

# Supraleiter mit Schichten der A15-Phasen Nb-Al und Nb-Al-Ge\*

A. Müller

Forschungslaboratorien Erlangen der Siemens AG

(Z. Naturforsch. **29a**, 99–106 [1974]; eingegangen am 17. Oktober 1973)

*Superconductor with Layer of the A15-Phase Nb-Al(Ge)*

A conductor has been prepared, consisting of Niobium and an outer layer of the A15-phase Nb-Al and Nb-Al-Ge respectively. The process involves two steps: Coating of Niobium by hot-dipping and subsequent heat treatment. The procedure, the products of reaction and data on the transition temperature  $T_c$  and the critical current density  $J_c$  of the A15-phase are reported. The maximum values obtained for  $T_c$  and  $J_c$  are 18.5 K (19.3 K) and  $5 \cdot 10^4$  A/cm<sup>2</sup> ( $2 \cdot 10^4$  A/cm<sup>2</sup>) at 5 T and 4.2 K for Nb<sub>3</sub>Al (Nb<sub>3</sub>Al, Ge).

## Einleitung

1967 wurde über Supraleitung bei 20 K in der A15-Phase Nb<sub>3</sub>Al<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> berichtet<sup>1</sup>. Das obere kritische Magnetfeld  $H_{c2}$  der Substanz beträgt bei 4,2 K mehr als 40 Tesla<sup>2</sup>. Diese Eigenschaften lösten lebhaftes wissenschaftliches und technisches Interesse aus. In einer Reihe von Arbeiten wurde der Einfluß studiert, den Präparation und Zusammensetzung der A15-Phase im System Nb-Al-Ge auf die kritische Temperatur  $T_c$  des Supraleiters ausüben<sup>3–8</sup>. Gleichzeitig mit diesen Untersuchungen wurde damit begonnen, Stromleiter mit Schichten der A15-Phase herzustellen, um einer technischen Anwendung näherzukommen. Die veröffentlichten Werte für kritische Stromdichte in A15-Phasen des

ternären Systems Nb-Al-Ge oder des binären Systems Nb-Al unterscheiden sich um mehrere Größenordnungen. Offensichtlich sind die Herstellung und der so geschaffene Zustand der supraleitenden Phase entscheidend. Einen Überblick über Präparation und kennzeichnende Daten verschiedener Proben gibt Tabelle 1. Mit drei Verfahren konnten bislang supraleitende Schichten mit technisch interessanten Werten der kritischen Stromdichte erzeugt werden: Kathodenerstäubung<sup>12, 17</sup>, Kondensation der Elemente im Hochvakuum<sup>19</sup> sowie Temvern aluminierter Niob-Folien (Folien mit Al-Diffusionssau) <sup>14</sup>. Jedes dieser Verfahren erfordert erheblichen apparativen Aufwand. Auch ist zweifelhaft, ob die Verfahren zur Gewinnung langer Draht- oder Bandleiter umgestaltet werden können.

Tab. 1. Herstellung und Daten verschiedener Präparate von A15-Phase Nb-Al (Nb-Al-Ge); in Klammern: Daten und Zitate der ternären A15-Phase. \*\* Im Gegensatz zu allen anderen Angaben, hier Stromdichte im longitudinalen Magnetfeld.

Präparat, Herstellung	kritische Temperatur K	kritische Stromdichte $10^3$ Acm <sup>-2</sup> , bei unge- fähr 5 T und 4,2 K	Zitate
Reguli aus Schmelze	17,3 … 18,6 (18,5 … 20,0)	1 … 4 (3 … 4)	9, 16 (9, 11, 16)
Massives Band, Pulvermetallurgie	(17,3 … 19,0)	(2,5 … 1,5)	(20)
Schicht auf Substrat, Kathodenerstäubung	(10,7 … 17,4)	(10 … 100)	(12, 13, 17, 18)
Schicht auf Substrat, Kondensation im Vakuum	(… 17,2)	(10 … 500)	(15, 19)
Temvern gewalzter Folien	(19,2)	(<0,4)	(10)
Schicht auf Niob, Temvern aluminierter Niob-Folie	18,7	700 **	14
Schicht auf Niob-Draht, Temvern beschichteten Drahtes	18,5 (19,3)	50 (15)	diese Arbeit

Sonderdruckanforderungen an Dr. A. Müller, Siemens AG  
— FL MET, D-8520 Erlangen 2, Postfach 325.

