

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- Nb_3Sn

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

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen

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

Die intermetallische Phase Nb_3Sn 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- Nb_3Sn 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 Nb_3Sn -Sinterpräparaten tiefen Sprungtemperaturen nicht von einer statistischen Besetzung des A 15-Gitters herrühren, sondern die Folge eines von Nb_3Sn abweichenden, zu geringen Zinngehalts sind.

Die im β -W-Gitter kristallisierende intermetallische Phase des Systems Niob — Zinn mit der ungefähren Zusammensetzung Nb_3Sn 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 Nb_3Sn 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.



Glühen unter 200 Torr Argon bei 1000 °C hergestellt wurden. Diese Sinterkörper enthalten etwa 60 bis 70% Nb₃Sn, unreagiertes Nb, weitere Nb_xSn_y-Phasen, in geringer Menge NbO und einen erheblichen Anteil an Löchern. Die Raumerfüllung beträgt daher im Durchschnitt nur etwa 80%.

HANAK² hat für den Reaktionsablauf das nachfolgende Schema angegeben⁴:



Bis auf das Nb₃Sn sind alle Reaktionsteilnehmer gasförmig. Die Gleichgewichtskonstante K_p kann daher geschrieben werden

$$K_p(T) = \frac{p_{\text{HCl}}^{17}}{p_{\text{NbCl}_5}^3 \cdot p_{\text{SnCl}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^{8,5}}. \quad (5)$$

Danach läßt sich die Bildung und Abscheidung des Nb₃Sn außer über die Temperatur auch über den Partialdruck p_{HCl} des Chlorwasserstoffs beeinflussen. Nach Gl. (5) bewirkt ja eine zusätzliche Zugabe von HCl eine Verschiebung des Reaktionsablaufes in Gl. (4) nach der linken Seite. HANAK nimmt daher an, daß eine mehr oder weniger starke Zugabe von HCl-Gas geeignet ist, die Reaktion zu steuern, insbesondere eine Verzögerung der Abscheidung des Nb₃Sn und damit wohl ein gutes Wachstum zu erreichen.

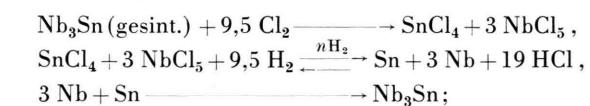
Nun hat aber eine Reihe von eigenen Versuchen gezeigt, daß die Gegenwart des Chlorwasserstoffs über dessen Rolle als Mittel zur Beeinflussung der Abscheidung hinaus bei der Reaktion von Bedeutung ist. Verringerte man nämlich die zusätzlich eingeleitete HCl-Menge immer mehr und ersetze sie durch ein Inertgas (Helium), so fand auch dann noch eine Abscheidung des Nb₃Sn statt, wenn das Verhältnis HCl-Menge : Inertgasmenge sehr klein gehalten wurde. Unterließ man die HCl-Zufuhr jedoch völlig, so wurde damit auch die Abscheidung des Nb₃Sn unterbunden (jedenfalls bei der angewandten Temperatur von 1100 – 1200 °C). Dagegen führten Versuche, die unter alleiniger Verwendung von HCl als Reaktionsgas (und Wasserstoff als Reduktions-

mittel) ausgeführt wurden, zu einem Endprodukt, dessen RÖNTGEN-Diagramm mit dem des mit Chlor (+ Chlorwasserstoff) dargestellten Nb₃Sn übereinstimmt. Diese Beobachtung hängt damit zusammen, daß sich das in Gl. (2) auftretende SnCl₂ durch Überleiten von Chlorgas über erhitztes Zinn nur in geringer Menge bildet, die Reaktion führt überwiegend zum SnCl₄. Die Bildung des Zinn(II)-chlorids verläuft dagegen nach der Gleichung

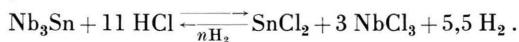


Demnach dürfte die von HANAK beschriebene Nb₃Sn-Darstellung einen Verlauf nehmen, der durch die beiden nachfolgenden Gleichungen eingegrenzt wird:

(I) mit Cl₂:



(II) mit HCl:



Es wurden weiterhin Versuche unternommen, die Abscheidung des Nb₃Sn zu verbessern, indem das Transportmittel Chlor durch ein anderes Gas ersetzt wurde. Dabei führten Experimente mit Brom zu guten Ergebnissen. So konnte die Ausbeute an Nb₃Sn erheblich gesteigert werden; die abgeschiedenen Kristalle sind größer, zeigen aber gelegentlich Nb-Einschlüsse. Die Abb. 1⁴ zeigt einen über die Bromide hergestellten Nb₃Sn-Kristall. Allgemein fällt das auf der Wand des Quarzrohres niedergefallene Reaktionsgut in zusammenhängenden, flächenhaften Stücken an, die bis zu 2 mm dick sind, während die gebildeten Kristalle an örtlich oft sehr verschiedenen Stellen des Rohres aufwachsen.

