

Abhängigkeit entspricht der Zusammenfassung der Gln. (16) und (17) für $\omega \tau \gg 1$:

$$n^2 - \chi_{\text{RB}} = \varepsilon_{\text{opt}} - \frac{e^2 N}{\varepsilon_0 m_n \omega^2} = \varepsilon_{\text{opt}} - C(N, m_n) \cdot \lambda^2.$$

Die hier interessierenden Werte für ε_{opt} entnimmt man dem Diagramm durch Extrapolation auf $\lambda^2 = 0$. Erwartungsgemäß nehmen sie von dem Wert 15,7 für eigenleitendes InSb¹ mit zunehmender Elektronenkonzentration monoton ab. Die Zuordnung zur theoretischen Kurve in Abb. 1 erhält man durch die Berechnung der FERMI-Energien aus den zugehörigen Konzentrationswerten. Ersetzt man auch hier für den Fall starker Entartung die FERMI-Funktion durch eine Stufenfunktion nach Gl. (11), so ist die Elektronenkonzentration unter Berücksichtigung der Energie-Wellenzahl-Abhängigkeit nach Gl. (14) bestimmt durch

$$N = \frac{q_{\zeta}^3}{3 \pi^2} = \frac{\zeta^{1,8}}{3 \pi^2 a^{1,8}}.$$

Mit dem o. a. Zahlenwert für den Faktor a wurde ζ aus den Elektronenkonzentrationen der untersuchten Proben berechnet.

Die aus den Reflexionsmessungen ermittelte Abnahme $\Delta \varepsilon_{\text{opt}} = \varepsilon_{\text{opt}}(\zeta) - 15,7$ der optischen DK bei zunehmender Auffüllung des Leitungsbandes ist durch die Meßpunkte in Abb. 1 gekennzeichnet. Damit ist grundsätzlich die erwartete Änderung bestätigt. Die gute numerische Übereinstimmung von Rechnung und Experiment dürfte wohl zufällig sein; denn das der Rechnung zugrunde gelegte Modell des klassischen harmonischen Oszillators vermag im Gegensatz zur strengen quantenmechanischen Rechnung keine Aussagen über die die optischen Konstanten bestimmenden Oszillatorenstärken zu liefern.

Herrn Prof. Dr. F. STÖCKMANN, Karlsruhe, bin ich für wertvolle Diskussionen und Hinweise zu großem Dank verpflichtet.

Untersuchungen über die Wärmeleitfähigkeit von Bi₂Te₃*

Von GÜNTER BERGMANN **

AEG-Forschungsinstitut in Frankfurt am Main

(Z. Naturforsch. 19 a, 800—804 [1964]; eingegangen am 14. Februar 1964)

Bei Zimmertemperatur wurden die elektrische und die thermische Leitfähigkeit einer Reihe von Bi₂Te₃-Proben gemessen, die mit unterschiedlichen Ge-Konzentrationen dotiert worden waren.

Für 0,20 Atom-Proz. Ge-Zusatz und mehr ist das Verhältnis der thermischen zur elektrischen Leitfähigkeit größer als bei p-leitenden Proben, die mit Blei oder anderen Elementen dotiert sind.

Es wird versucht, dieses Ergebnis auf der Grundlage der bisher im Bi₂Te₃ beobachteten Wärmeleitungsmechanismen zu deuten. Eine qualitative Erklärung ist möglich mit Hilfe der Vorstellung, daß die Ge-Atome Te-Leerstellen auffüllen und hierdurch die Wärmeleitfähigkeit des Gitters erhöhen.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen der thermoelektrischen Eigenschaften des Bi₂Te₃ ist seine Wärmeleitfähigkeit von verschiedenen Autoren gemessen worden¹⁻³. Hierbei wurde festgestellt, daß diese Substanz eine im Vergleich zu ähnlichen Verbindungen besonders geringe Gitterwärmeleitfähigkeit besitzt und sich daher durch eine günstige thermoelektrische Effektivität auszeichnet.