\* Die diesem Bericht zugrundeliegenden Arbeiten wurden mit Mitteln des Bundesministers für Forschung und Technologie im Rahmen des Technologieprogramms gefördert.



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.

Bislang ist keine Synthese bekannt,  $\text{Nb}_3\text{Al}$  durch Feststoffdiffusion aus verformbaren Legierungen oder durch Reaktion in der Gasphase herzustellen. Die vorliegende Arbeit benutzt ein einfaches Zweistufen-Verfahren:

1. Niob-Draht wird mit Aluminium bzw. Aluminium und Germanium aus Schmelze beschichtet.
2. Durch Glühen wird auf dem beschichteten Draht eine Mantelschicht der A15-Phase erzeugt.

Die A15-Phase kann dabei unter weit veränderbaren Bedingungen (Temperatur und Dauer der Reaktion, Aluminium-Menge) gewonnen werden. So ist es möglich, die Supraleitdaten der A15-Phase in Abhängigkeit von der Herstellung an einem Drahtleiter zu studieren.

Es werden zunächst die Präparation des Leiters (Beschichten und Reaktionsglühen) sowie die entstehenden Reaktionsprodukte beschrieben. Dann folgen Supraleitdaten (kritische Temperatur und kritische Stromdichte) der Stromleiter in Abhängigkeit von der Herstellung.

## Präparation und Reaktionsprodukte

### 1. Beschichten mit Aluminium und Germanium

Aluminium bzw. Aluminium, Germanium können aus Schmelze vorwiegend in den Verbindungen  $\text{NbAl}_3$  bzw.  $\text{Nb}(\text{Al}, \text{Ge})_3$  auf Niob-Draht aufgebracht werden (Abbildung 1\*). Wird Germanium-freie Schmelze verwendet, so haftet zusätzlich flüssiges Aluminium auf  $\text{NbAl}_3$ , wenn der Draht die Schmelze verlässt. Die Aluminium-reiche intermetallische Verbindung  $\text{NbAl}_3$ <sup>21</sup> entsteht aus Niob und vorwiegend Aluminium enthaltender Schmelze rasch bei Temperaturen größer 800 °C. Es bildet sich eine unregelmäßige, geschlossene Schicht auf Niob. Während der Reaktion lösen sich  $\text{NbAl}_3$ -Kristalle aus der Schicht und werden von der Schmelze aufgenommen (Abbildung 2). Vor allem bei langer Beschichtungsdauer kommt es zur Anreicherung von gelöstem Niob in der Schmelze. Reproduzierbare Beschichtung langen Niob-Drahtes gelingt nur bei gleichbleibender Zusammensetzung und konstanter Temperatur der flüssigen Phase des Tauchbades. Für Beschichtung in Germanium-freier Schmelze wird die flüssige Phase mit Niob gesättigt, z. B. mit 4 At.-% Nb bei 1000 °C. Für Germanium-haltiges Bad werden Zusammensetzung und Temperatur nahe dem Eutektikum Aluminium-Germanium<sup>22</sup> gewählt,  $\text{Al}_{69}\text{Ge}_{30}\text{Nb}_1$  und 850 °C. Im Laufe der Beschich-

tung bildet sich in beiden Schmelzen ein Bodenkörper von  $\text{NbAl}_3$  bzw. von  $\text{Nb}(\text{Al}, \text{Ge})_3$  und Ge, während die Zusammensetzung der flüssigen Phase praktisch unverändert bleibt.

Die Stärke der auf Niob gewachsenen Schichten aus  $\text{NbAl}_3$  bzw.  $\text{Nb}(\text{Al}, \text{Ge})_3$  und Al wird mit Hilfe des Mikroskops an Querschliffen der Drähte sowie durch chemische Analyse bestimmt. Die Auswertung (Abb. 3) verwendet die mittlere, effektive Schichtstärke  $\bar{d}_{\text{Al}}$  bzw.  $\bar{d}_{\text{Al}, \text{Ge}}$ . Sie stellt die Stärke einer Schicht aus Aluminium bzw. Germanium, Alu-

