

# Zur Kristallstruktur von Proben der Nb<sub>3</sub>Sn-Phase mit unterschiedlichen Sprungpunkttemperaturen

H. PFISTER

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen

(Z. Naturforschg. 20 a, 1059—1061 [1965]; eingegangen am 14. Mai 1965)

Aus der Gasphase hergestellte Proben der Nb<sub>3</sub>Sn-Phase mit unterschiedlichen Zusammensetzungen bzw. Sprungtemperaturen wurden röntgenographisch untersucht. Intensitätsmessungen des 110-Überstrukturreflexes ergaben, daß bei Abweichungen von der Stöchiometrie die überschüssigen Nb-Atome auf Sn-Gitterplätzen eingebaut werden. Eine Gitterunordnung wurde in keinem Fall festgestellt.

Die im  $\beta$ -Wolfram-Gitter (A15-Typ) kristallisierende Nb<sub>3</sub>Sn-Phase ist auf Grund ihrer interessanten Supraleitungseigenschaften in der letzten Zeit sehr eingehend untersucht worden. Zur Herstellung von Proben dieser Phase sind verschiedene Verfahren benützt worden. Bei der von HANAK<sup>1</sup> angegebenen Gasphasenreaktion – Reduktion von Niob- und Zinn-Chloriden – erhält man im allgemeinen Proben mit Sprungtemperaturen, die wesentlich niedriger sind als die normale Sprungtemperatur des Nb<sub>3</sub>Sn von 18,3 °K. Nach HANAK et al.<sup>2</sup> ist mit einer solchen Sprungpunktserniedrigung sowohl eine Unordnung des Kristallgitters als auch eine Zunahme der Nb-Konzentration verknüpft. Es wurde zuerst angenommen, daß die Gitterunordnung – d. h. die Besetzung von Niob-Gitterplätzen mit Sn-Atomen und umgekehrt – entscheidend für die Sprungpunktserniedrigung ist. Weitere Untersuchungen von HANAK et al.<sup>3</sup> ergaben jedoch, daß sich mit der Gitterunordnung auch die Zusammensetzung der Probe in ähnlicher Weise ändert, so daß es offen blieb, ob die Sprungtemperatur durch die Gitterunordnung oder durch die Zusammensetzung der Probe bestimmt wird. Die Gitterunordnung wurde hierbei aus der Intensität der 210- und 211-RÖNTGEN-Beugungsreflexe bestimmt.

Sehr viel empfindlicher als diese Hauptreflexe ändern jedoch die Überstrukturreflexe ihre Intensität mit dem Ordnungsgrad. Im folgenden wird über Intensitätsmessungen des 110-Überstrukturreflexes von Gasphasenproben berichtet. Nach diesen Mes-

sungen besteht keine Gitterunordnung<sup>4</sup> und es konnte außerdem geklärt werden, in welcher Weise die Elementarzelle bei Abweichungen von der Stöchiometrie besetzt ist.

## Zur Struktur der Nb<sub>3</sub>Sn-Phase bei Abweichungen von der Stöchiometrie

Sowohl Untersuchungen von HANAK et al.<sup>3</sup> als auch von BODE und UZEL<sup>5</sup> an Gasphasenproben der Nb<sub>3</sub>Sn-Phase haben ergeben, daß mit Abnahme der Sprungtemperatur eine Abnahme der Sn-Konzentration bzw. eine Zunahme der Nb-Konzentration gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung auftritt. Nach BODE und UZEL besteht zwischen der Sprungtemperatur und der Nb-Konzentration eine lineare Beziehung. Da zwischen den hoch- und tief-springenden Proben die Nb-Konzentration sich um etwa 10% ändert, hat dies gut meßbare Intensitätsänderungen des 110-Reflexes zur Folge, die eine Aussage darüber ermöglichen, ob das gegenüber Nb<sub>3</sub>Sn überschüssige Nb auf Sn-Gitterplätzen eingebaut wird oder ob Lücken im Sn-Gitter vorhanden sind.