Metallographische Untersuchungen

Die Schliffbilder der Kristalle zeigen mit der von PICKLESIMER⁵ angegebenen Oxidationstechnik keine Mehrphasigkeit. Ein Anätzen der Proben mit $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 : 2 : 5$ entwickelt jedoch unter Zuhilfenahme einer Interferenzphasenkontrasteinrichtung⁶ die Oberflächenstruktur der Proben. Etch-pits konnten ebenfalls beobachtet werden

* Abb. 1 bis 6 auf Tafel S. 806 a.

⁵ M. L. PICKLESIMER, ORNL-2296.

⁶ Für die Untersuchungen wurden die Interferenzkontrasteinrichtung nach NOMARSKI, die Schnellregelheizkammer Vacuum und die Mikrohärteprüfeinrichtung in Verbindung mit dem Metallmikroskop MeF der Firma Reichert/Wien verwendet.

⁴ Es muß darauf hingewiesen werden, daß die stöchiometrisch aufgebaute Verbindung Nb₃Sn bisher nicht sicher nachgewiesen wurde. Wahrscheinlich ist die Phasenbreite erheblich größer als bisher angenommen wurde. Im Anschluß an die HANAKSche Formulierung soll die Bezeichnung Nb₃Sn hier jedoch beibehalten werden.

(Abb. 2). Die Versetzungsichte wurde aus den Aufnahmen zu 10^8 bis 10^9 cm^{-2} bestimmt. Die aus der Halbwertsbreite des (210)-Reflexes (siehe Tabelle am Schluß der Arbeit) nach GAY und Mitarbeitern⁷ abgeschätzte maximale Versetzungsichte für nicht rekristallisiertes Gasphasenmaterial beträgt $4 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$.

In Abb. 3 ist der Querschliff eines Kristalls mit Wachstumsringen, in Abb. 4 der Anschliff einer Probe gezeigt, die an der Rohrwand aufgewachsen war. Die Schritte zeigen, daß der Aufbau des Gasphasen- Nb_3Sn stark gestört ist; der Grund dafür ist in dem Wachstumsmechanismus bei der Reduktion zu suchen. Da alle Kristallstörungen mit einer Erhöhung der Gitterenergie (hier vor allem der Grenzflächenenergie zwischen relativ ungestörten Kristallbereichen) Hand in Hand gehen, stellt das aus der Gasphase gebildete Nb_3Sn ein höchst rekristallisierungsfähiges Material dar, selbst wenn es zuvor nicht plastisch verformt wurde. Glüht man die Kristalle 10 Minuten in einem Nb_3Sn -Sintertiegel bei 1500°C , dann erkennt man ein teilweises Ausheilen der gestörten Bereiche und das Auftreten von Ausscheidungen an den Korngrenzen (Abb. 5). Durch weiteres Glühen der gleichen Probe (5 Minuten bei 1700°C) rekristallisiert der Kristall vollkommen (Abb. 6); dabei verdampft etwas Zinn aus der Randzone der Probe. Die Schwelltemperatur der Rekristallisation wurde im Heiztischmikroskop⁶ zu etwa 1400°C bestimmt. Eine Bestätigung des Kornneubildungsvorgangs wird darin gesehen, daß die Mikrohärte⁶ (gemessen mit 50 p Belastung) beim Rekristallisieren um rund 200 kp/mm^2 sinkt.

Supraleitende Eigenschaften

Die über die Chloride hergestellten Gasphasenpräparate haben im Mittel Sprungtemperaturen um 12°K , die Bromidpräparate um 7°K . Die Übergangsbreiten betragen im allgemeinen 3–4 Grad. Die Sprungtemperaturen schwanken um 1–2 Grad, je nachdem, an welcher Stelle des Reaktionsrohres das Präparat aufgewachsen ist. Ebenso zeigen die Präparate aus verschiedenen Versuchen eine verschiedene Sprungtemperatur.

⁷ P. GAY, P. B. HIRSCH u. A. KELLY, Acta Met. **1**, 315 [1953].