Wie aus einer Reihe von Veröffentlichungen bekannt ist, weist Bi₂Te₃, das aus einer stöchiometrisch zusammengesetzten Schmelze kristallisiert ist, eine Akzeptorkonzentration von rund $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ auf, die man auf eine Fehlordnung im Aufbau des Kristallgitters zurückführt²⁻⁸. Speziell zeigten differenzielle thermische Analysen von OFFERGELD und VAN CAKENBERGHE⁹, daß bei der Kristallisation ein Über-

* Vorgetragen auf der Physikertagung in Stuttgart 1962.

** Jetzt Philips Zentrallaboratorium GmbH Aachen, Weiss-hausstraße.

¹ H. J. GOLDSMID, Proc. Phys. Soc., Lond. B **69**, 203 [1956].; Rep. Rugby Conf. Semicond. 127 [1957]; Proc. Phys. Soc., Lond. **72**, 17 [1958].

² C. B. SATTERTHWAITE u. R. W. URE, Phys. Rev. **108**, 1164 [1957].

³ U. BIRKHOLZ, Z. Naturforsch. **13 a**, 780 [1958].

⁴ L. AINSWORTH, Proc. Phys. Soc., Lond. B **69**, 606 [1956].

⁵ J. BLACK, E. M. CONWELL, L. SEIGLE u. C. W. SPENCER, J. Phys. Chem. Solids **2**, 240 [1957].

⁶ T. C. HARMAN, B. PARIS, S. E. MILLER u. H. L. GOERING, J. Phys. Chem. Solids **2**, 181 [1957].

⁷ P. P. KONOROV, J. Techn. Phys., USSR **26**, 1400 [1956].

⁸ H. J. GOLDSMID, Proc. Phys. Soc., Lond. **71**, 633 [1958].

⁹ G. OFFERGELD u. J. VAN CAKENBERGHE, J. Phys. Chem. Solids **11**, 310 [1959].



schuß von 0,065 Atom-Proz. Bi, entsprechend etwa $2 \cdot 10^{19}$ Bi-Atomen pro cm^3 , auftritt. Eigene Untersuchungen der thermoelektrischen Eigenschaften von p-leitendem Bi_2Te_3 mit Germanium-Dotierungen konnten durch die Annahme befriedigend gedeutet werden, daß das überschüssige Wismut auf Bi-Plätzen des Kristallgitters sitzt und daher die erwähnte Akzeptorkonzentration auf einer entsprechenden Zahl von Te-Leerstellen beruht¹⁰. Wesentlich für die Deutung der Experimente war die weitere Annahme, daß Ge-Atome die Fähigkeit besitzen, diese Te-Leerstellen zu besetzen.

In der vorliegenden Arbeit wird die Wärmeleitfähigkeit einer Reihe von Bi_2Te_3 -Proben unterschiedlichen Germanium-Gehaltes bei Zimmertemperatur untersucht und geprüft, ob die Ergebnisse mit der Vorstellung über die Auffüllung von Gitterleerstellen in Einklang zu bringen sind. Zu diesem Zweck wurde außer der thermischen auch die elektrische Leitfähigkeit gemessen, damit man durch Abschätzung des elektronischen Anteils der Wärmeleitfähigkeit auf ihren Gitteranteil schließen kann. Zum Vergleich wurden die Messungen auch an solchen Proben durchgeführt, die entsprechende Blei-Konzentrationen enthielten. Im Falle von Pb-Zusätzen treten nämlich diejenigen Effekte, die auf eine Auffüllung der Leerstellen schließen lassen, nicht auf. Aus diesem Grunde liegt die Annahme nahe, daß bei allen Blei-Dotierungskonzentrationen ein gleicher Gehalt an Te-Leerstellen vorliegt.

1. Probenherstellung und Meßmethodik

Die Versuche wurden mit denselben Proben durchgeführt, an denen die thermoelektrischen Eigenschaften untersucht worden sind und über deren Präparation und Reinheit in diesem Zusammenhang ausführlich berichtet worden ist. Es handelte sich um einphasige Proben, die nach der BRIDGMAN-Technik hergestellt worden waren. Sie bestanden daher aus mehreren einkristallinen Bezirken, deren Spaltflächen parallel zur Wachstumsrichtung verliefen. In dieser Richtung wurden die Messungen vorgenommen.