Bei der Zusammensetzung Nb<sub>3+a</sub>Sn<sub>1-a</sub> mit einem Nb-Überschuß bzw. Sn-Unterschuß ist, wenn die überschüssigen Nb-Atome im Sn-Teilgitter sitzen, die Intensität des 110-Überstrukturreflexes gegeben durch

$$I_{110} = \text{const} (1 - \alpha)^2 \{f_{\text{Nb}} - f_{\text{Sn}}\}^2, \quad (1)$$

<sup>1</sup> J. J. HANAK, Techn. Conf. on Advanced Electronic Materials AIME, Philadelphia 1962.

<sup>2</sup> J. J. HANAK, G. D. CODY, J. L. COOPER u. M. RAYL, Proc. 8th Intern. Conf. Low Temperature Physics, London 1962.

<sup>3</sup> J. J. HANAK, K. STRATER u. G. W. CULLEN, RCA-Rev. 25, 342 [1964].

<sup>4</sup> H. J. BODE, R. G. MAIER u. G. WILHELM, Z. Naturforschg. 19 a, 804 [1964].

<sup>5</sup> H. J. BODE u. Y. UZEL, erscheint demnächst.



wobei  $f_{\text{Nb}}$  bzw.  $f_{\text{Sn}}$  die Atomformfaktoren von Nb bzw. Sn sind. Das heißt mit zunehmender Abweichung von der Stöchiometrie tritt eine Abnahme dieser Intensität um den Faktor  $(1 - \alpha)^2$  auf.

Sind jedoch die Nb-Atome alle im Nb-Teilgitter angeordnet, so daß Lücken im Sn-Teilgitter auftreten, so ist, wieder die Zusammensetzung Nb<sub>3+α</sub>Sn<sub>1-α</sub> vorausgesetzt, im Sn-Teilgitter ein Anteil  $4\alpha/(3 + \alpha)$  der Plätze nicht besetzt. In diesem Fall ist die Intensität des 110-Reflexes

$$I_{110} = \text{const} \{ f_{\text{Nb}} - [1 - (4\alpha)/(3 + \alpha)] f_{\text{Sn}} \}^2. \quad (2)$$

In Abb. 1 sind die Intensitäten des 110-Überstrukturreflexes in Abhängigkeit von dem Parameter  $\alpha$  bzw. in Abhängigkeit von der Nb-Konzentration für die beiden diskutierten Fälle aufgetragen. Für die stöchiometrische Zusammensetzung, d. h.  $\alpha = 0$ , wurde die Intensität gleich 100 gesetzt.

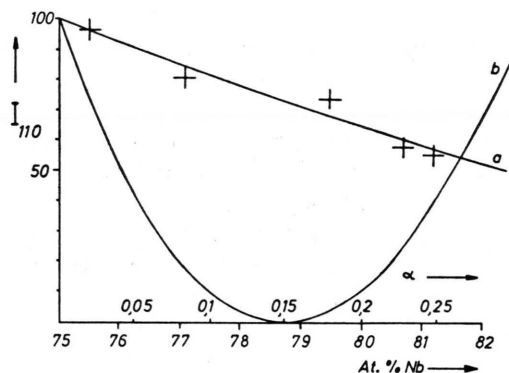


Abb. 1. Relative Intensität des 110-Überstrukturreflexes von Proben der Zusammensetzung Nb<sub>3+α</sub>Sn<sub>1-α</sub> in Abhängigkeit von  $\alpha$  bzw. der Nb-Konzentration (in Atomprozenten) für den Fall, daß die überschüssigen Nb-Atome auf Sn-Plätzen sitzen (a) bzw. daß Lücken im Sn-Gitter auftreten (b).

An verschiedenen Proben der Nb<sub>3</sub>Sn-Phase, deren Zusammensetzung aus Mikrosonden-Messungen bekannt war<sup>5</sup>, sind mit einem Zählrohr-Interferenzgoniometer die Intensitäten des 110-Reflexes gemessen worden. Als Intensitätsstandards sind jeweils die Hauptreflexe 200, 210 und 211, die praktisch unabhängig von der Probenzusammensetzung sind<sup>6</sup>, mitregistriert worden, so daß von Probe zu Probe

nur relative, auf die Hauptreflexe bezogene Intensitäten miteinander verglichen wurden.