⁸ H. G. JANSEN u. E. J. SAUR, in Proc. 7th Int. Conf. Low Temperature Physics, Toronto 1960, S. 379.

⁹ J. J. HANAK, G. D. CODY, P. R. ARON u. H. C. HITCHCOCK, Proc. Int. Conf. High Magnetic Fields, Cambridge/Mass. 1961, S. 592.

Die Übergangskurven wurden induktiv gemessen. Dazu wurde mit einer MAXWELL-Brücke die Induktivität einer kleinen Spule, in der sich das Präparat befand, als Funktion der Temperatur gemessen. Die Sprungtemperatur T_c ist dabei diejenige Temperatur, bei der die Hälfte der Gesamtänderung der Induktivität erfolgt ist. Die Meßproben bestanden entweder aus mehreren gewachsenen Kristallen (bis zu 3 mm Durchmesser) oder kleineren Brocken von 0,5–2 mm Durchmesser, die durch Zermörsen der aufgewachsenen Schichten erhalten werden (Granulat) oder feingepulvert und mit Vaseline verklebtem Material. Zum Vergleich wurden einige Übergangskurven an gewachsenen Schichten durch Widerstandsmessung bestimmt. Es ergaben sich keine wesentlich verschiedenen T_c -Werte.

JANSEN und SAUR⁸ haben die Sprungtemperaturen von Sinterkörpern aus Niob- und Zinnpulver verschiedener Ausgangszusammensetzung bestimmt. Sie fanden, daß bei Gehalten von 50–85 Atom-Proz. Nb die Sprungtemperatur Werte im Bereich von $17,2$ bis $18,2^\circ\text{K}$ hat. Eigene Messungen bestätigten diese Beobachtungen für einen engeren Konzentrationsbereich.

Das wirft die Frage auf, warum im Gegensatz dazu die Gasphasenpräparate so tiefe Sprungtemperaturen haben. Schon HANAK und Mitarbeiter^{9,10} hatten bei ihren Gasphasenpräparaten solch tiefe T_c -Werte beobachtet. Sie kamen auf Grund von RÖNTGEN-Intensitätsmessungen zu dem Schluß, daß bei ihren Gasphasenpräparaten eine durch das schnelle Wachstum verursachte Unordnung, d. h. statistische Besetzung der kristallographisch verschiedenen Niob- und Zinnplätze der A 15-Struktur, für die tiefen T_c -Werte verantwortlich ist. Sinterpräparate gleicher mengenmäßiger Zusammensetzung zeigten dagegen Ordnung und hohe Sprungtemperaturen. HANAK und Mitarbeiter¹¹ fanden dementsprechend auch, daß beim Temvern (67 h bei 1100°C) ein Präparat $\text{Nb}_{4,1}\text{Sn}$ seinen Sprungpunkt von 7°K auf 16°K erhöhte.

Davon ausgehend haben wir an unseren Gasphasenpräparaten eine Reihe von Experimenten durchgeführt, die allerdings zu einem anderen Ergebnis führten.

¹⁰ J. J. HANAK, G. D. CODY, J. L. COOPER u. M. RAYL, Proc. 8th Int. Conf. Low Temperature Physics, London 1962.

¹¹ RCA-Report 299 893 vom Februar 1963, U.S. Department of Commerce.

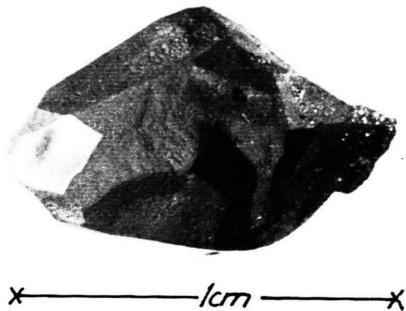


Abb. 1. Nb₃Sn-Kristall.

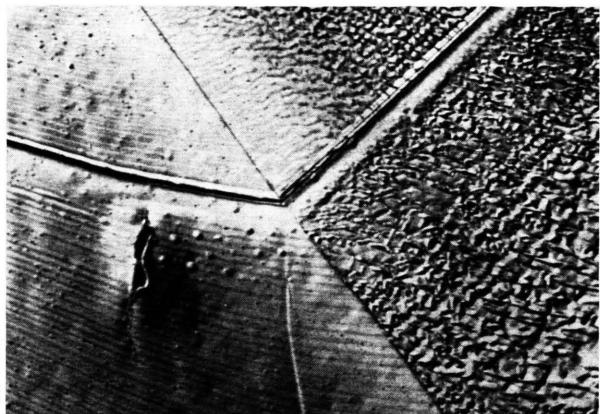


Abb. 4. Gestörter Kristall, geätzt, Interferenzkontrast, 150-fach.



