

# Die Knight-shift in Nb-Sn-Phasen und ihr Zusammenhang mit der Sprungtemperatur

H. LÜTGEMEIER

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen

(Z. Naturforsch. 20 a, 246–249 [1965]; eingegangen am 13. November 1964)

An Proben der intermetallischen Phasen  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ,  $\text{NbSn}_2$  und  $\text{Nb}_6\text{Sn}_5$  wurde die KNIGHT-shift der Kernresonanzlinien von  $\text{Sn}^{119}$  im Bereich zwischen  $-160^\circ\text{C}$  und Raumtemperatur untersucht. Während  $\text{NbSn}_2$  und  $\text{Nb}_6\text{Sn}_5$  eine von der Temperatur unabhängige positive Verschiebung zeigen, ist die KNIGHT-shift in  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  negativ und zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit. Proben der  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ -Phase mit unterschiedlichen Sprungtemperaturen unterscheiden sich in der Verschiebung: die Präparate mit den höchsten Sprungtemperaturen zeigen die größte Verschiebung und den größten Temperaturkoeffizienten der KNIGHT-shift.

Im System Nb-Sn zeigt die  $\beta$ -Wolfram-Phase (A 15-Typ) eine Abhängigkeit der Sprungtemperatur von der Zusammensetzung, wobei ein Nb-Überschuß gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  zu einer starken Erniedrigung der Sprungtemperatur führt<sup>1,2</sup>. Da sich mit der Zusammensetzung der Proben auch ihre Bandstruktur ändert, ist ein Zusammenhang zwischen der Sprungtemperatur und der KNIGHT-shift der Kernresonanzlinien zu erwarten. Ein solcher Zusammenhang ist an dem ähnlichen System  $\text{V}_3\text{Ga}$  auch beobachtet worden<sup>3</sup>. In der vorliegenden Arbeit wird die KNIGHT-shift der  $\text{Sn}^{119}$ -Linie in Proben der  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ -Phase mit stark unterschiedlichen Sprungtemperaturen untersucht; zum Vergleich werden Messungen an den intermetallischen Verbindungen  $\text{Nb}_6\text{Sn}_5$  und  $\text{NbSn}_2$  herangezogen.

## Die Knight-shift

In den Übergangsmetallen und ihren intermetallischen Verbindungen setzt sich die paramagnetische Suszeptibilität im wesentlichen aus drei Anteilen zusammen<sup>4</sup>, aus den Spinbeiträgen  $\chi_s$  und  $\chi_d$  der s- und d-Elektronen an der FERMI-Kante und aus  $\chi_{\text{orb}}$ , dem Beitrag der Bahnmomente der d-Elektronen. Wenn die Elektronen im äußeren Feld polarisiert sind, so erzeugen sie am Ort des Atomkernes ein zusätzliches Feld, das zum äußeren Feld proportional ist und dieses verstärken oder abschwächen

kann. Damit ergibt sich eine zum äußeren Feld proportionale Verschiebung der kernmagnetischen Resonanzlinien in Metallen gegenüber diamagnetischen Verbindungen des gleichen Elementes. Da die Wechselwirkung der s- und d-Elektronen mit dem Atomkern verschieden ist, gilt für die KNIGHT-shift  $K$ , das ist die relative Linienverschiebung<sup>4</sup>:

$$K = a \chi_s + b \chi_d + c \chi_{\text{orb}}. \quad (1)$$

Der erste Term beschreibt die Hyperfeinwechselwirkung zwischen den s-Elektronen und dem Atomkern, und es gilt<sup>5</sup>

