

- ⁵ E. BIELICZ, E. CZUCHAJ u. J. FIUTAK, Acta Phys. Polon. A **41**, 327 [1972].
⁶ A. UNSÖLD, Physik der Sternatmosphären, Springer-Verlag, Berlin 1968.
⁷ H. OERTEL, Stoßrohre, Springer-Verlag, Wien 1966.
⁸ B. M. MILES u. W. L. WIESE, Atomic Data **1**, 1 [1969].
⁹ T. ANDERSEN u. G. SØRENSEN, Phys. Rev. A **5**, 2447 [1972].
¹⁰ A. R. SCHAEFER, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **11**, 499 [1971].
¹¹ D. R. BATES u. A. DAMGAARD, Phil. Trans. Roy. Soc. London A **242**, 101 [1949].
¹² A. DALGARNO u. A. KINGSTON, Proc. Roy. Soc. London A **259**, 424 [1961].
¹³ J. LAURENT u. S. WENIGER, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **10**, 315 [1970].
¹⁴ W. R. HINDMARSH, A. N. DU PLESSIS u. J. M. FARR, J. Phys. B **3**, L5 [1970].
¹⁵ R. DÜREN, G. P. RAABE u. CH. SCHLIER, Z. Phys. **214**, 410 [1968].

Filamentleiter mit supraleitenden Schichten aus V₃Ga *

M. WILHELM

Forschungslaboratorium Erlangen der Siemens AG

und E. SPRINGER

Vacuumschmelze GmbH, Hanau

(Z. Naturforsch. **27 a**, 1462—1467 [1972]; eingegangen am 7. August 1972)

Filamentary Composite Wires with Superconducting Layers of V₃Ga

Superconducting layers of V₃Ga are formed at the interface of solid state V-(Cu, Ga) diffusion couples during heat treatment. Growth of diffusion layers has been investigated as function of temperature, time, and composition of the copper-gallium alloy. Beyond that we report on deformability and recrystallization behaviour of (Cu, Ga) as well as on electrical properties of filamentary V₃Ga composite wires.

Unter den supraleitenden intermetallischen Verbindungen zeichnen sich mit A15-Struktur kristallisierende Phasen durch besonders hohe Sprungtemperaturen und hohe kritische Felder aus. Verbindungen bzw. Mischphasen wie Nb₃Al, Nb₃(Al, Ge), Nb₃Sn, V₃Ga und V₃Si werden im Temperaturbereich von 14 K bis 21 K supraleitend. Ihre oberen kritischen Felder betragen rund 20 T bis 40 T. Technische Bedeutung infolge hoher kritischer Stromdichten besitzen zur Zeit Nb₃Sn und V₃Ga. Leider sind diese Verbindungen wie alle A15-Phasen spröde und können nicht zu Drähten gezogen oder zu Bändern ausgewalzt werden. Draht- oder bandförmige Leiter von mehreren hundert oder gar tausend Meter Länge mit Schichten aus Nb₃Sn bzw. V₃Ga, wie man sie zum Wickeln von Magnetspulen benötigt, werden mit Hilfe von Gasphasenreaktionen oder nach einem Diffusionsverfahren hergestellt. Bandleiter aus Nb₃Sn erhält man z. B. dadurch, daß die gasförmigen Chloride NbCl₄ und SnCl₂ mit Wasserstoff reduziert und in Form von Nb₃Sn auf einem flexiblen metallischen Träger abgeschieden

werden¹. Beim Diffusionsverfahren werden Niob- oder Vanadindrähte mit Zinn bzw. Gallium beschichtet und einer Glühbehandlung unterzogen, in deren Verlauf A15-Phase entsteht^{2, 3}.

Eine interessante Variante eines solchen Diffusionsverfahrens besteht darin, daß man zur Herstellung von V₃Ga-Schichten Vanadinbänder oder -drähte mit Kupfer-Gallium-Mischkristallen in engen mechanischen Kontakt bringt und bei Temperaturen um 700 °C einer Diffusionsglühung unterzieht. Dabei diffundiert ein Teil des Galliums unter Bildung von V₃Ga in Vanadin⁴. Es ist leicht einzusehen, daß mit Hilfe dieses Verfahrens technologisch relativ einfach supraleitende Drähte mit Schichten aus V₃Ga erhalten werden können. Dazu werden zylindrische Stifte aus duktilem Vanadin in Rohre aus Kupfer-Gallium-Mischphase gesteckt und zusammen mit dieser Ummantelung dünngezogen. Eine nach der Verformung vorgenommene Diffusionsglühung liefert den Supraleiter V₃Ga. Verbundleiter dieser Art bestehen mithin aus drei Phasen, dem Vanadinkern, dem an Gallium verarmten (Cu, Ga)-

Sonderdruckanforderungen an Dr. M. WILHELM, Siemens-Aktiengesellschaft, Forschungslaboratorium, D-8520 Erlangen, Postfach 325.

