

Messungen an Bor

Auch bei optischen Messungen an Bor wurde das beschriebene Auswertungsverfahren mit Erfolg angewandt. Bei den Borproben waren die Streuverluste jedoch praktisch unabhängig von der Wellenlänge. Dies ist dadurch zu erklären, daß die Unebenheiten der Oberflächen hier im wesentlichen aus einzelnen

Rissen bestanden, deren Dimensionen wesentlich größer als die Wellenlänge des Lichtes waren, während bei GaAs eine weitgehend gleichmäßige Rauigkeit der gesamten Probenoberfläche vorlag. Über die Ergebnisse der Messungen an Bor wird an anderer Stelle ausführlich berichtet ^{7a}.

^{7a} J. JAUMANN u. H. WERHEIT, phys. stat. sol. (im Druck).

Supraleitung von A 15-Phasen der Systeme V—Ga—Al, V—Si—Al, V—Ge—Al und V—Sb—Al

A. MÜLLER

Forschungslaboratorium Erlangen der Siemens AG

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1134—1145 [1969]; eingegangen am 9. April 1969)

In den ternären Systemen V—Ga—Al, V—Si—Al, V—Ge—Al und V—Sb—Al wurden Phasen mit Cr₃Si-Struktur (A 15-Typ) untersucht. Kritische Temperaturen und Gitterkonstanten dieser Phasen werden mitgeteilt.

An Mischkristallreihen mit 75 Atom-Proz. Vanadin wurde ein Zusammenhang zwischen kritischen Temperaturen und Quotienten aus berechneten und gemessenen Gitterkonstanten gefunden. Nach dieser Beziehung würde — mit einem aus Gitterkonstanten der Mischkristallreihen extrapolierten Wert — für V₃Al mit Cr₃Si-Struktur eine hohe kritische Temperatur zu erwarten sein.

Zur Zeit sind mehr als 50 binäre intermetallische Verbindungen mit Cr₃Si-Struktur (Strukturbericht Typ A15) bekannt¹. Das Interesse an diesen Substanzen wurde vor allem dadurch geweckt, daß einige Vertreter des Strukturtyps bereits bei Temperaturen > 15 °K supraleitend werden und erst bei Magnetfeldern > 200 kOe diesen Zustand wieder verlieren. Technische Anwendung ist jedoch durch die Sprödigkeit der Legierungen, die Verformung ausschließt, erschwert. So wird bisher meist Nb₃Sn in dünner Schicht auf bandförmigen Trägern im Magnetspulenbau verwendet. Die hervorragende Eignung als Supraleiter sowie die schwierige Verarbeitung bestimmen die Suche nach neuen A15-Phasen und nach Legierungszusätzen, die die Eigenschaften der bereits bekannten Phasen verbessern.

Zu Stoffsystemen, von denen man annehmen kann, daß sie Phasen mit Cr₃Si-Struktur zu bilden vermögen, gehört V—Al. Al ist bis 53 Atom-Proz. in V bei 1000 °C im festen Zustand löslich^{2, 3}. Dieser

Mischphase mit kubisch-innenzentriertem Kristallgitter (A2-Typ) gehört V₃Al an. HOLLECK et al.⁴ fanden V₃Al auch als metastabile Phase mit Cr₃Si-Struktur (Gitterkonstante $a = 4,926 \text{ \AA}$). Die Proben waren aus den gepulverten Elementen durch Sintern in Graphitmatrizen bei etwa 1500 °C unter mäßigem Druck und anschließendem Tempern bei 1000 °C erhalten worden. In dieser Arbeit wurde auch versucht, die Existenz von V₃Al als A15-Phase an Mischkristallreihen mit V₃Si, V₃Ge, V₃Sb und Nb₃Sn nachzuweisen. Mit V₃Sb und Nb₃Sn wurden lückenlose Reihen von Mischkristallen, mit V₃Ge und V₃Si Mischbarkeit bis 25 Mol.-Proz. V₃Al beschrieben. Kritische Temperaturen der Legierungen wurden nicht mitgeteilt.

1968 veröffentlichten KORNILOW und MATWEJEW Ergebnisse von Versuchen, V₃Al mit Cr₃Si-Struktur herzustellen⁵. Obwohl bei der Präparation der oben zitierten Arbeit⁴ gefolgt wurde, konnte V₃Al nicht als A15-Phase erhalten werden.

Sonderdruckanforderungen erbeten an Dr. A. Müller, Forschungslaboratorium der Siemens AG, D-8520 Erlangen 2, Postfach 325.

¹ M. V. NEVITT, Miscellaneous Structures of Fixed Stoichiometry, in: Intermetallic Compounds, edited by I. H. WESTBROOK; John Wiley & Sons, Inc., New York 1967, S. 217.

² M. HANSEN, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1958.

³ C. B. JORDAN u. P. DUWEZ, Trans. Am. Soc. Metals **48**, 789 [1956].

⁴ H. HOLLECK, F. BENESOVSKY u. H. NOWOTNY, Monatsh. Chem. **94**, 477 [1963].

⁵ I. I. KORNILOW u. N. M. MATWEJEW, Dokl. Akad. Nauk SSSR **179**, 870 [1968].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Ohne die russische Arbeit⁵ zu kennen, versuchten wir zunächst, V_3Al mit Cr_3Si -Struktur zu gewinnen. Als dies fehlgeschlug, wurden in den Systemen $V-Ga-Al$, $V-Si-Al$, $V-Ge-Al$ und $V-Sb-Al$ Mischphasen vom A15-Typ untersucht mit dem Ziel, von deren Eigenschaften auf die von V_3Al mit Cr_3Si -Struktur schließen zu können*.

Versuchsbeschreibung

Ausgangsstoffe waren: Vanadin, granuliert, $\geq 99,8\%$ (Koch-Light Laboratories Ltd., Colnbrook, England); Vanadin, granuliert, $\geq 99,5\%$ (Fluka AG, Buchs, Schweiz); Germanium, Halbleiter-Qualität, n-leitend, $> 30 \Omega cm$ (Unterharzer Berg- und Hüttenwerke GmbH, Goslar); Antimon, 99,9999% (Unterharzer Berg- und Hüttenwerke GmbH, Goslar); Silicium, Halbleiter-Qualität, p-leitend $\approx 100 \Omega cm$ (Siemens AG); Aluminium 99,999% (Alusuisse, Schweiz); Gallium 99,99% (Alusuisse, Schweiz). Den geringsten Reinheitsgrad besaß eine der Vanadinsorten, die als Hauptverunreinigungen nach der Spektralanalyse 0,2% Si, 0,06% Mg und 0,05% Fe enthielt. Dieses Vanadin wurde ausschließlich für $V-Sb-Al$ -Legierungen verwendet.

Zur Herstellung der Proben (Gewicht 5–10 g) wurden die Ausgangsstoffe unter Argon (0,5 at) im Wasser-gekühlten Kupfertiegel mit Hochfrequenzheizung⁶ geschmolzen. Die Schmelzen kristallisierten ungerichtet beim Abschalten der Heizung. Der Tiegel war durch Sandstrahlen aufgeraut. Die raue Oberfläche verminderte den Wärmeübergang Legierung–Tiegel. Dies war zur Herstellung von Legierungen, deren Schmelzen geringe Oberflächenspannung besaßen, bei einer Leistung des Hochfrequenzgenerators von 10 kW (400 kHz) unerlässlich. Die Proben mußten in der Regel mehrmals geschmolzen und wieder zur Kristallisation gebracht werden, um vollständiges Schmelzen und Mischen der Ausgangsstoffe zu erreichen. Schwereseigerung konnte durch nur kurzzeitiges Schmelzen vermindert, aber nur selten vermieden werden. Aufnahme von Kupfer durch die Legierungen aus dem Tiegel war nicht nachzuweisen. Der Kupfergehalt der Proben nach der Präparation betrug ca. 50 ppm. Bei allen Proben wurden, bedingt durch teilweises Verdampfen einzelner Metalle während des Schmelzens, Gewichtsverlust gegenüber den Ausgangsstoffen festgestellt. Er betrug bei Legierungen mit Si oder Ge nach dreimal wiederholtem Schmelzen und Erstarren durchschnittlich 0,4%. Legierungen mit Ga oder Sb wurden dagegen fünfmal umgeschmolzen und verloren dabei etwa 3% Gewicht. Die Zusammensetzung dieser Proben wurde deshalb durch chemische Analyse bestimmt. Die Mehrzahl der Legierungen wurde bei 1400° oder 1550 °C mit Hochfrequenzheizung während 15–30 min homogenisiert. Die

Reguli lagen dabei auf Al_2O_3 -Unterlagen in Quarzampullen. Argon (0,5 at) diente als Schutzgas. Zum Tempern (100–300 h) bei 800°, 1000° und 1200 °C (± 30 °C) wurden die Proben mit Molybdänfolien umwickelt und unter Argon in Quarzampullen eingeschlossen.

Die die Legierungen aufbauenden Phasen wurden mit metallographischen Methoden erkannt. Ausgehend von den, mit Ausnahme des Systems $V-Sb$, in der Literatur beschriebenen binären Systemen, konnten mit ausgewählten Ätzlösungen die auftretenden Phasen bestimmt werden. An geeigneten Legierungen wurden jedoch stets die Ergebnisse der Metallographie röntgenographisch nachgeprüft. Gitterkonstanten wurden mit einer Genauigkeit von $\pm 0,001 \text{ \AA}$ nach dem Debye-Scherrer-Verfahren bestimmt.

Der Übergang in den supraleitenden Zustand wurde aus der Änderung der Selbstinduktion einer die gepulverte Probe umgebenden Spule bei langsamer Änderung der Temperatur bestimmt. Abbildung 1 erläutert, wie kritische Temperatur T_c und Übergangsbreite ΔT_c aus den Meßdaten entnommen wurden. Bei Legierungen mit Sb wurde die Temperaturdifferenz zwischen Beginn und Ende der Induktionsänderung als Übergangsbreite gewertet. Das „Tangentenverfahren“ zur Bestimmung von ΔT_c war hier nicht anwendbar.

