

## Supraleitung und Existenzbereich der A 15-Phase im System Nb—Al—Ge

A. MÜLLER

Forschungslaboratorien Erlangen der Siemens AG

(Z. Naturforsch. **25 a**, 1659—1669 [1970]; eingegangen am 10. September 1970)

Es wird der isotherme Schnitt bei 1840 °C im System Nb—Al—Ge mit mehr als 60 At.-% Nb untersucht und der Existenzbereich der A 15-Phase abgegrenzt. Kritische Temperaturen, Gitterkonstanten und Härte werden abhängig von der Zusammensetzung der A 15-Phase dargestellt.

$T_c$ -Werte einphasiger Proben mit  $\approx 75$  At.-% Nb lassen sich sowohl nach Valenzelektronen als auch nach Quotienten aus errechneten und gemessenen Gitterkonstanten ordnen. Beide Korrelationen weisen darauf hin, daß die obere Grenze der kritischen Temperatur im ternären System auch für metastabile A 15-Phase nicht höher als 22 K liegt.

## Einleitung

1967 beschrieben MATTHIAS et al.<sup>1</sup> eine ternäre Mischphase  $Nb_3Al_{0,8}Ge_{0,2}$  mit  $Cr_3Si$ -Struktur (A 15-Typ) und einer kritischen Temperatur von 20,05 K. Die Entdeckung fand großes Interesse, nach jahrelangen, vergeblichen Anstrengungen Supraleiter bei Temperaturen größer 18 K zu finden. Entscheidend für die Supraleitung der Mischphase war eine Wärmebehandlung bei Temperaturen unter 1000 °C. Die gleiche Legierung war bereits 1966 von ALEKSEEVSKII et al.<sup>2</sup> in herkömmlicher Weise präpariert worden, ohne daß kritische Temperaturen von mehr als 18 K erzielt worden wären. Inzwischen sind die Kenntnisse über diesen Supraleiter durch eine Reihe von Publikationen vermehrt worden<sup>3–11</sup>. An mehrphasigen Proben (Bruttozusammensetzung  $\approx Nb_3Al_{0,7}Ge_{0,3}$ ) wurden kritische Temperaturen von 20,5 und 20,7 K nach verschiedenen Meßmethoden bestimmt<sup>6, 7</sup>. Dabei deutet sich der Beginn der Supraleitung bereits bei 21 K an<sup>7</sup>. Die Legierungen enthielten neben A 15-Phase geringere Mengen von  $\sigma$ -Phase  $Nb_2(Ge, Al)$  und eines Nb—Al—Ge-Mischkristalls vom A 2-Typ.  $T_c$ -Werte größer 20,3 K wurden nur in Proben mit A 15- und A 2-Phase gefun-

den<sup>6</sup>. Bei 14 K wurden kritische Magnetfelder  $H_{c2}$  von 200 kG<sup>7</sup>, für 4,2 K  $H_{c2}$ -Werte  $> 400$  kG<sup>8</sup> gemessen. Diesen technisch interessanten Werten für  $T_c$  und  $H_{c2}$  steht eine nur geringe Stromtragfähigkeit von  $\approx 8 \cdot 10^3$  und  $5 \cdot 10^3$  A/cm<sup>2</sup> bei 10 kG und 50 kG (4,2 K)<sup>5</sup> gegenüber. Viel-Schicht-Bänder tragen bei 24 kG nicht mehr als  $\approx 4 \cdot 10^2$  A/cm<sup>2</sup> (siehe Anm. 11).

Bislang liegt keine gesicherte Erklärung für die hohe kritische Temperatur der Mischphase vor. Die Untersuchung dieser Frage wird erschwert durch das mehrphasige Gefüge der Legierungen. So ist unbekannt, ob die ternäre A 15-Phase weniger von der formelgerechten Zusammensetzung mit 75 At.-% Nb abweicht als die binäre Nb—Al-Verbindung. Es ist nicht zu erkennen, wie die kritische Temperatur mit der Stöchiometrie zusammenhängt. Eine Beziehung zwischen Härte- und  $T_c$ -Werten wurde im System  $Nb_3(Sn, Al, Ge)$ <sup>12</sup> und an einer Legierungsreihe  $Nb_3(Al, Ge)$ <sup>4</sup> beobachtet. In beiden Arbeiten wird aber über Art und Menge anderer Legierungsbestandteile neben der A 15-Phase nicht berichtet. Auch die Untersuchung der Gitterordnung, die nach Tempern bei 750 °C hohe kritische Temperatur bedingen kann<sup>6, 7, 10</sup>, wird durch uneinheitlichen Auf-

<sup>1</sup> B. T. MATTHIAS, T. H. GEBALLE, L. D. LONGINOTTI, E. CORENZWIT, G. W. HULL, R. H. WILLENS u. J. P. MAITA, Science **156**, 645 [1967].

<sup>2</sup> N. E. ALEKSEEVSKII, N. V. AGEEV u. V. F. SHAMRAI, Izv. Akad. Nauk SSR Neorgan. Mat. **2**, 2156 [1966].

<sup>3</sup> N. V. AGEEV, N. E. ALEKSEEVSKII, N. N. MIKHAILOV, V. F. SHAMRAI u. A. A. BAIKOV, Zh. ETF Pis. Red. **6**, 901 [1967] (JETP Lett. **6**, 329 [1967]).

<sup>4</sup> G. OTTO, Z. Phys. **215**, 323 [1968].

<sup>5</sup> L. D. HARTSOUGH, V. F. ZACKAY u. E. R. PARKER, Appl. Phys. Lett. **13**, 68 [1968].

<sup>6</sup> G. ARRHENIUS, E. CORENZWIT, R. FITZGERALD, G. W. HULL JR., H. L. LUO, B. T. MATTHIAS u. W. H. ZACHARIASEN, Proc. N.A.S. **61**, 621 [1968].

<sup>7</sup> S. FONER, E. J. MCNIFF JR., B. T. MATTHIAS u. E. CORENZWIT, Proc. II. Int. Conf. Low Temp. Phys., Vol. **II**, 1025 [1968].

<sup>8</sup> S. FONER, E. J. MCNIFF JR., B. T. MATTHIAS, T. H. GEBALLE, R. H. WILLENS u. E. CORENZWIT, Phys. Lett. **31 A**, 349 [1970].

<sup>9</sup> N. E. ALEKSEEVSKII, N. V. AGEEV, N. N. MIKHAILOV u. V. F. SHAMRAI, Zh. ETF Pis. Red. **9**, 28 [1969] (JETP Lett. **9**, 16 [1969]).

<sup>10</sup> R. D. BLAUGHER, N. PESSALL u. A. PATTERSON, J. Appl. Phys. **40**, 2000 [1969].

<sup>11</sup> E. TANAKA, T. FUKUDA, S. KUMA, T. YAMASHITA u. Y. ONODERA, Appl. Phys. Lett. **14**, 389 [1969].

<sup>12</sup> B. T. MATTHIAS, Phys. Lett. **25 A**, 226 [1967].



bau der Proben verhindert<sup>10</sup>. Aus dem gleichen Grund sind bisher nur ungenaue Messungen der spezifischen Elektronenwärme und der Debye-Temperatur möglich gewesen<sup>13</sup>.

Die vorliegende Arbeit sucht die Phasenbeziehungen in der Nb-reichen Ecke des Systems Nb – Al – Ge zu klären. Damit soll die Gewinnung von Proben mit Cr<sub>3</sub>Si-Struktur bestimmter Zusammensetzung sowie die Herstellung mehrphasiger, die ternäre Mischphase enthaltender Proben ermöglicht werden. Zunächst werden die A 15-Phasen der binären Randsysteme Nb – Al und Nb – Ge, dann ein isothermer Schnitt im ternären System mit mehr als 60 At.-% Nb beschrieben. Schließlich werden kritische Temperaturen, Gitterkonstanten, Mikrohärtigkeit und Zusammensetzung der A 15-Phasen zusammengestellt und verglichen.

### Versuchsbeschreibung

Die Legierungen (je  $\approx 5$  g) wurden unter Argon im wassergekühlten Kupfertiegel mit Hochfrequenzheizung, wie für Vanadinlegierungen beschrieben<sup>14</sup>, hergestellt. Als Ausgangsstoffe dienten: Aluminium 99,9999% (Alusuisse, Schweiz), Germanium, Halbleiter-Qualität n-leitend,  $> 30 \Omega \text{ cm}$  (Unterharzer Berg- und Hüttenwerke GmbH, Goslar) und Niob-Draht (Koch-Light Laboratories Ltd., Colnbrook, England). Der Draht besaß nach Angaben der Lieferfirma eine Reinheit von 99,5%. Analysen des geätzten Materials ergaben einen Nb-Gehalt größer 99,9%. (Verunreinigungen in Gewichtsprozent: 0,002 Mn, 0,001 Ni, 0,015 Fe, 0,001 Cu, 0,001 Cr, 0,023 Ta, 0,006 Si, 0,004 C sowie 0,026 O, 0,003 N, 0,001 H.)

Nur geringe Reste von Niob blieben während des ersten Schmelzvorganges fest, wenn Nb als dicht gewickelte Spule ( $\phi$  5 mm) mit Al und Ge im Inneren verwendet wurde. Die Reguli wurden dann noch dreimal umgeschmolzen, um die Ausgangsstoffe vollständig zu mischen. Dabei traten Gewichtsverluste durch Verdampfen von Metallen auf. Während beim Schmelzen von Nb-Draht allein keine Gewichtsabnahme festgestellt werden konnte, verloren Nb – Al-Legierungen mit mehr als 70 At.-% Nb fünfmal soviel Gewicht wie Nb – Ge-Proben, bei jedem Schmelzvorgang im Durchschnitt 1,85% vom eingesetzten Al gegenüber 0,14% des eingesetzten Ge. Aus den Gewichtsverlusten wurde die Zusammensetzung binärer Legierungen berechnet. Für ternäre Proben wurde ein Konzentrationsintervall bestimmt. Hierfür wurde die Gewichtsabnahme zunächst als Erniedrigung des Al-Gehaltes, dann als Verminderung der Konzentration sowohl an Al als an Ge ge-

wertet. Als größter zu erwartender Ge-Verlust wurde hier stets der Betrag eingesetzt, der bei binären Proben Nb<sub>3</sub>Ge aufgetreten war.

