßpunkte.

<sup>12</sup> Ein Teil der Messungen wurde von A. FUNCK und J. THOMAS durchgeführt.

der gleichen hysteresefreien Sprungkurve. Der Übergang erstreckt sich auf das Temperaturintervall von 3,3 bis 7,5 °K; 50% der effektiven Flußverdrängung, bezogen auf das von der Substanz erfüllte Volumen, werden bei  $T_c = 5,2$  °K erreicht.  $\alpha_{\min}/\alpha_{\max}$  beträgt bei der vierlagigen Meßspule 91,5%, bei der achtlagigen Spule 93,4%.

Erwähnenswert ist, daß bei der Sprungtemperatur von 2,74 °K der hexagonalen Phase keine Änderung der effektiven Permeabilität (Abb. 1) erkennbar ist. Diese Beobachtung steht mit den RÖNTGEN-Untersuchungen im Einklang, nach denen der Anteil des hexagonalen  $W_2C$  in den vorliegenden Proben sicher klein ist.

Im Zusammenhang mit den Ergebnissen am  $W_2C$  sind Versuche über den Einfluß der Probenbeschaffenheit am TaC von Interesse. Abb. 2 zeigt die reduzierten Galvanometerauslässe für ein Sinterstäbchen aus TaC (1) und für das gleiche Material

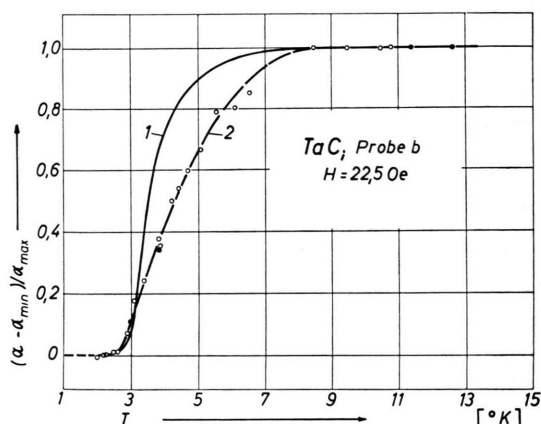


Abb. 2. Übergangskurven von Tantalcarbid TaC. (1) Messungen an einem Sinterstab (5,0 mm Durchmesser, 38 mm Länge);  $\alpha_{\min}/\alpha_{\max} = 0,1$  (s. Anm. <sup>15</sup>). (2) Messungen nach der Pulverisierung des Sinterkörpers: ○ bei fallender Temperatur; ● bei steigender Temperatur;  $\alpha_{\min}/\alpha_{\max} = 0,85$ .

nach dem Pulverisieren auf eine Korngröße von 1 bis 3  $\mu$  (2). Um einen Vergleich mit den  $W_2C$ -Messungen zu ermöglichen, ist die gleiche Meßfeldstärke von 22,5 Oe benutzt worden. Beginn und Ende der Übergangskurve fallen zusammen. Daß die Kurve des Pulvermaterials nach tiefen Temperaturen anfangs rascher abzufallen scheint, hängt mit der Maßstabsdehnung zusammen. Während bei dem Sinterkörper  $\alpha_{\min}/\alpha_{\max} = 0,1$  erreicht wird, be-

<sup>13</sup> Im folgenden auf Supraleitung getestete Proben.

<sup>15</sup> D. SCHNEIDER, Diplomarbeit, Braunschweig 1960.

trägt  $\alpha_{\min}/\alpha_{\max}$  beim TaC-Pulver noch 0,85. LAUTZ und SCHNEIDER<sup>14</sup> schätzen das tote Volumen der beim TaC-Sinterstab verwandten Induktionsspule auf 6,5%. Damit ist die Flußverdrängung nur um etwa 3% kleiner als bei vollständigem MEISSNER-Effekt zu fordern ist.

### Diskussion der Meßresultate

Bevor auf Zusammenhänge zwischen der Sprungtemperatur des kubisch flächenzentrierten  $W_2C$  mit anderen Parametern eingegangen wird, soll die Frage untersucht werden, ob das gesamte von Material erfüllte Volumen supraleitend ist. Die vorstehenden Messungen lassen erkennen, daß auch beim TaC nach dem Zerkleinern, wie beim pulverförmigen  $W_2C$ , hohe Werte für  $\alpha_{\min}/\alpha_{\max}$  auftreten, die offenbar durch die geringe Raumerfüllung des Pulvers bedingt sind. So beträgt beim TaC die Verminderung der Dichte im Sinterkörper gegenüber der RÖNTGEN-Dichte 32,5%, bezogen auf das Meßvolumen. Bei der Pulverisierung tritt eine weitere Volumenvermehrung um 44,3% auf, so daß insgesamt 76,8% des Pulvervolumens de facto nicht von Materie erfüllt sind. Unter Berücksichtigung des Totvolumens der vierlagigen Induktionsspule ergibt sich aus dem gemessenen  $\alpha_{\min}/\alpha_{\max}$  experimentell ein Wert von 81,4%. Angesichts des beim Pulverisieren erheblich vergrößerten Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen erscheint dieser Wert plausibel.