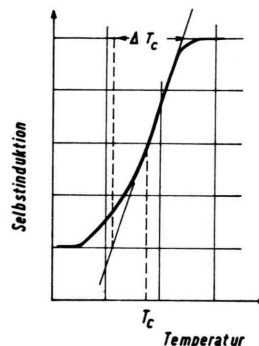


Abb. 1. Bestimmung von kritischer Temperatur T_c und Übergangsbreite ΔT_c aus der Auftragung von Selbstinduktion gegen Temperatur beim Übergang zur Supraleitung.

Ergebnisse

1. $V-Al$

$V-Al$ -Legierungen mit einer der Formel V_3Al entsprechenden Zusammensetzung waren nach der Synthese wie nach Homogenisieren (10 min bei 1500 °C) und Tempern (70 h bei 1000 °C) vom A2-Typ. Nach der von HOLLECK et al. skizzierten Darstellung⁴ ist es möglich, daß geringe Anteile von Stickstoff, Kohlenstoff oder Sauerstoff die Bildung

* Nach Abschluß dieser Untersuchungen wurden von G. OTTO Legierungen der Zusammensetzung $V_3(Ga, Al)$, $V_3(Ge, Al)$ und $V_3(Si, Al)$ in Z. Phys. **218**, 52–55 [1969] beschrieben.

⁶ H. F. STERLING u. R. W. WARREN, Metallurgia **67**, 301 [1963].

von V_3Al mit Cr_3Si -Struktur begünstigen. Deshalb wurden C, V_2O_5 und VN den V_3Al -Proben zugelegt. Nach gleicher Wärmebehandlung konnte jedoch wiederum neben V–C- sowie V–N-Phasen und Al_2O_3 lediglich A2-Phase beobachtet werden.

2. V–Ga–Al

Das binäre System V–Ga^{7–9} enthält ähnlich dem System V–Al eine V-reiche Mischphase vom A2-Typ. Innerhalb bestimmter Konzentrationsgrenzen scheidet sich aus ihr bei Temperaturen <1300 °C A15-Phase aus. Ihre Phasenbreite reicht unterhalb 1000 °C von 20–33 Atom-Proz. Ga^{7, 10, 11}. Im ternären System V–Ga–Al erweitert sich der Existenzbereich der A15-Phase mit sinkender Temperatur zu steigenden Al-Konzentrationen. Abb. 2

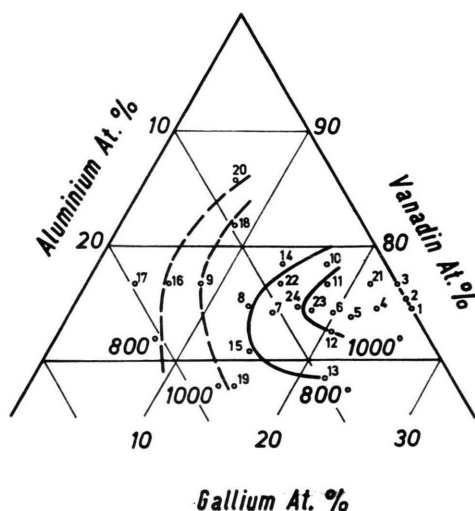


Abb. 2. V-reiche Ecke im Konzentrationsdreieck V–Ga–Al. Eingezeichnet sind für 800° und 1000 °C die Grenzen des A2-Phasenraumes (gestrichelt) und die Grenzen des vom binären System V–Ga ausgehenden A15-Phasenraumes (durchgezogen).

zeigt die V-reiche Ecke des Konzentrationsdreiecks mit den Grenzen des A15- (starke Linien) und A2-Phasenraumes (unterbrochene Linien) bei 1000° und 800 °C. Die Legierungen 1–24, mit denen diese Grenzen festgelegt wurden, werden in Tab. 1 mit Zusammensetzung, Gitterkonstanten, Angaben

über Wärmebehandlung und T_c -Werten beschrieben. Alle Proben waren entweder einphasig vom A2- oder A15-Typ oder besaßen Phasen beider Strukturtypen. Soweit eine zweite Phase gefunden wurde, enthält Tab. 1 auch deren Volumenanteil in %. Er wurde hier wie später durch Flächenbestimmung der Phasen mit Hilfe des Mikroskops ermittelt. Abbildung 3 ist ein Schnitt senkrecht zur Konzentrationsebene bei

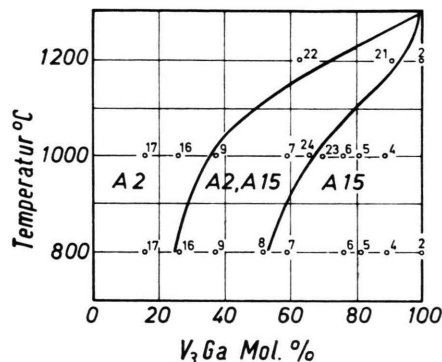


Abb. 3. Schnitt längs $V_3Ga_{1-x}Al_x$ im Konzentrations-Temperatur-Diagramm der Abb. 2.

75 Atom-Proz. V im Konzentrations-Temperatur-Diagramm. Die Abbildungen 2 und 3 lassen erkennen: Legierungen, deren Lage sich im Konzentrationsdiagramm zunehmend von der des binären V_3Ga entfernt, bilden die A15-Phase aus der A2-Phase bei sinkenden Temperaturen.

Die niedrigste Temperatur, bei der die Umwandlung noch beobachtet wurde, war 700 °C. Es ist somit möglich, Legierungen durch Abschrecken nach der Synthese auf Temperaturen <700 °C als metastabile A2-Phase zu erhalten. Bei Zusammensetzungen der Proben zwischen V_3Ga und $V_3Ga_{0,8}Al_{0,2}$ sind hierfür Abkühlungsgeschwindigkeiten >100 °C/sec notwendig. Für Proben mit höherem Al-Gehalt, z. B. für die Legierungen 7, 8, 14 und 15 (Tab. 1), genügt Abkühlung mit 1°/sec.

Das zu einer bestimmten Temperatur gehörende Phasengleichgewicht A2–A15 stellt sich abhängig von der zunächst vorliegenden Phase unterschiedlich schnell ein. Es erfordert weniger Zeit, wenn von der A2-Phase ausgegangen wird. Dies soll am Beispiel der Probe 7 (Tab. 1) erläutert werden. Bei 1000 °C

⁷ J. H. N. VAN VUCHT, H. A. C. M. BRUNING, H. C. DONKERSLOOT u. A. H. GOMES DE MESQUITA, Philips Res. Rept. **19**, 407 [1964].

⁸ H. G. MEISSNER u. K. SCHUBERT, Z. Metallk. **56**, 475 [1965].

⁹ N. P. SASHIN, N. S. WOROBJEWA, JA. N. KUNAKOW u. G. N. RONAMI, Dokl. Akad. Nauk SSSR **178**, 341 [1968].

¹⁰ H. J. LEVINSTEIN, J. H. WERNICK u. C. D. CAPIO, J. Phys. Chem. Solids **26**, 1111 [1965].

¹¹ W. E. BLUMBERG, J. EISINGER, V. JACCARINO u. B. T. MATTHIAS, Phys. Rev. Letters **5**, 149 [1960].



Abb. 4. $V_{74.1}Ga_{15.2}Al_{10.7}$; A2—A15 Phasengemenge, entstanden nach 24 h bei 1000 °C aus A2-Phase (hell); Vergr. 140-mal.



Abb. 5. $V_{74.1}Ga_{15.2}Al_{10.7}$; A15-Phase, entstanden aus A2-Phase nach 20 h bei 800 °C; Vergr. 350-mal.

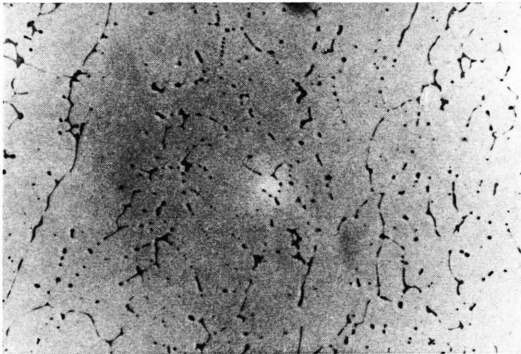


Abb. 7. V_3Si ; Gefüge nach raschem Erstarren der Schmelze mit Einschlüssen von schwarzem Oxid und einer dunkelgrauen nicht identifizierten Phase; Vergr. 140-mal.

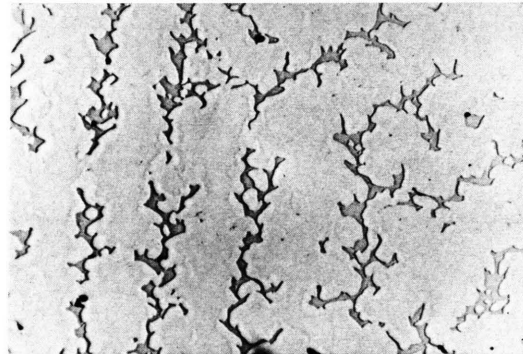


Abb. 8. $V_3Si_{0.75}Al_{0.25}$; helle, ungleichmäßig geätzte A15- und dunkle A2-Phase; Vergr. 350-mal.

