

Untersuchungen am System Vanadium—Gallium

R. G. MAIER, Y. UZEL und H. KANDLER

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen

(Z. Naturforschg. 21 a, 531—540 [1966] ; eingegangen am 2. Februar 1966)

Herrn Prof. Dr. TRENDLENBURG zum 70. Geburtstag gewidmet

The phase diagram of the vanadium-gallium system was investigated by means of thermoanalysis, microscopy, x-ray diffraction, and electron probe analysis.

The liquidus curve was measured in the range from 40—80% Gallium. The existence of the known phases V_3Ga (Cr_3Si -typ), V_6Ga_5 (Ti_6Sn_5 -typ), V_6Ga_7 (Cu_5Zn_8 -typ), V_3Ga_5 (Mn_2Hg_5 -typ), V_4GaO and $V_3Ga_3O_x$ (Mn_5Si_3 -typ) was reestablished. The existence of V_3GaO_x and $V_5(Ga, Si)_3O_x$ is stated and their crystal structure investigated.

It is shown that the oxygen content of the samples greatly influences the equilibrium conditions of the system. By means of annealing experiments and dilatometric measurements the phase diagram of the vanadium-gallium-oxygen system was investigated in the range of small oxygen contents.

Im System Vanadium—Gallium tritt die supra-leitende Kristallart V_3Ga auf. Sie besitzt nach MATTHIAS und Mitarb.¹ Cr_3Si -Struktur mit einer Gitterkonstante von 4,816 Å. V_3Ga verdiente bislang ob seiner guten supraleitenden Eigenschaften, vor allem wegen seines von MORIN und Mitarb.² abgeschätzten hohen kritischen Feldes $H_{c2} > 350$ kOe (bei 0 °K) erhebliches Interesse. Eine Arbeit von LEVINSTEIN, WERNICK und CAPIO³ zeigt jedoch, daß MORIN und Mitarb.^{2, 4} höchstwahrscheinlich H_{c3} an Stelle von H_{c2} gemessen haben. Wir können also nur ein H_{c2} von ungefähr 250 kOe für V_3Ga erwarten, ein Wert, der nicht wesentlich über dem oberen kritischen Feld von Nb_3Sn (220 kOe) liegt^{4a}. Bezüglich des Sprungpunktes wurde von mehreren Autoren eine starke Abhängigkeit von der Zusammensetzung des V_3Ga ⁵ beobachtet; der Maximalwert von 14,5 °K zählt zu den höchsten bisher bekannten Sprungpunkten^{6–12}.

Über die Phasenbreite des V_3Ga liegen mehrere Literaturangaben vor^{7, 13–15}, sie soll sich nach WOOD und Mitarb.¹³ von 17—33% Ga¹⁶ erstrecken, ohne daß sich die Gitterkonstante ändert. Demgegenüber wurde in den Arbeiten von VAN VUCHT und Mitarb.¹¹, sowie LEVINSTEIN, WERNICK und CAPIO³ eine beträchtliche Abhängigkeit der Gitterkonstante vom Galliumgehalt des V_3Ga nachgewiesen. Von SAVITSKIJ und Mitarb.¹⁷, VAN VUCHT und Mitarb.¹¹ sowie MEISSNER und SCHUBERT¹⁴ wurden Zustandsbilder des Systems V—Ga publiziert, die, ergänzt durch die Arbeit von LEVINSTEIN, WERNICK und CAPIO³, ein umfangreiches, allerdings nicht ganz einheitliches Bild des Systems V—Ga liefern. In dieser Arbeit soll versucht werden, auf Grund eigener Ergebnisse einen Beitrag zur Kenntnis des Systems V—Ga vor allem unter Berücksichtigung geringer Sauerstoffgehalte zu leisten.

¹ B. T. MATTHIAS, E. A. WOOD, E. CORENZWIT u. V. B. BALA, J. Phys. Chem. Solids **1**, 188 [1956].

² F. J. MORIN, J. P. MAITA, H. J. WILLIAMS, R. G. SHERWOOD, J. H. WERNICK u. J. E. KUNZLER, Phys. Rev. Letters **8**, 275 [1962].

³ H. J. LEVINSTEIN, J. H. WERNICK u. C. D. CAPIO, J. Phys. Chem. Solids **26**, 1111 [1965].

⁴ J. H. WERNICK, F. J. MORIN, F. S. L. HSU, D. DORSI, J. P. MAITA u. J. E. KUNZLER, High Magnetic Fields, J. Wiley & Sons, New York 1962, S. 609.

^{4a} E. SAUR et al. konnten neuerdings (Frühjahrstagung der Physikal. Gesellschaft. Hessen, Mittelrhein, Saar; 12. bis 16. April 1966) zeigen, daß das H_{c2} von V_3Ga nur etwa 200 kOe beträgt.

⁵ Unter V_3Ga sei im folgenden die im Cr_3Si -Gitter kristallisierende Kristallart mit ihrer ganzen Phasenbreite verstanden.

⁶ Zusammenfassender Bericht von B. T. MATTHIAS, T. H. GEBALLE u. V. B. COMPTON, Rev. Mod. Phys. **35**, 1 [1963].

⁷ W. E. BLUMBERG, J. EISINGER, V. JACCARINO u. B. T. MATTHIAS, Phys. Rev. Letters **5**, 149 [1960].

⁸ J. E. KUNZLER, Rev. Mod. Phys. **33**, 501 [1961].

⁹ J. E. KUNZLER, E. BUEHLER, F. S. L. HSU u. J. H. WERNICK, Phys. Rev. Letters **6**, 89 [1961].

¹⁰ D. KOCH, G. OTTO u. E. SAUR, Phys. Letters **4**, 292 [1963].

¹¹ J. H. N. VAN VUCHT, H. A. C. M. BRUNING, H. C. DONKERSLOOT u. A. H. GOMES DE MESQUITA, Philips Res. Rep. **19**, 407 [1964].

¹² H. C. THEUERER u. J. J. HAUSER, J. Appl. Phys. **35**, 554 [1963].

¹³ E. A. WOOD, V. B. COMPTON, B. T. MATTHIAS u. E. CORENZWIT, Acta Cryst. **11**, 604 [1956].

¹⁴ H. G. MEISSNER u. K. SCHUBERT, Z. Metallk. **56**, 475 [1965].

¹⁵ S. GELLER, Acta Cryst. **9**, 885 [1956].

¹⁶ In dieser Arbeit werden alle Konzentrationen, wenn nicht anders vermerkt, in Atomprozenten angegeben.

¹⁷ E. M. SAVITSKIJ, P. J. KRYPAKEVITSCH, W. W. BARON u. J. W. EFIMOW, Zh. Neorgan. Khim. **9**, 1155 [1964].



Herstellung der Proben und Gasgehalt

Für die Einwaagen stand Gallium 99,99% von Reanal und Vanadiumpulver 99% < 200 mesh von New Metals zur Verfügung. Die Legierungen wurden meist so hergestellt, daß Vanadiumpulver mit Gallium im entsprechenden Verhältnis unter Vakuum erhitzt wurde. Dabei bilden sich exotherm Phasen hohen Galliumgehaltes, vorzugsweise V_2Ga_5 ; freies Gallium ist nicht mehr vorhanden. Der Reaktionskuchen wurde gepulvert, gut durchmischt, gepreßt und bei 1000 °C angesintert. Die Proben wurden dann teils lichtbogengeschmolzen, teils fanden sie als Sinterproben Verwendung. Eine Gasanalyse mittels Heißextraktion bei 1600 °C ergab den beträchtlichen Sauerstoffgehalt von 1,6 Mol-Proz. O_2 im pulverförmigen Ausgangsvanadium, der sich durch Umschmelzen im Lichtbogen nicht entfernen ließ. Die Legierungen mit steigender Galliumkonzentration enthalten entsprechend weniger O_2 . Dieser Sauerstoffgehalt braucht im binären System auf der galliumreichen Seite bis ca. 50% Vanadium nicht berücksichtigt zu werden, da er nach unseren Untersuchungen hier keinen wesentlich störenden Einfluß auf die Phasengleichgewichte besitzt. Bei den Legierungen mit höherem Vanadiumgehalt beeinflußt der Sauerstoff die Phasengleichgewichte vor allem wegen der Bildung sauerstoff-stabilisierter Phasen.