$$a = \frac{8}{3} \pi |\psi(0)|^2_F \cdot V; \quad (2)$$

dabei ist  $|\psi(0)|^2_F$  die mittlere Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort für die s-Elektronen an der FERMI-Kante und  $V$  das Volumen der Elementarzelle. Die positive Verschiebung ( $a > 0$ ) bedeutet, daß die s-Elektronen das äußere Feld verstärken. Für die d-Elektronen fehlt die direkte Hyperfeinwechselwirkung mit dem Atomkern; es besteht jedoch eine Austauschkopplung zwischen den d-Elektronen an der FERMI-Kante und den s-Elektronen einer abgeschlossenen Schale, die ihrerseits eine Hyperfeinwechselwirkung mit dem Kern besitzen. Der zweite Term beschreibt diese indirekte Kopplung und ist im allgemeinen negativ ( $b < 0$ ), der Betrag von  $b$  läßt sich aber nur berechnen, wenn die Wellenfunktion der Elektronen sehr genau bekannt ist. Der dritte Term ist wieder positiv mit

$$c = 2 \langle r^{-3} \rangle_d \cdot V, \quad (3)$$

<sup>1</sup> H. J. BODE, R. G. MAIER u. G. WILHELM, Z. Naturforsch. 19 a, 804 [1964].

<sup>2</sup> H. J. BODE u. Y. ÜZEL, Veröffentlichung vorgesehen in Phys. Letters.

<sup>3</sup> W. E. BLUMBERG, J. EISINGER, V. JACCARINO u. B. T. MATTHIAS, Phys. Rev. Letters 5, 149 [1960].

<sup>4</sup> A. M. CLOGSTON, A. C. GOSSARD, V. JACCARINO u. Y. YAFET, Phys. Rev. Letters 9, 262 [1962].

<sup>5</sup> C. H. TOWNES, C. HERRING u. W. D. KNIGHT, Phys. Rev. 77, 852 [1950].



dabei ist  $\langle r^{-3} \rangle_d$  der Mittelwert über den Abstand zwischen dem Kern und den d-Elektronen im Metall.

Wenn in Gl. (1) der zweite Term überwiegt, so können in paramagnetischen Metallen negative Verschiebungen auftreten, die einer Verringerung des Feldes am Kernort entsprechen. Das ist z. B. bei Platin der Fall<sup>6</sup>. Bei vielen Legierungen und intermetallischen Verbindungen unterscheiden sich die Koeffizienten  $a$ ,  $b$  und  $c$  für die einzelnen Verbindungspartner so stark, daß die Verschiebung teils positiv, teils negativ wird. Das gilt u. a. für die intermetallischen Vanadium-Verbindungen  $V_3X$  mit  $\beta$ -Wolfram-Struktur, wobei X stellvertretend für die Elemente As, Au, Co, Ga, Ge, Ir, Pt, Sb und Si steht. Hier ergibt sich eine positive Verschiebung für V und normalerweise eine negative für X (vgl. <sup>3</sup>). Dabei besteht ein Zusammenhang zwischen der KNIGHT-shift und der Sprungtemperatur: Die Verbindungen mit den höchsten Sprungtemperaturen zeigen auch die größten Temperaturkoeffizienten der KNIGHT-shift. Diese Temperaturabhängigkeit ist auf eine starke Temperaturabhängigkeit von  $\chi_d$  in Gl. (1) zurückzuführen, die durch ein enges d-Band an der FERMI-Kante verursacht wird<sup>4,7</sup>. Besonders deutlich wird der Zusammenhang in dem System V-Ga, wo die  $\beta$ -Wolfram-Phase eine erhebliche Phasenbreite besitzt. Mit zunehmender Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung  $V_3Ga$  verringert sich hier die Sprungtemperatur und gleichzeitig nehmen die KNIGHT-shift und ihr Temperaturkoeffizient dem Betrage nach ab. Für die  $Nb_3Sn$ -Phase, die ebenfalls je nach der Zusammensetzung stark unterschiedliche Sprungtemperaturen zeigt, sind entsprechende Untersuchungen bisher nicht bekannt. Es wurde lediglich über eine Messung an einem  $Nb_3Sn$ -Präparat berichtet, bei der eine negative Verschiebung der Sn-Linie und eine starke Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet wurden<sup>8</sup>.