* Im Auszug vorgetragen auf der Frühjahrstagung der DPG, FA Tiefe Temperaturen, Freudenstadt, April 1972.



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 digitized 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.

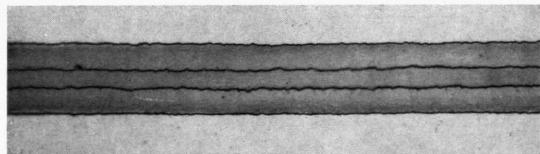


Abb. 1. Diffusionsschichten aus V₃Ga (500-mal).

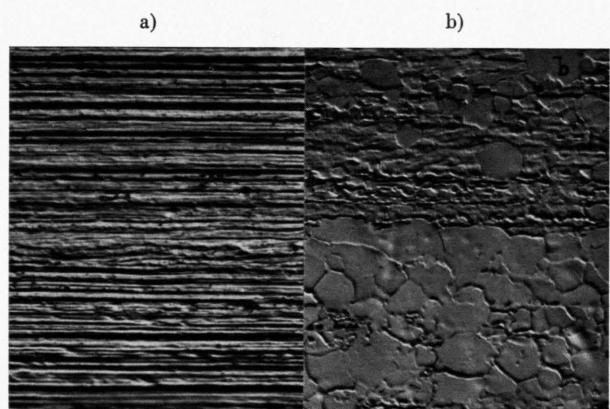


Abb. 5. Gefüge von Vanadin nach Kaltverformung (a) und Glühung (b) von 30 min bei 900 °C (500-mal).

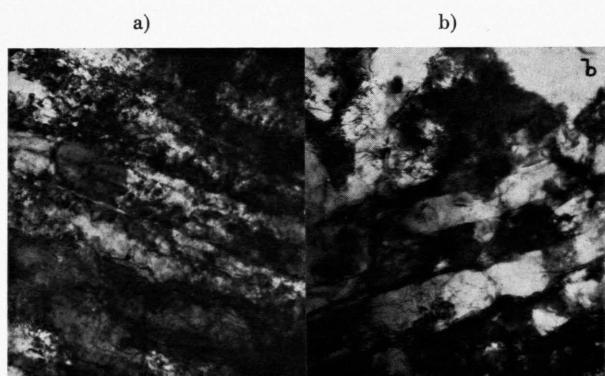


Abb. 6. Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahme von Vanadin nach Kaltverformung (a) und Erholungsglühung (b) von 30 min bei 600 °C (20 000-mal).

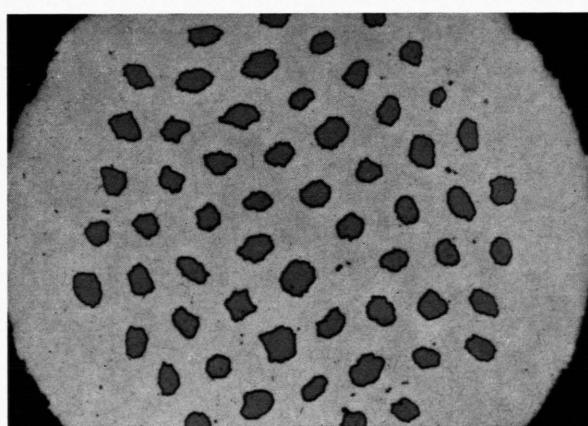


Abb. 10. Querschnitt eines Mehrkernleiters (200-mal).

Mantel und der V₃Ga-Diffusionsschicht an der Phasengrenze (Cu, Ga)-Vanadin. Sie können in Form von Einkernleitern oder Mehrkernleitern gefertigt werden, wobei sich der Mehrkernleiter gegenüber dem Einkernleiter mit gleichem Vanadinquerschnitt durch ein größeres Volumen an V₃Ga und damit durch höhere kritische Ströme auszeichnet, sofern unter vergleichbaren Bedingungen diffundiert worden ist. Außer V₃Ga-Filamentleitern sind bisher nach dem Verfahren der selektiven Diffusion, ausgehend von Niob- oder Vanadinkernen und (Cu, Sn)-bzw. (Cu, Si)-Mischphasen, Filamentleiter mit Schichten aus Nb₃Sn und V₃Si hergestellt worden⁵.