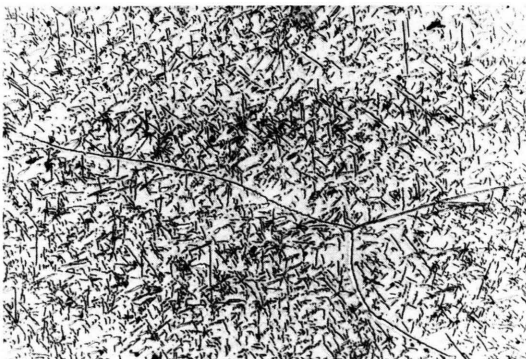


Abb. 9. $V_3Si_{0.1}Al_{0.9}$ nach 150 h bei 1000 °C; Matrix A2-Phase, als Nadeln und an Korngrenzen A15-Phase, schwarzes Oxid; Vergr. 140-mal.



Abb. 10. $V_{63}Si_{14}Al_{23}$ nach 300 h bei 1000 °C. Auf gleicher Höhe im geätzten Schliff liegen die helle A15-Phase und dunkles V_5Si_3 . Die dunkle A2-Phase hebt sich von ihnen durch eine Stufe ab. Vergr. 350-mal.

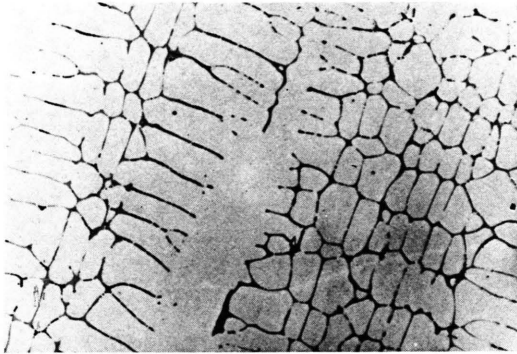


Abb. 11. $V_{75}Ge_{25}$; 100 h bei 1000 °C; helles V_3Ge und graues V_5Ge_3 , daneben schwarze nicht identifizierte Phase; Vergr. 140-mal.

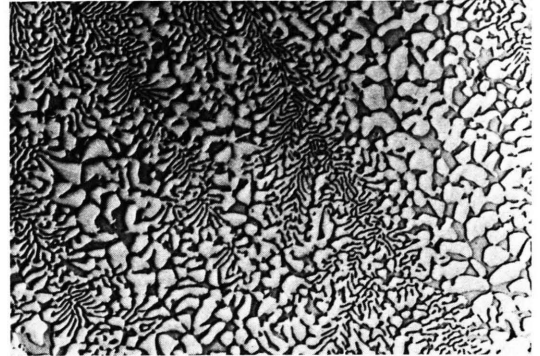


Abb. 13. $V_{75}Ge_{13}Al_{12}$ nach raschem Erstarren der Schmelze; helle A15- und dunkle A2-Phase; Vergr. 350-mal.

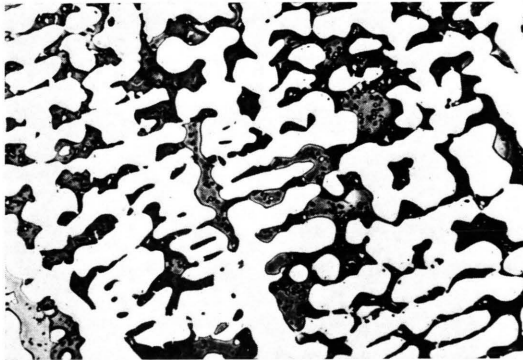


Abb. 14. $V_{65}Ge_{15}Al_{20}$, 300 h bei 1000 °C; drei Phasen: A15 (hell), A2 (grau) und $D8_2$ (dunkelgrau); Vergr. 350-mal.

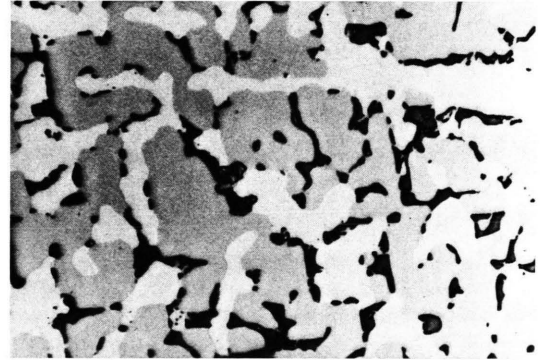


Abb. 15. $V_{65}Ge_{25}Al_{10}$, 300 h bei 1000 °C; dunkelgraues V_3Al_8 , graues V_5Ge_3 und helle A15-Phase; Vergr. 350-mal.

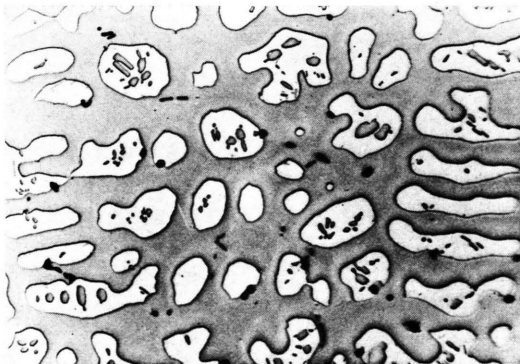


Abb. 16. $V_{74.1}Sb_{11.3}Al_{14.6}$, 100 h bei 1000 °C; A15- (grau) und A2-Phase (hell), sowie schwarzes Oxid; Vergr. 350-mal.

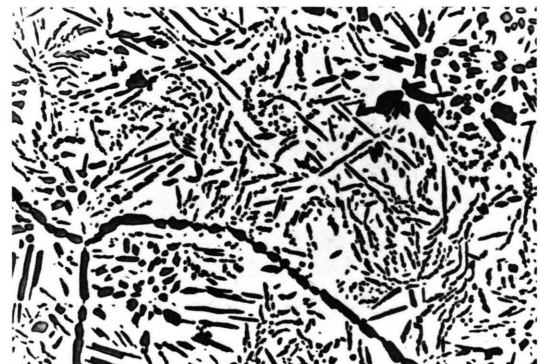


Abb. 17. $V_{73.6}Sb_{3.7}Al_{22.7}$, 130 h bei 1000 °C; helle A2-Matrix und graue A15-Phase; Vergr. 350-mal.

Nr.	Zusammen- setzung	Wärmebehand- lung (nach Homogenisierung bei 1550 °C, 20 min)	Phasen (Vol.%)	Gitterkonstante des Anteils mit Cr ₃ Si-Strukt. Å	Kritische Tempe- ratur T_c °K	Übergangs- breite ΔT_c °K
1	V _{74,5} Ga _{25,5}	1h/1200 °C	A15, A2 (4)		13,6	0,9
		14d/ 800 °C	A15	4,817	13,9	0,4
2	V _{75,3} Ga _{24,7}	1h/1200 °C	A15		13,5	0,6
		14d/ 800 °C	A15	4,817	13,8	0,2
3	V _{76,7} Ga _{23,3}	1h/1200 °C	A15, A2 (8)		13,4	0,4
		14d/ 800 °C	A15	4,815	13,05	0,5
4	V _{74,5} Ga _{22,8} Al _{2,7}	20h/1000 °C	A15		13,0	0,1
		14d/ 800 °C	A15	4,818	13,3	0,2
5	V _{73,7} Ga _{21,3} Al _{5,0}	20h/1000 °C	A15		12,3	0,2
		14d/ 800 °C	A15	4,822	12,6	0,2
6	V _{74,1} Ga _{19,6} Al _{6,3}	20h/1000 °C	A15		12,0	0,5
		14d/ 800 °C	A15	4,824	12,2	0,3
7	V _{74,1} Ga _{15,2} Al _{10,7}	20h/1000 °C	A15, A2 (15)	4,825	11,6	0,4
		14d/ 800 °C	A15	4,828	11,4	0,3
8	V _{74,7} Ga _{13,1} Al _{12,2}	20h/ 800 °C	A15, A2 (< 2)	4,829	11,7	0,3
9	V _{76,7} Ga _{8,6} Al _{14,7}	210h/ 800 °C	A15, A2 (55)	4,828	12,1	0,2
		120h/1000 °C	A2, A15 (2)			
10	V _{78,4} Ga _{17,2} Al _{4,4}	20h/1000 °C	A15, A2 (1)	4,817	9,3	0,4
		14d/ 800 °C	A15	4,818	9,4	0,8
11	V _{76,7} Ga _{18,0} Al _{5,3}	20h/1000 °C	A15		11,2	0,7
		14d/ 800 °C	A15	4,821	11,5	0,2
12	V _{72,5} Ga _{20,3} Al _{7,2}	20h/1000 °C	A15, A2 (1)		10,6	2,2
		14d/ 800 °C	A15	4,826	12,3	0,3
13	V _{68,3} Ga _{22,0} Al _{9,7}	14d/ 800 °C	A15	4,835	9,4	0,9
14	V _{78,3} Ga _{13,8} Al _{7,9}	20h/ 800 °C	A15, A2 (4)	4,822	10,2	0,5
15	V _{70,9} Ga _{15,1} Al _{14,0}	20h/ 800 °C	A15, A2 (3)		9,0	1,9
16	V _{76,7} Ga _{6,1} Al _{17,2}	210h/ 800 °C	A2, A15 (2)			
		120h/1000 °C	A2			
17	V _{76,7} Ga _{3,6} Al _{19,7}	210h/ 800 °C	A2			
18	V _{81,7} Ga _{8,6} Al _{9,7}	210h/ 800 °C	A2, A15 (16)			
		120h/1000 °C	A2, A15 (2)			
19	V _{67,7} Ga _{15,6} Al _{16,7}	200h/ 800 °C	A15, A2 (17)	4,834		
		100h/1000 °C	A2, A15 (6)			
20	V _{85,7} Ga _{6,6} Al _{7,7}	200h/ 800 °C	A2			
21	V _{76,7} Ga _{21,4} Al _{2,2}	50h/1200 °C	A15, A2 (15)		12,1	0,3
22	V _{76,7} Ga _{14,6} Al _{8,7}	50h/1200 °C	A2			
23	V _{74,3} Ga _{18,1} Al _{7,6}	24h/1000 °C	A15	4,822	12,0	0,1
24	V _{74,6} Ga _{16,9} Al _{8,5}	24h/1000 °C	A15, A2 (1)	4,825	11,8	0,3