Untersuchungsmethoden

Für die Differentialthermoanalyse wurden im Temperaturbereich bis zu maximal 1200 °C evakuierte und abgeschmolzene Quarzampullen verwendet, die am Boden eine Einstülpung zur Aufnahme des Thermoelements (Pt–PtRh) hatten. Bei mehr als 35% Vanadium mußte wegen der hohen Liquidustemperaturen in Al_2O_3 -Tiegeln unter Schutzgas (nachgereinigtes Argon) geschmolzen werden. Die Abkühlungskurven der Thermoanalyse wurden mit einem Koordinatenschreiber „Speedomax“ von Leeds & Northrup registriert.

Für die Härtemessungen stand ein Mikrohärteprüfer der Firma Reichert, Wien, zur Verfügung. Proben für metallographische Untersuchungen wurden nach dem Schleifen und Polieren mit $HNO_3:CH_3COOH:H_2O = 1:1:1$ geätzt. Proben mit Liquidustemperaturen über 1700 °C wurden lichtbogengeschmolzen; zur Klärung der Gleichgewichtsverhältnisse wurden Glühversuche mit anschließendem Abschrecken der Probe unternommen. Für die dilatometrischen Messungen standen ein Al_2O_3 -Meßsystem, ein induktiver Verlagerungsaufnehmer und eine Meßbrücke zur Verfügung. Die gesamte Anordnung ist von WERNER¹⁸ eingehend beschrieben worden.

Die Diffusionsexperimente wurden an zylindrischen Vanadiumproben relativ geringen Gasgehaltes < 0,5 Mol-Proz. O_2 vorgenommen. Die Proben hatten die Abmessungen 6 mm ϕ , 7 mm hoch und wurden (nachdem sie elektrolytisch poliert worden waren) bei Temperaturen zwischen 600 und 1400 °C in evakuierten und abgeschmolzenen Quarzampullen Galliumdampf derselben Temperatur ausgesetzt.

Für die RÖNTGEN-Mikrosondenanalyse zur Untersuchung von Diffusionsproben und homogenisierten Schmelzlingen wurde ein Gerät der Firma Cambridge-Instruments verwendet. Für quantitative Analysen wurden bei feststehendem Elektronenstrahl die Ga- bzw. V- K_α -Linien angeregt und registriert. Als Ga-Standard wurden GaAs und GaP und als V-Standard wurde reines Vanadium verwendet. Für die Absorption der Strahlung in der Probe und dem Standard und für die Sekundär-Anregung von Vanadium durch die Ga- K_α -Strahlung wurden die von BIRKS¹⁹ und PHILIBERT²⁰ angegebenen Korrekturmethode benutzt. Zur Berücksichtigung der von der Probenzusammensetzung abhängigen Elektronenabbremmung und -rückstreuung wurde eine von POOLE und THOMAS^{21, 22} angegebene Korrektur verwendet. Zur qualitativen Unterscheidung der verschiedenen Phasen einer Probe wurde der Elektronenstrahl längs einer Geraden über die Probenoberfläche geführt und gleichzeitig die emittierte Ga- bzw. V- K_α -Strahlung registriert. Man erhält auf diese Weise Konzentrationsprofile, die eine Unterscheidung der einzelnen Phasen ermöglichen (Linienabtastung). Die Übergangskurven vom normal- in den supraleitenden Zustand wurden induktiv gemessen. Als Sprungtemperatur wurde diejenige Temperatur angenommen, bei der die Hälfte der Induktivitätsänderung erfolgt ist²³.

Die DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen bei höheren Temperaturen wurden mit Hilfe einer Unicam-Hochtemperaturkamera erhalten.

Ergebnisse

1. Zustandsbild V – Ga von 40 – 100% Ga

In Abb. 1 ist das aus den thermoanalytischen Messungen gewonnene Zustandsteilschaubild für 40 bis 100% Ga gezeigt. Es ist vom peritektischen Typ; etwa zwischen 65 und 90% tritt eine Mischungslücke im flüssigen Zustand auf. Wir schließen das daraus, daß die Differenz zwischen der monotektischen Reaktion bei $(1085 \pm 10)^\circ C$ und der stark unterkühlbaren peritektischen Reaktion bei $(1040 \pm 10)^\circ C$ über weite Konzentrationsbereiche konstant bleibt,

¹⁸ O. WERNER, Z. Metallk. **47**, 28 [1956].

¹⁹ L. S. BIRKS, J. Appl. Phys. **32**, 387 [1961]; Spectrochim. Acta **17**, 148 [1961].

²⁰ J. PHILIBERT, Proc. 3rd Intern. Symp. on X-ray Optics and X-ray Microanalysis, Stanford University 1962, Academic Press, New York.

²¹ D. M. POOLE u. P. M. THOMAS, J. Inst. Metals **90**, 228 [1962].

²² P. M. THOMAS, Brit. J. Appl. Phys. **14**, 397 [1963].

²³ H. J. BODE, R. G. MAIER u. G. WILHELM, Z. Naturforschg. **19a**, 804 [1964].

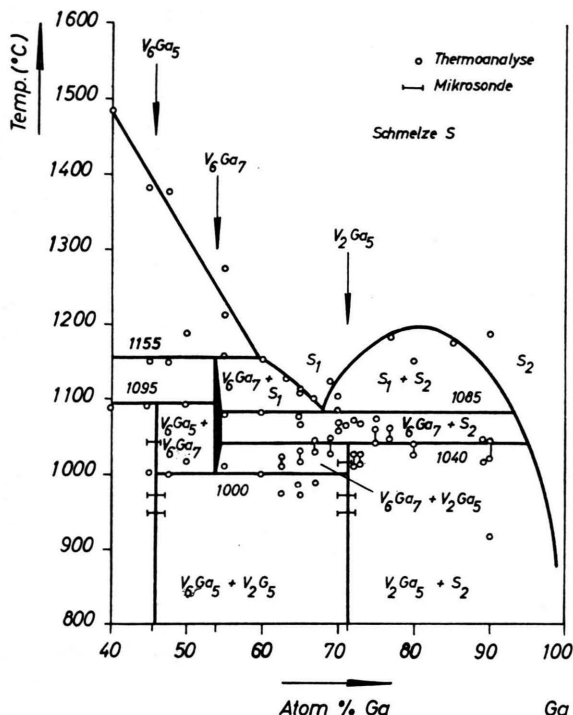


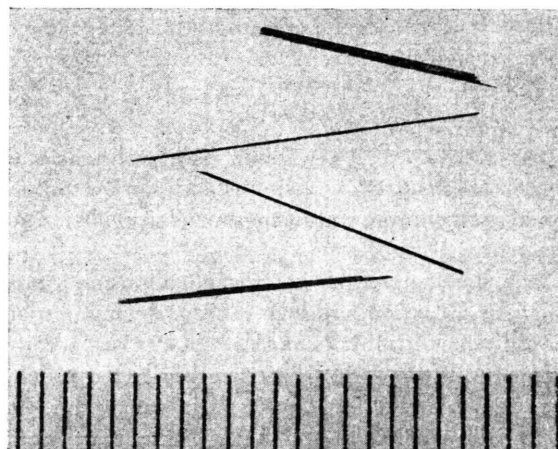
Abb. 1. Teildiagramm V—Ga von 40—100% Ga.

auch wenn die Absolutwerte der Temperatur schwanken. Das von VAN VUCHT und Mitarb.¹¹ für möglich gehaltene Auftreten einer Mischungslücke ist somit nachgewiesen worden.

1.1 V_2Ga_5

In Abb. 2* ist der Schliff einer ungeglühten Schmelzprobe mit 70% Gallium gezeigt. Neben mittelgrauem V_2Ga_5 sieht man helles V_6Ga_5 und dunkelgrau $V_5Ga_3O_x$. Schmelzproben mit so hohen Galliumkonzentrationen sind morsch und brüchig, ein Anschliff ist sehr erschwert. Einkristalle aus V_2Ga_5 hingegen sind sehr stabil; sie bilden sich beim gemeinsamen Erhitzen von V und Ga in einer exothermen Reaktion bereits bei 600 bis 700 °C. Im linear polarisierten Licht ändert sich das Reflexionsvermögen des V_2Ga_5 je nach Lage des Schliffes zur Polarisationsrichtung sehr stark; die Mikrohärtigkeit des V_2Ga_5 beträgt bei 50 p Belastung (330 ± 30) kp pro mm²; für die tetragonale Elementarzelle wurde in Übereinstimmung mit mehreren Autoren^{11, 14} eine c-Achse von 2,70 Å und eine a-Achse von

8,965 Å ermittelt. V_2Ga_5 kristallisiert aus einer galliumreichen Schmelze — wie schon VAN VUCHT und Mitarb.²⁴ berichteten — in Form von langen Nadeln (Abb. 3). Aus einer röntgenographischen Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten von V_2Ga_5 im Bereich von 20–600 °C kann


 Abb. 3. Nadeln mittlerer Größe aus V_2Ga_5 .

auf eine Phasenumwandlung bei (410 ± 10) °C geschlossen werden. Zwar waren aus unseren Pulveraufnahmen keine Veränderungen der Gittersymmetrie oder der Linienintensitäten zu erkennen, doch dürfte das daher rühren, daß das Gallium-Teilgitter über den gesamten Temperaturbereich erhalten bleibt und Veränderungen in der Verteilung der Vanadiumatome nur geringen Einfluß auf die Intensität der DEBYE-SCHERRER-Linien haben. Hochtemperatur-Untersuchungen an Einkristallen, die eine Aufklärung über die Besetzung des Vanadium-Teilgitters und evtl. auftretende Änderungen der Symmetrie liefern sollen, sind geplant.