Wir haben uns mit dem Verfahren der selektiven Diffusion im Hinblick auf die Präparation von V₃Ga-Filamentleitern beschäftigt. Diese Arbeit berichtet über Diffusionsexperimente, in denen das Wachstum der V₃Ga-Schichten in Abhängigkeit von Temperatur, Zeit und Zusammensetzung der (Cu, Ga)-Mischphase untersucht wurde. Es folgen Angaben zur mechanischen Verformbarkeit und Rekristallisation von (Cu, Ga) und Vanadin sowie zur Stromtragfähigkeit der V₃Ga-Filamentleiter.

Ausgangsstoffe

Kupfer-Gallium-Legierungen wurden im Hochfrequenzofen durch Verschmelzen von Kupfer 99,997% und Gallium 99,99% im Graphittiegel unter 650 mb Helium hergestellt. Die durch Abschrecken der Schmelzen in Eis-Wasser-Mischung erhaltenen Reguli wurden zur Homogenisierung je nach Galliumgehalt zwischen 650 °C und 900 °C 70 h lang geäglüht. Duktiles, im Elektronenstrahlofen umgeschmolzenes Vanadin stand in Form von Blechen unterschiedlicher Dicke und von Drähten mit 1 bis 3 mm Durchmesser zur Verfügung.

Diffusion von Gallium in Vanadin

Die Dicke der V₃Ga-Schichten ist abhängig von der Diffusionstemperatur, der Diffusionszeit und der Galliumkonzentration der (Cu, Ga)-Legierung. Sie wird aber auch bestimmt von der Schichtdicke der als Galliumquelle verfügbaren (Cu, Ga)-Legierung. Um diese Abhängigkeiten kennenzulernen, wurden Diffusionsversuche durchgeführt. Zwischen fest miteinander verschraubten Stahlplatten (20 × 20 × 3 mm) befinden sich zwei Blöcke polierter (Cu, Ga)-Legierung mit einem feingeschliffenen, geätzten Vanadinblech dazwischen. Glimmerplättchen verhindern die Berührung von (Cu, Ga) mit den Stahl-

platten. Für die Proben wurden Vanadinblech von 0,025 mm und 3 mm Dicke und kaltgewalzte (Cu, Ga)-Legierung von 0,03; 0,06; 0,2 und 3,8 mm Dicke verwendet. Die Diffusionsglühungen erfolgten bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Zeiten in evakuierten Quarzampullen. Abbildung 1* zeigt Diffusionsschichten, die in der beschriebenen Versuchsanordnung bei 800 °C im Verlauf von 60 h entstanden sind; zwischen den beiden 9 µm dicken V₃Ga-Schichten verläuft ein Streifen aus unverbrauchtem Vanadin.

In Abb. 2 ist die Abhängigkeit der V₃Ga-Schichtdicke von der Diffusionstemperatur für Gallium-Quellen unterschiedlicher Zusammensetzung bei konstanter Diffusionszeit von 20 h dargestellt. Bei der

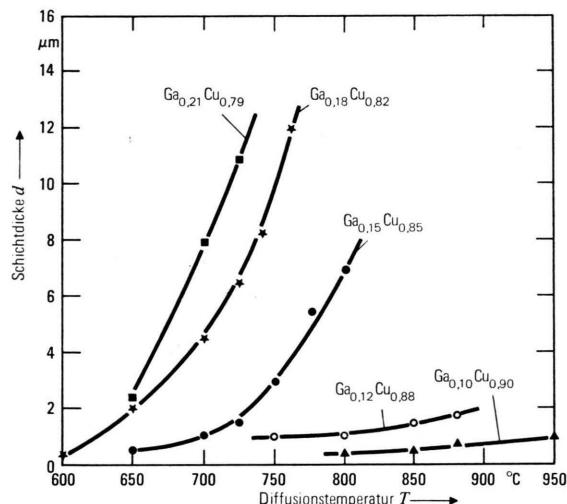


Abb. 2. Dicke der V₃Ga-Schicht in Abhängigkeit von der Diffusionstemperatur für verschiedene (Cu, Ga)-Legierungen; Diffusionszeit 20 h.

Quelle Ga_{0.21}Cu_{0.79} handelt es sich um eine im wesentlichen zweiphasige Legierung, bestehend aus vergleichbaren Anteilen kubischer α -Mischkristalle und hexagonaler ζ -Phase⁶. Kleine Mengen von γ -Phase scheinen außerdem infolge der für 616 °C im Phasendiagramm vermerkten eutektoiden Zersetzung von kub. β -Phase in ζ - und γ -Phase entstanden zu sein. Diese Zersetzung wird möglich, wenn die bei 620 °C erfolgende peritektische Bildung von ζ unvollständig ist. Alle anderen Quellen sind einphasig und bestehen aus α -Mischkristallen. Mit Quellen, die 10 At.-% Gallium und weniger enthalten, können bei 700 °C während 20 h keine V₃Ga-Schichten mehr erzeugt werden.