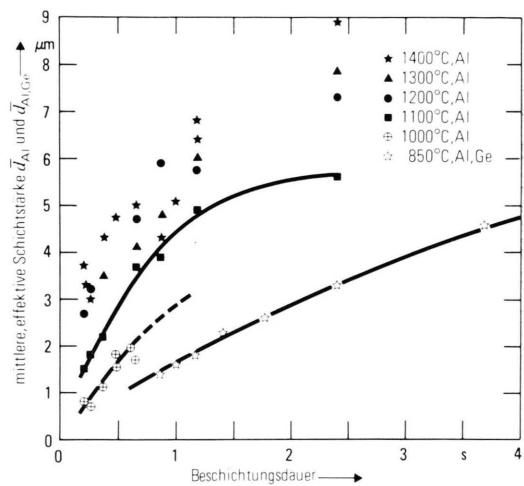


Abb. 3. Beschichten von Nb in  $\text{Al}_{96}\text{Nb}_4$  bzw.  $\text{Al}_{69}\text{Ge}_{30}\text{Nb}_1$ -Schmelze. Mittlere, effektive Schichtstärke  $\bar{d}_{\text{Al}}$  bzw.  $\bar{d}_{\text{Al}, \text{Ge}}$  in Abhängigkeit von der Beschichtungsdauer.

nium dar, die dem Gehalt der Drahtbeschichtung an Aluminium bzw. an Aluminium, Germanium äquivalent ist. Die chemische Analyse liefert für  $\text{Nb}(\text{Al}, \text{Ge})_3$ , hergestellt unter den genannten Bedingungen, ein Atom-Verhältnis Al/Ge von 8/1. Nach Abb. 3 bilden die Werte  $\bar{d}_{\text{Al}}$  für die Reaktion bei 1000 °C und 1100 °C zwei deutlich unterscheidbare Kurven, von denen die zugehörigen Meßpunkte um weniger als 0,5 μm abweichen. An 200 m langen Drähten treten Unterschiede der mittleren, effektiven Schichtstärke von weniger als 20% auf. Bei höherer Temperatur findet man größere Schichtstärke, die aber nur schlecht reproduziert wird.

Als Ausgangsmaterial für die Präparation dient 0,2 mm starker Niob-Draht. Im ersten Verfahrensschritt, beim Beschichten, wird der Draht unter Argon als Schutzgas durch einen Degussit-Tiegel, der das Tauchbad enthält, gezogen. Tiegel mit Schmelze befindet sich dabei in einem Glühkörper aus Molybdän, der mit Hochfrequenz-Energie geheizt wird. Das Tauchverfahren arbeitet zwischen 1000 °C und 1400 °C für die Beschichtung mit  $\text{NbAl}_3$ , Al, für

\* Abb. 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9 siehe S. 100 a, b.

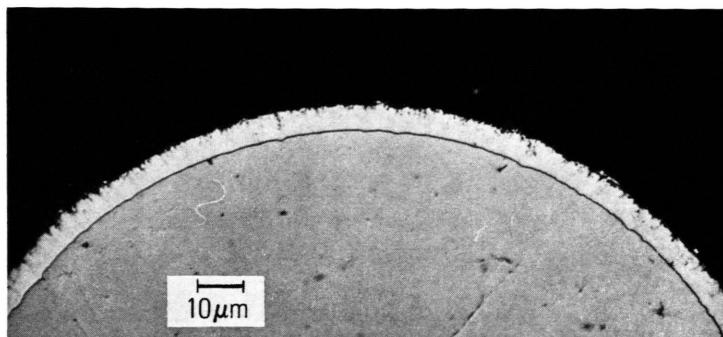


Abb. 1. Niob-Draht mit  $\text{Nb}(\text{Al}, \text{Ge})_3$ -Schicht, (Präparation: Schmelze  $\text{Al}_{69}\text{Ge}_{30}\text{Nb}_1$ , 3,7 s,  $850^\circ\text{C}$ ) ; 500-mal.