Zum Tempern bei Temperaturen  $\leq 1200^\circ \text{C}$  ( $\approx 200$  h) befanden sich die mit Molybdän-Folien umwickelten Reguli unter Argon in Quarzampullen. Temperaturen größer  $1200^\circ \text{C}$  wurden mit Hochfrequenzheizung erreicht. Die Proben lagen dabei auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter Argon (0,5 at) als Schutzgas. In der Regel wurden bei Temperaturen  $> 1200^\circ \text{C}$  Gewichtsverluste beobachtet. Sie waren durch Verdampfen von Al und Ge aus einer  $\approx 100 \mu\text{m}$  starken Randzone der Reguli bedingt, die nach Tempern stets als A 2-Phase vorlag.

Die einzelnen Phasen der Legierungen wurden mit Hilfe ihrer durch Interferenz gefärbten Oxidschichten unterschieden. Die mit Tonerde polierten Schiffe wurden in wässrigem Ammoniak (15-proz.) 5 min bei 30 V anodisch geätzt. Mit dieser Spannung ließen sich folgende Farben erzielen: A 2-Phase: weißgrau; A 15-Phase: hellblau; Nb<sub>2</sub>(Al, Ge): blau; Nb<sub>3</sub>(Ge, Al)<sub>3</sub>: dunkelblau. Für besonders feinteiliges Gefüge läßt sich der Farbkontrast durch teilweises Lösen der Oxidschichten in verdünnter Flußsäure verstärken. Korngrößen der A 15-Phase wurden durch Ätzen in einer Lösung von 2 g CrO<sub>3</sub> in 100 ml HF (20-proz.) sichtbar.

Die Härte von A 15-Phase wurde als Vickershärte (Prüfkraft 200 p) an Schlifflinien gemessen, die durch Ätzen in der vorher genannten Lösung (1 min) gereinigt worden waren. Gitterkonstanten und Kristallstrukturen wurden nach dem Debye-Scherrer-Verfahren (CuK $\alpha$ -Strahlung) erhalten. Die kritische Temperatur  $T_c$  beim Übergang in den supraleitenden Zustand der gepulverten Proben wurde induktiv, die Übergangsbreite  $\Delta T_c$  nach dem Tangentenverfahren<sup>14</sup>, bestimmt. Der zur Temperaturmessung benutzte Kohle-Widerstand wurde vor jeder Meßserie mit Proben geeicht, deren  $T_c$ -Werte mit dem Gasthermometer festgelegt worden waren. Die Genauigkeit der  $T_c$ -Werte bei Temperaturen größer 10 K betrug  $\pm 0,05^\circ$ . Von ausgesuchten Proben wurden die kritischen Temperaturen zusätzlich mit Hilfe des Gasthermometers ermittelt.

### Ergebnisse

#### 1. Nb – Al

WOOD et al.<sup>15</sup> und CORENZWIT<sup>16</sup> beschrieben erstmals die A 15-Phase Nb<sub>3</sub>Al mit Gitterkonstanten zwischen 5,185 und 5,194 Å und kritischen Temperaturen von 16,8 – 18 K. Bis zur Arbeit<sup>1</sup> betrug der höchste  $T_c$ -Wert 18 K<sup>16, 17</sup>. Später konnten durch Tempern bei 700 – 800 °C Legierungen mit Sprungpunkten bei 18,8 K gewonnen werden<sup>4, 5, 13, 18</sup>. Aus-

<sup>13</sup> R. H. WILLENS, T. H. GEBALLE, A. C. GOSSARD, J. P. MAITA, A. MENTH, G. W. HULL JR. u. R. R. SODEN, *Sol. State Com.* **7**, 837 [1969].

<sup>14</sup> A. MÜLLER, *Z. Naturforsch.* **24 a**, 1134 [1969].

<sup>15</sup> E. A. WOOD, V. B. COMPTON, B. T. MATTHIAS u. E. CORENZWIT, *Acta Cryst.* **11**, 604 [1958].

<sup>16</sup> E. CORENZWIT, *J. Phys. Chem. Solids* **9**, 93 [1959].

<sup>17</sup> K. RAETZ u. E. SAUR, *Z. Phys.* **169**, 315 [1962].

<sup>18</sup> P. R. SAHM u. T. V. PRUSS, *Phys. Lett.* **28 A**, 707 [1969].

sagen über Entstehung der Phase und ihren Homogenitätsbereich finden sich in <sup>19–21</sup>. Ein vollständiges Phasendiagramm Nb—Al wurde von LUNDIN und YAMAMOTO <sup>22</sup> vorgelegt: Nb<sub>3</sub>Al bildet sich peritektisch aus einem Nb—Al-Mischkristall vom A 2-Typ bei 1960 °C. Es kann weiter mit  $\sigma$ -Phase Nb<sub>2</sub>Al im Gleichgewicht sein, die peritektisch bei 1870 °C aus der A 15-Phase entsteht. Der A 15-Homogenitätsbereich ist stark temperaturabhängig. Nach <sup>22</sup> ist A 15-Phase mit 75 At.-% Nb bei Temperaturen < 1550 °C nicht mehr stabil.

Hier wurde die Abhängigkeit von kritischer Temperatur, Gitterkonstante und Mikrohärtigkeit von der Zusammensetzung der A 15-Phase untersucht. Die Legierungen, die zunächst mit feinteiligem Gußgefüge vorlagen, wurden 2 h bei 1840 °C homogenisiert. Diese Temperatur wurde gewählt, weil es sich zeigte, daß im ternären System Nb—Al—Ge einphasige Legierungen mit Cr<sub>3</sub>Si-Struktur bei 1840 °C erhalten werden können. Der Homogeni-

tätsbereich der A 15-Phase wurde hier wie sonst durch Auszählen des Fremdphasenteils einer Probenreihe mit Hilfe des Mikroskops abgegrenzt. In Abb. 1 ist das Ergebnis zusammen mit Gitterkonstanten, kritischen Temperaturen und Werten für die Mikrohärtigkeit dargestellt. Die Zusammenfassung in einem Diagramm ist dadurch gerechtfertigt, daß bei 800 °C keine Änderung der bei 1840 °C eingestellten Phasen-Gleichgewichte während der genannten Zeiten beobachtet wurde.

Die Mikrohärtigkeit der A 15-Phase beträgt unabhängig vom Nb-Gehalt etwa 890 kp/mm<sup>2</sup>. Die Gitterkonstante steigt von 5,183 Å für Legierungen der Nb-armen Phasengrenze bei 75,8 At.-% Nb stetig bis 5,192 Å für Proben mit 79,0 At.-% Nb. Entgegengesetzt wächst die kritische Temperatur mit sinkendem Gehalt an Niob bis 76,2 At.-%. An A 15-Phasen mit 76,2–75,8 At.-% Nb werden höchste Werte von 18,8 K (18,6 K) nach Tempern bei 700 °C (800 °C) gemessen. Auch Legierungen des Zweiphasenfeldes Nb<sub>2</sub>Al—Nb<sub>3</sub>Al besitzen diese kritischen Temperaturen. In Proben mit zunehmendem Gehalt an A 2-Phase nehmen die Sprungpunkte hingegen ab, ähnlich wie in anderen Systemen, z. B. bei V—Si beobachtet <sup>23</sup>. Übergangsbreiten  $\Delta T_c$  betragen bei Legierungen mit weniger als 77,5 At.-% Nb nach Glühen bei 1840 °C in der Regel 0,1–0,2°. Durch nachfolgendes Tempern bei 800 oder 700 °C verringert sich  $\Delta T_c$  auf weniger als 0,1°. In Proben mit mehr als 78 At.-% Nb findet man auch nach Tempern bei 800 °C breite Temperaturintervalle von  $\approx 1^\circ$  beim Übergang zur Supraleitung.

Der Homogenitätsbereich der A 15-Phase bei 1840 °C ist nach Abb. 1 erheblich schmaler als in <sup>22</sup> beschrieben. So sollte eine Legierung mit 72,4 At.-% Nb nach <sup>22</sup> bei 1840 °C ausschließlich Cr<sub>3</sub>Si-Struktur besitzen und erst bei 1700 °C  $\sigma$ -Phase auszuscheiden beginnen. Das Gefüge nach 1 h bei 1840 °C und Abkühlen innerhalb 30 sec auf 800 °C gibt Abb. 2 \* wieder. Man erkennt zwei Bestandteile: dunkel erscheinende A 15- und helle  $\sigma$ -Phase. Auch nach 1 h bei 1930 °C enthielt die Probe zwei Phasen nunmehr in feinteiligem Gefüge, wie es auch beim Erstarren der Schmelze entstanden war, Abb. 3. Die

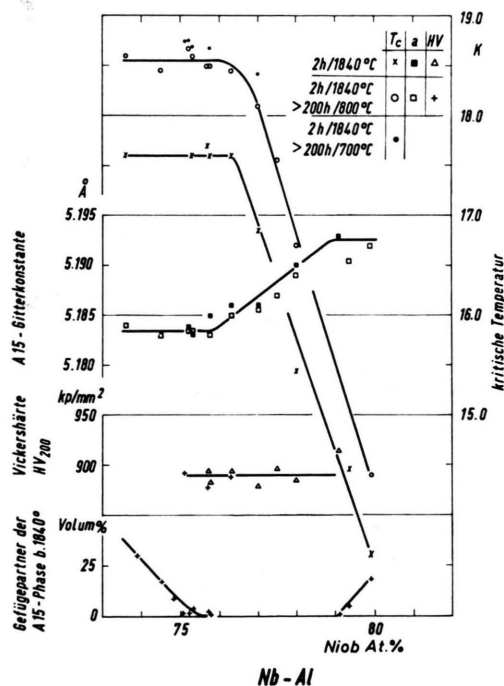


Abb. 1. Nb—Al. Phasenbreite (1840 °C), Vickershärte HV, Gitterkonstante  $a$  und kritische Temperatur  $T_c$  der A 15-Phase.