1.2 V_6Ga_7

Für die an V_2Ga_5 anschließende vanadiumreichere Kristallart mit kubischer Struktur und einer Gitterkonstante von 9,14 bzw. 9,19 Å wurde die Zusammensetzung $VGa^{14, 17}$ bzw. $V_6Ga_7^{11, 24}$ mitgeteilt. Wir konnten mit einer Mikrosondenanalyse einer bei 1050 °C geglühten und abgeschreckten Probe mit 55% Ga eine Phase der Zusammensetzung $V_{0,47}Ga_{0,53}$ beobachten, die im Rahmen der Meßgenauigkeit dem V_6Ga_7 entspricht. Da bei langsam

* Abb. 2, 4, 6, 8, 9, 11, 12 und 14 auf Tafel S. 536 a, b.

²⁴ J. H. VAN VUCHT, H. A. C. M. BRUNING u. H. G. DONKERSLOOT, Phys. Letters 7, 297 [1963].

abgekühlten Proben eine Phase dieser Zusammensetzung nicht gefunden wurde, wird ein Zerfall des V_6Ga_7 vermutet. Die thermoanalytischen Messungen können dann so gedeutet werden, daß sich V_6Ga_7 in einer peritektischen Reaktion bei $(1155 \pm 10)^\circ\text{C}$ bildet, aber bei 1000°C schon wieder in V_6Ga_5 und V_2Ga_5 zerfällt, wie auch VAN VUCHT und Mitarb.¹¹ sowie SCHUBERT und MEISSNER¹⁴ angenommen haben.

1.3 V_6Ga_5

Die Kristallart V_6Ga_5 bildet sich wahrscheinlich peritektoid bei 1095°C ; sie ließ sich mit der Mikrosonde in mehreren auch langsam abgekühlten Proben nachweisen.

Abb. 4 a zeigt die Mikrosondenlinienabtastung über die Reaktionsschichten einer Vanadiumprobe, die in einer Galliumschmelze auf 975°C erhitzt wurde. Abb. 4 b zeigt das dazugehörige Schliffbild. Man findet zwei Diffusionsschichten, ganz rechts, unterschiedlich hell, V_2Ga_5 , in der Mitte, glatt, grau, V_6Ga_5 ; nach links anschließend (zerkratzt) sieht man Vanadium. Die quantitative Auswertung mehrerer Messungen an verschiedenen Proben ergab für die Schichten die Zusammensetzungen

$$V_{0,53}Ga_{0,47} \approx (V_6Ga_5) \text{ bzw. } V_{0,30}Ga_{0,70} (V_2Ga_5).$$

Ein von der V_6Ga_5 -Schicht der Diffusionsprobe von Abb. 4 angefertigtes Pulverdiagramm ergab gute Übereinstimmung mit den von VAN VUCHT und Mitarb.¹¹ beschriebenen Reflexdiagrammen.

In diesem Bereich des Zustandsbildes (ca. 50% Ga) wird der Einfluß des Sauerstoffgehaltes auf die Schmelzgleichgewichte bereits beträchtlich. Auf eine Bezeichnung der Zweiphasengebiete in Abb. 1 ist daher in diesem Gebiet verzichtet worden.

2. Phasenbeziehungen für $V-Ga-O$ von 0–40 Atom-Proz. Ga

Bei weitersteigendem Vanadiumgehalt wird der Einfluß des Sauerstoffes auf die Phasenbeziehungen so groß, daß das System als ternär behandelt werden muß.

Die von uns ermittelten Phasenbeziehungen in dem ternären System sind für eine Temperatur von 1000°C in Abb. 5 gezeigt. Als erstes fällt hierin auf, daß neben den binären Kristallarten V_6Ga_5 und V_3Ga die sauerstoffstabilisierten Phasen $V_5Ga_3O_x$ und V_3GaO_x existieren.

2.1 $V_5Ga_3O_x$

Die ternäre Phase $V_5Ga_3O_x$ läßt sich beispielsweise durch Eindiffusion von Gallium in besonders sauerstoffhaltiges Vanadium herstellen, wie in Abb. 6 gezeigt ist. Man sieht im Schliff von Abb. 6 b von links nach rechts: Vanadium, hell mit Schleifkratzen, V_3Ga , das als heller Saum erst nach dem Ätzen der Probe sichtbar wird, $V_5Ga_3O_x$ und V_6Ga_5 , jeweils etwa die Hälfte der gesamten Diffusionsschicht umfassend. Mehrere Mikrosondenmessungen ergaben für die mittlere Phase von Abb. 6 b die Zusammen-

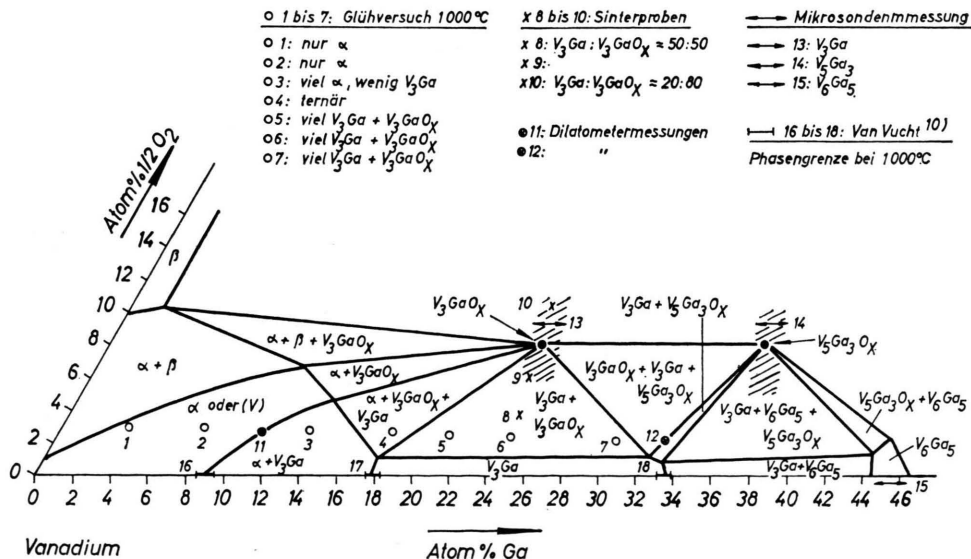


Abb. 5. Wahrscheinliche Phasenbeziehungen in der vanadiumreichen Ecke des Systems $V-Ga-\frac{1}{2}O_2$ bei 1000°C .