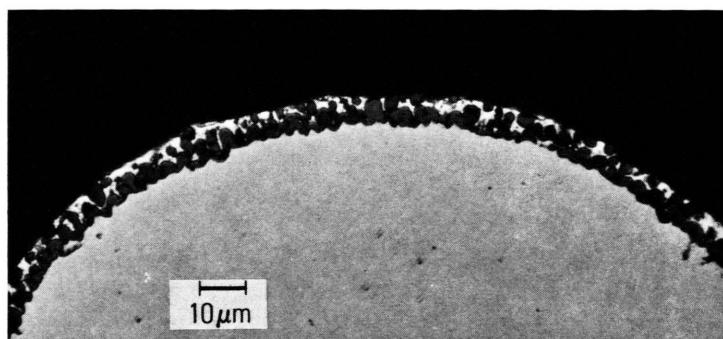


Abb. 2. Niob-Draht mit Schicht aus dunklen  $\text{NbAl}_3$ -Kristalliten und Aluminium, (Präparation: Schmelze  $\text{Al}_{96}\text{Nb}_4$ , 1,2 s,  $1300^\circ\text{C}$ ) ; 500-mal.

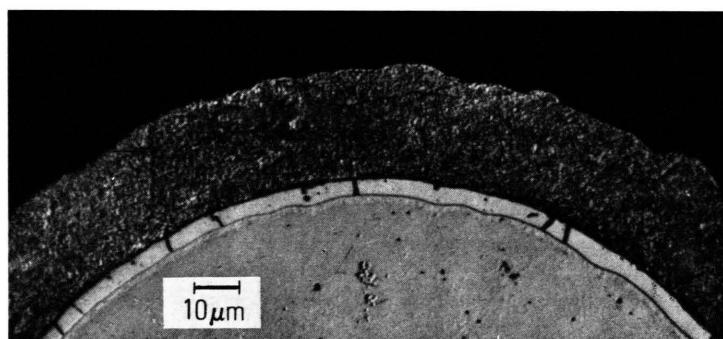


Abb. 4. Niob-Draht mit Schichten der Phasen A2 (Nb, Al) und A15 (mit dunklen Rissen) sowie nachträglich aufgebrachtem Kupfer-Mantel, (Präparation: 2,1 s,  $1880^\circ\text{C}$ ,  $d_{\text{Al}}=1,1 \mu\text{m}$ ) ; 500-mal.

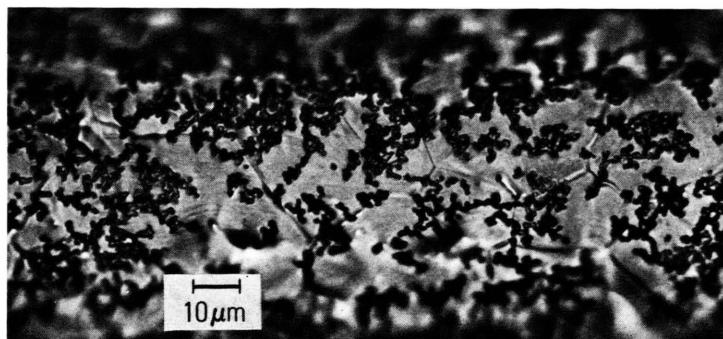


Abb. 5. Geätzte Drahtoberfläche mit A15-Kristalliten und dunklen Oxidpartikeln, (Präparation: 2,1 s,  $1880^\circ\text{C}$ ,  $d_{\text{Al}}=1,1 \mu\text{m}$ ) ; 500-mal.

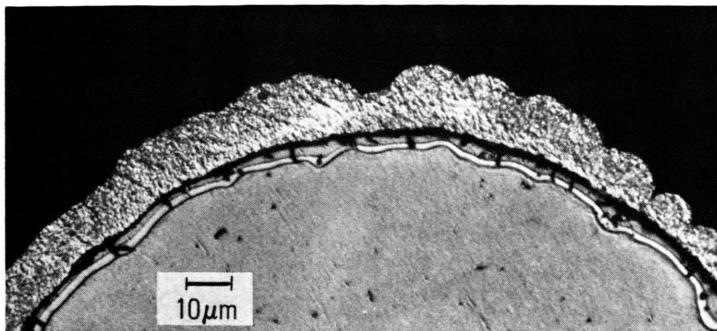


Abb. 6. Niob-Draht mit Al15-Phase (hell),  $\sigma$ -Phase sowie nachträglich aufgebrachtem Kupfer-Mantel, (Präparation: 1,0 s, 1880 °C,  $d_{\text{Al}}=1,4 \mu\text{m}$ ) ; 500-mal.