<sup>19</sup> C. R. MCKINSEY u. G. M. FAULRING, Acta Cryst. **12**, 701 [1959].

<sup>20</sup> V. V. BARON u. E. M. SAVITSKIY, Zh. Neorgan. Khim. **6**, 182 [1961].

<sup>21</sup> N. A. NEDUMOV u. V. I. RABEZOVA Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Tekhn. Nauk, Met. i Toplivo **4**, 68 [1961].

<sup>22</sup> CH. E. LUNDIN u. A. S. YAMAMOTO, Trans. AIME **236**, 863 [1966].

<sup>23</sup> H. A. C. M. BRUNING, Phil. Res. Rep. **22**, 349 [1967].

\* Abbildungen 2, 3, 4, 6 bis 12 auf Tafel S. 1664 a, b.



elektronenmikroskopische Aufnahme zeigt Bestandteile so geringer Größe, daß die Bildung des Gefüges nur während kurzer Zeit erfolgt sein kann. Offensichtlich zerfiel die bei 1930 °C allein vorliegende A 15-Phase beim Abkühlen und schied  $\sigma$ -Phase aus. Bei 1840 °C trat hingegen nur noch Kornwachstum der bereits nach dem Erstarren zweiphasigen Probe ein. In Übereinstimmung mit <sup>22</sup>, aber bei unterschiedlicher Beschreibung der Phasengrenze, ist demnach A 15-Phase mit weniger als 75 At.-% Nb bei höheren Temperaturen stabil. So gelang es, eine Legierung mit 75,1 At.-% Nb zu gewinnen, die nach 1 h bei 1930 °C ausschließlich  $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Struktur besaß. Die Annäherung an die formelgerechte Zusammensetzung mit 75 At.-% Nb lieferte jedoch, wie sich am  $T_c$ -Verlauf einphasiger Proben nach Abb. 1 bereits andeutet, keine Erhöhung der kritischen Temperatur mehr. Nach Lagern bei 700 °C wurde ein  $T_c$ -Wert von 18,8 K gemessen.

## 2. Nb – Ge

Das System Nb – Ge wurde noch nicht in einem Phasendiagramm beschrieben. Es sind jedoch Daten der intermetallischen Verbindungen bekannt: Die von <sup>24</sup> aufgefundene A 15-Phase enthält mehr als 80 At.-% Nb <sup>25</sup>. Ihre Gitterkonstanten für Legierungen mit 82 – 87 At.-% Nb nach Tempern bei 1600 °C betragen <sup>26</sup> 5,166 – 5,177 Å. Die A 15-Phase kann mit tetragonalem  $\text{Nb}_{65}\text{Ge}_{35}$  ( $\alpha\text{-Nb}_5\text{Ge}_3$ ) <sup>24, 27, 28</sup> oder mit einer festen Lösung von Ge in Nb (A 2-Typ) im Gleichgewicht stehen. Nach <sup>29</sup> stimmen gemessene und berechnete Linienintensitäten von Debye-Scherrer-Aufnahmen der A 15-Phase überein, obwohl deren Zusammensetzung erheblich von der Formel  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  abweicht. Die kritischen Temperaturen liegen zwischen 4,4 K ( $\text{Nb}_{86}\text{Ge}_{14}$ ) und 5,5 K ( $\text{Nb}_{82}\text{Ge}_{18}$ ) <sup>30</sup>. Außerdem wurden 6,9 K <sup>31</sup> sowie 6 – 17 K in abgeschreckten Legierungen mit 71 bis 75 At.-% Nb gefunden <sup>32</sup>. Das zuletzt genannte Ergebnis erklären die Autoren mit einer Zusammensetzung ihrer Proben nahe  $\text{Nb}_3\text{Ge}$ . Die Aussage wird durch die niedrige Gitterkonstante 5,149 Å gestützt.

Hier interessiert Entstehung und Homogenitäts-

bereich der A 15-Phase. Insbesondere soll geklärt werden, ob A 15-Phase mit 75 At.-% Nb stabil ist.

$\text{Nb}_{82}\text{Ge}_{18}$  bestand nach Erstarren der Schmelze zum größten Teil aus inhomogener A 15-Phase. An einigen Stellen des Schliffes trat jedoch mehrphasiges Gefüge auf (Abb. 4), das die Entstehung der A 15-Phase abzulesen erlaubt: Zuerst wuchsen in der Schmelze Dendriten der A 2-Phase (hell), von denen ein Teil und die Schmelze peritektisch A 15-Phase bildeten. Nach Kristallisation inhomogener A 15-Phase (grau) erstarrte der Rest der Schmelze zu einem Eutektikum  $\text{Nb}_5\text{Ge}_3$  (schwarz) – A 15-Phase. Die peritektische Reaktion wurde durch teilweises Schmelzen von A 15-Phase und Metallographie der dann abgeschreckten Proben bestätigt. In gleicher Weise wurde erkannt, daß  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Ge}_3$  kongruent bei  $2065 \pm 15$  °C schmilzt. Die Ergebnisse aus einer Legierungsreihe sind in Abb. 5 zusammengefaßt. Über der Nb-Konzentration sind außerdem  $T_c$ -Werte und Gitterkonstanten der A 15-Phase sowie, zur Abgrenzung der Phasenbreite bei 1840 °C, der Gehalt an anderen Legierungs-Bestandteilen eingezeichnet. Im Gegensatz zu  $\text{Nb}_3\text{Al}$  werden kritische Temperaturen von  $\text{Nb}_4\text{Ge}$ , das bei 1840 °C (2 h) homogenisiert wurde, durch nachfolgendes Tempern bei 800 °C nicht verändert. Der Homogenitätsbereich der A 15-Phase reicht von 81 bis 83 At.-% Nb. Die Nb-arme Phasengrenze ist zwischen 1840 und 1200 °C unabhängig von der Temperatur. So erhielt  $\text{Nb}_{80}\text{Ge}_{20}$  nach Tempern bei 1840 °C, dann 1680 °C (2 h) und 1200 °C (30 h) stets  $\approx 7$  Vol.-%  $\text{Nb}_5\text{Ge}_3$ . Die Gitterkonstante der A 15-Phase blieb unverändert  $5,1670 \pm 0,0005$  Å. Da die Eutektikale bereits bei  $1900 \pm 10$  °C und nur wenig tiefer als die Peritektikale ( $1910 \pm 10$  °C) gefunden wurde, ist wenig wahrscheinlich, daß sich die Nb-arme Phasengrenze zwischen 1840 und 1900 °C wesentlich ändert. Die von MATTHIAS et al. <sup>32</sup> durch heftiges Abschrecken von Schmelzen gewonnene A 15-Phase mit einem Nb-Gehalt nahe 75 At.-% sollte demnach eine bei Zimmertemperatur metastabile, im thermodynamischen Gleichgewicht nicht existierende A 15-Phase darstellen.

<sup>24</sup> J. H. CARPENTER u. A. W. SEARCY, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2079 [1956].

<sup>25</sup> S. GELLER, Acta Cryst. **9**, 885 [1956].

<sup>26</sup> J. H. CARPENTER, J. Phys. Chem. **67**, 2141 [1963].

<sup>27</sup> H. NOWOTNY, A. W. SEARCY u. J. E. ORR, J. Phys. Chem. **60**, 677 [1956].

<sup>28</sup> J. H. CARPENTER u. A. W. SEARCY, J. Phys. Chem. **67**, 2144 [1963].

<sup>29</sup> M. V. NEVITT, Trans. AIME **212**, 350 [1958].

<sup>30</sup> T. B. REED, H. C. GATOS, W. J. LA FLEUR u. J. T. RODDY, Metallurgy of Advanced Electronic Materials, edited by G. E. BROCK, Interscience Publishers, Inc., New York 1963, Vol. **19**, S. 71.

<sup>31</sup> B. T. MATTHIAS, T. H. GEBALLE u. V. B. COMPTON, Rev. Mod. Phys. **35**, 1 [1963].

<sup>32</sup> B. T. MATTHIAS, T. H. GEBALLE, R. H. WILLENS, E. CORRENZWIIT u. G. W. HULL JR., Phys. Rev. **139 A**, 1501 [1965].



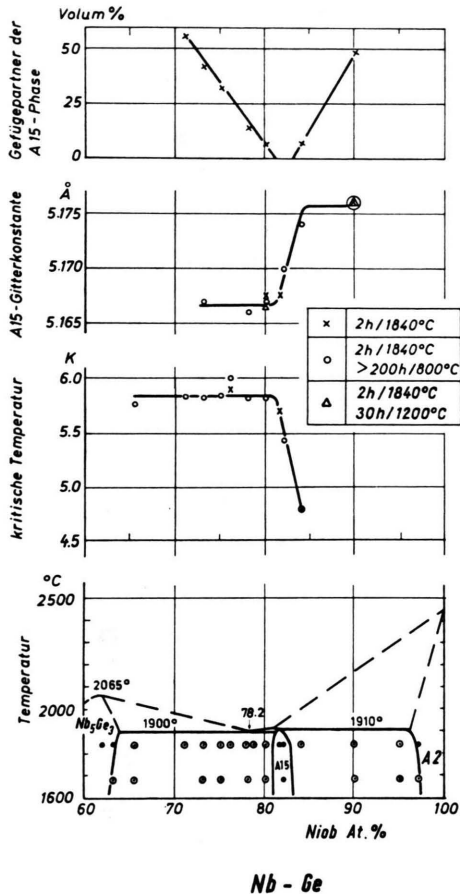


Abb. 5. Teildiagramm des Systems Nb–Ge (einphasig ●, zweiphasig ○) mit kritischen Temperaturen, Gitterkonstanten und Gehalt an Legierungspartnern der A 15-Phase.