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgte mit einem Wechselstrom-Kompensationsverfahren, das Resultate mit Meßfehlern von weniger als $\pm 2\%$ lieferte.

Die Messung der Wärmeleitfähigkeit wurde im Hochvakuum nach einer Absolutmethode durchgeführt, bei der ein definierter Wärmestrom durch die Probe geleitet wird und die Wärmeleitfähigkeit sich aus der Energie-

zufuhr, der Temperaturdifferenz zwischen Wärmequelle und -senke und den geometrischen Dimensionen der Probe errechnet. Es wurden sorgfältige Vorkehrungen getroffen, um Wärmeverluste zu vermeiden. Außerdem wurde die Genauigkeit der Apparatur regelmäßig mit einer Quarzprobe geprüft, die von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt geeicht worden war und mit deren Hilfe die restlichen Verluste ermittelt und berücksichtigt werden konnten. Bei wiederholten Messungen an einer Probe betrugen die Streuungen weniger als $\pm 1\%$ und die relative Meßgenauigkeit wurde mit $\pm 3\%$ abgeschätzt.

2. Experimentelle Ergebnisse

Die Meßergebnisse sind in Abb. 1 als Funktion der eingewogenen Dotierungskonzentration dargestellt.

Für die elektrische Leitfähigkeit σ erhält man bei steigendem Pb-Zusatz eine monotone Zunahme von rund $700 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ des undotierten Materials auf etwa $3200 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 1,00 Atom-Proz. Pb, während bei Ge-Zusatz zunächst ein Minimum von $\sigma = 350 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 0,10 Atom-Proz. Ge auftritt und anschließend σ auf rund $1400 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 1,00 Atom-Proz. Ge ansteigt.

Die Wärmeleitfähigkeit κ vergrößert sich in beiden Fällen mit der Dotierung, und zwar steigt sie von 19 mW/cm Grad des reinen Bi_2Te_3 auf rund 35 mW/cm Grad bei 1,00 Atom-Proz. Pb bzw. 27 mW/cm Grad bei 1,00 Atom-Proz. Ge.

3. Diskussion

Die Wärmeleitfähigkeit des Wismuttellurids setzt sich additiv aus einem Gitteranteil κ_G und einem elektronischen Anteil κ_{el} zusammen:

$$\kappa = \kappa_G + \kappa_{el} \quad (1)$$

Im Falle überwiegender Störleitung (d. h. für Proben mit einer elektrischen Leitfähigkeit von $\sigma > 700 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) berechnet sich κ_{el} nach dem WIEDEMANN-FRANZ-LORENZschen Gesetz zu

$$\kappa_{el} = A (k/e)^2 T \sigma \quad (2)$$

(Im folgenden WFL-Anteil genannt.)

k ist die BOLTZMANN-Konstante, e die elektrische Elementarladung, T die absolute Temperatur und A bedeutet einen Koeffizienten, dessen Wert vom Streumechanismus und der Lage des FERMI-Niveaus abhängt. Er strebt für die Extremfälle der Nichtentartung und der vollständigen Entartung Grenzwerten zu. Unter Annahme sphärischer Energieflächen gilt für die Nicht-

¹⁰ G. BERGMANN, Z. Naturforschg. **18a**, 1169 [1963].

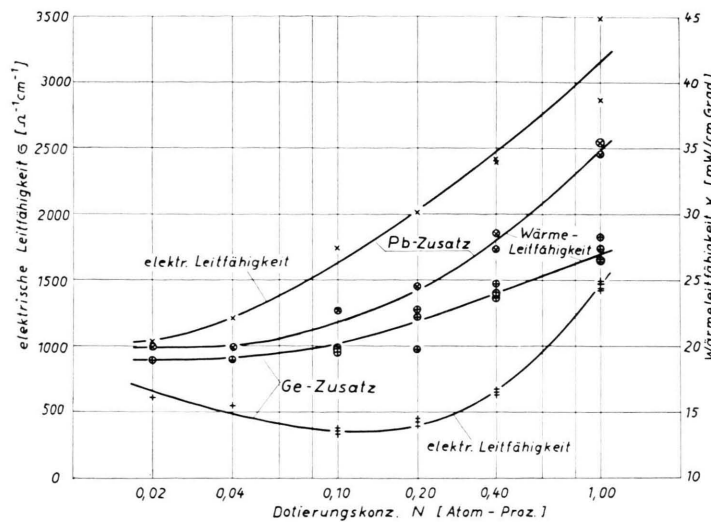


Abb. 1. Elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit von Bi_2Te_3 mit Ge- und Pb-Dotierungen bei 300 °K.