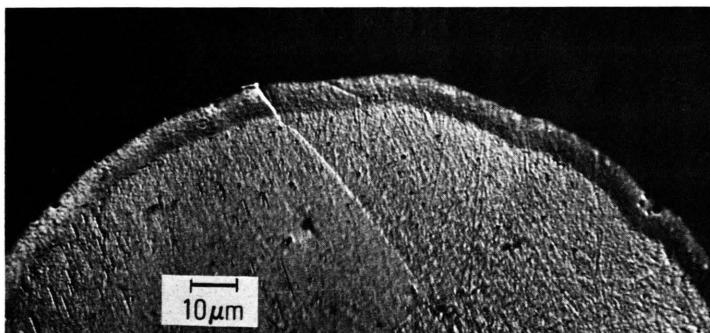


Abb. 7. Niob-Draht mit Nb, Al-Schicht vom A2-Typ, (Präparation: 5,5 s, 1960 °C,  $d_{\text{Al}}=1,8 \mu\text{m}$ ) ; 500-mal.

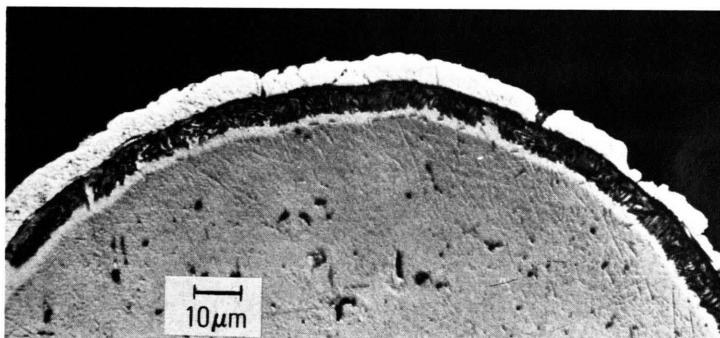


Abb. 8. Niob-Draht mit Schicht aus A2-Phase (Nb, Al) und Nadeln der Al15-Phase sowie nachträglich aufgebrachtem Kupfer-Mantel, (Präparation: 5,5 s, 1960 °C und 230 h, 900 °C,  $d_{\text{Al}}=1,8 \mu\text{m}$ ) ; 500-mal.

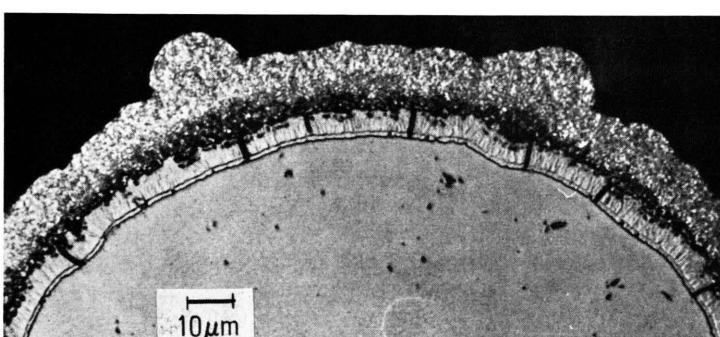


Abb. 9. Niob-Draht mit Schichten der Phasen Al15 (geringe Stärke),  $\sigma$  (säulenförmige Kristallite) sowie nachträglich aufgebrachtem Kupfer-Mantel, (Präparation: 260 h, 1000 °C,  $d_{\text{Al}}=4,9 \mu\text{m}$ ) ; zwischen  $\sigma$ -Phase und Kupfer dunkle Ätzgruben durch Lösen von  $\text{NbAl}_3$  beim Ätzen des Drahtquerschnittes; 500-mal.

die Beschichtung mit  $\text{Nb}(\text{Al}, \text{Ge})_3$  bei  $850^\circ\text{C}$ . Die Reaktionszeiten liegen zwischen 0,2 und 4 s. In der benutzten Apparatur entsprechen diesen Werten Ziehgeschwindigkeiten des Drahtes im Bereich m/min.

## 2. Reaktionsglühen, Bildung der A15-Phase

Die A15-Phase entsteht im zweiten Verfahrensschritt beim Glühen des beschichteten Drahtes. Hierzu wird der Draht unter Schutzgas durch ein geheiztes Rohr geführt. Im Temperaturbereich von  $1400$  bis  $1900^\circ\text{C}$  werden Reaktionszeiten von 0,1 bis 10 s gewählt. Während langdauernder Reaktion (100 h) bei Temperaturen kleiner  $1000^\circ\text{C}$  befindet sich der Draht unter Argon im Widerstand-beheizten Ofen.