### 3. Nb–Al–Ge

#### Isothermer Schnitt bei 1840 °C

Das ternäre System wurde, soweit A 15-Phase auftrat, in der Nb-reichen Ecke des Konzentrationsdiagramms mit mehr als 60 At.-% Nb bearbeitet. Die Legierungen wurden nach raschem Erstarren der Schmelzen, nach Tempern bei 1840 °C (2 h) sowie nach Auslagern bei Temperaturen <1000 °C untersucht. Phasengleichgewichte bei 1840 °C wurden in der Regel durch Tempern unterhalb 1000 °C während 200–300 h nicht verändert. Lediglich A 2-Phase, als Hauptbestandteil von Legierungen bei 1840 °C, schied beim Auslagern noch A 15-Phase aus.

Abbildung 6 gibt den isothermen Schnitt für 1840 ± 20 °C wieder. Die A 2- und die A 15-Phasen der binären Randsysteme sind vollständig mischbar.

Weite Ausdehnung im ternären System besitzt auch  $Nb_5(Ge, Al)_3$ . A 15-Phase tritt in drei 2-Phasenfeldern mit A 2-Phase, mit  $\sigma$ -Phase und mit  $Nb_5(Ge, Al)_3$  als Gefügepartner auf. In einem 3-Phasenfeld liegen A 15-,  $\sigma$ -Phase und  $Nb_5(Ge, Al)_3$  zusammen vor. Abbildung 7 zeigt daraus  $Nb_{68}Al_{25}Ge_7$  (Legierung 1 in Abb. 6) mit  $\sigma$ -Phase (grau), A 15-Phase (hell) und  $Nb_5(Ge, Al)_3$  (dunkel). Eutektisches Gefüge weist  $Nb_{70}Al_{17}Ge_{13}$  (Legierung 2 in Abb. 6) auf, Abb. 8. Die Zusammensetzung liegt nahe der eutektischen Rinne, die im binären System Nb–Ge bei 78 At.-% Nb beginnt. Die Rinne mündet schließlich in die peritektische Linie, die im System Nb–Al gemäß:  $Nb_3Al + \text{Schmelze} \rightleftharpoons Nb_2Al$  einsetzt. Legierungen in der Umgebung des Konzentrationsbereiches, in dem das 3-Phasenfeld das A 15-Feld berührt, enthalten nach Erstarren der Schmelze alle vier oben genannten Phasen. Abbildung 9 zeigt das Erstarrungsgefüge der Probe 3 aus Abb. 6 ( $Nb_{76.2}Al_{17.7}Ge_{6.1}$ ): Dendriten der A 2-Phase (weiß), A 15-Phase (hellgrau) als Hauptbestandteil, am Ende der Kristallisation entstandene Phasen  $Nb_5(Ge, Al)_3$  (dunkel) und  $Nb_2(Al, Ge)$  (mittelgrau). Nach Tempern bei 1840 °C besteht die Legierung ausschließlich aus A 15-Phase, Abb. 10.

#### Kritische Temperaturen der A 15-Phase

Einen vergrößerten Ausschnitt aus Abb. 6 gibt Abb. 11 wieder. A 15-Phase mit 75 At.-% Nb existiert bei 1840 °C nur mit 20,5–23,2 At.-% Al. Der größere Teil des Phasenfeldes liegt bei Nb-Konzentrationen >75 At.-%. Die Abbildung zeigt jenen Bereich des A 15-Feldes, an dessen Legierungen Sprungpunkte >15 K gemessen wurden.  $T_c$ -Werte von 50 Proben sind in Kurven gleicher Temperaturen zusammen-

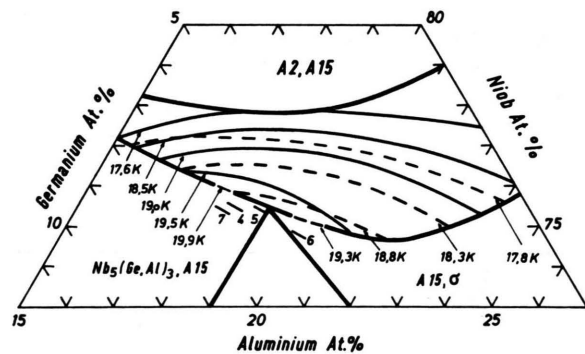


Abb. 11. Ausschnitt von Abb. 6 mit Linien gleicher  $T_c$ -Werte der A 15-Phase nach Tempern bei 1840 °C (gestrichelt) und zusätzlich 800 °C (durchgezogen).

gefaßt. Dabei wurden Daten von Legierungen berücksichtigt, die 2 h bei 1840 °C (gestrichelte Linien), nachfolgend mehr als 200 h bei 800 °C (durchgezogene Linien) getempert worden waren. Längs Geraden gleichen Al- oder Ge-Gehalts wachsen die kritischen Temperaturen zur Nb-armen Phasengrenze hin. Höchste  $T_c$ -Werte treten jedoch für beide Wärmebehandlungen bei verschiedener Zusammensetzung der A 15-Phase auf. Nach Tempern bei 1840 °C besitzen Legierungen im Intervall  $\text{Nb}_{75}\text{Al}_{20,5}\text{Ge}_{4,5}$  –  $\text{Nb}_{75,3}\text{Al}_{19,6}\text{Ge}_{5,1}$  die höchste kritische Temperatur von 19,3 K. Durch nachfolgendes Lagern bei 800 °C erreichen die Legierungen  $\text{Nb}_{75,8}\text{Al}_{18,2}\text{Ge}_{6,0}$  –  $\text{Nb}_{76,0}\text{Al}_{17,7}\text{Ge}_{6,3}$  den höchsten Wert mit 19,9 K. Proben dieses Intervalls weisen auch nach Lagern bei anderen Temperaturen < 1000 °C Maxima der Sprungpunkte auf. Der größte  $T_c$ -Wert betrug 20,1 K nach Lagern bei der in Übereinstimmung mit <sup>6, 7</sup> günstigsten Temperatur von 750 °C. In Tab. 1 wird an einem Beispiel der Einfluß der Wärmebehandlung auf die kritische Temperatur erläutert. Demnach sind  $T_c$ -Werte nach Tempern bei 700 und 750 °C nur wenig verschieden; nach 800 °C liegen Sprungpunkte  $\approx 0,2$  K tiefer als nach Tempern bei 700 °C. Dieser Unterschied gilt im Mittel für alle Legierungen des A 15-Feldes in Abb. 11.

Kritische Temperaturen mehrphasiger, bei 1840 °C im Gleichgewicht befindlicher Legierungen können in der Regel den  $T_c$ -Werten von Proben an der Grenze des A 15-Feldes zugeordnet werden. So wurden an den Legierungen des 3-Phasenfeldes nach Tempern bei 1840 und 800 °C Sprungpunkte von 19,8 K beobachtet. Dies entspricht genau der kritischen Temperatur jener A 15-Phase, die nach Abb. 11 im 3-Phasenfeld bei 1840 °C vorliegt. Eine Aus-

nahme bilden, wie im System Nb – Al, zweiphasige Legierungen mit Bestandteilen vom A 2- und A 15-Typ. Hier mißt man deutlich kleinere  $T_c$ -Werte als an A 15-Phasen, die als Gefügepartner in Frage kommen. Allgemein werden bei gleicher Wärmebehandlung (1840 °C, dann < 1000 °C) die Sprungpunkte mehrphasiger Legierungen kleiner oder gleich dem höchsten, im A 15-Feld gemessenen  $T_c$ -Wert gefunden. Aber auch mit mehrphasigen Proben, die nach der Kristallisation nicht im thermodynamischen Gleichgewicht waren, wurden nach Auslagern < 1000 °C keine höheren kritischen Temperaturen erzielt. Dies wird an drei Legierungen (Nr. 4 – 6, Abb. 11) gezeigt, deren Erstarrungsgefüge ähnlich dem in Abb. 9 war. Von den Proben wurde ein Teil nur bei 750 °C, der Rest erst bei 1840 °C, dann bei 750 °C getempert. Nach Tab. 1 wurden 20,1 K in keinem Fall überschritten. Die Proben besaßen, wenn sie lediglich bei 750 °C getempert worden waren, gering verschiedene kritische Temperaturen bei 20,0 K. Dies ist nach Lagern bei 750 °C der Sprungpunkt der A 15-Phase, die im 3-Phasenfeld bei 1840 °C vorliegt. In der Tat enthalten die Proben auch A 15-Phase dieser Zusammensetzung, da nach den Gefügebildern bei der Kristallisation die ternäre peritektische Reaktion stets begonnen hatte. Bei 1840 °C hingegen bestehen die Legierungen zu mehr als 99 Vol.-% aus einheitlicher A 15-Phase, deren Zusammensetzung in den drei Proben verschieden ist und längs der Nb-armen Grenze des A 15-Feldes zu liegen kommt (Abb. 11). Dem dort gefundenen  $T_c$ -Verlauf entsprechend nehmen die kritischen Temperaturen der Proben 4, 5, 6 nach Tempern bei 1840 °C und anschließend 750 °C mit sinkendem Ge-Gehalt ab.

| Nr. | Zusammensetzung (At.-%)<br>innerhalb des Intervalls: |      |     | Wärmebehandlung       |              | kritische Temperatur $T_c$<br>K | Übergangsbreite $\Delta T_c$ |
|-----|--|------|-----|-----------------------|--------------|---------------------------------|------------------------------|
| 4   | 75,6   | 18,1 | 6,3 | —<br><br>2 h/1840 °C, | 580 h/750 °C | 19,97                           | 0,1                          |
|     | 75,4   | 18,5 | 6,1 |                       | 620 h/600 °C | 19,30                           | 0,1                          |
|     |  |      |     |                       | 620 h/700 °C | 20,08                           | 0,1                          |
|     |  |      |     |                       | 580 h/750 °C | 20,10                           | 0,1                          |
|     |  |      |     |                       | 240 h/800 °C | 19,90                           | 0,1                          |
|     |  |      |     |                       |              |                                 |                              |
| 5   | 75,5   | 18,7 | 5,8 | —<br>2 h/1840 °C,     | 580 h/750 °C | 19,96                           | 0,1                          |
|     | 75,3   | 19,1 | 5,6 |                       | 580 h/750 °C | 20,04                           | 0,1                          |
| 6   | 74,9   | 19,8 | 5,3 | —<br>2 h/1840 °C,     | 580 h/750 °C | 19,98                           | 0,1                          |
|     | 74,7   | 20,2 | 5,1 |                       | 580 h/750 °C | 19,89                           | 0,1                          |

Tab. 1. Kritische Temperaturen von Legierungen, die nach Tempern bei 1840 °C und als Gußproben ausgelagert wurden.