Im Gegensatz zum pulverisierten TaC wirkt sich die verminderte Dichte des gesinterten TaC nicht auf die ballistischen Meßwerte aus, da die vom Probenmaterial umschlossenen Poren beim Eintritt der Supraleitung magnetisch völlig abgeschirmt werden und eine Supraleitung des ganzen Volumens vortäuschen. Dieser Effekt läßt auch die Unterschiede in den Sprungkurven der Abb. 2 verstehen. Die gemessenen, nichtreduzierten Galvanometerauslässe nehmen mit sinkender Temperatur beim Übergang zur Supraleitung bei beiden Probenformen in gleichem Maße ab. Der bei tieferen Temperaturen auftretende steilere Abfall der Kurve 1 setzt dann ein, wenn das TaC in der Umgebung der einzelnen Poren vollständig supraleitend geworden ist und so eine Abschirmung des Porenvolumens möglich wird. Diese Deutung, die auch auf andere Sinterkörper zu-

treffen dürfte, zeigt, daß die meist als  $T_c$ -Werte angenommenen Temperaturen mit  $(\alpha - \alpha_{\min})/\alpha_{\max} = 0,5$  in gewissem Umfang willkürlich gewählt sind.

Beim  $W_2C$  besitzt die vierlagige Spule ein äußeres totes Volumen von 20% des Probenraumes. Die Messung ergibt 91,5% als gesamtes Totvolumen. Damit wäre bei vollständigem MEISSNER-Effekt das Porenvolumen des  $W_2C$   $71,5/80 = 89,3\%$ , ein Wert, der gegenüber dem des pulverisierten TaC bei fast doppelt so großem Korn und entsprechend lockererer Schüttung nicht unvernünftig ist.

Die große Breite der Übergangskurven wird in ursächlichem Zusammenhang mit den Unregelmäßigkeiten in der geometrischen Form der Pulverkörner und den dadurch bedingten Unterschieden im Entmagnetisierungsfaktor sowie mit den Unvollkommenheiten in der stöchiometrischen Zusammensetzung und den sicherlich vorhandenen Fehlordnungen stehen. Diese Einflüsse wirken sich auch bei Untersuchungen an anderen Übergangsmetallkarbiden in ähnlicher Weise aus.

In welchem Ausmaß die Sprungkurve des kubischen  $W_2C$  durch die bei der besonderen Herstellungsart erzeugten Gitterstörungen zu höheren Temperaturen verschoben ist, kann aus den vorliegenden Untersuchungen nicht eindeutig entschieden werden. Hierzu wären Messungen der Übergangskurven an kubischen Mischphasen des  $W_2C$  mit anderen supraleitenden Karbiden und eine Extrapolation auf 100%  $W_2C$  notwendig. Die folgenden Zusammenstellungen zeigen aber, daß der beim  $W_2C$  ermittelte  $T_c$ -Wert sich gut in die empirischen MATTHIAS-Regeln einpaßt, so daß die Fehlordnung wohl nur von untergeordneter Bedeutung ist.

In Tab. 2 sind einige supraleitende und nicht-supraleitende Karbide und Nitride der Nachbar-elemente des Wolframs mit Angaben über ihre Kristallstruktur, ihre Gitterkonstanten, ihre Sprungtemperaturen, das mittlere Atomgewicht der Gitterbausteine und die mittlere Valenzelektronenzahl/Atom aufgeführt. Die  $T_c$ -Werte der kubischen Strukturen liegen über denen der hexagonalen. Damit war auch beim kubischen  $W_2C$  eine Übergangstemperatur über  $2,8^\circ K$  in Übereinstimmung mit dem Experiment zu erwarten.

Nach MATTHIAS nehmen fernerhin die  $T_c$ -Werte mit einer relativ hohen Potenz des Volumens der Elementarzelle zu und mit steigender Masse der Gitterbausteine ab<sup>6,7</sup>. Der quantitative Zusammenhang ist bei den verschiedenen Substanzen etwas

<sup>14</sup> G. LAUTZ u. D. SCHNEIDER, Z. Naturforschg. 17 a [1962], im Druck.