Tab. 1. V—Ga—Al-Legierungen.

enthält die Legierung im Gleichgewicht etwa 15 Vol.-Proz. der A2-Phase. Wird von der bei Zimmertemperatur metastabilen Legierung mit kubisch-innenzentriertem Kristallgitter ausgegangen, so wird das Gleichgewicht bei 1000 °C nach etwa 2 h Temperzeit erreicht. Längeres Tempern ändert das Gefüge nicht mehr. Abb. 4* zeigt es nach 24 h bei 1000 °C¹². Die A2-Phase erscheint im Bild hell, die A15-Phase dunkel. Schwarz werden Nester von Oxid wiedergegeben, die in allen Legierungen mit Al auftraten. Versucht man das Gleichgewicht bei 1000 °C durch Tempern einer Probe zu erreichen, die bei 800 °C ausschließlich A15-Phase enthält (Abb. 5), so fin-

det man das Gefüge nach 5 h nahezu unverändert. Im blattartigen Gefüge beobachtet man lediglich winzige, dunkel erscheinende Ausscheidungen. Ihr Anteil wächst im Laufe weiterer 20 h bei 1000 °C. Die dann größeren Teilchen zeigen das Ätzverhalten der A2-Phase. Die A15-Phase hat das Blattgefüge verloren. Erst nach einer Temperzeit von etwa 200 h wächst bei 1000 °C der Anteil der A2-Phase nicht mehr und erreicht den Wert der in Abb. 4 gezeigten Probe.

Die in diesem Beispiel beschriebene, unterschiedlich schnelle Einstellung des Phasengleichgewichtes A2—A15 bei Temperaturen >700 °C, je nach

* Abb. 4, 5, 7 und 13—17 auf Tafel S. 1136 a, b.

¹² Die Proben wurden mit Tonerde auf Pellon und Samt poliert. Als Ätzgemisch diente eine Lösung von 5 gK₃[Fe(CN)₆] in 100 ml H₂O bei 70—80 °C. Der pH-Wert der Lösung wurde mit NaHCO₃ auf 7—7,5 eingestellt. Ätzzeit: 2—3 min.

Struktur der Probe bei Zimmertemperatur, gilt auch für andere Legierungen. Obwohl die Geschwindigkeit, mit der Phasengleichgewicht erreicht wird, von der Zusammensetzung der Proben abhängt, kann folgende Regel aufgestellt werden: Legierungen, deren Zusammensetzung im A15-Phasenfeld bei 800 °C (siehe Abb. 2) liegt, erreichen das Phasengleichgewicht nach spätestens 20 h, wenn zunächst A2-Phase vorliegt. Proben mit Cr₃Si-Struktur müssen bei Temperaturen > 700 °C längstens 200 h bis zum Gleichgewicht getempert werden.

Es wurde zunächst nicht verfolgt, wie Supraleitungseigenschaften durch unterschiedlich langes Tempern von Proben des A2- oder A15-Typs beeinflusst werden. Die Höhe der Temperatur beim Tempern hat aber Einfluß auf die kritischen Temperaturen von A15-Phasen gleicher Zusammensetzung. So zeigen die Legierungen 4, 5, 6 und 11 (Tab. 1) nach einer Wärmebehandlung bei 800 °C etwas höhere T_c -Werte als nach Tempern bei 1000 °C. Unabhängig von der Wärmebehandlung findet man: Die höchste kritische Temperatur besitzt das stöchiometrische, binäre V₃Ga. Mit zunehmender Entfernung von dieser Zusammensetzung im Konzentrationsdreieck sinken die kritischen Temperaturen der Legierungen mit Cr₃Si-Struktur. Die geringste T_c -Abnahme wird in der Reihe V₃Ga_{1-x}Al_x gefunden.

Die Gitterkonstanten der A15-Phasen nehmen im binären System V – Ga mit sinkendem Ga-Gehalt

ab⁷ und steigen im ternären System V – Ga – Al mit wachsendem Al-Gehalt. Dies erklärt, warum A15-Phasen verschiedener Zusammensetzung, wie z. B. die Proben 4 und 10 (Tab. 1) bei 800 °C, die gleichen Gitterkonstanten besitzen. Ein Zusammenhang zwischen Gitterkonstanten und kritischen Temperaturen ist aber nicht zu erkennen.

3. V – Si – Al

Die Phasenbreite von V₃Si wurde in zwei Arbeiten untersucht. EFIMOV¹³ fand bei 1000 °C einen Homogenitätsbereich von 1 Atom-Proz., BRUNING¹⁴ erhielt ausschließlich A15-Phase in Legierungen mit 20 – 26 Atom-Proz. Si. Im ternären System V – Si – Al wurden von HOLLECK et al.⁴ noch für V₃Si_{0,75}Al_{0,25} nur Cr₃Si-Struktur beobachtet. Bei höherem Al-Gehalt von Proben mit 75 Atom-Proz. V traten A2- und A15-Phasen auf.

Während im binären System V – Si die kritischen Temperaturen T_c von A15-Phasen verschiedener Zusammensetzung bekannt sind¹⁴, ist im ternären System nur für V₃Si_{0,9}Al_{0,1} der Wert von 14,05 °K gemessen worden¹⁵.

In Tab. 2 werden die hier untersuchten Legierungen beschrieben. Abbildung 6 zeigt das Phasendiagramm für 1000 °C in der V-reichen Ecke des Systems V – Si – Al, wie es sich bei der metallographi-

Nr.	Zusammensetzung	Wärmebehandlung	Phasen (Vol.%)	Gitterkonstante des Anteils mit Cr ₃ Si-Struktur Å	Kritische Temperatur T_c °K	Übergangsbreite ΔT_c °K
1	V ₇₅ Si ₂₅	150h/1000 °C	A15	4,724	16,9	0,1
2	V ₇₅ Si _{22,5} Al _{2,5}	150h/1000 °C	A15	4,731	13,5	2,0
3	V ₇₅ Si ₂₂ Al ₃	300h/1000 °C	A15	4,732	13,3	2,0
4	V ₇₅ Si _{21,25} Al _{3,75}	150h/1000 °C	A15	4,734	12,6	2,0
5	V ₇₇ Si ₂₁ Al ₂	300h/1000 °C	A15	4,737	11,7	3,0
6	V ₇₅ Si ₂₀ Al ₅	150h/1000 °C	A15, A2 (6)	4,734	11,8	2,0
7	V ₇₅ Si _{17,5} Al _{7,5}	150h/1000 °C	A15, A2 (14)	4,749	11,1	1,0
8	V ₇₅ Si _{12,5} Al _{12,5}	150h/1000 °C	A15, A2 (38)	4,751	10,4	0,4
9	V ₇₅ Si _{2,5} Al _{22,5}	150h/1000 °C	A15, A2 (83)		9,8	1,0
10	V ₇₂ Si ₁₇ Al ₁₁	300h/1000 °C	A15, A2 (19)	4,746	10,3	0,6
11	V ₆₅ Si ₁₀ Al ₂₅	300h/1000 °C	A15, A2 (\approx 50)		9,9	0,5
12	V ₇₃ Si ₂₅ Al ₂	300h/1000 °C	A15, V ₅ Si ₃	4,727	14,0	2,2
13	V ₇₃ Si ₂₃ Al ₄	200h/1000 °C	A15, A2, V ₅ Si ₃	4,737	10,4	2,1
14	V ₇₀ Si ₂₀ Al ₁₀	300h/1000 °C	A15, A2, V ₅ Si ₃	4,740	10,6	1,5
15	V ₆₃ Si ₁₄ Al ₂₃	300h/1000 °C	A15, A2, V ₅ Si ₃	4,745	9,7	0,4

Tab. 2. V – Si – Al-Legierungen.

¹³ YU. V. EFIMOV, Zh. Neorgan. Khim. **8**, 1522 [1963].

¹⁴ H. A. C. M. BRUNING, Philips Res. Rept. **22**, 349 [1967].

¹⁵ G. F. HARDY u. J. K. HULM, Phys. Rev. **93**, 1004 [1954].

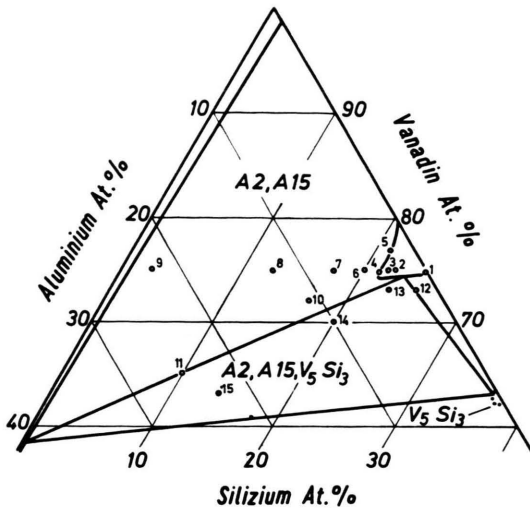


Abb. 6. V-reiche Ecke im Konzentrationsdreieck V-Si-Al; isothermer Schnitt bei 1000 °C.