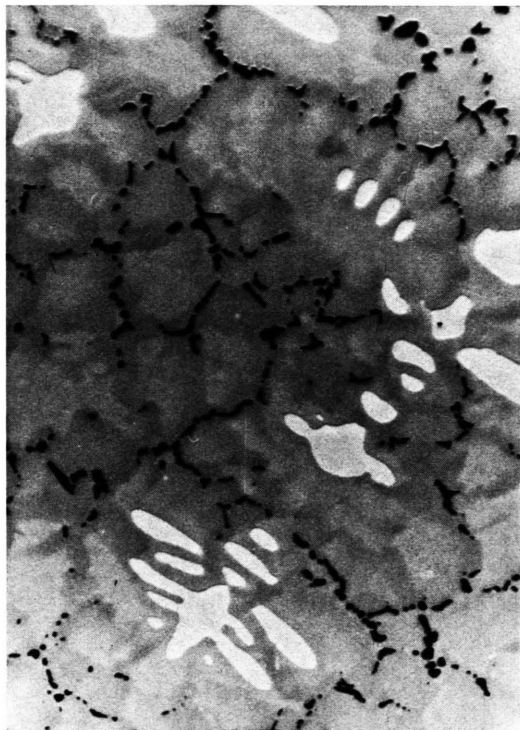


Abb. 4. Nb<sub>3</sub>Ge<sub>18</sub> nach raschem Erstarren der Schmelze; A 2-Phase (weiß), inhomogene A 15-Phase (grau), Nb<sub>3</sub>Ge<sub>3</sub> (dunkel); 500-mal.

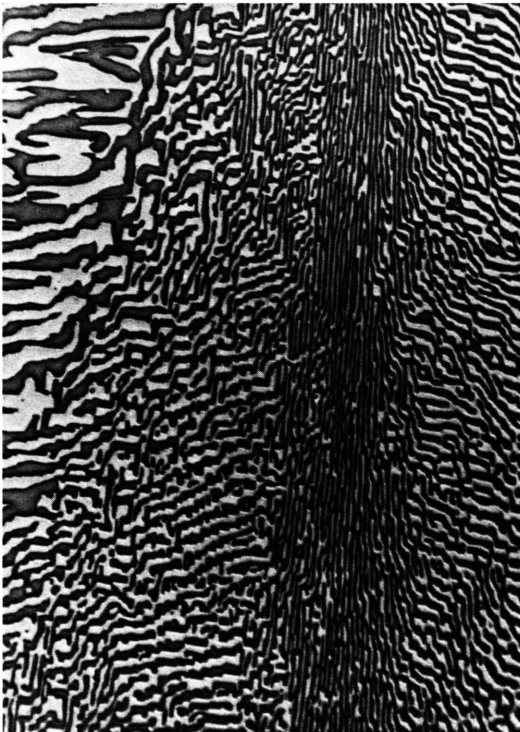


Abb. 2. Nb<sub>72.4</sub>Al<sub>27.6</sub> nach 1 h bei 1840 °C; A 15-Phase (dunkel),  $\sigma$ -Phase (hell); 500-mal.



Abb. 3. Nb<sub>72.4</sub>Al<sub>27.6</sub> nach raschem Erstarren der Schmelze; A 15- und  $\sigma$ -Phase; 8000-mal.

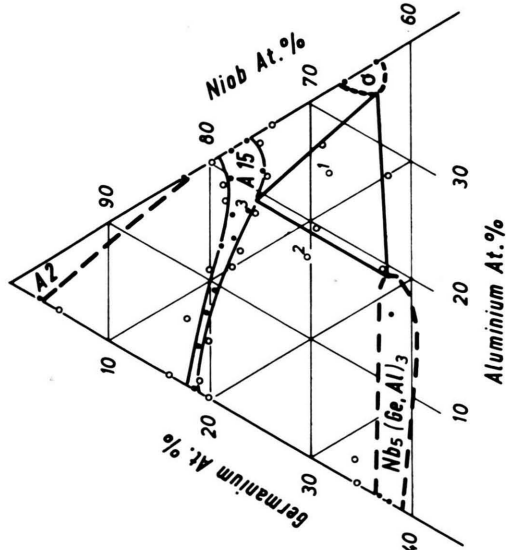


Abb. 6. Teildiagramm Nb–Al–Ge (einphasig ●, mehrphasig ○) bei 1840 °C.



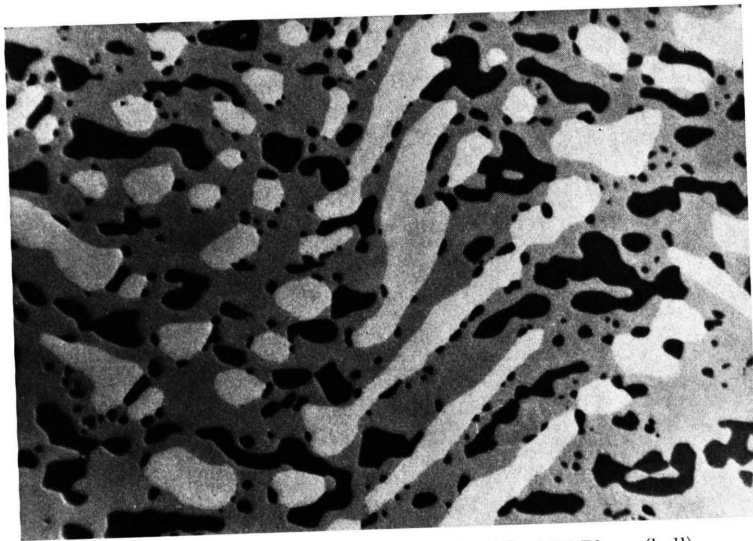


Abb. 7.  $\text{Nb}_{68}\text{Al}_{25}\text{Ge}_7$  nach 2 h bei 1840 °C; A 15-Phase (hell),  $\sigma$ -Phase (grau) und  $\text{Nb}_5(\text{Ge}, \text{Al})_3$  (dunkel); 500-mal.

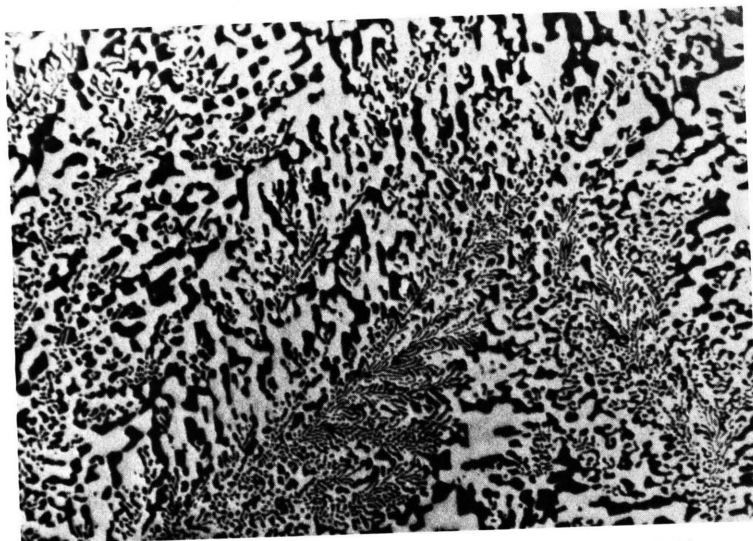


Abb. 8.  $\text{Nb}_{70}\text{Al}_{17}\text{Ge}_{13}$  nach Erstarren der Schmelze; A 15-Phase (hell) und  $\text{Nb}_5(\text{Ge}, \text{Al})_3$  (dunkel); 500-mal.

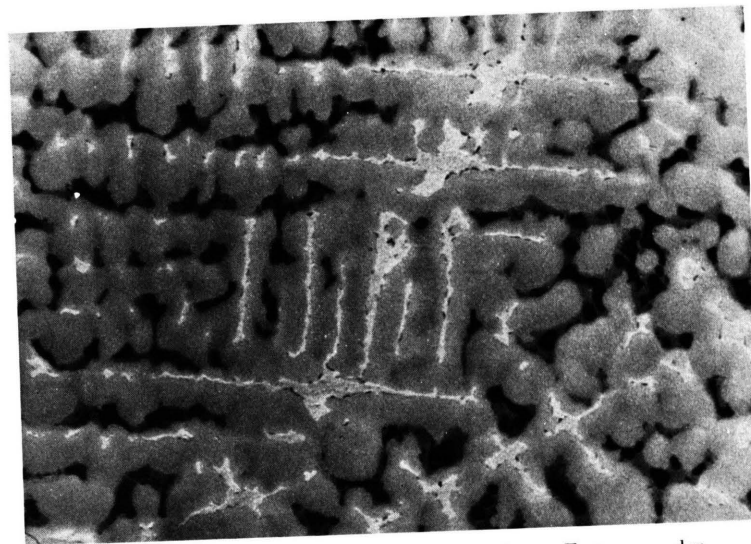


Abb. 9.  $\text{Nb}_{76.2}\text{Al}_{17.7}\text{Ge}_{6.1}$  nach raschem Erstarren der Schmelze; A 2-Phase (weiß), A 15-Phase (hellgrau),  $\sigma$ -Phase (dunkelgrau) und  $\text{Nb}_5(\text{Ge}, \text{Al})_3$  (dunkel); 500-mal.