* Abb. 1; 5 a, b; 6 a, b und Abb. 10 auf Tafel S. 1462 a.

Abbildung 3 zeigt die Dicke der Diffusionsschicht in Abhängigkeit von der Zeit. Kurvenparameter ist die Dicke der aufgepreßten (Cu, Ga)-Schicht. Alle Versuche wurden bei 700 °C mit $\text{Ga}_{0,18}\text{Cu}_{0,82}$ und 3 mm-Vanadinblech durchgeführt. Im Falle der 3,8 mm dicken (Cu, Ga)-Schicht bleibt die Gallium-

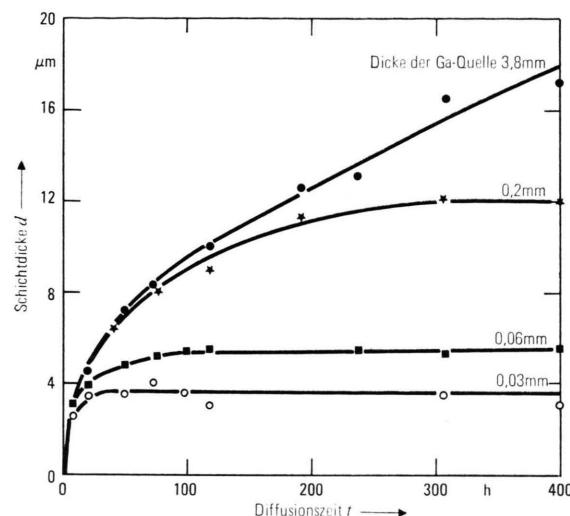


Abb. 3. Dicke der V_3Ga -Schicht in Abhängigkeit von der Diffusionszeit; Ga-Quelle $\text{Ga}_{0,18}\text{Cu}_{0,82}$, Diffusionstemperatur 700 °C.

Konzentration in der Quelle während des Diffusionsvorgangs praktisch konstant. Unter der Annahme, daß die Bildungsgeschwindigkeit von V_3Ga allein durch Diffusion eines Reaktionspartners in der wachsenden V_3Ga -Schicht bestimmt wird, müßte ein parabolisches Zeitgesetz gelten. Tatsächlich wurde mit geringer Abweichung hiervon ein Zeitgesetz der Art $d = k t^{0,45}$ gefunden, wobei d die Dicke der während der Zeit t gewachsenen V_3Ga -Schicht und k eine Konstante bedeuten. Werden die (Cu, Ga)-Schichten sehr dünn, dann ist das Wachstum der V_3Ga -Schicht bereits nach verhältnismäßig kurzer Diffusionszeit beendet.

Verformbarkeit und Rekristallisation

Die Verformbarkeit von Kupfer wird durch Zusatz von Gallium erheblich herabgesetzt. Beim Dünnenziehen von (Cu, Ga)-Vanadin-Verbundleitern müssen daher – vor allem bei Verwendung galliumreicher Legierungen – Zwischenglühungen vorgenommen werden. Um Aufschluß darüber zu bekommen, unter welchen Bedingungen Zwischenglühungen vorzunehmen sind, wurden Barren aus (Cu, Ga)

durch Walzen verformt, bis auf ihren Oberflächen deutlich erkennbare Risse auftraten. An Proben dieser maximal verformten Legierungen wurde dann die Gefügeausbildung in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit einer nachfolgenden Glühung metallographisch und durch Härtemessung verfolgt. Eine 10 At.-Proz. Gallium enthaltende Legierung wurde über 99% verformt, ohne daß sich an ihrer Oberfläche Risse bemerkbar machen. $\text{Ga}_{0,15}\text{Cu}_{0,85}$ konnte zu 60%, $\text{Ga}_{0,18}\text{Cu}_{0,82}$ zu 50% und $\text{Ga}_{0,21}\text{Cu}_{0,79}$ nur zu 25% verformt werden, ehe sich makroskopische Risse zeigten. Vergleicht man die Gefüge nachfolgend rekristallisierter Proben und die Ergebnisse der Härtemessungen, so folgt, daß nach einer Glühung von rund 30 min bei 500 °C oder 15 min bei 600 °C das Gefüge der unverformten Legierungen wieder erhalten wird. In Abb. 4 sind Vickershärten von $\text{Ga}_{0,18}\text{Cu}_{0,82}$ in Abhängigkeit von Verformungsgrad und Rekristallisationsbedingungen dargestellt. Die Glühzeiten betragen bei 400 °C 1 h, bei 500 °C 1/2 h und bei 600 °C 1/4 h.