schen Auswertung¹⁶ der Proben 1–15 (Tab. 2) ergab. Danach besitzt der A15-Phasenraum bei 1000 °C nur geringe Ausdehnung. Für Legierungen mit 75 Atom-Proz. V liegt seine Grenze bei etwa 3,5 Atom-Proz. Al. Es war schwierig, diese Grenze festzulegen, weil es nicht gelang, einphasige Legierungen mit Cr_3Si -Struktur herzustellen. Abbildung 7 zeigt das Gefüge der Legierung V_3Si (Nr. 1, Tab. 2) nach raschem Erstarren der Schmelze. Die feinkörnigen Ausscheidungen sind Oxid und eine nicht identifizierte Phase. Auch die Proben 2, 3 und 4 (Tab. 2) enthielten 1–2 Vol.-Proz dieser Ausscheidungen, deren Menge sich bei 1200° und 1000 °C nicht veränderte. Deshalb wurde in der Reihe der Legierungen $\text{V}_3\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x$ (Nr. 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8; Tab. 2) die bei Probe 6 einsetzende Zunahme der Ausscheidungen benutzt, um die Grenze des A15-Phasenfeldes zu bestimmen. In Probe 6 lagen dabei Ausscheidungen so großen Korns vor, daß gemäß dem Ätzverhalten A2-Phase erkannt werden konnte. Abbildung 8 gibt das Gefüge einer Legierung $\text{V}_3\text{Si}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ nach raschem Erstarren der Schmelze wieder. Die Probe gehört dem A2–A15-Phasenraum an. Die dunklere A2-Phase wird im Bild von besonders tief geätzter Matrix umgeben. Die ungleichmäßige Lösung der

Matrix deutet auf inhomogene A15-Phase. Diese Inhomogenität konnte auch durch Tempern bei 1550 °C nicht beseitigt werden. Sie kann eine Ursache für das bei V–Si–Al-Legierungen häufig beobachtete, verhältnismäßig breite Temperaturintervall beim Übergang in den supraleitenden Zustand sein. Legierung 8, Tab. 2 ($\text{V}_3\text{Si}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$) schied aus der Schmelze primär A15-Phase, dann A2- und A15-Phase im eutektischen Gefüge aus. Die Legierung 9, Tab. 2 ($\text{V}_3\text{Si}_{0,1}\text{Al}_{0,9}$) hingegen kristallisierte als A2-Mischphase. Erst bei 1000 °C wurden Nadeln der A15-Phase gebildet, Abb. 9.

Die A15-Phase tritt im System V–Si–Al weiter als Legierungspartner von V_5Si_3 und zusammen mit V_5Si_3 und A2-Mischphase auf (Abb. 6). Die zum Dreiphasenfeld gehörende A15-Phase zeigt in den Legierungen 13, 14 und 15 (Tab. 2) ungleiche Gitterkonstanten. Dies ist auf unvollkommene Einstellung des Gleichgewichtes bei 1000 °C zurückzuführen. Abb. 10 gibt das Gefüge der Legierung 15 (Tab. 2) nach Tempern bei 1000 °C wieder. Es sind zwei dunkle Phasen, V_5Si_3 und A2-Mischphase, zu erkennen. Letztere ist von der hellen A15-Phase durch eine im Bild schwarz erscheinende Stufe abgehoben.

Die kritischen Temperaturen von A15-Phasen verschiedener Zusammensetzung nehmen im System V–Si–Al mit steigendem Al-Gehalt bei wachsenden Gitterkonstanten ab. Mit Ausnahme der Probe 12 (Tab. 2) wurden alle untersuchten Legierungen der Mehrphasenfelder bei tieferen Temperaturen supraleitend als Legierungen $\text{V}_3\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x$ mit Cr_3Si -Struktur (Proben 1, 2, 3, 4 in Tab. 2). Daraus kann man schließen, daß dem A15-Phasenfeld bei 1000 °C ternäre Legierungen mit entsprechend niedrigen T_c -Werten, aber V-Gehalten ≤ 75 Atom-Proz. angehören. Dies legen auch die für A15-Phasen gefundenen Gitterkonstanten nahe, die für alle Legierungen der Mehrphasenfelder – Probe 12 ausgenommen – größer sind, als der für Probe 4 im A15-Phasenraum gemessene höchste Wert von 4,734 Å.

4. V–Ge–Al

Die von WALLBAUM¹⁷ erstmals beschriebene intermetallische Verbindung V_3Ge mit Cr_3Si -Struktur besitzt nach HOLLECK et al.¹⁸ einen schmalen Homogenitätsbereich mit größerer Gitterkonstante

¹⁶ Zur Unterscheidung der Phasen wurden polierte Proben in einem Gemisch aus 10 ml 2-n. HNO_3 , 10 ml H_2O_2 (30-proz.) und 80 ml H_2O bei Zimmertemperatur während 1,5 min geätzt (Abb. 7–9). Für Dreiphasen-Legierungen war eine Lösung von 5 ml HF (40-proz.) in 100 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Ätzzeit 15 min bei Zimmertemperatur) geeigneter (Abb. 10).

¹⁷ H. J. WALLBAUM, Naturwiss. **32**, 76 [1944].

¹⁸ H. HOLLECK, H. NOWOTNY u. F. BENESOVSKY, Monatsh. Chem. **94**, 497 [1963].

Nr.	Zusammensetzung	Wärmebehandlung	Phasen (Vol.%)	Gitterkonstante des Anteils mit Cr ₃ Si-Struktur Å	Kritische Temperatur T_c °K	Übergangsbreite ΔT_c °K
1	V ₇₃ Ge ₂₇	300h/1000 °C	A15, V ₅ Ge ₃	4,782	6,6	0,3
2	V ₇₅ Ge ₂₅	100h/1000 °C	A15, V ₅ Ge ₃	4,780	6,5	0,5
3	V ₇₇ Ge ₂₃	300h/1000 °C	A15, A2	4,784	6,4	0,3
4	V ₇₉ Ge ₂₁	300h/1000 °C	A15, A2 (4)	4,784	6,4	0,3
5	V ₇₅ Ge _{23,75} Al _{1,25}	100h/1000 °C	A15		7,6	0,7
6	V ₇₅ Ge _{22,5} Al _{2,5}	100h/1000 °C	A15	4,786	8,6	0,8
7	V ₇₅ Ge _{21,25} Al _{3,75}	100h/1000 °C	A15		8,9	0,5
8	V ₇₅ Ge ₂₀ Al ₅	100h/1000 °C	A15	4,792	10,3	0,5
9	V ₇₅ Ge _{18,75} Al _{6,25}	100h/1000 °C	A15, A2 (4)	4,795	11,4	0,5
10	V ₇₅ Ge _{17,5} Al _{7,5}	100h/1000 °C	A15, A2 (8)	4,796	10,8	0,5
11	V ₇₅ Ge ₁₅ Al ₁₀	100h/1000 °C	A15, A2 (17)		11,7	0,5
12	V ₇₅ Ge ₁₃ Al ₁₂	100h/1000 °C	A15, A2 (\approx 50)	4,793	11,3	0,5
13	V ₇₅ Ge _{2,5} Al _{22,5}	300h/1000 °C	A15, A2 (88)		11,2	0,8
14	V ₆₅ Ge ₁₀ Al ₂₅	300h/1000 °C	A15, A2	4,801	7,0	1,2
15	V ₅₅ Ge ₁₀ Al ₃₅	300h/1000 °C	A15, A2, V ₅ Al ₈	4,795	5,4	0,3
16	V ₆₅ Ge ₁₅ Al ₂₀	300h/1000 °C	A15, A2, V ₅ Al ₈	4,801	5,5	0,3
17	V ₆₅ Ge ₂₅ Al ₁₀	300h/1000 °C	A15, V ₅ Ge ₃ , V ₅ Al ₈	4,793	5,5	0,5

Tab. 3. V–Ge–Al-Legierungen.

(4,791 Å) an der Ge-reichen Grenze. Mit V₃Al ist V₃Ge bis zur Zusammensetzung V₃Ge_{0,75}Al_{0,25} als A15-Phase mischbar⁴. Kritische Temperaturen T_c wurden nur für V₃Ge mitgeteilt ($T_c = 6,01$ °K)¹⁵.

Die hier untersuchten V–Ge–Al-Legierungen sind mit kennzeichnenden Daten in Tab. 3 zusammengestellt. Bei den binären V–Ge-Legierungen kann auf einen Homogenitätsbereich kleiner als 2 Atom-Proz. für V₃Ge geschlossen werden. So erwies sich nach 100 h bei 1000 °C eine Probe (Nr. 2, Tab. 3) als mehrphasig, für die Ge und V in Mengen entsprechend V₇₅Ge₂₅ eingesetzt worden waren. Während der Herstellung war dabei ein Gewichtsverlust von 0,2% eingetreten. Abb. 11¹⁹ zeigt das Gefügebild der Probe. In der Matrix sind zwei Phasen zu erkennen, von denen die hellere V₅Ge₃ ist. Der dunklere, nicht identifizierte Bestandteil, wurde in allen Legierungen des A15-Phasenraumes gefunden. Man kann vermuten, daß in dieser Substanz eine Verunreinigung ausgeschieden wurde, die in der A2-Phase jedoch löslich war, da sie in Proben mit A2-Phase nicht mehr beobachtet wurde. In der Legierung 3 (Tab. 3) der Zusammensetzung V₇₇Ge₂₃ tritt bereits in geringer Menge A2-Phase auf. Der Homo-

genitätsbereich von V₃Ge bei 1000 °C liegt demnach zwischen 75 und 77 Atom-Proz. V mit Gitterkonstanten zwischen 4,780 und 4,784 Å.

Im ternären System wurde die Grenze des A15-Phasenfeldes bei 1000 °C für Legierungen mit 75 Atom-Proz. V bei \approx 6 Atom-Proz. Al gefunden. Gitterkonstanten und kritische Temperaturen nehmen mit wachsendem Al-Gehalt zu. Bei 1000 °C schließen sich an das A15-Feld fünf Mehrphasenfelder an (Abb. 12). Abbildung 13 gibt das eutektische Gefüge der zum Phasenfeld A2–A15 gehörenden Probe 12 (Tab. 3) nach raschem Erstarren der

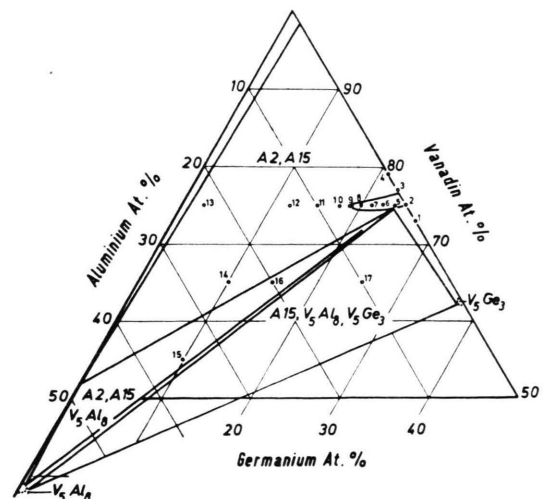


Abb. 12. Isothermer Schnitt bei 1000 °C in der V-reichen Ecke des Konzentrations-Temperatur-Diagramms V–Ge–Al.