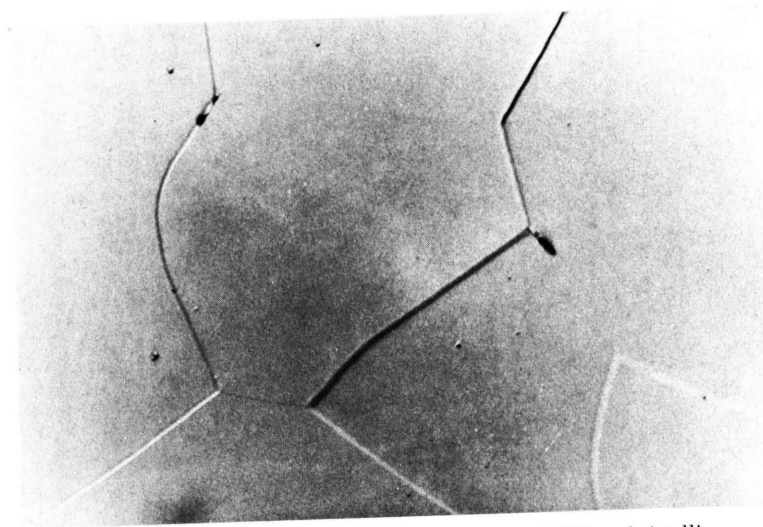


Abb. 10.  $\text{Nb}_{76.2}\text{Al}_{17.7}\text{Ge}_{6.1}$  nach 2 h bei 1840 °C; rekristallisierte A 15-Phase; 500-mal.

| Wärmebehandlung |            | Phasen<br>[Vol.-%]  | Gitterkonstante der<br>A 15-Phase (Å) | kritische Tempe-<br>ratur (K) |
|-----------------|------------|---|---------------------------------------|-------------------------------|
| —               | 245 h/800° | A 15 [ $\approx 40$ ], A 2,<br>Nb <sub>5</sub> (Ge, Al) <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> (Al, Ge) |                                       | 19,8                          |
| 8 h/1530°       | —          | A 15, Nb <sub>5</sub> (Ge, Al) <sub>3</sub> [8,2]   |                                       | 17,8                          |
|                 | 240 h/800° |   | 5,1760                                | 18,9                          |
| 2 h/1780°       | —          | A 15, Nb <sub>5</sub> (Ge, Al) <sub>3</sub> [3,4]   |                                       | 18,6                          |
|                 | 430 h/800° |   | 5,1728                                | 19,5                          |
| 2 h/1840°       | —          | A 15, Nb <sub>5</sub> (Ge, Al) <sub>3</sub> [1,5]   |                                       | 18,9                          |
|                 | 240 h/800° |   | 5,1712                                | 19,9                          |
| 2 h/1870°       | —          | A 15, Nb <sub>5</sub> (Ge, Al) <sub>3</sub> [0,5]   |                                       | 18,9                          |
|                 | 430 h/800° |   | 5,1715                                | 19,9                          |

Tab. 2. Nb<sub>75,4</sub>Al<sub>18,1</sub>Ge<sub>6,5</sub> (Nr. 7) nach verschiedenen Wärmebehandlungen.

Nach Abb. 11 kann erwartet werden, daß A 15-Phase mit  $\approx 18$  At.-% Al, aber weniger Nb als der Nb-armen Phasengrenze bei dieser Al-Konzentration entspricht, höhere kritische Temperatur besitzt. Deshalb wurde mit Legierung 7 (Nb<sub>75,3</sub>Al<sub>18,3</sub>Ge<sub>6,4</sub>—Nb<sub>75,5</sub>Al<sub>17,9</sub>Ge<sub>6,6</sub>) die Temperaturabhängigkeit der Phasengrenze an dieser Stelle untersucht, Tab. 2. Die höchste Temperatur, bei der die Legierung ohne teilweise zu schmelzen getempert werden konnte, betrug 1870 °C. Bei 1870 und 1840 °C enthält die Probe gering verschiedene Mengen ( $\approx 1$  Vol.-%) an Nb<sub>5</sub>(Ge, Al)<sub>3</sub>. Mit sinkender Temperatur wächst sowohl der Anteil dieser Phase als auch die Gitterkonstante der A 15-Phase. Dies bedeutet eine Verschiebung der Grenzfläche des A 15-Raumes nach höheren Nb-Konzentrationen mit sinkender Temperatur, da allgemein die Gitterkonstante der A 15-Phase bei gleichem Ge- oder Al-Gehalt mit wachsender Nb-Konzentration zunimmt. Wie nach Abb. 11 zu erwarten, sinken die  $T_c$ -Werte von Probe 7 mit steigendem Nb-Gehalt der A 15-Phase entsprechend sinkender Temperatur des Phasengleichgewichtes. Nach Tempern bei 1840 und 1870 °C werden für die A 15-Phase innerhalb der Meßgenauigkeit gleiche Werte für Gitterkonstanten und kritische Temperaturen gefunden.

Die Ergebnisse der vorangegangenen Abschnitte legen den Schluß nahe, daß  $T_c$ -Werte  $> 20,1$  K mit den hier verwendeten Ausgangsstoffen nicht zu erreichen sind. Dabei sind 20,1 K die kritische Tem-

peratur der A 15-Phase innerhalb eines engen Konzentrationsintervalls der Nb-armen Grenze des A 15-

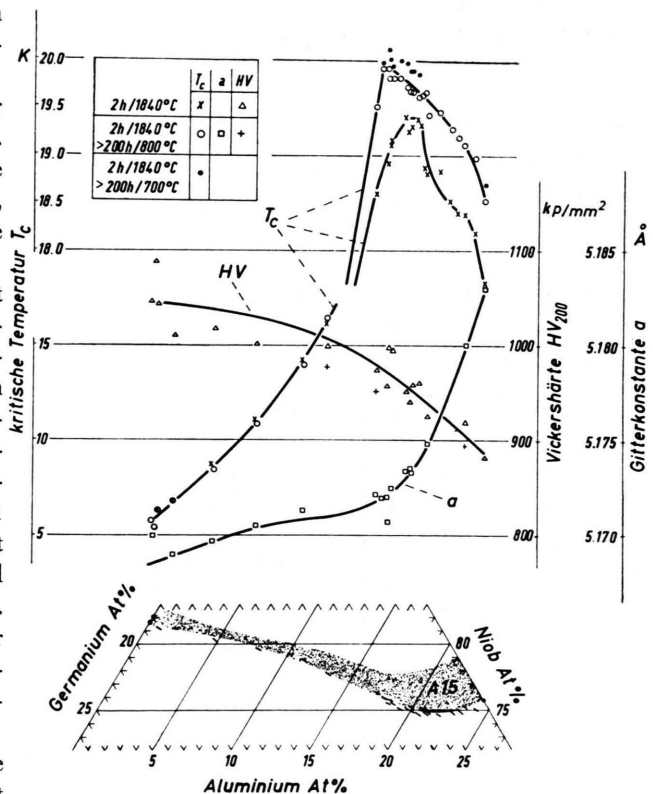


Abb. 12. Kritische Temperaturen, Gitterkonstanten und Vickershärten von Legierungen der Nb-armen Grenze des A 15-Feldes bei 1840 °C im System Nb—Al—Ge.

Feldes bei 1840 °C. Abschließend werden kritische Temperatur, Gitterkonstante und Härte von Proben längs dieser Phasengrenze in Abb. 12 zusammengestellt. Der Verlauf der Meßdaten längs der Grenze wurde in Abb. 12 auf eine Ebene senkrecht zum Konzentrationsdiagramm und parallel einer Linie konstanten Nb-Gehaltes abgebildet. Man findet die Daten der Legierungen senkrecht über den im Phasendiagramm eingezeichneten Konzentrationsintervallen. Die Gitterkonstanten nehmen vom binären System Nb – Al ausgehend zunächst rasch, dann langsamer mit zunehmendem Ge-Gehalt ab. In gleicher Richtung längs der Phasengrenze nimmt die Vickershärte stetig zu. Proben, die nur bei 1840 °C getempert wurden, sind allgemein etwas härter als solche, die zusätzlich <1000 °C gelagert wurden. Ein Gesetzmäßigkeit zwischen Härte und kritischer Temperatur ist nicht zu erkennen. Die kritischen Temperaturen nach Glühen bei 1840 °C und nach zusätzlichem Lagern <1000 °C unterscheiden sich nur bei Legierungen mit 25 – 12 At.-% Al. Wie in Abb. 11 wird auch hier deutlich, daß Maxima von  $T_c$ -Werten nach beiden Wärmebehandlungen nicht bei derselben Konzentration gefunden werden. Auffallend ist die Abschwächung des zunächst kräftigen  $T_c$ -Anstieges in dem Teil der Al-reichen Seite des Diagramms, in dem die Phasengrenze zwischen 20,5 und 23,2 At.-% Al das Gebiet mit weniger als 75 At.-% Nb durchläuft.

Dies wird jedoch nur an Proben beobachtet, die lediglich bei 1840 °C getempert wurden. Offensichtlich ist zwischen 12 und 25 At.-% Al der  $T_c$ -Anstieg durch Auslagern unterhalb 1000 °C für stöchiometrische A 15-Phase am geringsten.

## Diskussion

Es wird darauf verzichtet, an dieser Stelle eine Zusammenfassung zu geben. Der Leser wird auf die Abb. 1 und 5 für die beiden binären Systeme sowie auf die Abb. 6, 11 und 12 für das ternäre System hingewiesen. Hier soll untersucht werden, ob eine Gesetzmäßigkeit zwischen  $T_c$ -Werten und Zusammensetzung der A 15-Phase erkannt werden kann.

Aus Abb. 11 entnimmt man: unabhängig von der Wärmebehandlung der A 15-Phase wachsen die  $T_c$ -Werte bei gleichem Gehalt an Al oder Ge mit Annäherung an die formelgerechte Zusammensetzung mit 75 At.-% Nb. Hier, wie in der Regel auch bei anderen A 15-Phasen, ist Stöchiometrie demnach für die kritische Temperatur von großer Bedeutung. Trotzdem tritt der höchste Sprungpunkt nicht bei einer Zusammensetzung auf, die der Stöchiometrie mit 75 At.-% Nb am nächsten kommt. Die ternäre A 15-Phase mit  $T_c$  von 20,1 K enthält ebensoviel Nb (75,8 At.-%) wie binäres Nb<sub>3</sub>Al mit einer kritischen Temperatur von 18,8 K. Für A 15-Phase gleichen Nb-Gehaltes zwischen 75 und 77 At.-% wachsen jedoch  $T_c$ -Werte mit zunehmender Ge-Konzentration bis 6 At.-%. Es ist deshalb naheliegend, die kritischen Temperaturen den Valenzelektronen zuzuordnen. Man findet die höchsten Sprungpunkte bei A 15-Phase mit 4,58 Valenzelektronen/Atom, Abb. 13. Die  $T_c$ -Werte dieser und der folgenden Abb. 15 und 16 wurden an Proben nach Tempern bei 1840 und anschließend 800 °C gemessen. Daten von A 15-Phase mit 74,5 – 76,0 At.-% Nb, nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung, sind durch Kreise, die der anderen Proben durch Kreuze gekennzeichnet.