Die Reaktion zwischen dem Drahtkern und der  $\text{Nb}_3\text{Al}$ , Al-Schicht verläuft abhängig von den Reaktionsbedingungen (Dauer, Temperatur) und der Menge an Aluminium verschieden. Beim Aufheizen schmilzt  $\text{NbAl}_3$ , Al teilweise, oberhalb  $1605^\circ\text{C}$  vollständig. Dabei nimmt die Schmelze Niob aus dem Drahtkern auf. In der Folge kann es zur Kristallisation von A15- und  $\sigma$ -Phase kommen. Während der drei Abschnitte Aufheizen, Temperaturgleichgewicht, Abkühlen laufen Diffusionsvorgänge ab, an denen der Drahtkern und die festen Nb, Al-Phasen beteiligt sind. Reaktionsprodukte können die Phasen A2(Nb, Al), A15( $\text{Nb}_3\text{Al}$ ),  $\sigma(\text{Nb}_2\text{Al})$  und  $\text{NbAl}_3$  als Schichten in dieser Reihenfolge am Drahtkern sein. Mit Germanium kann zusätzlich  $\text{Nb}_5(\text{Ge}, \text{Al})_3$  zwischen den Schichten der Phasen  $\text{Nb}_2(\text{Al}, \text{Ge})$  und  $\text{Nb}(\text{Al}, \text{Ge})_3$  entstehen.

Die metallographische Untersuchung der Proben wird durch erhebliche Unterschiede der Härte und Fläche von Drahtkern und Schicht behindert. Soweit möglich, werden die Schichten durch einen ca.  $20\ \mu\text{m}$  starken, elektrolytisch abgeschiedenen Kupfer-Mantel geschützt. Die Phasen der polierten Proben werden mit Ätzmitteln nach<sup>8</sup> unterschieden. Die Identifizierung erfordert zwei Ätzschritte:

1. Nach 15 s in einer Lösung von 2 g  $\text{CrO}_3$  in 100 ml HF, 20-proz., sind folgende Phasen durch verschiedenes Niveau unterscheidbar: A2(Nb, Al), A15 und  $\sigma$ .  $\text{NbAl}_3$  und Al werden gelöst.
2. Durch anodische Oxydation in bewegtem Elektrolyten (Ammoniak-Lösung, 15-proz.) bei 60 V während 1,5 min wird der Kupfer-Mantel an der Probe gelöst. Die Nb, Al-Phasen erhalten Oxidschichten mit folgenden Interferenzfarben:

A2(Nb)	dunkelgrün,
A2(Nb, Al)	fahlblau bis violett,
A15	violett (Nb-reich) bis rotviolett (Al-reich),

$\sigma$  rotviolett (Nb-reich) bis gelborange (Al-reich).

Beide Ätzschritte zusammen ermöglichen,  $\sigma$ - und A15-Phase auch dann gegeneinander abzugrenzen, wenn beide Phasen nach anodischer Oxydation Schichten gleicher Farbe aufweisen.

Einige typische Reihen von Phasen, die beim Reaktionsglühen Aluminium-beschichteten Drahtes entstehen können, enthält die folgende Zusammenstellung.

## A2(Nb, Al) — A15 (Abb. 4)

An den Niobkern schließen sich an: Nb, Al-Zone vom A2-Typ; A15-Phase, im Bild hell, mit schwarzen radialen Rissen; nach der Reaktion aufgebrachte Kupfer-Schicht. Zwischen Kupfer und A15-Phase findet man Anhäufungen kleiner, höchstens  $0,5\ \mu\text{m}$  großer Oxidteilchen. Auf Drahtquerschnitten ist der Oxidbelag, den alle Drähte nach der Reaktion in wechselnder Menge aufweisen, nur gelegentlich, auf der Drahtoberfläche oftmals zu erkennen (Abbildung 5). Die Probe (Abb. 5) wurde nach Reaktion bei  $1880^\circ\text{C}$  lediglich geätzt. Neben Oxid ist das Gefüge der A15-Schicht aus Kristalliten mittleren Durchmessers von  $25\ \mu\text{m}$  sichtbar. Risse sind nicht vorhanden. Dieser an vielen Proben geprüfte Befund belegt, daß Risse in der Schicht nicht während der Reaktion, sondern später, z. B. bei der Metallographie, entstehen.