Die Mittelwerte der gemessenen relativen Intensitäten des 110-Reflexes sind in Abb. 1 mit eingezeichnet. Sie stimmen recht gut mit der berechneten Intensitätskurve überein, die für den Fall gilt, daß die überschüssigen Nb-Atome auf Sn-Gitterplätzen angeordnet sind. Es ist damit sichergestellt, daß bei den tiefspringenden Proben, deren Zusammensetzung von Nb<sub>3</sub>Sn abweicht, keine Lücken im Sn-Gitter auftreten, sondern die überschüssigen Nb-Atome auf Sn-Gitterplätzen sitzen.

Da bereits eine geringe Gitterunordnung zu einer starken Reduzierung der 110-Reflexintensität führt, kann eine solche Unordnung mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Im Falle einer Unordnung würde an Stelle von (1) die Beziehung

$$I_{110} = (S - \alpha)^2 \{ f_{\text{Nb}} - f_{\text{Sn}} \}^2 \quad (3)$$

gelten. Der Ordnungsgrad  $S$ , der bei vollständiger Ordnung den Wert eins und bei statistischer Besetzung den Wert null hat, ist gegeben durch

$$S = (p - r)/(1 - r),$$

wobei  $r$  der Anteil der Nb-Atome des Niob-Teilgitters in der Verbindung ist ( $r = 3/4$ ) und  $p$  die Wahrscheinlichkeit, mit der das Niob-Teilgitter durch Nb-Atome besetzt ist.

Wenn sich mit abnehmender Sprungtemperatur eine zunehmende Unordnung ausbilden würde, in dem Maße, daß bei den tiefspringenden Proben lediglich 1% der Nb-Atomlagen mit Sn-Atomen besetzt wären ( $S^2 = 0,92$ ), so würde dort die 110-Reflexintensität bereits um etwa 10% verringert.

Es ist verschiedentlich darauf hingewiesen worden, daß die in den drei Achsenrichtungen des Kristalls verlaufenden durchgehenden Nb-Ketten die Supraleitungseigenschaften entscheidend bestimmen und daß Sprungpunktserniedrigungen durch Unterbrechung oder Störungen dieser Ketten verursacht werden<sup>7, 8</sup>.

Dies trifft jedoch nicht allgemein zu. Bei den hier untersuchten Proben bleiben die Nb-Ketten unverändert erhalten und die Sprungpunktserniedrigung

<sup>6</sup> Die Intensität des Hauptreflexes 210 ist unabhängig von der Probenzusammensetzung, dagegen ändern sich die Intensitäten der Reflexe 200 und 211 geringfügig mit der Zusammensetzung, d. h. mit dem Parameter  $\alpha$ . In dem hier in Frage kommenden Bereich ( $0 < \alpha < 0,25$ ) beträgt diese Änderung höchstens 1,5% und kann deshalb vernachlässigt werden.

<sup>7</sup> T. B. REED, H. C. GATOS, W. J. LAFLEUR u. J. T. RODDY, Metallurgy of Advanced Electronic Materials, Interscience Publishers, New York 1963, S. 71.

<sup>8</sup> T. H. COURTNEY, G. W. PEARSALL u. J. WULFF, Trans. Met. Soc. AIME 233, 212 [1965].

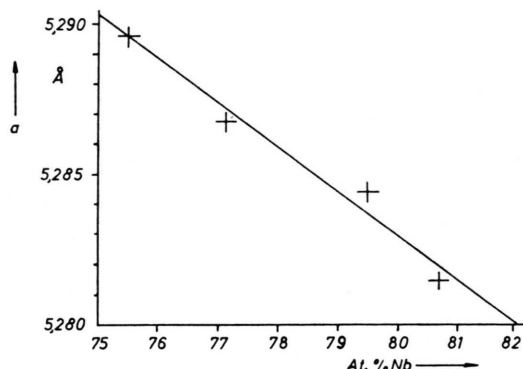


Abb. 2. Gitterkonstante von Proben der  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ -Phase in Abhängigkeit von der Nb-Konzentration (in Atomprozenten).

erfolgt durch die Besetzung von Sn-Atomlagen mit Nb-Atomen.