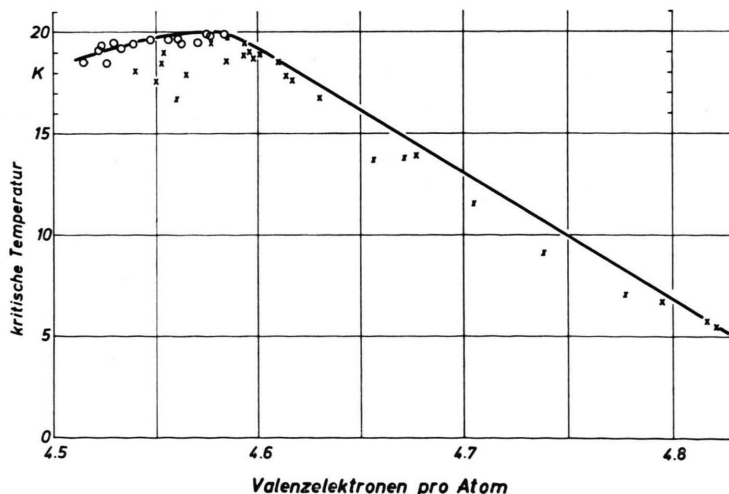


Abb. 13. Kritische Temperaturen abhängig von der Zahl der Valenzelektronen pro Atom in A 15-Phase des Systems Nb – Al – Ge. Proben mit 74,5 – 76,0 At.-% Nb sind durch Kreise dargestellt.



net. Durch diese Unterscheidung wird deutlich, daß für gleiche Zahl von Valenzelektronen A 15-Phase dieses Nb-Gehaltes höchste kritische Temperatur aufweist. Demnach sollten stöchiometrische Proben mit mehr als 4,6 Valenzelektronen pro Atom, die im Gleichgewicht bei 1840 °C jedoch nicht vorkommen, höhere kritische Temperaturen als in Abb. 13 eingetragen besitzen. Der Verlauf der Kurve bis 4,6 Valenzelektronen läßt allerdings  $T_c$ -Werte  $> 20$  K kaum erwarten.

Es ist zu fragen, warum  $T_c$ -Werte bei steigendem Nb-Gehalt aber gleichbleibender Zahl von Valenzelektronen abnehmen. Kritische Temperaturen würden dann der Konzentration von Valenzelektronen folgen, wenn Nb stets A-Plätze im Kristallgitter von  $A_3B$ -Verbindungen einnehmen, somit in A 15-Phase mit mehr als 75 At.-% Nb unbesetzte B-Plätze auftreten würden. Dies ist jedoch in A 15-Phase des Systems Nb—Al—Ge, wie ähnlich bei Nb—Sn<sup>33</sup>, Dichtebestimmungen zufolge nicht der Fall. Tabelle 3 enthält dafür zwei Beispiele mit Daten von Proben nach Tempern bei 1840 °C. Die pyknometrisch bestimmte Dichte (Mittelwert  $\pm$  mittlere Abweichung vom Mittelwert) hier wie bei mehreren untersuchten Legierungen liegen im Intervall, das für lückenlos besetztes Kristallgitter mit Hilfe der Gitterkonstanten berechnet wurde. Demnach bedingt Nb auf B-Plätzen niedrigere kritische Temperaturen. Um ein geschlosseneres Ordnungsschema  $T_c$  — Valenzelektronen zu erhalten, sollen deshalb, wie bei stöchiometrischer A 15-Phase aus Niob und Nichtübergangsmetallen, von Atomen der A-Plätze alle Valenzelektronen, von Atomen auf B-Plätzen nur die der s- und p-Schalen berücksichtigt werden. Ein solches Verfahren kann für A 15-Phase mit wenig mehr als

75 At.-% Nb sinnvoll sein. Bei größerer Abweichung von der Stöchiometrie wird jedoch ein Strukturmerkmal der A 15-Phase, das für die Supraleitung von Bedeutung ist<sup>34–36</sup>, abgeschwächt. Lineare Nb-Ketten im Kristall werden durch Auffüllen von B-Plätzen mit Nb zunehmend weniger unterscheidbar. Das vorgeschlagene Schema  $T_c$  — Valenzelektronen

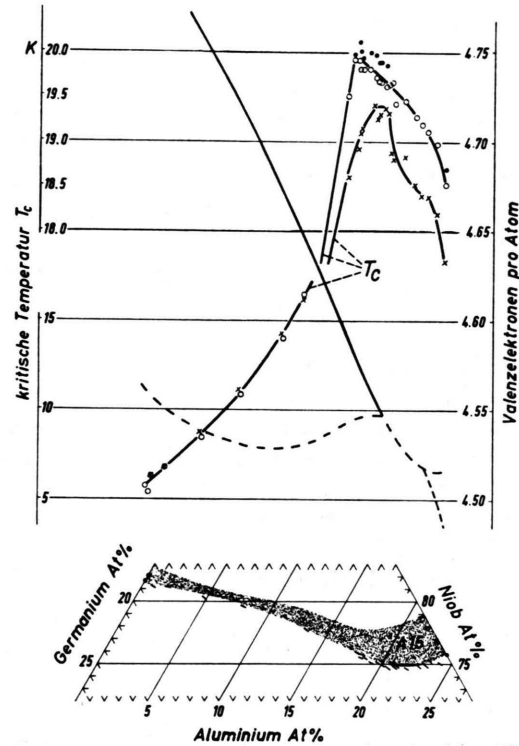


Abb. 14. Kritische Temperaturen und Zahl der Valenzelektronen pro Atom von A 15-Phase der Nb-armen Grenze des A 15-Feldes (1840 °C). Die gestrichelte Linie enthält für Nb-Atome auf B-Plätzen nur s- und p-Valenzelektronen.

| Zusammensetzung (At.-%)<br>innerhalb des Intervalls: |      |      | Gitterkonstante<br>(Å) | $\alpha$ ) gemessen | Dichte (g/cm <sup>3</sup> ) bei 24 °C                    |   |
|--|------|------|------------------------|---------------------|--|---|
| Nb   | Al   | Ge   |                        |                     | $\beta$ ) berechnet für<br>lückenlos besetztes<br>Gitter | $\gamma$ ) berechnet für Nb auf A-<br>Plätzen und Lücken im<br>B-Teilgitter |
| 75,9   | 20,5 | 3,6  | 5,1767                 | $7,512 \pm 0,006$   | 7,532  | 7,444   |
| 75,7   | 20,9 | 3,4  |                        |                     | 7,511  | 7,442   |
| 81,3   | 1,6  | 17,1 | 5,1674                 | $8,493 \pm 0,007$   | 8,508  | 7,849   |
| 81,1   | 2,0  | 16,9 |                        |                     | 8,487  | 7,855   |

Tab. 3. Berechnete und pyknometrisch gemessene Dichte unstöchiometrischer A 15-Phase nach Tempern bei 1840 °C.

<sup>33</sup> H. PFISTER, Z. Naturforsch. **20 a**, 1059 [1965].

<sup>34</sup> T. B. REED, H. C. GATOS, W. J. LA FLEUR u. J. T. RODDY, Superconductors, Interscience Publishers, New York 1962, S. 143.

<sup>35</sup> M. WEGER, Rev. Mod. Phys. **36**, 175 [1965].

<sup>36</sup> J. LABBÉ, S. BARISIĆ u. J. FRIEDEL, Phys. Rev. Lett. **19**, 1039 [1967].

sollte deshalb nur für A 15-Phase nahe stöchiometrischer Zusammensetzung brauchbar sein. Abbildung 14 bestätigt diese Vorstellung. Es wird der  $T_c$ -Verlauf längs der Nb-armen Grenze des A 15-Feldes wie in Abb. 12 dargestellt. Zusätzlich ist die Anzahl der Valenzelektronen pro Atom für Legierungen längs der Phasengrenze eingetragen. Dabei wurden in der ausgezogenen Kurve alle Valenzelektronen, wie bei Anwendung der Matthiasschen Regel üblich, gewertet. Für die gestrichelte Kurve wurden von Nb-Atomen auf B-Plätzen nur Valenzelektronen der s- und p-Schalen berücksichtigt. Man findet auf diese Weise eine Zuordnung von  $T_c$ -Werten zu Valenzelektronen bis zu einem Nb-Gehalt von ca. 77 At.-%. Es fällt auf, daß die kritischen Temperaturen von A 15-Phase zwischen 20,5 und 23,2 At.-% Al und weniger als 75 At.-% Nb der Valenzelektronenzahl besser nach Tempem bei 1840 °C als nach zusätzlichem Lagern unterhalb 1000 °C folgen. Die Ursache dafür ist ebenso schwer zu erkennen wie für die Beobachtung, daß  $T_c$ -Maxima nach verschiedenen Wärmebehandlungen bei Proben verschiedener Zusammensetzung auftreten. Auslagern unterhalb 1000 °C kann neben Verbesserung der Gitterordnung auch Bildung stöchiometrischer Kristallbereiche in A 15-Phase bewirken, deren Nb-Gehalt nur gering von 75 At.-% abweicht. Als Beispiel könnte Nb, entsprechend unstöchiometrischer Zusammensetzung bei 1840 °C auf B-Plätzen, bei Temperaturen klei-

ner 1000 °C an Korngrenzen oder Kristallstörungen gebunden werden.