¹⁹ Die in den Abb. 11 und 13 wiedergegebenen Gefüge wurden durch Ätzen der polierten Proben in einem Gemisch von 80 ml H₂O, 10 ml 2-n. HNO₃ und 10 ml H₂O₂ (30-proz.) sichtbar. Ätzeit: 1 min bei Zimmertemperatur. Dreiphasige Legierungen, wie sie die Abb. 14 und 15 zeigen, wurden 20 sec bei Zimmertemperatur in einem Gemisch von 30 ml CH₃COOH und 70 ml HF (40-proz.) geätzt.

Schmelze wieder. Die hellere Matrix ist die A15-Phase. Probe 13 (Tab. 3) kristallisierte als A2-Phase, die bei 1000 °C Nadeln der A15-Phase auswich. Die Legierungen 15 und 16 (Tab. 3) enthielten bei 1000 °C drei Phasen: A15, A2 und D8₂ (V₅Al₈, kubisch, γ -Messing Typ). Abbildung 14 zeigt das Gefüge der Probe 16 mit heller A15-Matrix. Die D8₂-Phase erscheint im Bild dunkel, die A2-Phase grau. In Legierung 17 (Tab. 3) wurden im Gleichgewicht bei 1000 °C drei Phasen gefunden: A15, D8₂ und D8₈ bzw. Tl. Die intermetallische Verbindung der ungefähren Zusammensetzung V₅Ge₃ besitzt die Strukturtypen D8₈ und Tl, wobei Phasenbeziehungen nicht bekannt sind. GLADYSHEVSKII et al.²⁰ geben für V₅Ge₃ D8₈-Typ, HOLLECK et al.¹⁸ Tl- und D8₈-Typ an, wobei letzterer durch Kohlenstoff stabilisiert sein könne. Im geätzten Schliff (Abb. 15) erschien V₅Ge₃ einheitlich mittelgrau, während die A15-Phase hell und V₅Al₈ dunkel gefärbt waren.

5. V – Sb – Al

V₃Sb mit Cr₃Si-Struktur wird erst bei 0,8 °K supraleitend²¹. Für die Gitterkonstante werden mehrere Werte angegeben: 4,90 Å (Probe bei 1000 °C getempert)⁴, 4,92 Å²², 4,932 Å²³, 4,9335 Å²⁴, 4,941 Å²¹ und 4,974 Å (Probe bei 1200 °C getempert)²⁵.

Die Gitterkonstanten der in dieser Arbeit hergestellten Legierungen mit einer Zusammensetzung nahe V₃Sb liegen nach Tempern bei 1000 °C zwischen 4,941 und 4,928 Å (Tab. 4). Der Homogenitätsbereich wurde metallographisch zwischen 76 und 79 Atom-Proz. V gefunden. So enthielt Probe 2 (Tab. 4) mit 75 Atom-Proz. V noch ungefähr 4 Vol.-Proz. einer nicht identifizierten Phase – nach²⁵ hätte V₃Sb₂ vorliegen können –, die in Probe 1 mit 73 Atom-Proz. V in größerer Menge auftrat. Bei 80,5 Atom-Proz. V (Probe 5, Tab. 4) entstanden A15- und A2-Phasen nebeneinander. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß die Sb-Legierungen stärker verunreinigt waren als die Proben der oben beschriebenen ternären Systeme. Dies hatte folgende Ursache. Legierungen mit Sb konnten nicht aus den grobkörnigen Metallen durch Schmelzen und Erstarren der Mischungen gewonnen werden. Das beim Aufheizen der Elemente zuerst schmelzende Sb lag dem wassergekühlten Kupfertiegel eng an und wurde kräftig gekühlt. Die zur raschen Lösung von V erforderliche Temperatur der Schmelze konnte so nicht erreicht werden. Abhilfe schufen Preßlinge aus feinkörnigem V, die die zuerst schmelzenden Metalle aufsaugten. Sowohl die Herstellung der Preßlinge als auch Verschmutzung der Oberfläche von feinkörnigem V können Ursachen für Verunreinigung der Sb-Legierungen gewesen sein. Alle Proben mit weniger als 50 Vol.-Proz. A2-Phase

Nr.	Zusammensetzung	Wärmebehandlung	Phasen (Vol.%)	Gitterkonstante des Anteils mit Cr ₃ Si-Struktur Å	Kritische Temperatur T _c °K	Übergangsbreite ΔT _c °K
1	V _{73,2} Sb _{26,8}	130 ^h /1000 °C	A15, V ₃ Sb ₂ (12)	4,939	< 2,2	
2	V _{75,1} Sb _{24,9}	130 ^h /1000 °C	A15, V ₃ Sb ₂ (4)	4,941	< 2,0	
3	V _{76,4} Sb _{23,6}	130 ^h /1000 °C	A15	4,939	< 1,5	
4	V _{77,7} Sb _{22,3}	130 ^h /1000 °C	A15	4,931	< 2,0	
5	V _{80,5} Sb _{19,5}	130 ^h /1000 °C	A15, A2 (4)	4,928	< 2,2	
6	V _{74,5} Sb _{23,0} Al _{2,5}	130 ^h /1000 °C	A15	4,936	2,0	0,8
7	V _{75,1} Sb _{20,8} Al _{4,1}	170 ^h /1000 °C	A15	4,930	3,4	1,5
8	V _{74,6} Sb _{17,9} Al _{7,5}	130 ^h /1000 °C	A15	4,922	4,3	1,8
9	V _{74,9} Sb _{15,7} Al _{9,4}	130 ^h /1000 °C	A15, A2 (6)	4,914	5,1	1,2
10	V _{74,1} Sb _{11,3} Al _{14,6}	100 ^h /1000 °C	A15, A2 (27)	4,911	6,1	1,3
11	V _{73,6} Sb _{3,7} Al _{22,7}	130 ^h /1000 °C	A15, A2 (78)		6,4	0,3

Tab. 4. V – Sb – Al-Legierungen.

²⁰ E. I. GLADYSHEVSKII u. YU. B. KUZ'MA, Dopovidi Akad. Nauk Ukr. SSR 1208 [1958], referiert in: Chem. Abstr. 53, 9010 [1959].

²¹ B. T. MATTHIAS, T. H. GEBALLE u. V. B. COMPTON, Rev. Mod. Phys. 35, 1 [1963].

²² B. T. MATTHIAS, E. A. WOOD, E. CORENZWIT u. V. B. BALA, J. Phys. Chem. Solids 1, 188 [1956].

²³ E. A. WOOD, V. B. COMPTON, B. T. MATTHIAS u. E. CORENZWIT, Acta Cryst. 11, 604 [1958].

²⁴ M. V. NEVITT, Trans. AIME 212, 350 [1958].

²⁵ H. G. MEISSNER u. K. SCHUBERT, Z. Metallk. 56, 523 [1965].

enthielten neben dunkel gefärbtem Al_2O_3 etwa 1 Vol.-Proz. einer nicht identifizierten Phase. Sie wurde entweder als μm -große Teilchen in der A2-Phase oder als sehr kleine Stäbchen in der A15-Phase beobachtet.

Legierungen mit Zusammensetzungen nahe $\text{V}_3\text{Sb}_{1-x}\text{Al}_x$ enthielten bis zu einem Al-Gehalt von 7,5 Atom-Proz. (Proben 6, 7, 8 in Tab. 4) bei 1000°C nur A15-Phase und die genannten Verunreinigungen. Bei Al-Anteilen zwischen 9,4 und 22,7 Atom-Proz. bestanden die Proben (Nr. 9, 10 und 11, Tab. 4) aus A2- und A15-Phasen. Abbildung 16 zeigt das Gefüge²⁶ der Probe 10 (Tab. 4). Neben der grauen A15-Phase sind helle A2-Phase und schwarzes Oxid zu sehen. In Probe 11 (Tab. 4) mit ≈ 4 Atom-Proz. Sb liegen nur noch etwa 20 Vol.-Proz. A15-Phase vor (Abb. 17). Die Mischungslücke für Legierungen der Reihe $\text{V}_3\text{Sb}_{1-x}\text{Al}_x$ steht im Gegensatz zu Ergebnissen der Arbeit⁴, in der eine lückenlose Mischkristallreihe mit Cr_3Si -Struktur beschrieben wird.

Nach Tab. 4 werden mit wachsendem Al-Gehalt die Gitterkonstanten der A15-Phasen kleiner, die kritischen Temperaturen größer. Dies gilt auch für die Proben 9–11 (Tab. 4), die bei 1000°C A15- und A2-Phasen enthalten. Man kann vermuten, daß hier A15-Phasen mit weniger als 75 Atom-Proz. V und einem Al-Gehalt größer 8 Atom-Proz. vorliegen.

Die meisten der in Tab. 4 aufgeführten Legierungen gehen innerhalb eines breiten Temperaturintervalls in den supraleitenden Zustand über. Es konnte nicht geklärt werden, ob Inhomogenität der 30 min bei 1400°C , dann bei 1000°C getemperten Proben dafür Ursache war. Sorgfältig gepulverte, nachfolgend gepreßte und nochmals bei 1000°C gesinterte Legierungen ergaben bei unveränderten Gitterkonstanten und unveränderten kritischen Temperaturen nur für die Proben 8 und 9 (Tab. 4) verminderte Übergangsbreiten ΔT_c von 0,2 und 0,3 $^\circ\text{K}$.