entartung die Beziehung $A=r+2$, in der der „Streu-
faktor“ r die Abhängigkeit der mittleren freien Weg-
länge l der Ladungsträger von ihrer Energie E gemäß
 $l \sim E^r$ angibt; beispielsweise ist bei Streuung an akus-
tischen Gitterschwingungen $r=0$ oder bei Streuung an
Ionenbeimischungen $r=2$. Experimentell kann man r
aus der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit ent-
nehmen, für die bei Nichtentartung die Beziehung
 $\mu \sim T^{r-3/2}$ gilt. Bei vollständiger Entartung wird A
unabhängig von r und ist gleich $\pi^2/3$.

Kennt man aus der Temperaturabhängigkeit der Be-
weglichkeit den r -Wert, so kann man beispielsweise
aus der Größe der Thermokraft $\alpha=\alpha(r, \zeta)$ die Lage
der FERMI-Kante ζ und hiermit prinzipiell auch A be-
stimmen. Für Bi_2Te_3 erhält man auf diese Weise A -
Werte, die je nach der Trägerkonzentration zwischen 2
und 3 liegen.

Im Fall gemischter Störstellen- und Eigenleitung
(d. h. für Proben mit einer elektrischen Leitfähig-
keit von $\sigma < 700 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) hat man außer dem
WFL-Anteil den ambipolaren Beitrag zu berücksich-
tigen, der für den nichtentarteten Halbleiter nähe-
rungsweise

$$\alpha_{\text{amb}} = \left(A_n + A_p + \frac{\Delta E}{kT} \right)^2 \left(\frac{k}{e} \right)^2 T \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma} \quad (3)$$

ist¹¹. A_n und A_p sind die auf den Elektronen- bzw.
Löcherstrom bezogenen WFL-Koeffizienten, ΔE der
Bandabstand und σ_n bzw. σ_p die Beiträge der Elek-
tronen bzw. Löcher zur elektrischen Leitfähigkeit:
 $\sigma = \sigma_n + \sigma_p$.

¹¹ P. J. PRICE, Phil. Mag. **46**, 1252 [1955].

¹² In seinen Rechnungen benutzt GOLDSMID statt des Faktors
 $r=-0,44$ die Größe $q=-1,88$, die die Abhängigkeit der

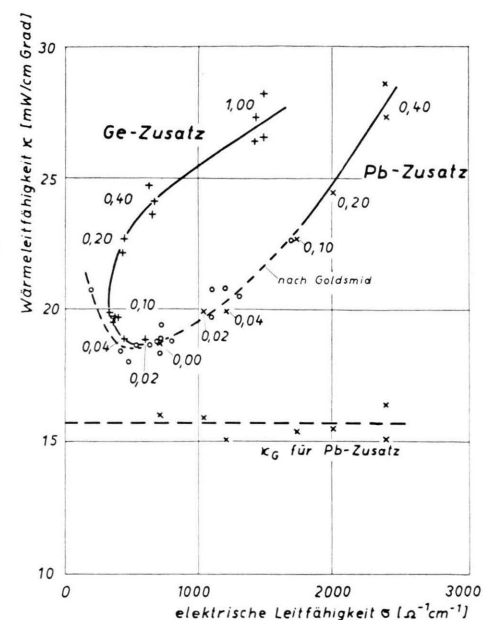


Abb. 2. Wärmeleitfähigkeit als Funktion der elek-
trischen Leitfähigkeit von Bi_2Te_3 mit Ge- und Pb-
Dotierungen bei 300 °K (Zahlenangaben: Dotie-
rungskonzentrationen in Atom-Proz.).