setzung $V_{0,61}Ga_{0,39}$ ($\approx V_5Ga_3$). In Abb. 6 a ist die Mikrosonden-Linienabtastung über den V-Kern und die beiden Diffusionsschichten bei Registrierung der V-K α -Strahlung gezeigt. Die geringen Reste einer V_2Ga_5 -Schicht ganz am Rande der Probe sind wahrscheinlich beim Abkühlen der Probe entstanden und demnach belanglos. Die Härte des $V_5Ga_3O_x$ beträgt etwa 900 kp/mm², beim Drehen im polarisierten Licht ändert es sein Reflexionsvermögen beträchtlich. Pulverdiagramme der Diffusionsschichten zeigen die Interferenzen der Verbindungen V_2Ga_5 , V_6Ga_5 und $V_5Ga_3O_x$. Das in Abb. 6 b als Saum zwischen V und $V_5Ga_3O_x$ sichtbare V_3Ga läßt sich wegen seiner geringen Ausdehnung weder mit der Mikrosonde noch mit Pulveraufnahmen nachweisen. $V_5Ga_3O_x$ kristallisiert nach SCHUBERT und Mitarb.^{25, 26} im D 8₈-(Mn_5Si_3)-Typ. Für die Gitterkonstanten wurden von SCHUBERT und Mitarb. die Werte $a = 7,244 \text{ \AA}$ und $c = 4,88_2 \text{ \AA}$ angegeben; für dieselbe Verbindung wurden in der neueren Arbeit von MEISSNER und SCHUBERT¹⁴ die folgenden Gitterkonstanten gefunden: $a = 7,28 \text{ \AA}$, $c = 4,69 \text{ \AA}$. Unsere Untersuchungen an Pulverproben bestätigten den Strukturtyp. Die Gitterkonstanten betragen: $a = 7,24 \text{ \AA}$, $c = 4,89 \text{ \AA}$. Nach unseren thermoanalytischen Messungen bildet sich $V_5Ga_3O_x$ wahrscheinlich durch eine peritektische Reaktion bei $(1400 \pm 20)^\circ C$, in Übereinstimmung mit einer von SAVITSKIJ und Mitarb.¹⁷ bei dieser Temperatur²⁷ gefundenen peritektischen Geraden. Leider kann über den Sauerstoffgehalt, der zur Stabilisierung der Struktur notwendig ist, noch keine quantitative Angabe gemacht werden, wir können aber feststellen, daß in Diffusionsproben, deren Ausgangsvanadium relativ viel Sauerstoff enthält, die $V_5Ga_3O_x$ -Schicht zwischen V_6Ga_5 und vanadium-reicheren Phasen auftritt (Abb. 6), während in Diffusionsproben, deren Ausgangsvanadium weitgehend sauerstoffarm gehalten wurde, im allgemeinen kein $V_5Ga_3O_x$ gefunden werden konnte (Abb. 4). Versuche bei höheren Temperaturen oder entsprechend langen Glühzeiten bedingen jedoch Reaktionen von Gallium mit der Quarzampulle und können daher zur nachträglichen Ausbildung von $V_5Ga_3O_x$ -Schichten an der Probenoberfläche führen. Abb. 7 zeigt das V-Konzentrationsprofil einer solchen Probe, die

40 h bei $900^\circ C$ geglüht wurde; von außen nach innen findet man die folgenden Schichten: $V_5Ga_3O_x$, V_2Ga_5 und V_6Ga_5 .

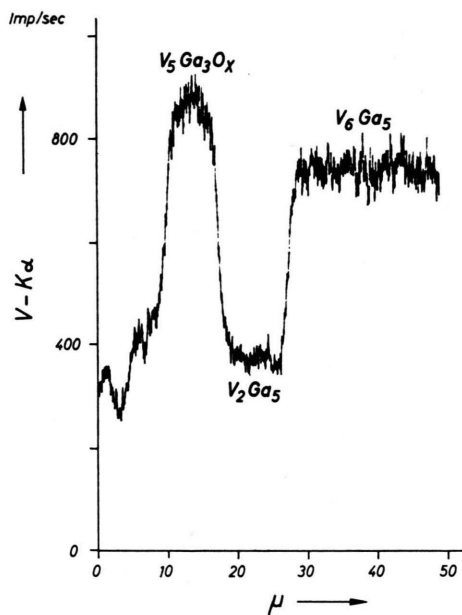


Abb. 7. Mikrosonden-Linienabtastung über die Diffusionsschichten einer Probe (40 h bei $900^\circ C$) bei Registrierung der V-K α -Strahlung.

2.2 V_3GaO_x

In die Phasenbeziehungen von Abb. 5 ist neben $V_5Ga_3O_x$ eine weitere sauerstoffstabilisierte Phase, nämlich V_3GaO_x eingezeichnet worden, die zum Auftreten des Zweiphasengebietes $V_3Ga + V_3GaO_x$ führt. Glüht man eine lichtbogengeschmolzene homogene Mischkristallprobe der exakten Zusammensetzung $V_3Ga + 1 \text{ Mol-Proz. } O_2$ 230 h bei $1050^\circ C$, so erkennt man im Schliff (Abb. 8) das Auftreten eines zweiphasigen Gefüges. Die Härte beider Phasen unterscheidet sich um rund 100 kp/mm², während die Mikrosondenanalyse für die helle Phase ($V_{0,75}Ga_{0,25}$) im Rahmen der Meßgenauigkeit dieselbe Zusammensetzung wie für die dunkle Phase ($V_{0,77}Ga_{0,23}$) ergab. Eine typische Sinterprobe mit 30% Ga besitzt im wesentlichen den gleichen Gefügebau, nur mit etwas anderer Verteilung der Phasen (Abb. 9). Da in den Pulverdiagrammen bei solchen Proben zusätz-

²⁵ K. SCHUBERT, H. G. MEISSNER, M. PÖTZSCHKE, W. ROSSTEUTSCHER u. E. STOLZ, Naturwiss. 49, 57 [1962].

²⁶ E. SCHUBERT, K. FRANK, R. GOHLE, A. MALDONADO, H. G. MEISSNER, A. RAMAN u. W. ROSSTEUTSCHER, Naturwiss. 50, 41 [1962].

²⁷ Die von SAVITSKIJ und Mitarb.¹⁷ gefundenen Temperaturen für die Phasengrenzlinien liegen alle um rund $50^\circ C$ höher als die Werte von uns bzw. von VAN VUCHT und Mitarb.¹¹.

lich zu den Reflexen des V_3Ga noch weitere Reflexe auftreten, nehmen wir an, daß durch Einbau von Fremdatomen (in diesem Fall Sauerstoff) eine ternäre Verbindung V_3GaO_x gebildet und stabilisiert wird. Das Pulverdiagramm dieser Verbindung läßt sich mit einer orthorhombischen Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 2,84 \text{ \AA}$, $b = 4,59 \text{ \AA}$ und $c = 4,44 \text{ \AA}$ beschreiben. Diese Werte sind mit den von MEISSNER und SCHUBERT¹⁴ für V_2GaO_x angegebenen Werten ($a = 2,82 \text{ \AA}$, $b = 4,63 \text{ \AA}$, $c = 4,44 \text{ \AA}$) praktisch gleich. Eine Abschätzung des Sauerstoffanteiles an Hand des mittleren Atomvolumens ergibt, daß auf eine Formeleinheit V_3Ga nicht mehr als 0,15 Sauerstoffatome kommen dürften. Entsprechend der Zusammensetzung wäre eine Phase vom Cu_3Au - bzw. Perowskittyp zu erwarten²⁸, wie sie auch neben anderen Phasen mit A15- (Cr_3Si) -Struktur beobachtet wurde²⁹. Nach unseren Rechnungen erhält man in großen Zügen Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Reflexintensitäten mit einem Modell, bei dem Gallium die Punkt-

lage 0,0,0, Vanadium die Flächenmitten und Sauerstoff die Lücken in $1/2, 1/2, 1/2$ statistisch besetzen. In Tab. 1 sind die beobachteten und berechneten Netzebenenabstände (d) und Reflexintensitäten (I) zusammengestellt.

Durch eine entsprechende Versuchsführung war es möglich, röntgenographisch einphasiges V_3Ga oder aber durch Zusätze von V_2O_5 zum V_3Ga nahezu einphasiges V_3GaO_x herzustellen.

Da auf Grund von Schliffbildern geglühter lichtbogengeschmolzener Proben, die weiter unten besprochen werden, noch keine eindeutige Aussage über die Phasenbeziehungen $V_3Ga \longleftrightarrow V_3GaO_x$ getroffen werden konnte, wurden einige Proben dilatometrisch untersucht. Wir beobachteten im wesentlichen neben kleineren Effekten bei Konzentrationen von 20 bis 35% Ga eine große Unstetigkeit, die sich immer bei $(1250 \pm 20)^\circ C$ zeigte. Die Temperatur, bei der dieser Effekt auftritt, ist unabhängig von der Probenkonzentration, zeigt jedoch eine beträchtliche Hysterese, die sich durch geringe Abkühlungs- bzw. Aufheizungsgeschwindigkeiten stark verringern läßt. Wir deuten diese Messungen so, daß sich die Kristallart V_3GaO_x bei einer Temperatur von $1250^\circ C$ peritektoid unter Beteiligung von V_3Ga an der Reaktion bildet.

2.3 V_3Ga

Über den Existenzbereich des V_3Ga konnten wir experimentell aus Diffusionsversuchen nur spärliche Angaben gewinnen, die zeigen, daß V_3Ga eine erhebliche Phasenbreite besitzt (siehe weiter unten). Durch Extrapolation der Phasengrenzen des von uns bestimmten Zweiphasengebietes $V_3GaO_x + V_3Ga$ im ternären System Vanadium – Gallium – Sauerstoff auf geringe Sauerstoffgehalte (wir sind sicher, daß sich im V_3Ga auch noch geringe Mengen Sauerstoff lösen können) konnten wir jedoch auf die Phasenbreite des V_3Ga schließen. Unter Zuhilfenahme des Diagramms von Abb. 5 finden wir so die in Tab. 2 zusammengefaßten Phasengrenzen.