### Untersuchungsmethode

Die untersuchten  $Nb_3Sn$ -Proben sind nach verschiedenen Methoden hergestellt worden. Präparate, die durch Sintern der Ausgangsmaterialien gewonnen sind, zeigen Sprungtemperaturen von etwa 18 °K; ebenso

verhalten sich Kristalle, die als Dendriten in der Sn-Schmelze gewachsen sind<sup>9</sup>. Dagegen findet man teilweise wesentlich tiefere Sprungtemperaturen bei Präparaten, die durch Reduktion der Chloride oder Bromide aus der Gasphase abgeschieden sind<sup>1</sup>. Die untersuchten Gasphasenpräparate hatten Sprungpunkte zwischen 5,3 und 17,1 °K. Die Sprungtemperaturen  $T_c$  wurden induktiv an feingepulverten und mit Vaseline verklebten Proben gemessen. Dazu wurde die Induktivität einer Probenspule, die das Präparat umgibt, als Funktion der Temperatur gemessen. Als  $T_c$  wurde diejenige Temperatur bezeichnet, bei der die Änderung der Induktivität zur Hälfte erfolgt ist<sup>10</sup>. Die Phasen  $Nb_6Sn_5$  und  $NbSn_2$  wurden durch eine Diffusionsreaktion von Sn mit Nb bei den entsprechenden Gleichgewichtstemperaturen in kristalliner Form hergestellt und haben Sprungtemperaturen von etwa 1,8 und 2,5 °K<sup>11</sup>.

Alle Proben wurden als Pulver untersucht mit einer Korngröße, die kleiner als die Eindringtiefe des Hochfrequenzfeldes war. Die Linie des Isotops  $Sn^{119}$  wurde mit einem Varian-Breitlinien-Spektrometer registriert. Mit einer relativen Häufigkeit von 9% liefert dieses Isotop die stärkste Sn-Linie. Der Kernspin beträgt 1/2; daher verschwindet das Kernquadrupolmoment, so daß sich die Sn-Linie auch im stark gestörten Gitter nachweisen läßt. Die Resonanzfrequenz war 16 MHz bei einer Feldstärke von etwa 10 kG. Die Proben konnten durch einen Stickstoffstrom bis etwa -160 °C abgekühlt werden. In den untersuchten Präparaten konnte die Nb-Linie der  $Nb_3Sn$ -Phase, wahrscheinlich infolge von Quadrupolstörungen, nicht beobachtet werden.

### Ergebnisse

Die Linienbreite für die verschiedenen  $Nb_3Sn$ -Präparate beträgt im allgemeinen etwa 11 G und ist unabhängig von der Herstellungsmethode, vom Sprungpunkt sowie der Meßtemperatur. Die Linien sind symmetrisch, so daß der Nulldurchgang des differenzierten Absorptionssignals als Vergleichspunkt benutzt werden konnte. Dagegen sind die Linien in  $Nb_6Sn_5$  und  $NbSn_2$  stark unsymmetrisch wie im reinen metallischen Zinn und haben eine Linienbreite von 30 bzw. 20 G. Daher ist hier die Bestimmung der Linienverschiebung ziemlich unsicher.

Die Messung der KNIGHT-shift ergab für die einzelnen Präparate stark unterschiedliche Verschiebungen. Abb. 1 zeigt die Linienverschiebung gegenüber einer Lösung von  $SnCl_2$  in konz. HCl als Funktion der

<sup>6</sup> A. M. CLOGSTON, V. JACCARINO u. Y. YAFET, Phys. Rev. **134**, A 650 [1964]. — M. SHIMIZU u. A. KATSUKI, J. Phys. Soc. Japan **19**, 614 [1964].

<sup>7</sup> A. M. CLOGSTON, Phys. Rev. **136**, A 8 [1964].

<sup>8</sup> R. G. SHULMAN, B. J. WYLUDA u. B. T. MATTHIAS, Phys. Rev. Letters **1**, 278 [1958].