Diese Zusammenhänge, die man bei der Trennung
der Wärmeleitfähigkeit in ihren Gitter- und ihren
Elektronenanteil zu berücksichtigen hat, sind speziell
in bezug auf die Substanz Bi_2Te_3 schon von GOLD-
SMID¹ ausführlich diskutiert worden. Er untersuchte
ebenfalls Proben, die mit verschiedenen Elementen
dotiert worden waren. Seine Meßergebnisse für
p-leitendes Bi_2Te_3 sind in Abb. 2 (Kreise und ge-
strichelte Kurven) zusammen mit den eigenen einge-
tragen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Be-
weglichkeit entnimmt er formal den Streufaktor
 $r = -0,44$ und erhält damit für die Wärmeleitfähig-
keit des Gitters im Bereich der Störleitung einen
konstanten Wert von 15,7 mW/cm Grad¹². Der An-
stieg von κ mit kleiner werdendem σ , der an kom-
pensierten p-leitenden Proben im Bereich der Misch-
leitung beobachtet worden ist, kann durch ambi-
polare Wärmeleitung erklärt werden. Hierzu nimmt
GOLDSMID den Wert $A_n + A_p = 4$ an und einen Band-
abstand von $\Delta E = 0,17$ eV, der in ähnlicher Größe
(0,15 eV) aus optischen und thermischen Messun-
gen bekannt ist.

Relaxationszeit τ von der Energie E gemäß $\tau \sim E q^2$ wie-
dergibt und daher mit r über die Beziehung $2r=q+1$
zusammenhängt.

Die eigenen Meßergebnisse an den Blei-dotierten Proben stimmen in dem mit GOLDSMID gemeinsamen Bereich mit dessen Resultaten überein. Darüber hinausgehend schließen sich die Meßwerte stetig an und liefern für die Gitterleitfähigkeit nach der gleichen Methode im Mittel ebenfalls $15,7 \text{ mW/cm Grad}$.

Ein abweichendes Verhalten zeigen dagegen die Germanium-dotierten Proben. Bis zu einem Ge-Gehalt von 0,10 bis 0,20 Atom-Proz. sinkt mit steigender Dotierungsmenge die Leitfähigkeit ähnlich wie bei einer Kompensation von Akzeptoren durch Donatoren. In diesem Bereich ist der Anstieg von κ mit fallendem σ verständlich, weil der ambipolare Anteil der Wärmeleitung mit zunehmendem Eigenleitungsanteil zunimmt. Für höhere Zusätze wird aber die Konzentration der ionisierten Akzeptoren (siehe ¹⁰) und damit die Leitfähigkeit σ wieder größer. Man sollte daher annehmen, daß der ambipolare Anteil der Wärmeleitung wieder verschwindet, die Kurve zwischen 0,10 und 0,20 Atom-Proz. umkehrt und von hier an einen Verlauf nimmt, wie ihn auch die anderen p-leitend dotierten Proben nehmen.

Man beobachtet aber keine Umkehr, sondern jenseits des Leitfähigkeitsminimums einen weiteren Anstieg der Wärmeleitfähigkeit.

Sieht man den von GOLDSMID gefundenen Funktionsverlauf $\kappa(\sigma)$ als charakteristisch an für p-leitende Proben, so kann man zu jeder Germanium-Konzentration die Differenz angeben zwischen der ihr zugehörigen Wärmeleitfähigkeit und derjenigen des „normalen“ p- Bi_2Te_3 gleicher elektrischer Leitfähigkeit. Diese Differenz $\Delta\kappa$ ist in Abb. 3 als Funktion der Ge-Konzentration wiedergegeben. Sie steigt

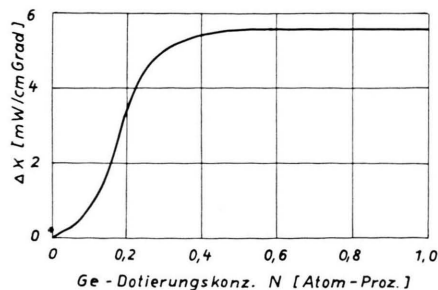


Abb. 3. Differenz der Wärmeleitfähigkeiten von Ge-dotierten und „normalen“ p-Proben gleicher elektrischer Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Ge-Zusatz.

zwischen 0,10 und 0,20 Atom-Proz. Ge steil an und ist oberhalb davon näherungsweise konstant etwa 5 mW/cm Grad .