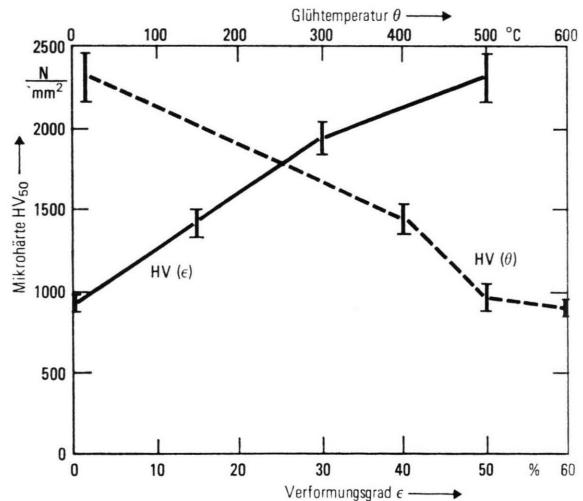


Abb. 4. Vickershärte von $\text{Ga}_{0,18}\text{Cu}_{0,82}$ in Abhängigkeit von Verformungsgrad und Rekristallisationsbedingungen.

Für die Kaltverformung von duktilem Vanadin, wie sie bei Herstellung von V_3Ga -Filamentleitern durchgeführt wird, sind Zwischenglühungen nicht erforderlich. Wir haben trotzdem mikroskopische Untersuchungen an gewalztem, zu etwa 98% verformten und nachfolgend geglühten Vanadin durchgeführt. Deutlich wahrnehmbarer Abbau der Walztextur konnte im Lichtmikroskop erst nach mehrstündigem Glühen bei 800 °C beobachtet werden. Abbildung 5 a zeigt das Gefüge einer gewalzten

Probe. Abbildung 5 b das Gefüge einer im Verlauf von 30 min bei 900 °C rekristallisierten Probe. Erholungsvorgänge, bei denen sich die äußere Form der verformten Kristallite nicht ändert, Zahl und Anordnung von Defekten jedoch variiert, konnten im Elektronenmikroskop schon nach einer Glühbehandlung von 30 min bei 600 °C beobachtet werden (Abb. 6).

Eigenschaften von V₃Ga-Filamentleitern

Um Aussagen über kritische Stromdichten und ihre Abhängigkeit von der Flußdichte eines äußeren magnetischen Feldes machen zu können, wurden Einkernleiter (Außendurchmesser 0,4 – 0,8 mm, Kerndurchmesser 0,15 – 0,3 mm) bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Zeiten gegläht. Die Messungen erfolgten in transversalen Feldern von 1 T bis 13,5 T bei 4,2 K. Abbildung 7 zeigt die Feldabhängigkeit der kritischen Stromdichte. Neben der Zusammensetzung der Ga-Quelle und den Diffusionsbedingungen ist die Dicke der V₃Ga-Schicht angegeben.

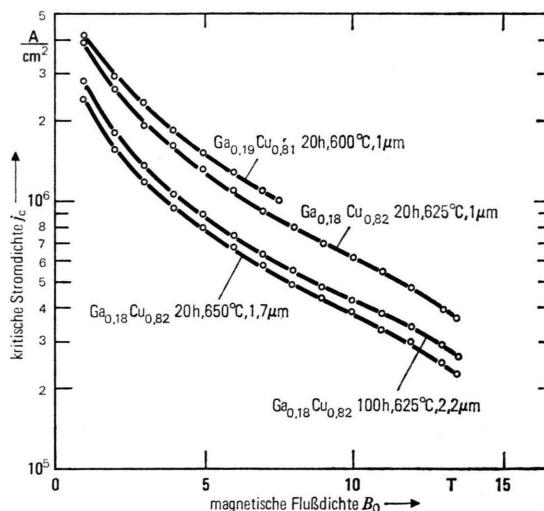


Abb. 7. Kritische Stromdichte von Einkernleitern in Abhängigkeit von der Flußdichte des äußeren Magnetfeldes.

Die kritische Stromdichte nimmt mit steigender Diffusionstemperatur ab. In Abb. 8 ist diese Abhängigkeit für die konstante Diffusionszeit von 20 h durch Kurve j_c dargestellt; Kurve d gibt die Dicke der erhaltenen Diffusionsschichten wieder. Die Meßwerte gelten für 4,2 K und $B_0 = 5$ T.

