

## Neuere Ergebnisse an $\text{Nb}_3\text{Sn}$

Von R. G. MAIER und G. WILHELM

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG,  
Erlangen

(Z. Naturforsch. 19 a, 399—400 [1964]; eingegangen am 7. März 1964)

Im Rahmen der Untersuchungen an  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ <sup>1</sup> wurde die Verbindung erstmals über die Gasphase transportiert, sowie aus der zinnreichen Schmelze in Form von Dendriten mit einkristallinen Ästen gewonnen. Es wird nachgewiesen, daß  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  eine erhebliche Phasenbreite besitzt; die Abhängigkeit der Gitterkonstante von der Konzentration der  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ -Phase wird diskutiert.

### 1. Transport über die Gasphase

Bei den Transportversuchen wurde feingepulvertes  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , das nach dem von HANAK<sup>2</sup> angegebenen Verfahren aus der Gasphase abgeschieden worden war, zusammen mit einer kleinen Menge Jod<sup>3</sup> in eine etwa 30 cm lange und 4 cm dicke Glasampulle gegeben. Am einen Ende des Gefäßes waren zwei Molybdänstifte vakuumdicht eingeschmolzen, an deren inneren Enden mit Hilfe von Nickelhülsen der Träger, auf dem das  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  aufwachsen sollte, befestigt wurde (Drähte, Bänder, Scheiben). Das Glasegefäß wurde in einem Ofen auf etwa 400 °C erhitzt, der Träger mit einer Stromquelle auf etwa 1200 °C.

Mit Niobdrähten verschiedener Dicke als Trägermaterial wird eine Aufwachsschicht beobachtet, deren RÖNTGEN-Diagramm neben den Linien des Nb nur diejenigen des  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  zeigt. Diese Versuche sind jedoch noch kein Beweis dafür, daß  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  als solches transportiert worden ist. Sie können auch so gedeutet werden, daß nur das Sn an den Draht wanderte und dort mit dem Nb zum  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  weiterreagierte. Der Sprungpunkt der so hergestellten Niob-Zinn-Drähte beträgt 18 °K, er ist gleich dem Sprungpunkt des  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ <sup>4</sup>.

Mit Tantaldraht als Trägermaterial wird eine Aufwachung gefunden, deren Gitterkonstante etwas kleiner ist als die des ungestörten  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ . Möglicherweise wird das Gitter durch den Einbau des Tantals etwas verzerrt. Der Sprungpunkt wurde zu 16,7 °K gemessen<sup>5</sup>.

Letztlich wurde eine bis zur Hälfte ihres Durchmessers geschlitzte Quarzscheibe als Träger verwendet. In den Schlitz war ein Tantalband geschoben, mit dessen Hilfe die Scheibe aufgeheizt wurde. Die Aufwachsschicht besteht aus röntgenographisch einphasigem  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ . Damit ist gezeigt, daß sich  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  mit Jod über den Gasraum transportieren läßt.

<sup>1</sup> B. T. MATTHIAS, T. H. GEBALLE, S. GELLER u. E. CORENZWIT, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 1435 [1954].

<sup>2</sup> J. J. HANAK, Techn. Conf. on Advanced Electronic Materials, AIME, Philadelphia 1962.

<sup>3</sup> Verfahren nach A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER, Z. anorg. allg. Chem. **148**, 345 [1925].

<sup>4</sup> Für die Überlassung der Meßergebnisse danken wir Herrn Dr. BODE, SSW/FL.

<sup>5</sup> Der Sprungpunkt  $T_c$  des  $\text{Ta}_3\text{Sn}$  liegt bei 6 °K, der des Ta etwas über 4 °K: B. T. MATTHIAS, T. H. GEBALLE u. V. B. COMPTON, Rev. Mod. Phys. **35**, 1 [1963].

### 2. Lösungswachstum

Durch Wachstum aus einer zinnreichen Schmelze konnten in einem isothermen Verfahren (1400 °C) unter Schutzgas einige Gramm Dendriten gewonnen werden. Das überschüssige Zinn wurde mit HCl von den Dendriten gelöst. Die Drehkristallaufnahme eines unbehandelten Einkristalles zeigte Reflexe oberflächlicher Verunreinigungen. In  $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 : 2 : 5$  konnten diese Oberflächenschichten abgeätzt werden; die Drehkristallaufnahme erbrachte dann nur noch die Reflexe des  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ . Aus Pulverdiagrammen, deren Reflexe bereits bei Winkeln  $> 61^\circ$  in das  $\text{K}\alpha$ -Dublett aufgespalten waren, wurde eine Gitterkonstante von  $(5,2887 \pm 0,0003) \text{\AA}$  ermittelt. Die Mikrohärte bei 50 p Belastung betrug 850—900 kp/mm<sup>2</sup>, der Sprungpunkt der Dendriten wurde induktiv zu 18,15 °K gemessen<sup>4</sup>, der Niobgehalt betrug 72,8 Atom-Proz.