<sup>9</sup> R. G. MAIER u. G. WILHELM, Z. Naturforsch. **19 a**, 399 [1964].

<sup>10</sup> Für diese Messungen bin ich Herrn Dr. BODE sehr zu Dank verpflichtet.

<sup>11</sup> H. KANDLER u. H. J. BODE, Veröffentlichung vorgesehen in Phys. Letters.

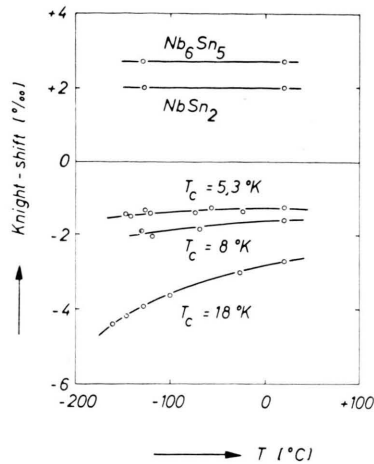


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der KNIGHT-shift von  $\text{Nb}_6\text{Sn}_5$  und  $\text{NbSn}_2$  sowie Proben der  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ -Phase mit unterschiedlichen Sprungtemperaturen  $T_c$ .

Temperatur.  $\text{NbSn}_2$  und  $\text{Nb}_6\text{Sn}_5$  haben wie reines metallisches Zinn eine positive, von der Temperatur unabhängige Verschiebung, die allerdings wesentlich kleiner als im reinen Zinn<sup>12</sup> ist. Alle Proben der  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ -Phase zeigen eine negative Verschiebung, die um so größer wird, je höher die Sprungtemperatur ist. Gleichzeitig wächst auch der Temperaturkoeffizient der KNIGHT-shift mit der Sprungtemperatur. Für die hochspringenden Proben ergibt sich unabhängig von den Herstellungsbedingungen eine einheitliche Kurve, gleichgültig ob es sich um Dendriten, Sinter- oder Gasphasenpräparate handelt. Es

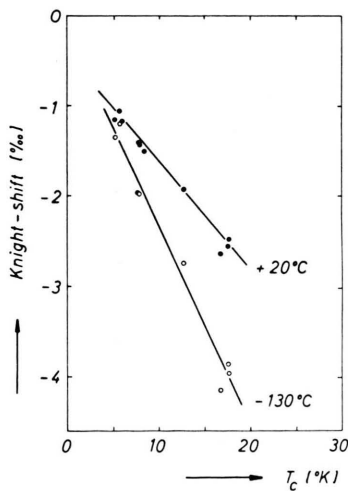


Abb. 2. KNIGHT-shift verschiedener Proben der  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ -Phase als Funktion der Sprungtemperatur  $T_c$ .

<sup>12</sup> N. BLOEMBERGEN u. T. J. ROWLAND, Acta Met. 1, 731 [1953].

liegt hier also ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Sprungtemperatur und der bei Temperaturen weit oberhalb des Sprungpunktes gemessenen KNIGHT-shift vor. Abb. 2 zeigt diesen Zusammenhang bei Raumtemperatur und bei  $-140^\circ\text{C}$  für eine größere Zahl von Präparaten; dabei werden entsprechend Abb. 1 die Unterschiede in der Linienverschiebung bei tiefen Temperaturen größer. Innerhalb der Meßgenauigkeit der KNIGHT-shift, die im wesentlichen durch die Linienbreite bestimmt ist, ergibt sich eine lineare Beziehung zwischen der KNIGHT-shift und der Sprungtemperatur.