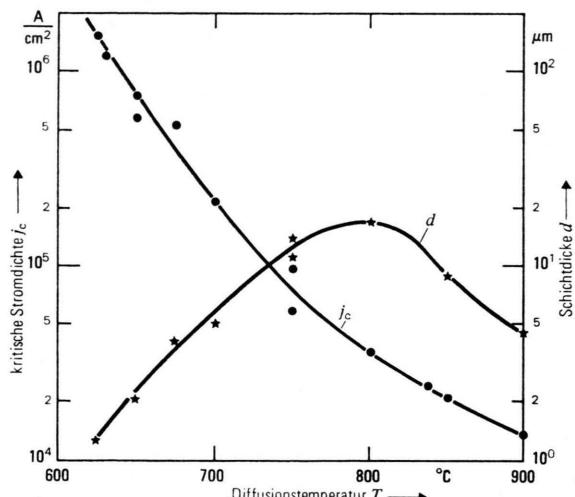


Abb. 8. Kritische Stromdichte und Diffusionsschichtdicke von Einkernleitern in Abhängigkeit von der Diffusionstemperatur; Ga-Quelle Ga_{0,18}Cu_{0,82}, Diffusionszeit 20 h.

Auch T_c nimmt mit steigender Diffusionstemperatur ab (Abb. 9). Die Sprungtemperaturen von Leitern mit einer Ummantelung aus Ga_{0,15}Cu_{0,85} liegen 2 – 3 K tiefer als die von Proben, welche mit

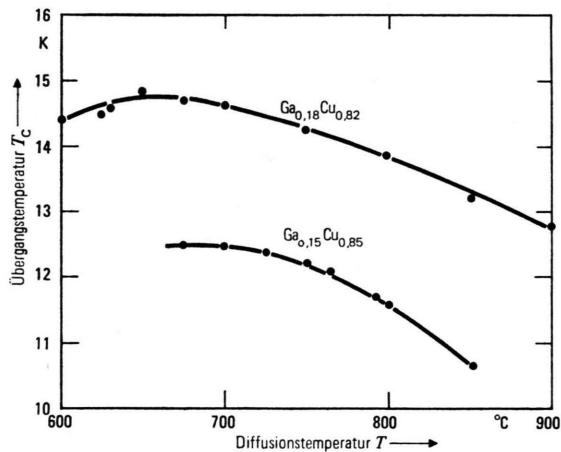


Abb. 9. Übergangstemperatur von V₃Ga in Abhängigkeit von der Diffusionstemperatur; Diffusionszeit 20 h.

Ga_{0,18}Cu_{0,82} hergestellt wurden. Ursache dürfte die unterschiedliche Zusammensetzung der V₃Ga-Schichten sein. Bei Diffusionsschichten, die mit Hilfe von Ga_{0,15}Cu_{0,85} hergestellt worden waren, schwankte die Zusammensetzung nach einer Analyse mit Hilfe der Röntgen-Mikrosonde um V_{3,3}Ga; bei Schichten, welche unter vergleichbaren Bedingungen mit Ga_{0,18}Cu_{0,82} präpariert worden war, ergaben sich Zusammensetzungen von etwa V_{3,1}Ga.

Außer Einkernleitern sind bereits Mehrkernleiter mit unterschiedlicher Kernzahl hergestellt worden (Abb. 10). Letztere sollten, sofern sie genügend dünne Vanadinerne enthalten, elektrisch stabiler sein als Einkernleiter. Vor allem aber zeichnen sich Mehrkernleiter durch eine vergrößerte Berührungsfläche und damit Reaktionsfläche zwischen (Cu, Ga) und Vanadin aus. Unterteilt man bei konstantem Querschnitt einen zylindrischen Vanadinkern in zylindrische Filamente, so steigt die Phasengrenzfläche (Cu, Ga) – V proportional zur Wurzel aus der Zahl der Filamente. Damit verbunden ist bei gegebenen Diffusionsbedingungen eine Vergrößerung des supraleitenden Volumens und somit der Stromtragfähigkeit des Leiters.

Die kritische Stromstärke des Filamentleiters ist gegeben durch die Beziehung

$$I_c = j_c F / \alpha_{SL} + 1, \quad (1)$$

darin bedeuten j_c kritische Stromdichte der supraleitenden Diffusionsschicht, F Gesamtquerschnitt des Leiters und α_{SL} Flächenverhältnis $(F - F_{V_3Ga})/F_{V_3Ga}$. Dieses Flächenverhältnis beträgt für Mehrkernleiter

$$\alpha_{SL} = \frac{R^2}{n(2r d - d^2)} - 1 = \frac{R\sqrt{\alpha+1}}{d\sqrt{n(2-d/r)}} - 1 \quad (2)$$

mit R Leiterradius, r V-Kernradius, d Diffusionsschichtdicke, n Zahl der Kerne und α dem Flächenverhältnis $F_{(Cu, Ga)}/F_V = (R^2/n r^2) - 1$.