Damit ist erstmals  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  mit maximalem Zinngehalt isoliert hergestellt und untersucht worden. Die Bemerkung, daß die  $\beta$ -W-Phase die Zusammensetzung  $\text{Nb}_4\text{Sn}$  besitzt<sup>6, 7</sup>, kann nicht bestätigt werden. Vielmehr liegt in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von ENSTROM et al.<sup>8</sup> eine ausgedehnte Phasenbreite des supraleitenden  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  von etwa 5 Atom-Proz. (zumindest bei höherer Temperatur) vor, wenn man annimmt, daß die Gasphasenpräparate<sup>9</sup> mit 78,5 Atom-Proz. Nb die niobreiche Seite der Phase darstellen.

Weiterhin ergibt die exakt bestimmte und zur Zusammensetzung korrelierte Gitterkonstante die Möglichkeit, über die Gitterkonstantenänderung von  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  bei verschiedener Zusammensetzung Aussagen zu machen. Hierzu soll die an rekristallisiertem niobreichem Gasphasen- $\text{Nb}_3\text{Sn}$  gemessene Gitterkonstante von  $(5,2826 \pm 0,0003) \text{\AA}$  mit den jetzigen Ergebnissen verglichen werden. Demnach nimmt die Gitterkonstante des  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  um etwa 0,006  $\text{\AA}$  im Konzentrationsbereich von 72,8 bis 78,5 Atom-Proz. Nb ab. Die an Sinterproben gewonnenen Ergebnisse von ENSTROM und Mitarbeitern<sup>8</sup> werden dadurch bestätigt. Von GELLER<sup>10</sup> wurden  $\beta$ -W-Radien ( $r_{\text{Nb}} = 1,51 \text{\AA}$ ;  $r_{\text{Sn}} = 1,43 \text{\AA}$ ) mitgeteilt, die das gegenteilige Verhalten — nämlich Zunahme der Gitterkonstante mit steigender Niobkonzentration — erwarten lassen. Nimmt man aber eine Kontraktion des Niobradius um 12—13% auf 1,32  $\text{\AA}$  in Richtung der Niobketten — verursacht durch den Übergang von Koordinationszahl 12 auf Koordinationszahl 2 — an, so kann der effektive Atomradius von Nb im  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , der u. a. für die Abhängigkeit der Gitterkonstante von der Konzentration maßgebend ist, kleiner werden als der  $\beta$ -W-Radius der Sn-Atome.

<sup>6</sup> L. L. WYMAN, J. R. CUTHILL, G. A. MOORE, J. J. PARK u. H. YAKOWITZ, J. Res. Nat. Bur. Stand. **66 A**, 351 [1962].

<sup>7</sup> L. RINDERER u. E. SAUR, Schlußbemerkung der Arbeit Z. Phys. **176**, 464 [1963].

<sup>8</sup> R. ENSTROM, T. COURNEY, G. PEARSALL u. J. WULFF, Proc. Conf. Advanced Electronic Materials, AIME, Philadelphia 1962.

<sup>9</sup> H.-J. BODE, R. G. MAIER u. G. WILHELM, Z. Naturforsch. **19 a** [1964], im Druck.

<sup>10</sup> S. GELLER, Acta Cryst. **9**, 885 [1956].



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

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

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

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

### Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß sich  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  mit Jod über den Gasraum transportieren läßt. Die Versuche deuten darauf hin, daß die  $\beta$ -W-Phase des Systems Nb—Sn eine energetisch bevorzugte Phase ist; anders ließe sich der Transport des  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  nur schwer erklären. Es wird außerdem gezeigt, daß die  $\beta$ -W-Phase des Systems

### On the Concept of Activation Energy for Transport Processes in Molten and Solid Salts

By ARNOLD LUNDÉN

Department of Physics, Chalmers Institute of Technology,  
Gothenburg

(Z. Naturforsch. 19 a, 400 [1964]; eingegangen am 5. März 1964)

Experimental results on transport properties (electrical conductivity, self-diffusion and viscosity) are frequently expressed by equations of the form

$$A = A_0 \exp(-B/T), \quad (1)$$

and, provided that a linear relation is obtained between  $\ln A$  and  $1/T$  over the investigated temperature range, cf. ref.<sup>1</sup>, the constant  $B$ , is assumed to be proportional to the activation energy of the transport process. This energy is then  $kB$  or  $RB$  ( $k$  is BOLTZMANN's and  $R$  is the gas constant). The base of reference is unambiguous for mono-mono valent salts, but when salts are considered where e. g. one ion is divalent, it is not always evident which quantity of salt an "activation energy"  $RB$  corresponds to. Thus for solid  $\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4$  it is generally agreed that the sole mobile units are  $\text{Li}^+$  ions, and the activation energies for self-diffusion,  $RB_D^+$ , and conductivity  $RB_A$ <sup>2,3</sup> as well as the heat of transport for thermal diffusion,  $Q^{*3}$ , correspond to one gram-equivalent of  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , but the situation is different for e. g. molten divalent halides  $\text{MX}_2$ , where it can be questioned, see below, whether the mobile ions are  $\text{M}^{2+}$  and  $2\text{X}^-$ ,  $\text{MX}^+$  and  $\text{X}^-$  or larger "clusters". To avoid difficulties of this kind, it is preferable that experimental results are expressed merely by means of eqn. (1), and that the concept "activation energy" is not introduced without stating which model it refers to.