Über die Bildungsbedingungen und die Phasenbreite von V_3Ga , wie sie aus Diffusionsversuchen ermittelt wurden, wird zusammenfassend im Abschnitt 3 (Diffusionsexperimente) berichtet.

<i>hkl</i>	<i>d</i> _{beob.}	<i>d</i> _{berech.}	<i>I</i> _{beob.}	<i>I</i> _{berech.}
100	—	2,840	—	5,6
110	2,410	2,415	ss	7,2
101	—	2,392	—	7,1
020	2,296	2,295	m	412,2
002	2,220	2,220	m	361,4
111	2,120	2,122	sst	1243,1
021	2,040	2,039	ss	4,6
012	—	1,999	—	4,2
120	—	1,785	—	3,0
102	—	1,749	—	2,8
121	—	1,656	—	4,7
112	1,634	1,634	ss	4,4
022	1,597	1,596	m	244,7
030	—	1,530	—	0,9
003	—	1,480	—	0,8
031	1,453	1,447	ss	1,5
200	1,418	1,420	s	78,1
013	—	1,408	ss	1,4
122	—	1,391	—	2,6
130	1,348	1,347	ss	1,2
210	—	1,357	ss	1,2
201	—	1,353	—	1,2
103	—	1,312	—	1,1
131	1,287	1,289	m	232,3
211	—	1,297	—	2,1
032	—	1,259	—	0,9
113	1,262	1,262	m	212,2

Intensitätsskala: ss=sehr schwach, s=schwach, m=mittel, sst=sehr stark.

Tab. 1. Das DEBYE-SCHERRER-Diagramm von V_3GaO_x (CuK_α -Strahlung).

²⁸ H. M. STADELMAIER, Z. Metallk. 52, 758 [1961].

²⁹ H. v. PHILIPSBORN u. F. LAVES, Acta Cryst. 17, 213 [1964].

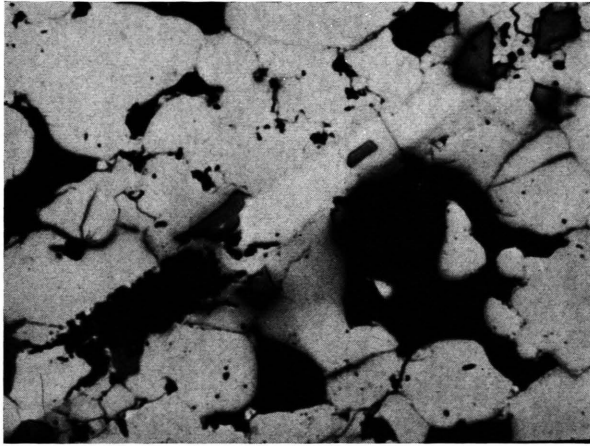


Abb. 2. 70% Ga (fast V_2Ga_5), geätzt, 250-fach, ungeglüht. Hell: V_6Ga_5 ; mittelgrau: V_2Ga_5 ; dunkel: $V_5Ga_3O_x$; schwarz: Lunker.

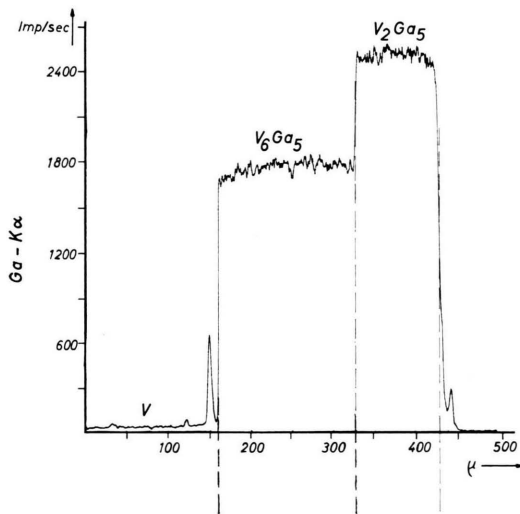


Abb. 4 a. Mikrosonden-Linienabtastung über V-Kern und die beiden Reaktionsschichten von Abb. 4 b bei Registrierung der $Ga-K\alpha$ -Strahlung.

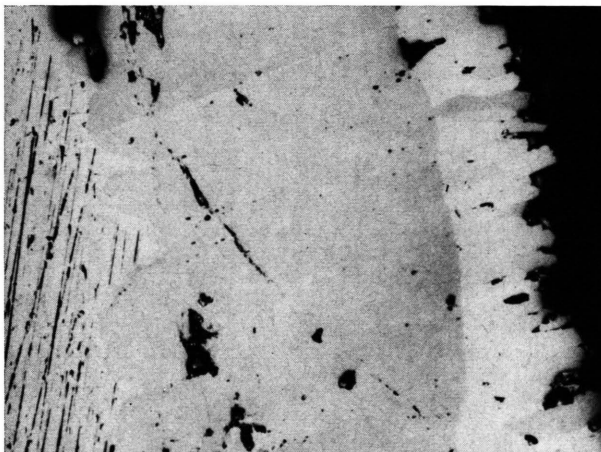


Abb. 4 b. Diffusionsschichten auf Vanadium, entstanden bei $975^\circ C$ im flüssigen Gallium. 150-fach, schwach polarisiertes Licht. Von links nach rechts: V, V_6Ga_5 , V_2Ga_5 .

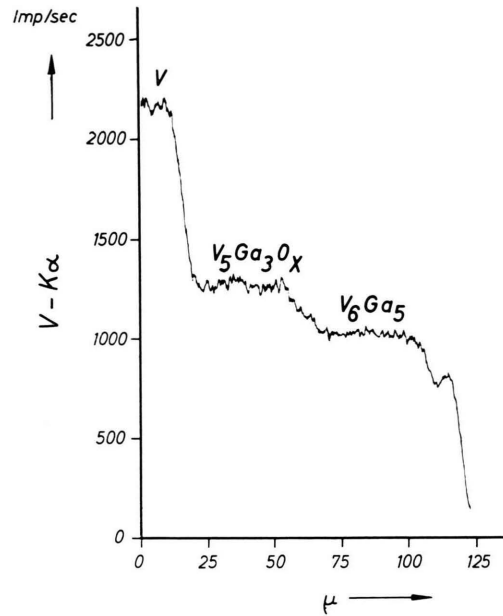


Abb. 6 a. Mikrosonden-Linienabtastung über Vanadium und angrenzende Diffusionsschichten von Abb. 6 b bei Registrierung der $V-K\alpha$ -Strahlung.

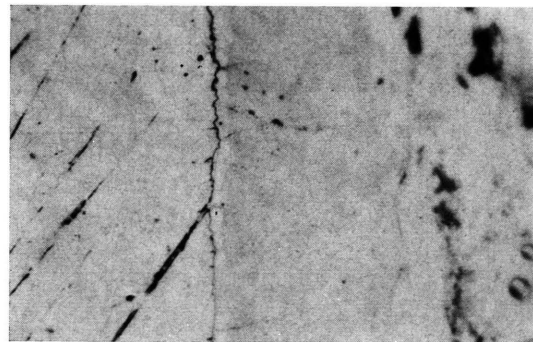


Abb. 6 b. Diffusionsschichten auf Vanadium, entstanden bei $1100^\circ C$ im Galliumdampf. Geätzt, 500-fach, polarisiertes Licht.

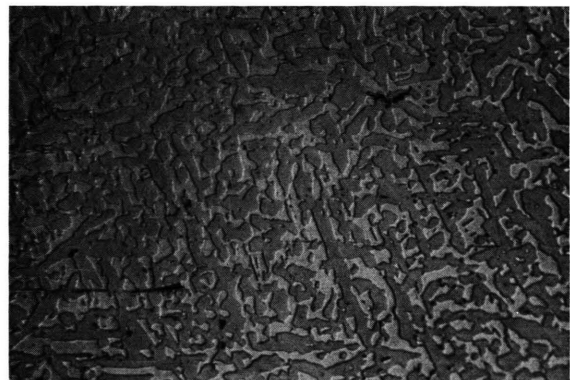


Abb. 8. Lichtbogengeschmolzenes V_3Ga , geglüht; V_3Ga ($a=4,814 \text{ \AA}$) + V_3GaO_x , geätzt, 400-fach, Interferenzkontrast.