Hohe Ströme I_c werden nach (1) dann erreicht, wenn bei gegebener Stromdichte und gegebenem Leiterquerschnitt das Flächenverhältnis α_{SL} möglichst klein wird. Nach (2) lassen sich kleine Werte für α_{SL} bei vorgegebenem Flächenverhältnis α dadurch erzielen, daß dicke Diffusionsschichten erzeugt werden, die Leiter möglichst dünn gezogen werden und der gegebene Vanadinquerschnitt in möglichst viele Filamente unterteilt wird. Man beachte jedoch, daß die Schichtdicke d nicht beliebig vergrößert werden kann, da mit wachsendem d die kritische Stromdichte j_c abnimmt. Vergleicht man die kritische Stromstärke eines Mehrkernleiters $I_{c,M}$ mit der eines unter denselben Bedingungen diffundierten Einkernleiters $I_{c,E}$ mit gleichem Flächenverhältnis α , so ergibt sich

$$\frac{I_{c,M}}{I_{c,E}} = \sqrt{n} \frac{2r-d}{2r-d/\sqrt{n}}. \quad (3)$$

In Abb. 11 sind die experimentell ermittelten kritischen Ströme eines solchen Leiterpaars in Abhängigkeit vom äußeren Feld aufgetragen. Es betragen $\alpha = 1$, $R = 200 \mu\text{m}$, $d = 1,5 \mu\text{m}$ und $n = 60$. Für das

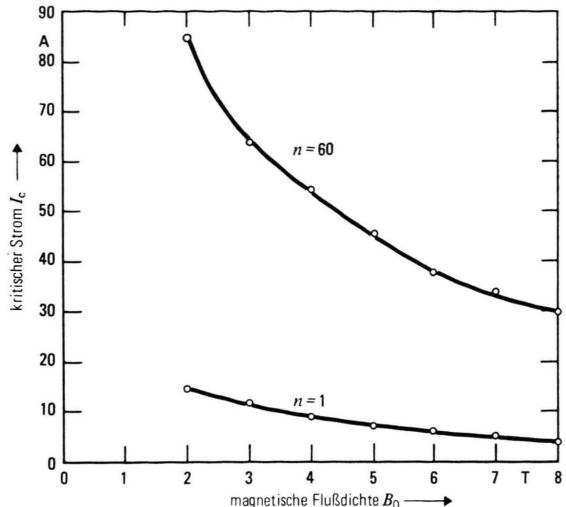


Abb. 11. Feldabhängigkeit der kritischen Ströme in einem Einkern- und einem 60-Kernleiter; für beide Leiter beträgt das Flächenverhältnis $\alpha = 1$, der Außendurchmesser $200 \mu\text{m}$ und die V₃Ga-Schichtdicke $1,5 \mu\text{m}$.

Stromverhältnis $I_{c,M}/I_{c,E}$ ergibt sich ein Mittelwert von 6,3. Dieser Wert steht in relativ guter Übereinstimmung mit dem aus Beziehung (3) errechenbaren Wert von 7,5.

Zusammenfassend kann auf Grund der vorliegenden Untersuchungen festgestellt werden:

Als Matrix für Filamentleiter mit supraleitenden Schichten aus V₃Ga sollten mit Gallium gesättigte Kupfer-Gallium-Mischphasen verwendet werden. Damit lassen sich zwischen 600 °C und 650 °C im Verlauf relativ kurzer Zeiten Diffusionsschichten von 1 – 2 μm Dicke herstellen. Schichten dieser Art zeigen kritische Stromdichten von rund 10^6 A/cm^2 bei 4,2 K und 5 T bzw. $5 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$ bei 4,2 K und 10 T und Übergangstemperaturen zwischen 14,4 K und 14,9 K. Diese guten elektrischen Eigenschaften werden allerdings mit einem beträchtlichen Zeitaufwand für Zwischenglühungen beim Ziehen der Leiter erkauft. Vollkommene Rekristallisation der etwa 50% verformbaren Legierung Ga_{0,18}Cu_{0,82} erfolgt bei 500 °C innerhalb 1/2 Stunde. Filamentleiter mit 60 Kernen zeigten im Feld von 8 T eine auf den gesamten Leiterquerschnitt bezogene kritische Stromdichte von $j_{eff} = 2,4 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$, V₃Ga-Diffusionsschichten wachsen bei 700 °C und Verwendung von Ga_{0,18}Cu_{0,82} als Ga-Quelle nach einem nahezu parabolischen Zeitgesetz. Dieser Zusammenhang gilt jedoch nur, wenn die Galliumkonzentration der Quelle konstant bleibt, die Dicke der (Cu, Ga)-Legierung über dem Vanadinkern also hinreichend groß ist.