Abb. 2. Etch-pits auf Nb₃Sn, 4500-fach.

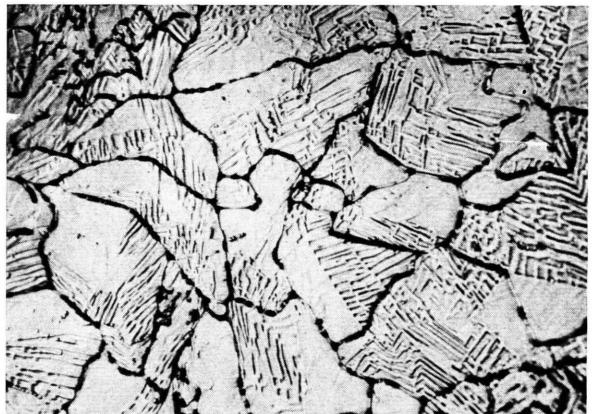


Abb. 5. Teilweise rekristallisierter Kristall, 10 min 1500 °C, 400-fach.

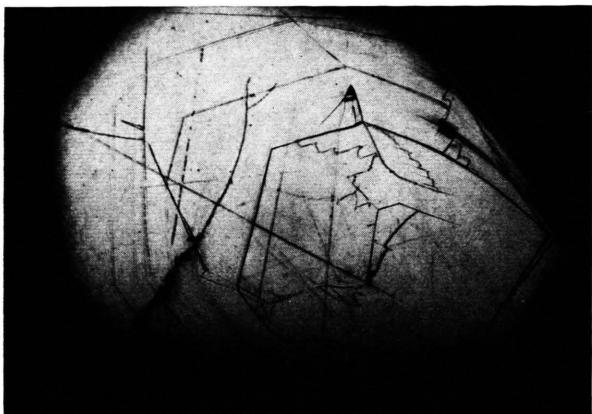


Abb. 3. Wachstumsringe in einem Nb₃Sn-Kristall, 50-fach.

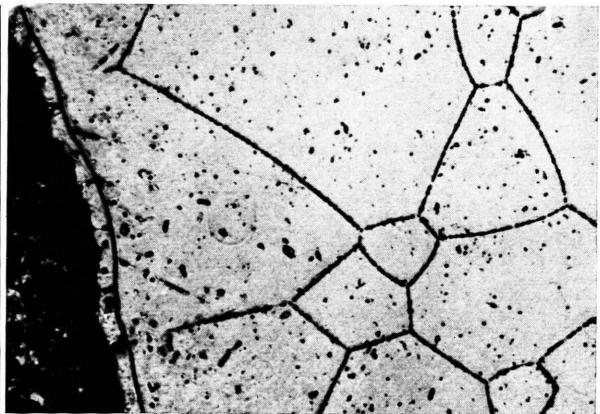


Abb. 6. Vollkommen rekristallisierter Kristall. Behandelt wie in Abb. 5, zusätzlich 5 min bei 1700 °C gegläht, 150-fach.

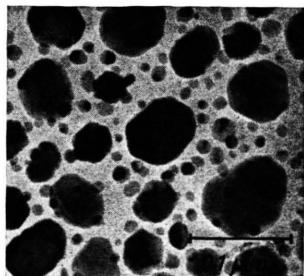


Abb. 1. Silberschicht, die unter fortdauernder elektronenmikroskopischer Beobachtung auf eine Kohlefolie kondensiert wurde (Aufnahme nach Wachstumsende).

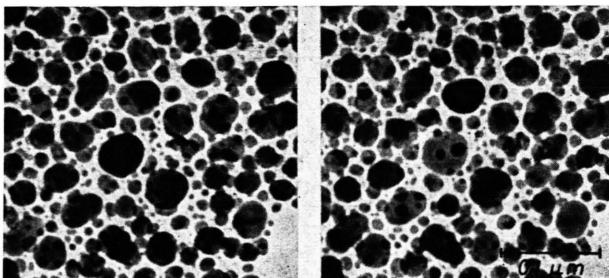


Abb. 2. Stereopaar von einer Silberschicht, die auf eine Kohlefolie von 500°C bei einem Restgasdruck von $6 \cdot 10^{-6}$ Torr ohne gleichzeitige Elektronenbestrahlung kondensiert wurde.