Diskussion und Zusammenfassung

Es gelang nicht, V–Al-Legierungen mit Cr_3Si -Struktur zu erhalten. A15-Phasen existieren jedoch in jedem der vier untersuchten ternären Systeme. Die intermetallischen Verbindungen V_3Ga , V_3Si , V_3Ge und V_3Sb können Al bis zu folgenden Zusam-

mensetzungen in das Kristallgitter der Cr_3Si -Struktur aufnehmen:

$\text{V}_3\text{Ga}_{0,54}\text{Al}_{0,46}$,	800°C
$\text{V}_3\text{Ga}_{0,68}\text{Al}_{0,32}$,	1000°C
$\text{V}_3\text{Si}_{0,85}\text{Al}_{0,15}$,	1000°C
$\text{V}_3\text{Ge}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$,	1000°C
$\text{V}_3\text{Sb}_{0,70}\text{Al}_{0,30}$,	1000°C

Die Gitterkonstanten der Mischkristallreihen mit ≈ 75 Atom-Proz. V sind in Abb. 18 abhängig von der Zusammensetzung der Legierungen dargestellt. Für $\text{V}_3\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x$ wurden Meßdaten der bei 800° , sonst der bei 1000°C getemperten Proben benutzt. Die Extrapolation (gestrichelt) der Kurven bei den Legierungen mit Ga und Ge ergibt für V_3Al mit Cr_3Si -Struktur übereinstimmend eine Gitterkonstante von $4,84 \text{ \AA}$. Die Mischkristallreihe mit Si ist für eine Extrapolation zu schmal. Sb-Legierungen liefern einen Wert von $4,87 \text{ \AA}$. Demnach wäre für V_3Al vom A15-Typ ein Gitterkonstante von ungefähr $4,85 \text{ \AA}$ zu erwarten. Mit Hilfe von Atomradien, die GELLER²⁷ für A15-Phasen angegeben hat, errechnet man für V_3Al einen Wert von $4,83 \text{ \AA}$.

Versucht man ähnlich von kritischen Temperaturen der Mischkristallreihen mit ≈ 75 Atom-Proz. V auf den T_c -Wert für V_3Al zu schließen (Abb. 19), so kommt man zu widersprechenden Ergebnissen.

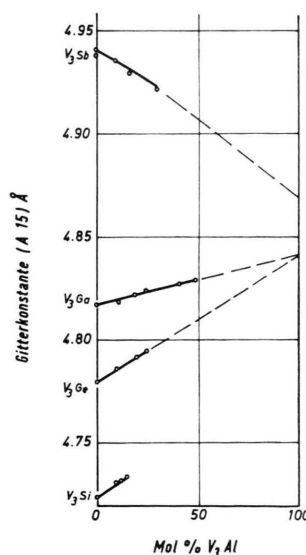


Abb. 18. Gitterkonstanten von Mischkristallen $\text{V}_3(\text{Ga}, \text{Al})$, $\text{V}_3(\text{Si}, \text{Al})$, $\text{V}_3(\text{Ge}, \text{Al})$ und $\text{V}_3(\text{Sb}, \text{Al})$ mit Cr_3Si -Struktur.

²⁶ Es wurde 4 Minuten bei 30°C in einer Lösung von 2 g $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in 100 ml H_2O geätzt. Der pH -Wert des Ätzers war mit NaHCO_3 auf 6,5–7 eingestellt worden.

²⁷ S. GELLER, Acta Cryst. 9, 885 [1956].

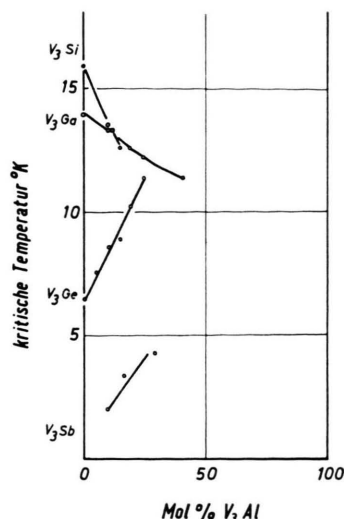


Abb. 19. Kritische Temperaturen T_c von A15-Mischkristallreihen zwischen V_3Al und V_3Ga , V_3Si , V_3Ge sowie V_3Sb .

Klar lassen dies die Mischkristalle $V_3Ga_{1-x}Al_x$ und $V_3Ge_{1-x}Al_x$ erkennen: Die kritischen Temperaturen beider Reihen ändern sich mit steigendem Al-Gehalt gegensinnig, enden aber an der Mischungslücke A2 – A15 bei Proben mit den gleichen T_c -Werten von 11,4 °K. Die kritischen Temperaturen von wenigstens einer der vier Legierungsreihen ändern sich offensichtlich nicht – wie sonst bei A15-Phasen oft gefunden – monoton zwischen den T_c -Werten der binären Komponenten.

Eine Erklärung für dieses Verhalten fehlt. Im folgenden wird versucht, T_c -Werte nach einfachen Kenngrößen der Legierungen wie Gitterkonstanten und Valenzelektronen zu ordnen.

Nach einer von MATTHIAS²⁸ eingeführten Methode, T_c -Werte zu ordnen, werden kritische Temperaturen gegen die Anzahl von Valenzelektronen je Atom im Supraleiter aufgetragen. Dabei werden die Meßpunkte intermetallischer Verbindungen vom A15-Typ durch einen Kurvenzug eingehüllt, der ausgeprägte Maxima der kritischen Temperatur für Quotienten Valenzelektronen/Atom von 4,7 und 6,5 besitzt²⁹. Ein Nachteil dieser Auftragung ist, daß die T_c -Werte nicht eindeutig den Quotienten Valenzelektronen/Atom zugeordnet sind. So besitzen z. B. V_3Si und V_3Ge 4,75 Valenzelektronen je Atom, je-

doch unterschiedliche kritische Temperaturen von 17 und 6 °K. Auch die kritischen Temperaturen der in dieser Arbeit untersuchten Legierungsreihen lassen sich nicht nach dem Valenzelektronen/Atom-Verhältnis ordnen. So ändern sich kritische Temperaturen in den Mischphasen $V_3Si_{1-x}Al_x$ und $V_3Ge_{1-x}Al_x$ mit steigendem x gegensinnig (Abb. 19) bei jeweils gleicher Zahl von Valenzelektronen je Atom für gegebenes x . Die Legierungen der Reihe $V_3Ga_{1-x}Al_x$ besitzen alle dieselbe Anzahl von Valenzelektronen, aber unterschiedliche kritische Temperaturen.

Nach ROBERTS³⁰ können T_c -Werte von Legierungen auch nach der Konzentration von Valenzelektronen geordnet werden. Man findet, daß supraleitende Nb_3X - und V_3X -Verbindungen mit Cr_3Si -Struktur ungefähr $2,6 \cdot 10^{23}$ bzw. $3,5 \cdot 10^{23}$ Valenzelektronen je cm^3 enthalten. In Abb. 20 sind T_c -Werte von V_3X -Verbindungen abhängig von der Konzentration der Valenzelektronen dargestellt. Die Daten von Mischphasen mit V_3Ga , V_3Si , V_3Ge und V_3Sb sind jeweils durch eine Linie verbunden. Bereits veröffentlichte Zahlenwerte sind mit einem Kreuz gekennzeichnet. Wie Abb. 20 zeigt, werden

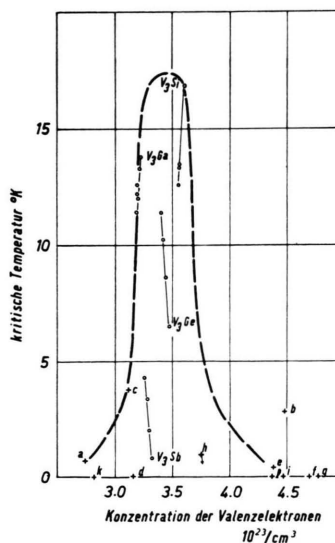


Abb. 20. Kritische Temperaturen T_c in Abhängigkeit von der Konzentration der Valenzelektronen von A15-Phasen mit ≈ 75 Atom-Proz. V. Für die intermetallischen Verbindungen a bis l wurden Daten aus¹ und³¹ verwendet. a: V_3Au , b: V_3Pt , c: V_3Sn , d: V_3Pb , e: V_3Rh , f: V_3Co , g: V_3Ni , h: V_3As , i: V_3Pd , k: V_3Cd , l: V_3Ir .

²⁸ B. T. MATTHIAS, Progress in Low Temperature Physics 2, 138, North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1957.

²⁹ B. W. ROBERTS, Superconductive Properties, in: Intermetallic Compounds, edited by I. H. WESTBROOK; John Wiley & Sons, Inc., New York 1967, S. 581.

³⁰ B. W. ROBERTS, G. E. Report No. 64-RL-3540 M, Januar 1964.

³¹ B. W. ROBERTS, Superconductive Materials and Some of Their Properties, in: Progress in Cryogenics, Vol. 4; Temple Press Books Ltd., London 1964.

alle Meßpunkte von einem Kurvenzug eingeschlossen, der zwischen $3,2 \cdot 10^{23}$ und $3,6 \cdot 10^{23}$ Valenzelektronen je cm^3 ein Maximum zu besitzen scheint. Es ist jedoch auch bei dieser Auftragung kritischer Temperaturen nicht möglich, von der Konzentration der Valenzelektronen auf T_c -Werte zu schließen.