Der Zusammenhang zwischen Sprungtemperatur und KNIGHT-shift hat zur Folge, daß in inhomogenen Präparaten mit Bereichen unterschiedlicher Sprungtemperatur die Resonanzlinie verbreitert wird. Da die Änderung der Linienverschiebung bei tiefen Temperaturen größer wird, wächst in diesem Falle die Linienbreite bei abnehmender Temperatur. In Extremfällen kann wie in Abb. 3 sogar eine Aufspaltung der Linie in zwei Anteile auftreten, die ver-

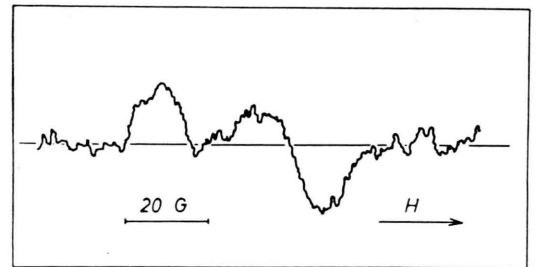


Abb. 3. Linienaufspaltung in einer inhomogenen Probe der  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ -Phase (differenziertes  $\text{Sn}^{119}$ -Signal bei 10 kG und  $-160^\circ\text{C}$ ).

schiedenen Sprungtemperaturen entsprechen. Es ist also möglich, mit Kernresonanzmessungen weit oberhalb der Sprungtemperatur nicht nur den Sprungpunkt eines  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ -Präparates zu bestimmen, sondern auch gleichzeitig seine Homogenität zu prüfen.

Die Sn-Resonanz in  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  verhält sich, was ihren Zusammenhang mit der Sprungtemperatur betrifft, wie die Ga-Resonanz in  $\text{V}_3\text{Ga}$ . Es liegt also in beiden Systemen ein einheitlicher Zusammenhang zwischen der KNIGHT-shift und der Sprungtemperatur vor. In der  $\text{V}_3\text{Ga}$ -Phase haben Messungen der Suszeptibilität gezeigt, daß der von der Temperatur abhängige Teil der KNIGHT-shift von der d-Spin-Suszeptibilität hervorgerufen wird<sup>4</sup>. Da andererseits angenommen wird, daß die Supraleitungseigenschaften der Verbindungen von den d-Elektronen bestimmt werden,

dürfte auch in  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  der Zusammenhang zwischen der KNIGHT-shift und der Sprungtemperatur durch eine Abhängigkeit der d-Spin-Suszeptibilität von der Zusammensetzung hervorgerufen werden.

Für die freundliche Überlassung der Proben schulde ich den Herren Dr. BODE, Dr. MAIER und Dr. WILHELM großen Dank. Weiter danke ich Frl. DICK für wertvolle Hilfe bei der Durchführung und Auswertung der Messungen.

## Hall-Effekt und Photoleitung an Nickel-dotiertem Zinkoxyd

H. HEINRICH und H. PREIER

Elektrotechnisches Institut der Technischen Hochschule Wien

(Z. Naturforschg. **20 a**, 249—252 [1965]; eingegangen am 14. November 1964)

An Ni-dotiertem ZnO wurden HALL-Effekt und Dunkelleitfähigkeit im Temperaturintervall von  $-190$  bis  $400^\circ\text{C}$  an gesinterten Proben, sowie Photoleitfähigkeit an dünnen „aufgedampften“ Schichten gemessen. Durch Konstanthalten der Herstellungsbedingungen wurde gewährleistet, daß immer gleicher Zn-Überschuß vorhanden war; es wurde somit der Einfluß des Ni-Einbaues auf die in ZnO bestehende n-Leitung untersucht. Die HALL-Effektmessungen bestätigen das Ergebnis der Absorptionsuntersuchungen an Ni-dotiertem ZnO von PAPPALARDO et al., wonach bei hohen Konzentrationen der Großteil des Ni als  $\text{Ni}^{++}$  isoelektrisch auf  $\text{Zn}^{++}$ -Gitterplätzen eingebaut wird; sie zeigen aber darüber hinaus noch, daß ein geringer Teil (0,1 bis 1%) des eingebauten Ni als Akzeptor wirkt (Reduzierung der Elektronendichte um einen Faktor 10). Im Gegensatz zu undotierten Proben zeigt Ni-dotiertes ZnO im kurzwelligen Bereich des sichtbaren Spektrums eine beträchtliche Photoleitung mit einem Maximum bei ca.  $0,45\ \mu$ .