Herrn Dr. B. HILLENBRAND und Herrn B. SAUVAGEOT danken wir für die zahlreichen I_c - und T_c -Messungen, Frau A. URSTADT und Herrn Y. UZEL für Untersuchungen an der Röntgen-Mikrosonde bzw. am Elektronenmikroskop und den Herren W. LIEBISCH und G.

- ¹ J. J. HANAK, Metallurgy of Advanced Electronic Materials, G. E. BROCK, Ed., Interscience Publishers, New York 1963, S. 161. — J. J. HANAK, K. STRATER u. G. W. CULLEN, RCA-Review **25**, 342 [1964]. — R. E. ENSTROM, J. J. HANAK u. G. W. CULLEN, RCA-Review **31**, 702 [1970].
- ² E. SAUR u. J. P. WURM, Naturwiss. **49**, 127 [1962]. — W. DESORBO, Cryogenics **4**, 218 [1964].
- ³ D. KOCH, G. OTTO u. E. SAUR, Phys. Letters **4**, 292 [1963]. — C. MÜLLER, G. OTTO u. E. SAUR, Z. Naturforsch. **19a**, 539 [1964]. — K. TACHIKAWA u. Y. TANAKA, Japan J. Appl. Phys. **5**, 834 [1966].

STENGEL für ihre Mithilfe bei der Präparation der Leiter. — Die diesem Bericht zugrunde liegenden Arbeiten werden mit Mitteln des BMBW im Rahmen des Technologieprogramms gefördert.

- ⁴ K. TACHIKAWA, 3. Int. Cryog. Eng. Conf., Berlin 1970. — M. SUENAGA u. W. B. SAMPSON, Appl. Phys. Letters **18**, 584 [1971].
- ⁵ A. R. KAUFFMANN u. J. J. PICKETT, Bull. Amer. Phys. Soc. **15**, 838 [1970]. — M. SUENAGA u. W. B. SAMPSON, Appl. Phys. Letters **20**, 443 [1972]. — M. SUENAGA u. W. B. SAMPSON, Appl. Superconductivity Conf., Annapolis, Maryland, 1972.
- ⁶ M. HANSEN u. K. ANDERKO, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York 1958, S. 583.
- ⁷ Der Verformungsgrad berechnet sich aus der Abnahme des Probenquerschnitts.

Calculation of the Correlation Factor for Diffusion in the Diamond Structure Including Electrostatic Impurity-Vacancy Interaction

H. BAKKER and H. V. M. MIRANI

Natuurkundig Laboratorium der Universiteit van Amsterdam, Amsterdam, The Netherlands

(Z. Naturforsch. **27 a**, 1467—1472 [1972]; received 7 April 1972)

An expression for the correlation factor of impurity diffusion in the diamond structure as a function of five distinct atom-vacancy exchange rates is derived.

Furthermore, the effect on the correlation factor of electrostatic vacancy-impurity interaction is included in the calculation. Differences with results obtained by other authors are discussed.

Introduction

Substitutional atomic migration in solids often occurs via unoccupied lattice sites. When such a vacancy mechanism is responsible for the diffusion of marked atoms (e. g. radioactive tracers) the effect of *correlation* between successive tracer jumps must be included in random-walk calculations. Then it turns out that the mean square displacement of an atom is somewhat smaller than to be expected on the basis of the atomic jump frequency Γ . This can be understood by taking into consideration that after a tracer jump not all possible next tracer jumps have equal probability of occurrence, because there will be a tendency for the tracer to jump back into the vacancy (so into its initial position). Thus only a fraction f of tracer jumps are "effective" ($0 \leq f \leq 1$) and we get for the diffusion-coefficient¹

$$D = \frac{1}{6} f \Gamma r^2, \quad (1)$$

r being the jump distance.

Reprint requests to Dr. H. BAKKER, Natuurkundig Laboratorium der Universiteit van Amsterdam, Valckenierstraat 65, Amsterdam-C, Nederlande.

The correlationfactor f is essential for the interpretation of diffusion coefficient measurements. Moreover, it can be determined directly by measuring the so-called isotope effect²⁻⁴.

In order to calculate correlationfactors for impurity diffusion in pure matrices one usually assumes the atom-vacancy exchange rates to be disturbed in the neighbourhood of the impurity, whereas at larger distances from the impurity the vacancy migrates as in the pure material.

Up to now there are three computations on the correlation factor for impurity tracer diffusion by means of vacancies in the diamond structure. MANNING^{5, 6} took into account four different disturbed vacancy jump frequencies to get an expression for f . HU⁷ derived f also. His result was not obtained as an analytical expression, but was computed numerically. Recently MEHRER⁸ included the effect of a long range Coulomb interaction between a charged impurity and a vacancy with opposite charge.

Since there are some errors in the latter treatment, we thought it worthwhile to reconsider the problem.