In Abb. 2 ist die Änderung der Gitterkonstanten mit der Probenzusammensetzung wiedergegeben. Bei einer Zunahme der Nb-Konzentration um etwa 10% nimmt die Gitterkonstante lediglich um etwa 2‰ ab. Diese geringe Veränderung zeigt, daß die Gitterkonstante in erster Linie durch den Abstand der Nb-Atome längs der Nb-Ketten bestimmt wird.

Herrn Dr. H. J. BODE und Herrn Dr. G. WILHELM bin ich für die Überlassung der Proben sehr zu Dank verpflichtet. Herrn K. H. JABLONSKI danke ich für die Durchführung der Messungen.

## Struktur einatomiger Metallschmelzen

H. RICHTER und G. BREITLING

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart  
und Medizinisches Strahleninstitut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **20 a**, 1061—1075 [1965]; eingegangen am 18. Mai 1965)

Der erste Schnittpunkt der Intensitätskurve mit der  $f^2$ -Kurve bzw. der erste Nulldurchgang der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve ist ein genau fixierter Punkt. Kennt man seine Lage, so kann man den zugehörigen Atomabstand berechnen. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß bei den Schmelzen der Elemente mit metallischer Bindung im Gitter wie Au, Ag, Al usw., der erste Nulldurchgang der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve vom doppelten Atomabstand  $2r_1'$  der Flächengitter-Struktur bestimmt wird, und daß andererseits bei den Schmelzen der Elemente mit homöopolarer Bindung im Gitter wie Bi, Sb, Ge, Ga usw. der erste Nulldurchgang vom doppelten Atomabstand  $2r_1$  der dichtesten Kugelpackung (Kugelmodell-Struktur) festgelegt wird. Im letzten Falle bestimmt der doppelte Atomabstand  $2r_1$  auch die Lage des I. Maximums der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve. Die doppelten Atomabstände  $2r_1$  und  $2r_1'$  sind die Ursache für die geringe Breite und die überragende Höhe des I. Maximums der Intensitäts- bzw. der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve von Metallschmelzen.

Die Diskussion der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve gibt erstmals eine Vorstellung vom Zustandekommen der Intensitätskurven geschmolzener Metalle. Weiter zeigt sie, daß die Metallschmelze nicht durch eine bloße Verwackelung des zugehörigen Raumgitters erklärt werden kann, ebensowenig kann sie durch die Modellvorstellung von BERNAL gedeutet werden.

Das Nebeneinander zweier Strukturen, der dichtesten Kugelpackung und der Flächengitter-Struktur, in den Metallschmelzen ist eine Folge des gleichzeitigen Vorhandenseins von metallischer und homöopolarer Bindung. Beim Schmelzen werden die Elemente Au, Ag, Al usw. nichtmetallischer, die Elemente Bi, Sb, Ge, Ga usw. dagegen metallischer.

Die Auswertung der Intensitätskurve von Metallschmelzen wird im allgemeinen nach der Methode der FOURIER-Analyse vorgenommen, sie kann aber auch durch unmittelbare Diskussion der Intensitätskurve erfolgen. Die nach beiden Methoden an einer Reihe von Metallschmelzen erhaltenen Ergebnisse werden im folgenden näher betrachtet.

### I. Nach der Fourier-Analyse

Die Intensitätskurven der untersuchten Metallschmelzen in der Nähe des Schmelzpunktes wurden

durch Streuung von RÖNTGEN-, Elektronen- und Neutronenstrahlen erhalten und nach der FOURIER-Analyse ausgewertet. Die der  $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurve entnommenen Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Hierin bezeichnen:  $r_1$  die beobachteten Atomabstände der I. Koordination mit den zugehörigen Atomzahlen  $N_1$ ,  $r_v$  die kürzesten Gitterabstände mit den Koordinationszahlen  $N_v$ ,  $r_{12}$  die Atomabstände der dichtesten Kugelpackung (12er-Koordination) und  $s$  die maximalen Integrationslängen. In der Gruppe I sind die betreffenden Daten für die Elemente mit dichtester Packung der Atome im Gitter (metallische