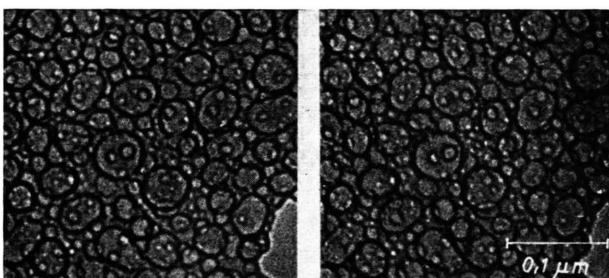


Abb. 3. Stereopaar vom Hüllabdruck des gleichen Objekts wie Abb. 2.

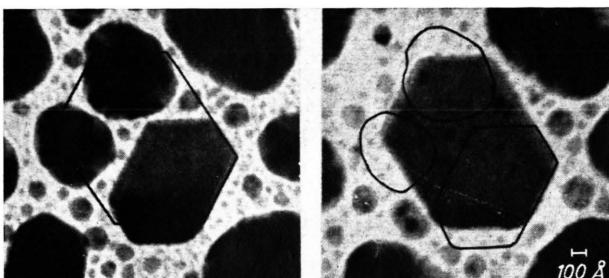


Abb. 4. Einzelbilder eines im Elektronenmikroskop aufgenommenen Films vom Wachstum einer auf Kohleunterlage kondensierten Silberschicht. (Restgasdruck $7 \cdot 10^{-5}$ Torr; stark angezogener einstufiger Kondensor.) Die Bilder zeigen, wie drei große Partikel beim Zusammenschluß mehrere kleinere unter sich begraben.
(Die Kontraste im mittleren Partikel des rechten Bildes entsprechen nicht ganz der Vorlage.)

Temperversuche von 900 – 1600 °C an Granulat und Kristallen im Hochvakuum bei laufender Pumpe ergaben keine wesentliche Änderung der Sprungtemperatur.

Intensitätsmessung der RÖNTGEN-Beugungsreflexe mit einem Zählrohrgoniometer¹² ergab keinen Hinweis auf eine Unordnung. Insbesondere besaß der Überstrukturreflex (110) die für vollständige Ordnung zu erwartende Intensität sowohl bei den Präparaten mit tiefem als auch mit hohem Sprungpunkt.

Eine Auswahl von Übergangskurven zeigt Abb. 7. Sie beziehen sich alle auf ein Chloridpräparat aus einer Charge. Andere Chlorid- oder Bromidpräpa-

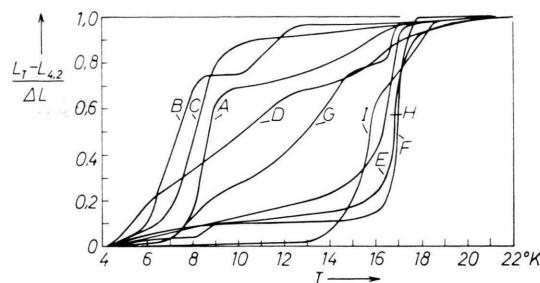


Abb. 7. Übergangskurven eines Chlorid-Gasphasenpräparats. A Granulat aus abgeschiedener Schicht, B mehrere gewachsene Kristalle, C und D Übergangskurven nach dem Pulvern von „A“ und „B“, Kurven E – I nach verschiedener Behandlung des Präparats. Näheres siehe Text.

rate zeigten analoges Verhalten. Das Ausgangsmaterial wird durch die Kurven A – D gekennzeichnet. A ist die Übergangskurve von Granulat aus einer aufgewachsenen Schicht, B die einer Probe aus mehreren kleinen gewachsenen Kristallen, von denen einer ein höheres T_c hat. Pulvert man diese Präparate, so erhält man die Kurven C und D.

Um bei weiteren Glühversuchen eventuelle Reaktionen mit dem Tiegelmaterial zu unterdrücken, wurde in Nb₃Sn-Sinterriegeln geglüht. Auf diese Weise wurde Kurve E nach vierstündigem Glühen von Granulat bei 1150 °C, Kurve F nach halbstündigem Glühen bei 1600 °C erhalten. Das Gefüge der bei 1150 °C geeglühten Probe zeigt eine beginnende Erholung, die bei 1600 °C geeglühte Probe ist rekristallisiert. Pulvert man das Granulat jedoch und mißt erneut die Übergangskurve, so erhält man an Stelle von F die Kurve G. Das bedeutet, daß die Körner des Granulats von einer Schicht mit hohem T_c umhüllt waren und dadurch die darunterliegen-