Abbildung 15 sammelt Daten aller einphasigen Nb – Al – Ge-Legierungen vom A 15-Typ. Werte von Proben mit 74,5 – 77 At.-% Nb sind durch Kreise hervorgehoben. Im Gegensatz zu Abb. 13 wird die Abhängigkeit kritischer Temperaturen von Valenzelektronen deutlicher. Den höchsten  $T_c$ -Wert besitzt stöchiometrienähe A 15-Phase mit der größten Zahl von Valenzelektronen. Es ist interessant, abzuwägen, wo das Maximum der Kurve in Abb. 15 zu erwarten ist. Hierfür wurden vier Linien gleicher  $T_c$ -Werte (17,6; 18,5; 19,0; 19,5 K) in Abb. 11 nach höherem Ge-Gehalt bis 75 At.-% Nb extrapoliert. Die gewonnenen Daten sind wenig genau. Es werden deshalb in Abb. 15 Intervalle verwendet, die die exakten Werte einschließen. Der so bestimmte Kurvensteil führt zu einem Maximum bei 21,5 K und 4,6 Valenzelektronen, entsprechend einer A 15-Phase  $Nb_{75}Al_{15}Ge_{10}$ .

Ein davon wenig verschiedenes Ergebnis für die höchste im ternären System Nb – Al – Ge zu erwartende kritische Temperatur erhält man nach einem zweiten Verfahren  $T_c$ -Werte zu ordnen. Sprungpunkte werden gegen Quotienten  $R$  aus errechneten und gemessenen Gitterkonstanten aufgetragen<sup>14, 37</sup>. Zur Berechnung der Gitterkonstanten  $a$  mit Hilfe der Gleichung  $a = 4(r_A + r_B)/\sqrt{5}$  wurden Atomradien für die Koordinationszahl 12 nach PAULING<sup>38</sup> verwendet. Dabei sind  $r_A$  und  $r_B$  die mittleren Radien der Atome auf A- und B-Plätzen im Kristallgitter. Für A 15-Phase mit  $\approx 75$  At.-% Vanadin wurde gezeigt<sup>14</sup>, daß  $T_c$ -Werte von dem Quotienten  $R$  der errechneten und gemessenen Gitterkonstanten abhängen.  $R$  kann dabei als Maß für eine Deformation aufgefaßt werden, die V-Atome in der intermetallischen Verbindung durch Atome auf B-Plätzen erfahren. Abbildung 16 enthält Daten von A 15-Phasen mit Niob. Im Übersichtsbild sind der Literatur entnommene Werte (Kreuze) und Daten stöchiometrischer Proben dieser Arbeit (Kreise) zusammengestellt. Es wurden auch Angaben für eine der Stöchiometrie nahe Nb – Ge – A 15-Phase<sup>32</sup> benutzt (mit  $\triangle$  gekennzeichnet). Die ungenau bekannte Zusammensetzung dieser Probe hat auf die Berechnung der Gitterkonstanten keinen Einfluß, da sich die Atomradien von Nb und Ge um weniger

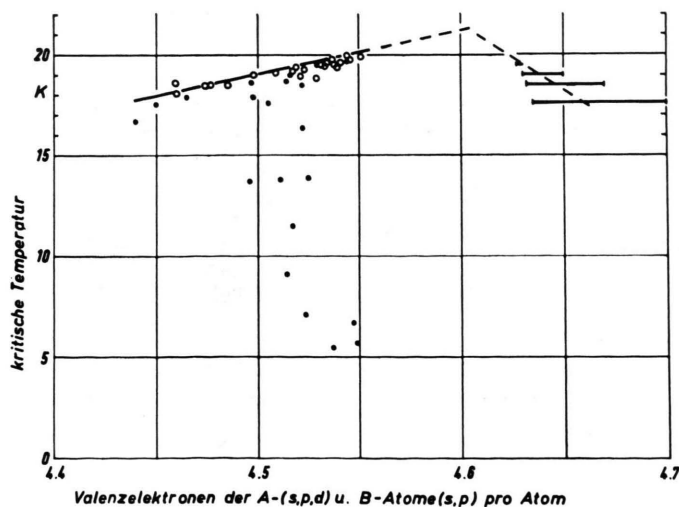


Abb. 15. Kritische Temperatur der A 15-Phase Nb – Al – Ge nach Tempem bei 1840 °C und 800 °C abhängig von Valenzelektronen. Für Atome auf B-Plätzen wurden nur s- und p-Valenzelektronen gewertet. Daten von Proben zwischen 74,5 und 77 At.-% Nb sind durch Kreise gekennzeichnet.

<sup>37</sup> N. PESSALL u. J. K. HULM, Physics 2, 311 [1966].

<sup>38</sup> L. PAULING, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1958, S. 379.

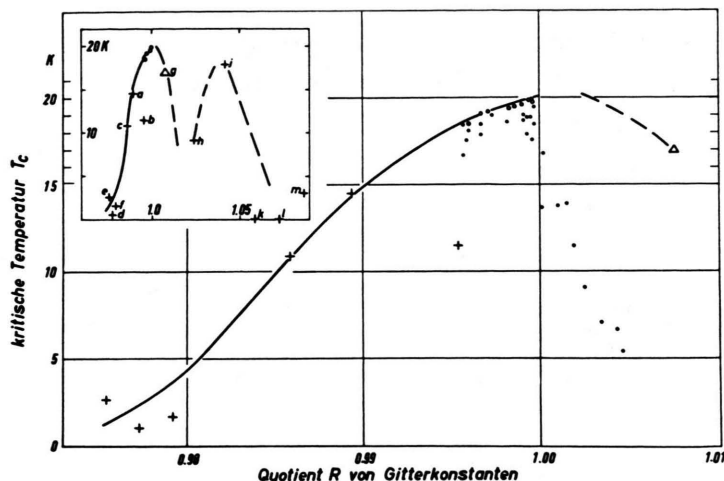


Abb. 16. Kritische Temperaturen von A 15-Phasen mit Nb abhängig von Quotienten  $R$  aus errechneten und gemessenen Gitterkonstanten. Daten dieser Arbeit werden durch Kreise (A 15-Phase mit  $\approx 75$  At.-% Nb) und Punkte, Literaturwerte durch zwei Zeichen (+,  $\Delta$ ) wiedergegeben. a: Nb<sub>3</sub>Ga, b: Nb<sub>3</sub>Au, c: Nb<sub>3</sub>Pt (siehe Anm. <sup>39</sup>), d: Nb<sub>3</sub>Os (s. Anm. <sup>39</sup>), e: Nb<sub>3</sub>Rh, f: Nb<sub>3</sub>Ir, g: Nb<sub>3</sub>Ge (s. Anm. <sup>32</sup>), h: Nb<sub>3</sub>In, i: Nb<sub>3</sub>Sn, k: Nb<sub>3</sub>Sb, l: Nb<sub>3</sub>Pb, m: Nb<sub>3</sub>Bi. Daten wurden, soweit nicht anders angegeben, aus <sup>40</sup> entnommen.

als 1% unterscheiden. Nach dem Übersichtsbild gibt es wahrscheinlich zwei Gruppen von Nb-Legierungen mit  $T_c$ -Maxima für  $R$ -Werte bei 1,00 und 1,04. Beide Gruppen unterscheiden sich auch dadurch, daß in der einen die Atome auf B-Plätzen größer, in der anderen kleiner als Nb sind. Zur letzteren Gruppe gehören die A 15-Phasen des Systems Nb—Al—Ge. Daten von A 15-Phasen mit  $\approx 75$  At.-% Nb (Kreise in Abb. 16) liegen auf einer alle Werte einhüllenden Kurve. Mit zunehmender Unstöchiometrie (Punkte in Abb. 16) sinken  $T_c$ -Werte bei gleichem  $R$ -Wert. Soweit abzuschätzen, tritt das Kurvenmaximum bei etwa 21 K auf.

In <sup>6, 7</sup> wurden Nb—Al—Ge-Legierungen beschrieben, die bei 21 K in einem geringen Anteil des Probenvolumens supraleitend werden und Sprungpunkte höher 20,5 K besitzen. Die vorliegende Arbeit erreicht  $T_c$ -Werte von 20,1 K, wobei Supraleitung der Proben bei 20,2 K einsetzt. Der Unterschied von fast 1° kann dadurch bedingt sein, daß die Legierungen aus <sup>6, 7</sup> auch metastabile A 15-Phase einer Zusammensetzung enthielten, für die nach Abb. 15 und 16  $T_c$ -Werte bei 21 K extrapoliert wurden. Wie betont wird <sup>6, 7</sup>, waren Proben mit hoher kritischer

Temperatur stets mehrphasig und nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Wir erhielten allerdings auch mit mehrphasigen Legierungen, entstanden durch Abschrecken von Schmelze,  $T_c$ -Werte größer 20,1 K nicht. Eine zweite Möglichkeit, die unterschiedlichen Sprungpunkte zu erklären, besteht in der Annahme eines besonders ausgebildeten Gefüges <sup>6</sup>. In diesem Fall wäre nicht nur die Zusammensetzung der A 15-Phase bedeutsam, sondern auch Zusammensetzung und Form anderer Phasen. Schließlich müssen Verunreinigungen der Ausgangsstoffe berücksichtigt werden, wobei zunächst nicht abzusehen ist, wie die kritischen Temperaturen der ternären A 15-Phasen durch Zusätze anderer Elemente verändert werden.

Mehrere Damen und Herren der Forschungslaboratorien der Siemens AG, Erlangen, haben durch ihre Unterstützung die vorliegende Untersuchung erst ermöglicht. Für diese Hilfe danke ich auch an dieser Stelle herzlich. — Frau Dr. GIESECKE bestimmte Gitterkonstanten; Herr A. FINK hatte entscheidenden Anteil an der Präparation der Legierungen; die Analysen wurden unter Leitung von Herrn O. ERNST erstellt; die kritischen Temperaturen wurden von Herrn W. HEINZEL und Herrn B. SAUVAGEOT gemessen.

<sup>39</sup> S. T. ZEGLER, Phys. Rev. **137 A**, 1438 [1965].

<sup>40</sup> B. W. ROBERTS, Superconductive Materials and Some of Their Properties, in: Progress in Cryogenics, Vol. **4**, Temple Press Books Ltd., London 1964.