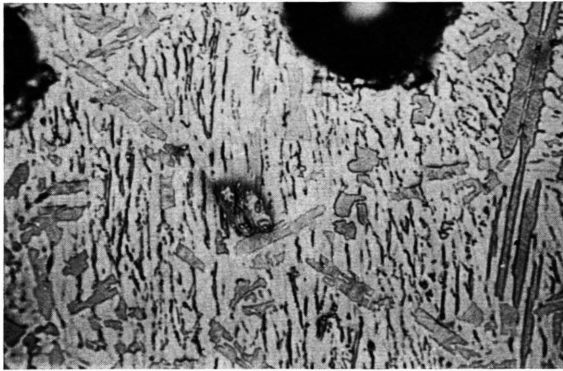


Abb. 9. Sinterprobe mit 30% Ga; $V_3Ga(a=4,832 \text{ \AA}) + V_3GaO_x$, geätzt, 500-fach.



Abb. 11. V_3Ga -Ausscheidungen aus $(V)_1$ mit ca. 15% Ga, 310 h, 1000 °C. Geätzt, 500-fach.

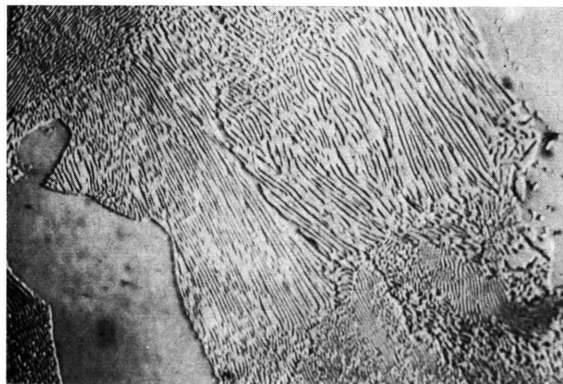


Abb. 12. Eutektoider Zerfall einer $(V)_2$ -Primärausscheidung in $V_3Ga + V_6Ga_5$ bei einer langsam abgekühlten Legierung mit etwa weniger als 60% Ga. Geätzt, 1200-fach, Öl, Interferenzkontrast.

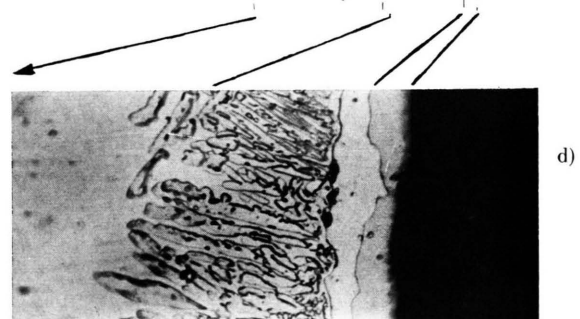
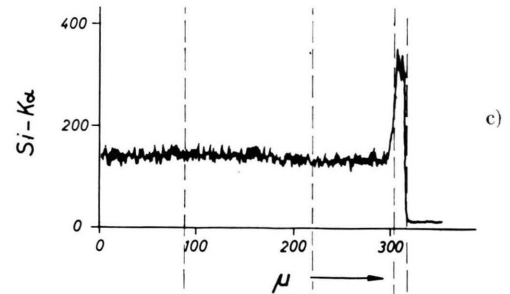
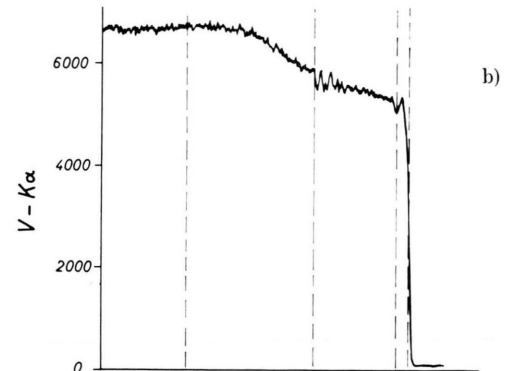
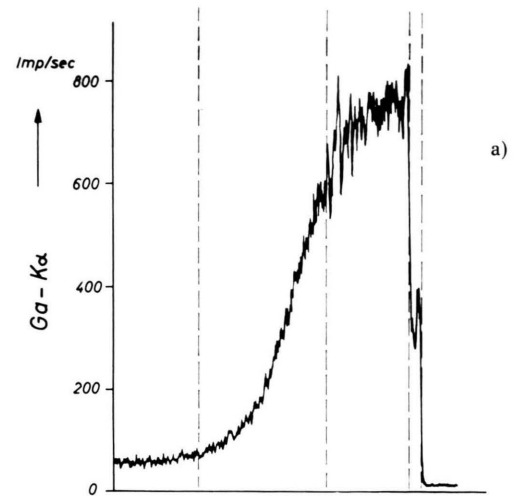


Abb. 14. Linienabtastung einer Diffusionsprobe (2 h, 1400 °C und anschließend 2 h, 950 °C) bei Registrierung der K_α -Strahlung des Galliums (Abb. 14 a), des Vanadiums (Abb. 14 b) und des Siliciums (Abb. 14 c), sowie Schliffbild (Abb. 14 d). Geätzt, 500-fach; von links nach rechts: V und $(V)_1$: glatt grau; $(V)_1 + V_4GaO$: Zerfallsgefüge; V_4GaO : hell; $V_5(Ga, Si)_3O_x$: grau.

Temperatur	600	800	1000	1100	1200	°C
Phasengrenze des V_3Ga von	17	17,5	19,5	22	26	Atom-Proz.
bis	33	33	33	32,5	32	Atom.-Proz.

Tab. 2. Phasengrenze des V_3Ga , ermittelt aus dem Zweiphasengebiet $V_3Ga + V_3GaO_x$ des ternären Zustandsschnittes $V-Ga-1,3 \text{ Mol-Proz. } O_2$.

2.4 Vanadiumreicher Mischkristall (V)₁

Bei der Erstarrung von Legierungen bis zu 37% Ga soll sich nach VAN VUCHT und Mitarb.¹¹ primär ein Mischkristall Vanadium–Gallium (V) ausscheiden, aus dem sich im Bereich um 25% Ga die Kristallart V_3Ga bildet. Den vanadiumreichen Mischkristall bis maximal 25% Ga bezeichnen wir als (V)₁, den galliumreichen von maximal 25% bis maximal 37% Ga als (V)₂.

Der Mischkristall (V)₁ ist in seiner Phasenbreite stark von Temperatur und Verunreinigungsgrad abhängig. Die Temperaturabhängigkeit der Phasengrenze (V)₁ → (V)₁ + V_3Ga wurde aus homogenisierten lichtbogenschmolzenen Proben bestimmt. Dabei wurde gefunden, daß sich etwa 25% Gallium im Vanadium zusammen mit 1,2 bis 1,5 Mol-Proz. O_2 lösen. Pulveraufnahmen von (V)₁ ergaben mit steigendem Galliumgehalt eine geringe Zunahme der Gitterkonstante von 3,028 Å (0% Ga) bis 3,045 Å (22% Ga). Die Härte nimmt dabei nach Abb. 10 linear von 480 auf 750 kp/mm² zu. Ein Glühen dieser Proben bei 1400 °C mit anschließendem Abschrecken ergab im wesentlichen denselben Befund. Glühversuche bei verschiedener Temperatur legten

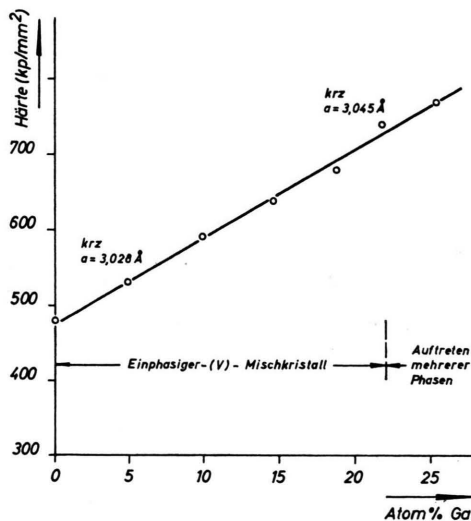


Abb. 10. Härte von lichtbogengeschmolzenen (V)-Mischkristallen bei 50 p Belastung.

die Phasengrenzenlinien zwischen (V)₁ und V_3Ga fest. Beispielsweise zeigt Abb. 11 das Schlibbild einer Probe mit etwa 15% Ga + 1,3 Mol-Proz. O_2 , die 310 h bei 1000 °C gegläht worden ist. Man sieht deutlich die Ausscheidungen von V_3Ga an den Korngrenzen und im Korninneren. Die Phasengrenzlinie (zwischen 800 – 1200 °C) ergab sich aus den Schlibbuntersuchungen zusammen mit den Ergebnissen von RÖNTGEN-Analysen, wie in Tab. 3 zusammengefaßt.