In diesem Konzentrationsbereich haben nach der früher geschilderten Vorstellung die zugesetzten Ge-Atome die Tellur-Leerstellen des Gitters aufgefüllt. Es liegt daher nahe, zwischen der Vergrößerung der Wärmeleitfähigkeit und der Besetzung der Leerstellen durch Ge-Atome einen Zusammenhang zu vermuten und den beobachteten Anstieg von $\Delta\kappa$ als Wachsen der thermischen Leitfähigkeit des Kristallgitters zu deuten.

Nach Abb. 3 scheinen die Leerstellen überwiegend besetzt zu sein, wenn der Germanium-Zusatz rund 0,20 Atom-Proz. (entsprechend $6 \cdot 10^{19}$ Ge-Atome pro cm^3) beträgt. Dies steht nicht in Widerspruch zu der früher ausgesprochenen Vermutung, daß die Te-Leerstellendichte des Bi_2Te_3 etwa $2 \cdot 10^{19}$ pro cm^3 ist. Die zugesetzten Ge-Atome füllen nämlich nicht nur die Te-Leerstellen auf, sondern ein Teil substituiert auch andere Gitterplätze, auf denen er Akzeptor-Eigenschaft besitzt.

Wenn die Auffassung zu Recht besteht, daß durch die Verminderung der Leerstellenzahl die Gitterleitfähigkeit um rund 5 mW/cm Grad größer wird, so läßt dies den weiteren Schluß zu, daß die Wärmeleitfähigkeit eines ideal aufgebauten Bi_2Te_3 -Gitters ohne Leerstellen um mindestens den gleichen Betrag größer sein müßte als die des realen, mit Leerstellen behafteten Kristalls. Dies bedeutet, daß die Te-Leerstellen nicht nur die hohe Akzeptordichte liefern, sondern auch in besonderem Maße für die geringe Gitterleitfähigkeit des Bi_2Te_3 verantwortlich sind.

Qualitativ erscheint eine Verringerung der Gitterleitung durch Leerstellen verständlich. Die quantitative Erfassung dieses Effektes stößt aber auf Schwierigkeiten. An Hand einer Theorie von KLEMENS¹³ über den Einfluß von Punktstörungen auf die Gitterwärmeleitfähigkeit oberhalb der DEBYE-Temperatur wurde versucht, den Wärmewiderstand von Leerstellen zu berechnen, die als Gitterpunkte mit der Masse Null im Bi_2Te_3 -Gitter aufgefaßt wurden. Für die angegebene Leerstellenkonzentration erhält man lediglich eine Verringerung der Gitterleitfähigkeit um rund 1%. Die Theorie berücksichtigt allerdings nur die Massendifferenzen zwischen Störstellen und Gitteratomen. Die Veränderungen der elastischen Eigenschaften in der Umgebung der Störstellen bleiben unberücksichtigt. Im vorliegenden Fall erscheint es aber nicht ausgeschlossen, daß durch die Te-Leerstellen im Bi_2Te_3 -Gitter Verspannungen auftreten, die

¹³ P. G. KLEMENS, Phys. Rev. **119**, 507 [1960].

die Ursache für den hohen Wärmewiderstand sein können.

In den geschilderten Überlegungen werden für die Ge-dotierten und die „normalen“ p-Proben gleicher elektrischer Leitfähigkeit gleich große elektronische Anteile der Wärmeleitfähigkeit und damit auch gleiche Werte der WFL-Koeffizienten A angenommen. Das setzt voraus, daß Streumechanismus und Entartungsgrad jeweils übereinstimmen. Da Pb- und Ge-dotierte Proben die gleiche Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit zeigen, können wir die Voraussetzung für den Streumechanismus als erfüllt betrachten. Mit gewisser Einschränkung gilt das auch für den Entartungsgrad. Die Ladungsträgerkonzentrationen der Ge-dotierten Proben ober-

halb 0,20 Atom-Proz. Zusatz sind zwar etwa doppelt so groß wie die der entsprechenden Pb-dotierten Substanzen gleicher elektrischer Leitfähigkeit (vgl. ¹⁰, Abb. 14); Abschätzungen an Hand der bisher als gültig angenommenen theoretischen Formeln zeigen jedoch, daß sich hierdurch die Lage des FERMI-Niveaus und damit der Koeffizient A nicht so ändern, daß die höhere Wärmeleitfähigkeit allein durch einen stärkeren Einfluß der elektronischen Anteile zu erklären wäre.