Von PESALL und HULM³² wurden die kritischen Temperaturen von Mischkristallen mit NaCl-Struktur den Quotienten R aus errechneten und gemessenen Gitterkonstanten gegenübergestellt. Für B1-Phasen mit gleicher Zahl von Valenzelektronen waren die T_c -Werte den Quotienten der Gitterkonstanten eindeutig zugeordnet. Das Verfahren stellt die Änderung von Atomabständen bei der Bildung des Supraleiters aus den Elementen bei unveränderter Koordinationszahl als wesentlich für die kritische Temperatur heraus. Um T_c -Werte von A₃B-Verbindungen vom A15-Typ nach diesem Verfahren zu ordnen, ist es jedoch notwendig, eine Auswahl unter den Legierungen zu treffen. Als auffallendes Baumerkmal besitzt die Cr₃Si-Struktur Ketten von A-Atomen parallel den Achsen des kubischen Systems. Es liegt nahe, diese Ketten als wesentlich für die Supraleitung in A15-Phasen aufzufassen³³. Demnach wird man nur Legierungen vergleichen, die gleiche Elemente in gleicher Konzentration auf A-Plätzen im Kristallgitter enthalten. Auch sind Proben auszuscheiden, deren T_c -Werte maßgeblich durch gestörten Kristallbau bedingt sind. Trotz dieser Einschränkungen erkennt man bereits bei flüchtiger Prüfung der Daten^{1, 31} von A15-Phasen, daß T_c -Werte nicht immer eindeutig vom Verhältnis R aus errechneten und gemessenen Gitterkonstanten abhängen. So zerfallen die binären A15-Phasen mit 75 Atom-Proz. Nb in zwei Gruppen: Nb₃Ir, Nb₃Rh, Nb₃Ga, Nb₃Al, Nb₃Au und Nb₃Ge mit Werten für $R \leq 1$ und Nb₃In, Nb₃Sn, Nb₃Sb, Nb₃Pb und Nb₃Bi mit $R > 1$. In der einen Gruppe besitzt Nb₃Al die höchste kritische Temperatur von 18 °K, in der anderen Nb₃Sn mit ebenfalls 18 °K. Die R -Werte betragen für Nb₃Al 0,995, für Nb₃Sn 1,059. Ein Unterschied zwischen beiden Gruppen besteht auch darin, daß die Atomradien der Elemente auf B-Plätzen in der ersten Gruppe kleiner, in der zweiten größer als der Atomradius von Nb sind. V₃X-Verbindungen, bei denen mit Ausnahme von Co und Ni die Elemente auf B-Plätzen größere Atom-

radien besitzen als V, lassen sich übersichtlicher ordnen.

In Abb. 21 sind kritische Temperaturen von A15-Phasen mit ≈ 75 Atom-Proz. V abhängig vom Verhältnis R zwischen gerechneten und gemessenen Gitter-

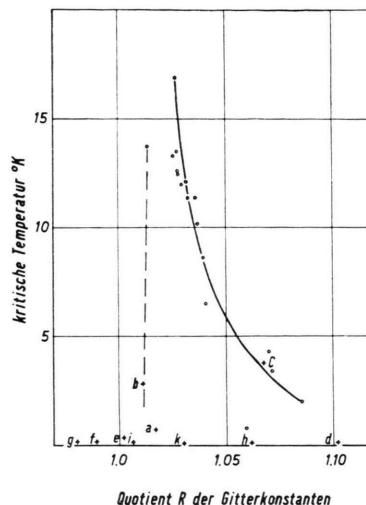


Abb. 21. Kritische Temperaturen T_c über Quotienten R aus errechneten und gemessenen Gitterkonstanten von A15-Phasen mit ≈ 75 Atom-Proz. V.

terkonstanten eingetragen. Die Gitterkonstanten von Proben A_{4-x-y}B_xC_y wurden mit Atomradien für die Koordinationszahl 12³⁴ nach

$$a = 4 \{ [(4-x-y) \cdot r_A/3] + x \cdot r_B + y \cdot r_C \} / \sqrt{5}$$

errechnet. Die Abbildung enthält neben Daten dieser Arbeit auch aus der Literatur entnommene Zahlenwerte von V₃X-Verbindungen, die mit einem Kreuz gekennzeichnet sind (siehe Legende zu Abb. 20). Die meisten Meßpunkte in Abb. 21 liegen nahe einer Kurve. Der zu kleineren R -Werten gehörende Kurventeil ist nur schlecht bestimmt. Für Werte von R zwischen 1,014 und 1,027, den Quotienten von Gitterkonstanten für V₃Ga und V₃Si, scheint ein Maximum aufzutreten. Den in dieser Arbeit beschriebenen Mischkristallreihen ist gemeinsam, daß kritische Temperaturen mit abnehmendem R -Wert wachsen. Für V₃Al mit Cr₃Si-Struktur errechnet man mit Atomradien nach PAULING³⁴ eine Gitterkonstante von 4,950 Å. Mit 4,85 Å — durch Extrapolation von Gitterkonstanten der Mischphasen erhalten — ergibt sich ein Gitterkonstanten-Verhältnis R von

³² N. PESALL u. J. K. HULM, Physics **2**, 311 [1966].

³³ T. H. COURTNEY, G. W. PEARSALL u. J. WULFF, Trans. Met. Soc. AIME **233**, 212 [1965].

³⁴ L. PAULING, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1958, S. 379.

1,02. Nach Abb. 21 sollte V_3Al eine kritische Temperatur $\geq 17^\circ K$ besitzen. Es kann deshalb auch weiterhin als interessantes Ziel gelten, V_3Al als A15-Phase zu gewinnen.

Einen großen Teil der Präparation hat mein Mitarbeiter Herr A. FINK geleistet, wofür ich ihm herzlich

danke. Für wertvolle Unterstützung sind wir mehreren Damen und Herren des Forschungslaboratoriums der Siemens AG, Erlangen, zu großem Dank verpflichtet. So Frau Dr. GIESECKE für die Bestimmung von Gitterkonstanten, Herrn O. ERNST für chemische Analysen, Herrn W. HEINZEL und Herrn Dr. HILLENBRAND für die Messung kritischer Temperaturen.

Modell einer unelastischen Streuung

RUDOLF AVENHAUS

Institut für Angewandte Reaktorphysik, Kernforschungszentrum Karlsruhe

und HEINZ KOPPE

Institut für Theoretische Physik, Universität Kiel

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1145—1150 [1969]; eingegangen am 15. April 1969)

Eine eindimensionale Zwei-Kanal-Streuung wird mit der stationären und der instationären Schrödinger-Gleichung behandelt. Es werden die gebundenen Zustände des Systems bestimmt sowie die Übergangswahrscheinlichkeiten bezüglich des Streukörpers. Es wird der Fall behandelt, daß der Streukörper sich vor der Streuung nicht in einem Energieeigenzustand befindet.

1. Problemstellung

Die Streuung eines Teilchens unter gleichzeitiger Anregung des Streuzentrums kann nach dem bekannten Bornschen Verfahren behandelt werden, welches von ZEEMACH und GLAUBER¹ in eine sehr elegante Form gebracht worden ist. Dabei wird aber vorausgesetzt, daß sich der Streuer anfänglich in einem stationären Zustand befindet, d. h. entweder in einem definierten Quantenzustand oder im thermischen Gleichgewicht.

In dieser Arbeit soll untersucht werden, was geschieht, wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist.

Der Anlaß zu dieser Untersuchung war eine von E. WIGNER gesprächsweise geäußerte Frage, wieso man eigentlich stillschweigend annimmt, daß sich ein Zwischengitteratom immer in einer bestimmten Gitterlücke befindet, obwohl es ein periodisches Potential sieht und die Eigenzustände an sich Bloch-Wellen seien. Das Problem der Streuung an einem lokalisierten Zwischengitteratom führt unmittelbar zu der hier angeschnittenen Fragestellung.

Wir betrachten das einfachste Modell einer eindimensionalen unelastischen Streuung, eine Zwei-Kanal-Streuung, und behandeln es mit Hilfe des „zeitabhängigen Verfahrens“². Dieses Verfahren ermöglicht die Behandlung von Streuproblemen mit

der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung; es vermeidet somit die Verwendung von ebenen Wellen und ihre Interpretation als Teilchenstrom, wie es bei der üblichen Methode mit der stationären Schrödinger-Gleichung geschieht. Daher lassen sich mit diesem Verfahren Probleme behandeln, die über den Rahmen der Bornschen Näherung hinausgehen. Insbesondere erlaubt es die Behandlung von Fällen, in denen sich der Streukörper vor der Streuung nicht in einem Energieeigenzustand befindet.

Der Hamilton-Operator unseres Modelles hat die Form

$$H = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \omega \sigma_3 + \delta(x) (a + b \sigma_1). \quad (1.1)$$

Dabei ist $\omega > 0$, a und b sind beliebige Konstanten. $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ sind die Paulischen Spinmatrizen. Wie üblich haben wir $\hbar = m_e = 1$ gesetzt. $\omega \sigma_3$ ist der Hamilton-Operator des Streukörpers, der sich an der Stelle $x = 0$ befindet und die Energie ω bzw. $-\omega$ besitzen kann. Die Wechselwirkung $\delta(x) (a + b \sigma_1)$ wirkt auf das einfallende Teilchen wie ein δ -Potential, auf den Streukörper dagegen so, daß er Energie aufnehmen oder abgeben kann.

Wir behandeln den Hamilton-Operator (1.1) im zweiten Teil mit der stationären Schrödinger-Gleichung. Wir bestimmen die gebundenen und die

Sonderdruckanforderungen erbeten an: RUDOLF AVENHAUS, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Angewandte Reaktorphysik, D-7500 Karlsruhe, Postach 3640.

¹ A. C. ZEMACH u. R. J. GLAUBER, Phys. Rev. **101**, 118 [1956].

² H. KOPPE, Z. Naturforsch. **6 a**, 229 [1951].