By assuming e. g. that the STOKES-EINSTEIN and the NERNST-EINSTEIN relations hold, at least as a first approximation, it is easy to show that the activation energies should be related for the three transport processes

<sup>1</sup> A. KLEMM, Disc. Faraday Soc. **32**, 265 [1961].

<sup>2</sup> A. LUNDÉN, Z. Naturforsch. **17 a**, 142 [1962].

<sup>3</sup> A. KVIST and A. LUNDÉN, unpublished.

<sup>4</sup> K. FURUKAWA, Disc. Faraday Soc. **32**, 53 [1961].

<sup>5</sup> For References see N. LAURANCE, Phys. Rev. **120**, 57 [1960].

<sup>6</sup> W. D. COMPTON and R. J. MAURER, J. Phys. Chem. Solids **1**, 191 [1956]. — R. F. READE and D. S. MARTIN, J. Appl. Phys. **31**, 1965 [1960].

<sup>7</sup> P. JORDAN and M. POCHON, Helv. Phys. Acta **30**, 33 [1957].

Nb—Sn bei erhöhter Temperatur einen ausgedehnten Existenzbereich von ca. 5 Atom-Proz. besitzt. Letztlich wird die Abhängigkeit der Gitterkonstante von der Zusammensetzung des  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  gedeutet.

Wir danken Frau Dr. GIESECKE für die Durchführung der RÖNTGEN-Analysen, Herrn ERNST für die chemische Analyse und Herrn Dr. ZIEGLER für anregende Diskussionen.

considered<sup>4</sup>. Conversely, if  $B_\eta$ ,  $B_A$ ,  $B_{D^+}$  and  $B_{D^-}$  are found to be interrelated, this can be taken as evidence that the mechanisms of viscosity, conductivity and self-diffusion are similar. Regarding self-diffusion in pure solids, it is generally considered that one of the ions is much more mobile than the other, which means that the activation energies should differ. The available experimental data on self-diffusion in pure solid salts are fairly meager, and the results are often diverging, which is not unexpected, if the experimental difficulties and the marked influence of impurities are considered. However, it seems to be clear that  $B_{D^-} > B_{D^+}$  for  $\text{NaCl}$ <sup>5</sup>, while the evidence is not so conclusive for  $\text{AgCl}$ <sup>6</sup>. An extreme case is  $\alpha\text{-AgI}$  where  $B_{D^-} = 6.5 \times B_{D^+}$ <sup>7</sup>. In contrast, for all molten salts investigated so far, there is a strong tendency that  $B_{D^+}$  and  $B_{D^-}$  coincide within experimental error<sup>8-11</sup>. Furthermore  $B_D$ ,  $B_\eta$  and  $B_A$  seem to be interrelated<sup>4, 12</sup>. The self-diffusion data thus support the view that the elementary transport processes in molten salts are of a collective nature involving several atoms rather than distinct "jumps" of single ions from one position to another. Regarding divalent halides,  $\text{MX}_2$ , it has been claimed that conductivity data support a hole model for most of the investigated salts, where the migrating entities are  $\text{MX}^+$  and  $\text{X}^-$  ions<sup>12</sup>. Most typical in this case were the group II A halides. The conductivities of zinc halides deviated from the main behavior, and the lead halides were not included in the investigation in question, but since  $\text{ZnBr}_2$  and  $\text{PbCl}_2$  are the only divalent salts for which self-diffusion has been studied, it should be mentioned that in both these salts  $B_{D^+}$  was close to  $B_{D^-}$ , while for a hole model with  $\text{MX}^+$  as dominating cation it seems likely from space considerations that  $B_{D^+}$  should be significantly higher than  $B_{D^-}$ . Additional self-diffusion measurements, preferably on divalent salts, are thus urgently needed to test various models proposed for molten salts.

<sup>8</sup> A. LUNDÉN, Chalmers Tekn. Högskolas Handl. Nr. 241, Göteborg 1961.

<sup>9</sup> A. LUNDÉN, Disc. Faraday Soc. **32**, 264 [1961].

<sup>10</sup> G. PERKINS, R. B. ESCUE, J. F. LAMB, and J. W. WIMBERLEY, J. Phys. Chem. **64**, 1792 [1960].

<sup>11</sup> C. A. SJÖBLOM and A. LUNDÉN, Z. Naturforsch. **18 a**, 942 [1963]. — C. A. SJÖBLOM, Z. Naturforsch. **18 a**, 1247 [1963].

<sup>12</sup> J. O'M. BOCKRIS, E. H. CROOK, H. BLOOM, and N. E. RICHARDS, Proc. Roy. Soc., Lond. A **255**, 558 [1960].