Substanz	Gitterstruktur <sup>16</sup>	Gitterkonstanten <sup>16</sup> in Å		$T_c$ in °K	$M$	Valenz- elektronen- zahl/Atom
		$a$	$c$			
MoC	kubisch	2,90	2,77	10,4 <sup>6</sup>	54	5
Mo <sub>2</sub> C(β)	hexagonal			9,26 <sup>18</sup>		
WC	hexagonal D <sub>6h</sub> <sup>4</sup>	3,00	4,72	2,78 <sup>3</sup>	68	5,3
W <sub>2</sub> C	hexagonal	2,90	2,83	—	98	5
	kub. fl. z. O <sub>h</sub> <sup>5</sup>	4,25		5,2		
TaC	hexagonal D <sub>6h</sub> <sup>4</sup>	2,99	4,71	2,74 <sup>3</sup>	127,3	5,3
Ta <sub>2</sub> C	kub. fl. z. O <sub>h</sub> <sup>5</sup>	4,455		2,4—3,5 <sup>14</sup>	96,5	4,5
NbC	hexagonal D <sub>6h</sub> <sup>4</sup>	3,09	4,93	3,3	125,3	4,7
Nb <sub>2</sub> C	kub. fl. z. O <sub>h</sub> <sup>5</sup>	4,45		6,0 <sup>17</sup>	52,5	4,5
VC	hexagonal <sup>17</sup>	3,11	4,97	9,2 <sup>17</sup>	66	4,7
	kub. fl. z. O <sub>h</sub> <sup>5</sup>	4,14—6		—	31,5	4,5
Mo <sub>2</sub> N(γ)	kub. fl. z. O <sub>h</sub> <sup>5</sup>	4,17		5,0 <sup>3</sup>	69,6	5,7
NbN	kub. fl. z. O <sub>h</sub> <sup>5</sup>	4,4		14,7 <sup>17</sup>	53,5	5
VN	kub. fl. z. O <sub>h</sub> <sup>5</sup>	4,13		7,5 <sup>17</sup>	32,5	5

Tab. 2. Parameter von supraleitenden und nichtsupraleitenden Karbiden und Nitriden.

unterschiedlich. Setzt man für eine grobe Abschätzung

$$T_c \sim V^{4,3} / \sqrt{M} \quad (V = \text{Volumen d. Elementarzelle})$$

an, wie es z. B. bei den Übergangselementen gut erfüllt ist, so ergeben sich für W<sub>2</sub>C und WC die in der Tab. 3 angegebenen Schätzwerte von  $T_c$ . Dabei sind nur solche Bezugssubstanzen ausgewählt worden, die die gleiche Gitterstruktur wie das kubische W<sub>2</sub>C bzw. das hexagonale WC besitzen. Für W<sub>2</sub>C

sollte demnach  $1,1 < T_c < 6,1$  °K sein, während mit Ausnahme des MoC alle Schätzungen für WC zu Temperaturen unter 1 °K führen. Berücksichtigt man noch den bekannten Einfluß der Valenzelektronenzahl auf die Höhe der Sprungtemperaturen (Maximum bei 5 Valenzelektronen/Atom), so ordnet sich der für W<sub>2</sub>C gefundene Wert von 5,2 °K gut in diese Zusammenhänge ein.

Beim WC bleibt die bemerkenswerte Diskrepanz zu dem Verhalten des MoC, das bei 9,3 °K supraleitend wird und nahezu die gleiche Struktur wie WC besitzt. Das Ausbleiben der Supraleitung an einem Sinterstab aus WC bis zu 1,8 °K herab steht aber im Einklang mit den Resultaten von MATTHIAS und HULM<sup>3</sup> an einer erschmolzenen und von ZIEGLER und YOUNG<sup>2</sup> an einer pulverförmigen Probe. Bei den elektrischen Messungen von MEISSNER und FRANZ<sup>1</sup> an einem Sinterkörper dürfte wahrscheinlich das Dikarbid W<sub>2</sub>C zu einer supraleitenden Fadenbildung Anlaß gegeben haben.

Herrn Prof. Dr. E. JUSTI danken wir für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Untersuchungen. Unser besonderer Dank gilt Herrn Dir. Dr. O. RÜDIGER, Fried. Krupp Widia-Fabrik, Versuchsanstalt, der die vorliegende Arbeit durch die Überlassung der Versuchsproben und wertvolle Hinweise unterstützt hat. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die Versuche durch apparative Leihgaben gefördert.

Bezugs- substanz X	$\sqrt{\frac{M_X}{M_{W_2C}}}$	$\left(\frac{V_{W_2C}}{V_X}\right)^{4,3}$	$T_c'$	Valenz- elektronen- zahl/Atom der Bezugs- substanz
TaC	0,87	0,55	1,1—1,6	4,5
NbC	0,64	0,56	2,1	4,5
NbN	0,65	0,64	6,1	5
VN	0,505	1,45	5,4	5
Mo <sub>2</sub> N	0,55	1,28	3,5	5,7
Ta <sub>2</sub> C	1,13	0,053	0,20	4,7
Nb <sub>2</sub> C	0,82	0,049	0,38	4,7
MoC	0,74	1,09	7,5	5
Mo <sub>2</sub> C	0,83	0,083	0,19	5,3
W <sub>2</sub> C	1,14	0,087	0,27	5,3

Tab. 3. Schätzwerte der Sprungtemperaturen von kubischem W<sub>2</sub>C und hexagonalem WC bei verschiedenen Bezugssubstanzen.

<sup>16</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Atom- und Molekularphysik, Teil 4, Kristalle, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955.

<sup>17</sup> G. F. HARDY u. J. K. HULM, Phys. Rev. **93**, 1004 [1954].

<sup>18</sup> J. K. HULM u. B. T. MATTHIAS, Phys. Rev. **82**, 273 [1951]; **89**, 439 [1953].