Temperatur	800	1000	1200	°C
Phasengrenze	11	13	19	Atom-Proz. Ga

Tab. 3. Phasengrenze des vanadiumreichen Mischkristalls (V)₁ gegenüber dem Zweiphasengebiet (V)₁ + V_3Ga .

2.5 Galliumreicher Mischkristall (V)₂

Nach VAN VUCHT und Mitarb.¹¹ enthält der Mischkristall (V)₂ bis zu 37% Ga. Mit Schmelzproben konnten wir die Ausdehnung des galliumreichen Mischkristalles (V)₂ experimentell nicht erfassen. Bei Diffusionsproben wurde ebenfalls kein (V)₂ gefunden; wir führen das auf eine kinetisch bedingte Diffusionshemmung zurück. Daß der Mischkristall (V)₂ überhaupt existiert, schließen wir aus dem Auftreten des eutektoiden Zerfalls von (V)₂ in $V_3Ga + V_6Ga_5$, den wir in mehreren Proben beobachten konnten (Abb. 12) und der sich z. B. durch Abschrecken von 1300 °C unterdrücken ließ. Die lichtbogengeschmolzenen Proben mit Sauerstoffgehalten um 1 Mol-Proz. zeigen nicht mehr diesen Zerfall, wir müssen daher annehmen, daß sich durch geringen Sauerstoffzusatz das Einphasengebiet (V) durch Verschwinden von (V)₂ stark einengt und sich bis auf (V)₁ mit Galliumkonzentrationen, wie sie in Tab. 4 gegeben sind, zurückzieht.

Temperatur	1250	1300	1400	1500	°C
Galliumkonzentration	21,5	22,5	23,5	25	Atom-Proz.

Tab. 4. Phasengrenze des vanadiumreichen Mischkristalls (V)₁ gegenüber dem Zweiphasengebiet (V)₁ + V_3GaO_x .

3. Zusammenfassung der Diffusionsexperimente im Hinblick auf die Sprungtemperaturen des V_3Ga

Diffusionsexperimente in binären Systemen liefern prinzipiell Aussagen über die Verteilung der Phasen bei einer bestimmten Temperatur; daher sollen die von uns durchgeführten und zum Teil bereits eingegliederten Versuchsergebnisse nochmals zusammengefaßt werden.

Abhängig von der Diffusionstemperatur bilden sich bei der Diffusion im System V–Ga verschiedene Reaktionsschichten aus (die Proben wurden meistens von der Glühtemperatur abgeschreckt).

Zwischen 600 und 1040 °C findet man $V_2Ga_5 + V_6Ga_5 + V_3Ga$. Die Dicke der V_3Ga -Schicht beträgt hierbei nur wenige Prozent der gesamten Reaktionsschichten. Ein Konzentrationsgradient im Vanadium kann in diesem Temperaturbereich nicht beobachtet werden.

Zwischen 1040 und 1220 °C (wahrscheinlich bis 1250 °C) findet man von außen nach innen fortschreitend (in Abb. 13 von rechts nach links): Vanadium, an das sich der Mischkristall $(V)_1$, der

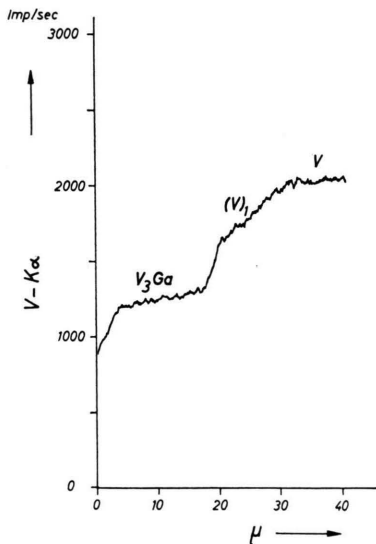
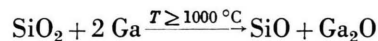


Abb. 13. Mikrosonden-Linienabastung über V-Kern und angrenzende Diffusionsschichten einer 20 h bei 1100 °C im Galliumdampf geglühten Probe bei Registrierung der V– K_{α} -Strahlung.

hier bis zu 14% Gallium enthält, anschließt. Die nächste Phase ist V_3Ga mit einer Phasenbreite von 25–30% Gallium. An der Oberfläche befinden sich noch stellenweise Reste von V_2Ga_5 . Andere Phasen, insbesondere auch der Mischkristall $(V)_2$, können

nicht beobachtet werden. Das Fehlen dieser Phasen und die Tatsache, daß bei allen Diffusionstemperaturen nicht die den Phasengrenzen entsprechenden Konzentrationen in den Reaktionsschichten gefunden wurden, ist mit Sicherheit auf eine Hemmung der Gleichgewichtseinstellung zurückzuführen.

Oberhalb 1250 °C bis 1400 °C kann nur noch der Konzentrationsgradient im $(V)_1$ entsprechend demjenigen von Abb. 13 beobachtet werden. Die Diffusionsschichten enthalten Sauerstoff und Silicium. Spätestens in diesem Temperaturbereich treten Reaktionen zwischen der Quarzampulle und Gallium auf, wobei entsprechend der Gleichung



die gasförmigen Produkte SiO und Ga_2O entstehen, die den Transport von Silicium bzw. Sauerstoff ermöglichen.

Glüht man eine Probe erst bei 1400 °C zwecks Bildung von $(V)_1$ und dann anschließend 2 h bei 950 °C, dann scheidet sich eine Phase der ungefähren Zusammensetzung V_4GaO aus. In Abb. 14 sind die Linienabastungen bei Registrierung der GaK_{α} , VK_{α} - und SiK_{α} -Strahlung zusammen mit dem Schliffbild (Abb. 14 d) gezeigt. Von links nach rechts lassen sich fünf Zonen unterscheiden:

1. Der Vanadiumkern (im Schliff nicht sichtbar);
2. der Vanadium–Gallium-Mischkristall, bzw. der entsprechende Anstieg im Ga-Konzentrationsprofil;
3. eine Ausscheidungszone, die aus dem Mischkristall und der Phase V_4GaO besteht;
4. eine Schicht, die ausschließlich aus V_4GaO besteht (in der Linienabastung nicht als eigene Schicht erkennbar);
5. eine Schicht der ungefähren Zusammensetzung $V_5(Ga, Si)_3O_x$.

Die Phase V_4GaO wurde bereits von MEISSNER und SCHUBERT¹⁴ beschrieben. Die Verbindung $V_5(Ga, Si)_3O_x$ wurde von uns röntgenographisch untersucht. Die Gitterkonstanten der Verbindung, die im $D8_g-(Mn_5Si_3)$ -Typ kristallisiert, betragen:

$$a = 7,29_6 \text{ (bis } 7,25_2) \text{ \AA}, \quad c = 7,93_6 \text{ \AA}.$$

Die Länge der a -Achse hängt etwas von der jeweiligen Zusammensetzung der Phase ab, während die c -Achse im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant bleibt.

Eine genauere Auswertung der Diffusionsversuche einschließlich des Diffusionsmechanismus konnte we-

gen des ungleichmäßigen Schichtdickenwachstums, das nicht allein durch die gegenüber der Volumdiffusion erhöhten Korngrenzendiffusion, sondern auch durch den Gehalt an Verunreinigungen beeinflusst wird, nicht durchgeführt werden. Aus unseren Versuchen ergab sich ganz allgemein, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Schichtenbildung durch den Sauerstoffgehalt des Vanadiums bedeutend vermindert wird.