Für eine kritische Durchsicht des Manuskripts danke ich den Herren Prof. Dr. E. MOLLWO und Dr. W. SCHULTZ. Frau R. BERGMANN danke ich für die sorgfältige Durchführung der Messungen.

Untersuchungen an Gasphasen-Nb₃Sn

Von H. J. BODE, R. G. MAIER und G. WILHELM

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen

(Z. Naturforschg. **19 a**, 804—808 [1964]; eingegangen am 12. Februar 1964)

Die intermetallische Phase Nb₃Sn wurde nach der von HANAK angegebenen Gasphasenreaktion über die Chloride von Niob und Zinn dargestellt. Für den Reaktionsmechanismus werden neue Vorstellungen entwickelt. Es wird gezeigt, daß die Reaktion mit guten Ergebnissen auch über die Bromide erfolgen kann. Das gewonnene Gasphasen-Nb₃Sn wird metallographisch beschrieben und sein Rekristallisationsverhalten untersucht. Die Sprungtemperaturen der bisher hergestellten Präparate liegen im Bereich von 5–14 °K. Es wird gezeigt, daß diese im Vergleich zu Nb₃Sn-Sinterpräparaten tiefen Sprungtemperaturen nicht von einer statistischen Besetzung des A 15-Gitters herrühren, sondern die Folge eines von Nb₃Sn abweichenden, zu geringen Zinngehalts sind.

Die im β -W-Gitter kristallisierende intermetallische Phase des Systems Niob – Zinn mit der ungefähren Zusammensetzung Nb₃Sn wurde erstmalig von MATTHIAS und Mitarbeitern¹ beschrieben. Bei der Darstellung dieser Verbindung aus der Gasphase werden nach einer von HANAK² angegebenen Methode Chlor und Chlorwasserstoff über das auf 1100 bis 1200 °C erhitzte Ausgangsmaterial geschickt. Zur Reduktion der gebildeten Chloride wird gleichzeitig Wasserstoff eingeleitet.

Versuchsanordnung und Reaktionsablauf

Die Apparatur besteht im wesentlichen aus einem Quarzrohr, in das ein zweites, dünneres Rohr eingeführt ist, das bis ungefähr zur Mitte des äußeren reicht. Auf das Ende dieses zweiten Rohres ist ein

kurzes Überwurfstück aufgebracht, auf dem sich das Reaktionsgut niederschlagen kann. Das Transportgas (Chlor und Chlorwasserstoff) und das Reduktionsmittel (Wasserstoff) können getrennt in das Reaktionsrohr eingeleitet werden. Das in das innere Rohr gebrachte Ausgangsmaterial wird in die gasförmigen Chlorverbindungen des Nb und Sn umgesetzt, die am Ende des Rohres in das Überwurfstück ausströmen. An dieser Stelle wird das Reduktionsmittel eingeblasen, das Nb₃Sn schlägt sich auf der Wand des Überwurfstücks nieder, die Restgase werden abgeführt. Die gesamte Anordnung kann in einem Rohrofen auf hohe Temperatur gebracht werden.

Als Ausgangsmaterial wurden Sintertabletten verwendet, die durch Zusammenpressen (10 to/cm²) der Komponenten³ und anschließendes 20-stündiges

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

² J. J. HANAK, Techn. Conf. on Advanced Electronic Materials AIME, Philadelphia, August 1962.

³ Nb-Pulver < 60 und < 325 mesh der Firmen H. Stark (99,7%), Light & Co. (99,5%) oder Wah Chang und Sn-Pulver p. a. der Firma Merck im stöchiometrischen Verhältnis 3 Nb + 1 Sn.