den Anteile magnetisch abgeschirmt sind. Da beobachtet wurde, daß die Sinterriegel noch beträchtliche Mengen Zinn abgaben, wurden Glühversuche an Kristallen, Granulat und feingepulvertem Gasphasenpräparat in abgeschlossenen Quarzampullen in Gegenwart elementaren Zinns durchgeführt. Kristalle und Granulat zeigen ein Verhalten wie bei Glühung in Sinterriegeln, das Pulver erhöhte sein T_c auf 17,1 °K, die Übergangsbreite war aber größer als bei dem Granulat. Das gleiche ist der Fall, wenn man feingepulvertes Gasphasenpräparat mit Sn gemäß $3 \text{Nb}_3\text{Sn} + \text{Sn} = 4 \text{Nb}_3\text{Sn}$ verpreßt und bei 1150 °C sintert (Kurve H, Präparat feingepulvert). Sintern bei 1500 °C verkleinert die Übergangsbreite. Das Behandeln von Gasphasenpräparat bei 1250 °C im Zinnbad und anschließendes Ablösen des überschüssigen Zinns mit Salzsäure ergibt ein Präparat mit $T_c = 17,9$ °K und tiefer springenden Anteilen.

Bei 16 °K supraleitend werdende Oberflächenschichten auf Granulat werden gelegentlich nach mehrstündigem Glühen in einer abgeschmolzenen Quarzampulle beobachtet (Kurve I). Bei Pulvern und vorher mit HF und HCl geätzt Granulat fehlt diese Erscheinung, deren Ursache noch nicht geklärt ist; möglicherweise handelt es sich um Reaktionen zwischen Niob und Quarz.

Die Experimente zeigen, daß das Zinn selbst bei hohen Temperaturen in die bereits gebildete A 15-Nb-Sn-Phase nur sehr langsam eindiffundiert. Das legt die Vermutung nahe, daß JANSEN und SAUR⁸ bei ihren Versuchen mit Sinterkörpern verschiedener Ausgangszusammensetzungen nicht A 15-Phasen mit wesentlich unterschiedlicher Konzentration erhalten und gemessen haben, sondern vorwiegend immer nur eine bei etwa 18 °K supraleitend werdende Zusammensetzung.

Unsere Versuche deuten darauf hin, daß die tiefen Sprungtemperaturen der Gasphasenpräparate zum überwiegenden Teil mit dem zu geringen Zinngehalt zusammenhängen und nicht mit einer statistischen Besetzung des A 15-Gitters. Zur genauen Klärung dieser Fragen werden die Untersuchungen fortgesetzt. KONDO¹³ hat mit Hilfe des Zweiband-Modells Berechnungen über die Supraleitung der Übergangselemente und A 15-Phasen durchgeführt und kann kleine Erniedrigungen der Sprungtemperatur mit

¹² Den Herren Dr. H. PFISTER und Y. UZEL danken wir für die freundliche Überlassung ihrer Meßergebnisse.

¹³ J. Kondo, Progr. Theor. Phys., Japan **29**, 1 [1963].

abnehmendem Zinngehalt erklären. Ob seine Berechnungen jedoch ausreichen, die gemessene große Erniedrigung der Sprungtemperatur wiederzugeben, ist zweifelhaft.

Abschließend sollen einige Eigenschaften eines unbehandelten Gasphasenpräparates aufgeführt werden:

Gitterkonstante	$5.2892 \pm 0,0003 \text{ \AA}$
Dichte (pyknometrisch bestimmt)	$8,75 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$
Raumerfüllung	ca. 98%
Härte (nicht rekristallisiert)	$1090 \pm 30 \text{ kp/mm}^2$
Härte (rekristallisiert)	$890 \pm 30 \text{ kp/mm}^2$

Zusammensetzung (chem. Analyse)	Nb _{3,66} Sn
Zusammensetzung (Mikrosonde, am rekristallisierten Material gemessen)	Nb _{3,79} Sn
Halbwertsbreite des (210)-RÖNTGEN-Reflexes einer ungetemperten Probe einer rekristallisierten Probe	4' 2,6'

Wir danken Herrn SCHWARTZKOPFF für die Ausführung der Mikrosondenanalysen, Frau Dr. GIESECKE für die RÖNTGEN-Analysen, Fräulein FRIETZSCHE für die elektronenoptische Aufnahme und Herrn SCHEUBECK für die chemischen Analysen.