An den oben bereits beschriebenen Diffusionsproben sowie an anderen Proben wurde zusätzlich die Übergangstemperatur vom normal- in den supra-leitenden Zustand gemessen. Die bisher vorliegenden Messungen behandeln die Abhängigkeit des Sprungpunktes von der Zusammensetzung des V_3Ga bei einer bestimmten Glühtemperatur, z. B. bei $1000^\circ C$ ¹¹. Wir haben die Sprungtemperaturen der V_3Ga -Schichten in Abhängigkeit von der Diffusionstemperatur gemessen. In Abb. 15 sind die an unseren Diffusionsproben erhaltenen Ergebnisse eingetragen. Man sieht zuerst eine gute Konstanz der Sprungtempera-

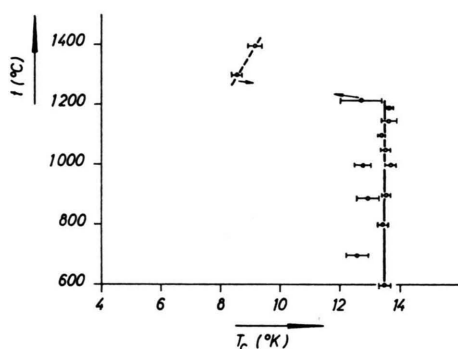


Abb. 15. Sprungpunkt von V_3Ga -Diffusionsschichten als Funktion der Diffusionstemperatur.

tur von etwa $13,5^\circ K$ bei Diffusionstemperaturen zwischen 600 und ca. $1200^\circ C$, der ein starker Abfall auf rund $8-9^\circ K$ bei höherer Diffusionstemperatur folgt. Offensichtlich wird bei diesen hohen Glühtemperaturen primär kein V_3Ga mehr gebildet. Das gemessene T_c von $8-9^\circ K$ kommt durch Ausscheidung von V_3Ga beim Abkühlen zustande, da sich diese Proben nicht schnell genug abschrecken ließen, um den Zustand bei $1400^\circ C$ einzufrieren. Wie aus der Analyse der Diffusionsschichten hervorgeht, bildet sich bei der Diffusion im V_3Ga ein Konzentrationsgradient so aus, daß eine dünne Schicht nahezu die Konzentration V_3Ga enthält. Diese hochspringende Schicht schirmt das von ihr umhüllte

Volumen bei der Messung ab, so daß immer die V_3Ga -Schicht mit der höchsten Sprungtemperatur gemessen wird. Berücksichtigt man dies, dann ist es verständlich, daß immer nur ein T_c um $13,5$ bis $13,7^\circ K$ gemessen wird, woraus weiter folgt, daß bei der Diffusion im allgemeinen nicht die stöchiometrisch zusammengesetzte Phase V_3Ga entsteht. Einflüsse von Verunreinigungen auf diese Meßergebnisse sind nicht ganz auszuschließen, obwohl des öfteren an Sinterproben oder geschmolzenem Material, die wesentlich mehr Sauerstoff enthielten, der z. Zt. gültige Literaturwert von $14,5^\circ K$ gemessen wurde. Insofern erhält auch der Vergleich des Sprungpunktes einer Sinterprobe, die röntgenographisch nur V_3Ga enthielt ($T_c = 13,4^\circ K$), mit einer Probe mit 80 Prozent V_3GaO_x ($T_c = 11,0^\circ K$) seine Bedeutung.

Diskussion

Die Untersuchung hat im wesentlichen den bisher in der Literatur beschriebenen Aufbau des Systems Vanadium–Gallium – zumindest für hohe Galliumkonzentrationen – bestätigt. Das Zustandsbild von 40 bis 100% Ga ist von peritektisch-monotektischem Charakter. Die Liquiduslinien ließen sich leicht festlegen, auch die Bestimmung der Phasenbeziehungen im festen Zustand war relativ gut durchführbar. Insgesamt gesehen stimmen die Ergebnisse der Untersuchung besser mit dem Zustandsbild von VAN VUCHT und Mitarb.¹¹ oder MEISSNER und SCHUBERT¹⁴ überein als mit demjenigen von SAVITSKIJ und Mitarb.¹⁷. Allerdings differieren die Temperaturen der einzelnen Reaktionen in allen Arbeiten beträchtlich. In Tab. 5 sind zusammenfassend die Ergebnisse der Autoren^{11, 14, 17} denjenigen dieser Arbeit gegenübergestellt.

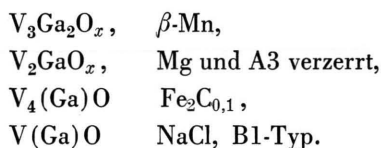
Wie bereits erwähnt²⁷, liegen die Meßpunkte von SAVITSKIJ und Mitarb.¹⁷ alle um ca. $50^\circ C$ zu hoch, so daß ein Vergleich der Temperaturen von Tab. 5 im großen und ganzen die Richtigkeit unserer Ergebnisse bestätigt, denen wir deshalb den Vorzug geben, weil unsere Thermoanalysen mit Proben von mehr als 10 g und daher mit großer Empfindlichkeit durchgeführt werden konnten.

Sind für hohen Galliumgehalt die Verhältnisse noch relativ leicht überschaubar, so müssen wir ab etwa 50% Vanadium – bedingt durch unser Herstellungsverfahren der Proben – Verunreinigungen durch Sauerstoff als dritte Legierungskomponente in

Autoren Reaktion	SAVITSKIJ u. Mitarb. ¹⁷	VAN VUCHT u. Mitarb. ¹¹	MEISSNER u. SCHUBERT ¹⁴	Diese Arbeit
peritektische Bildung von V_2Ga_5	1080	1085	1015	1040
peritektische Bildung von V_6Ga_7	1110	1150	1100	1155
peritektische Bildung von V_6Ga_5	1196 (peritektisch)	1105	1065	1095
Zerfall von V_6Ga_7	935 (V_6Ga_5)	1015	970	1000
Monotektische Reaktion	—	?	—	1085

Tab. 5. Wärmeeffekte der einzelnen Reaktionen im galliumreichen Teil des Systems Vanadium—Gallium nach bisherigen Literaturangaben und eigenen Ergebnissen in °C.

ein Dreistoffsystem Vanadium—Gallium—Sauerstoff einbeziehen. Eine erste Andeutung in dieser Richtung haben bereits SCHUBERT und Mitarb.^{25, 26} mit der Strukturbestimmung der Verbindung $V_5Ga_3O_x$ gegeben, der weitere Strukturdaten anderer sauerstoffstabilisierter Verbindungen in der Arbeit von MEISSNER und SCHUBERT¹⁴ folgten. Es sind dies:



In der vorliegenden Arbeit wurde das Auftreten einer weiteren sauerstoffstabilisierten Verbindung V_3GaO_x nachgewiesen, die sich möglicherweise peritektisch bildet. Diese Verbindung konnte weder in einkristalliner Form gewonnen werden, noch konnte sie vom V_3Ga isoliert werden. Aus unseren Ergebnissen läßt sich jedoch eindeutig nachweisen, daß das V_3GaO_x mit dem von LEVINSTEIN, WERNICK und CAPIO³ vermuteten γ - V_3Ga identisch ist. Die Beobachtung, daß beim Glühen von V_3Ga -Proben in Quarzampullen sowohl mit zunehmender Glühzeit als auch mit steigender Glühtemperatur eine Vermehrung des γ - V_3Ga gefunden wird³, erklärt sich dann zwanglos durch die Bildung von V_3GaO_x aus der zunehmenden Verunreinigung mit Sauerstoff. Dieser gelangt über die oben erwähnte Reaktion des

Galliums mit der Quarzampulle in die Gasphase und damit in die Probe.

Wir haben bereits bemerkt, daß der eutektische Zerfall von $(V)_2$ in $V_3Ga + V_6Ga_5$ die Annahme eines großen Mischkristallbereiches erhärtet. Leider konnten wir wegen des Sauerstoffgehaltes der meisten unserer Proben keine direkten Messungen am V_3Ga ausführen. Dabei scheinen gerade die Gleichgewichtsverhältnisse im Bereich zwischen 25 und 40% Ga am empfindlichsten gegenüber Sauerstoff zu reagieren, was sich auch im Auftreten der sauerstoffstabilisierten Phasen $V_5Ga_3O_x$ und V_3GaO_x zeigt, die ja 37,5 bzw. 25% Ga enthalten. In diesem Bereich haben wir durch Lösungswachstum aus galliumreichen Schmelzen unter strömendem H_2 versucht, einphasiges V_3Ga zu erzeugen. Dabei zeigte sich, daß der Mischkristall $(V)_2$, nicht jedoch V_3Ga , im Gleichgewicht mit der Schmelze war. Aus diesen Wachstumsversuchen können wir daher die Schlußfolgerung ziehen, daß sich V_3Ga nur durch Reaktionen im festen Zustand bildet. Die Ausscheidung von V_3Ga aus (V) beginnt frühestens bei Temperaturen von 1250 °C; über den Mechanismus der Reaktion ist noch nichts bekannt.

Herrn Dr. GUTBIER schulden wir großen Dank für die Gasanalyse. Für die Überlassung der Ergebnisse von RÖNTGEN-Analysen danken wir Frau Dr. GIESECKE, Herrn Dr. BODE danken wir für die Sprungpunktmessungen.