Es ist wahrscheinlich, daß die Photoleitung im sichtbaren Bereich durch Befreiung von Elektronen aus  $\text{Ni}^+$ -Zentren (Akzeptoren im besetzten Zustand) zustande kommt.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit dem Einfluß von Nickel als Dotierungselement auf die Dunkel- und Photoleitfähigkeit von ZnO.

Der Einfluß von Nickel auf das Absorptionsspektrum von ZnO wurde von PAPPALARDO, WOOD und LINARES<sup>1</sup> eingehend untersucht. Die auftretenden Absorptionen im sichtbaren (Grünverfärbung des ZnO) und nahen infraroten Bereich konnten dabei als Kristallfeldspektrum des zweifach-positiven Ni-Ions in tetraedrischer Koordination erklärt werden. Demnach wird Ni bei den von PAPPALARDO et al.<sup>1</sup> untersuchten hohen Konzentrationen (ca.  $10^{20}$  Atome pro  $\text{cm}^3$ ) vorwiegend in Form von  $\text{Ni}^{++}$  isoelektrisch auf  $\text{Zn}^{++}$ -Plätzen eingebaut und dürfte somit nur geringen Einfluß auf die Halbleitereigenschaften ausüben (geringe zusätzliche Streuung an neutralen Störstellen).

Andererseits war es in den oben erwähnten Untersuchungen nicht möglich, eventuell vorhandene  $\text{Ni}^+$ -Zentren von anderem Ionisationsgrad (z. B.  $\text{Ni}^+$  oder  $\text{Ni}^{+++}$ ) und geringer Konzentration optisch nachzuweisen, da deren Absorptionslinien durch die starken Absorptionen der  $\text{Ni}^{++}$ -Zentren überdeckt würden. Infolge der unaufgefüllten 3d-Schale des Nickels

und der daraus resultierenden chemischen Mehrwertigkeit schien das Vorhandensein von Ni-Zentren verschiedenen Ionisationsgrades wahrscheinlich, und es war von Interesse, deren Einfluß auf den Leitungsmechanismus zu untersuchen.

### I. Probenherstellung

Die Messungen wurden an zwei verschiedenen Probenformen ausgeführt: Untersuchungen des Dunkelleitfähigkeitsmechanismus und der Elektronenkonzentration in Abhängigkeit von der Nickeldotierung erfolgten an gesinterten Proben, während Photoleitfähigkeitsuntersuchungen an dünnen „aufgedampften“ Schichten durchgeführt wurden. In beiden Fällen erfolgte die Dotierung durch Diffusion bei höheren Temperaturen.

Um geeignete Diffusionsbedingungen ausfindig zu machen, wurden an ungepreßten pulverförmigen Proben Remissionsmessungen durchgeführt, mit deren Hilfe es möglich war, die in Lösung gegangene Nickel-Menge abzuschätzen.

In Abb. 1 sind die Remissionskurven und damit qualitativ die Absorption von ZnO, das mit 0,5 Mol-Proz. Ni versetzt und bei  $900^\circ\text{C}$  bzw.  $1100^\circ\text{C}$  getempert wurde, dargestellt. Daraus ist zu ersehen, daß bei dreistündiger Diffusion bei  $900^\circ\text{C}$  nur ein geringer Teil des zugesetzten Ni eindiffundiert, während die bei  $1100^\circ\text{C}$  geglühten Proben wesentlich höhere Absorption und somit eine höhere Zahl von  $\text{Ni}^{++}$ -Zentren aufweisen. Eine Erhöhung der Diffusionsdauer und Tem-

<sup>1</sup> R. PAPPALARDO, D. L. WOOD u. R. C. LINARES, J. Chem. Phys. **35**, 1460 [1961].