## A2(Nb, Al) — A15 — $\sigma$ (Abb. 6)

Nur ein Teil von vorhandenem Aluminium wurde in A15-Phase gebunden. Dauer oder Temperatur der Reaktion waren zu gering, als daß der für ausschließliche Kristallisation von A15-Phase erforderliche Niob-Gehalt der Schmelze erreicht worden wäre.

## A2(Nb, Al) (Abb. 7)

Aluminium löst sich bei ausreichender Dauer und Temperatur der Reaktion vollständig in Niob. Um den Drahtkern entsteht ein Mantel eines Nb, Al-Mischkristalls.

Im thermodynamischen Gleichgewicht nimmt die Löslichkeit von Aluminium in Niob mit sinkender Temperatur stark ab<sup>21</sup>. A2-Phase kann dann in A15-Phase und Mischkristalle von A2-Typ mit geringem Aluminium-Gehalt zerfallen. Bei geeigneten Bedingungen findet vollständige Umwandlung der A2- in A15-Phase statt. Abbildung 8 gibt ein Beispiel mit einer Schicht aus A15(Nadeln)- und A2-Phase wieder, entstanden durch Tempern der in Abb. 7 gezeigten Probe bei  $900^\circ\text{C}$ .

### A2(Nb, Al) — A15 — $\sigma$ (Abb. 9)

Die Probe ist für Schichten typisch, die unterhalb der Kristallisationstemperatur der A15-Phase (ungefähr von 1870 °C bis 1960 °C) entstehen. Die Unterschiede gegenüber ähnlich aufgebauten Schichten aus Reaktionen bei Temperaturen größer als 1870 °C (Abb. 6) sind: Geringe Schichtstärke und unregelmäßige Schichtbildung der A15-Phase. Mit abnehmender Reaktionstemperatur verringert sich auch die Kristallitgröße der Phase.

### Supraleitung und Präparation

Die Supraleiteigenschaften der Mantelschicht des Drahtes werden durch Zusammensetzung und Gefügeeigenschaften der A15-Phase, wie Schichtstärke, Kristallitgröße, Kristallordnung und Kristallfehler sowie feste Ausscheidungen bestimmt. Die Experimente wurden darauf beschränkt, die kritische Temperatur  $T_c$  und den kritischen Strom  $I_c$  in Abhängigkeit von der Präparation zu untersuchen. Die kritische Temperatur  $T_c$  des Übergangs zur Supraleitung wurde induktiv gemessen. Die Proben befanden sich als Bündel (20 mm lang, Durchmesser 2 mm) von je zehn Drahtstücken innerhalb der Meßspule. Dabei wurde das gesamte Probenvolumen magnetisch abgeschirmt, wenn beim Abkühlen eine am Umfang der Drähte geschlossene Schicht der A15-Phase supraleitend wurde. Bestandteile mit niedrigeren Sprungpunkten, z. B. der Drahtkern, wurden so nicht erfaßt. Der kritische Strom  $I_c$  im Magnetfeld senkrecht zur Probenlängsachse wurde an 22 mm langen geraden Drähten gemessen. Am Ort der Stromzuführung wurden vorher alle Schichten bis zum Drahtkern in einem Gemisch von Fluß- und Salpetersäure abgeätzt. Als kritisch wurde der Strom  $I_c$  bezeichnet, bei dem eine Spannung von 1  $\mu$ V längs des Drahtes auf einer Strecke von 5 mm auftrat. Die angegebenen Werte  $J_c$  der kritischen Stromdichte beziehen sich immer auf den Querschnitt der supraleitenden A15-Phase.

Die Supraleitdaten wurden an Drahtleitern untersucht, die durch Glühen im Bereich von 1000 bis 1880 °C hergestellt wurden. Die Ergebnisse werden an Beispielen beschrieben, zunächst für Drähte mit binärer, dann ternärer A15-Phase.

### A15-Phase Nb-Al durch Kristallisation aus Schmelze

Phasen und Daten von Drähten mit mittleren, effektiven Aluminium-Schichten  $d_{Al}$  von 1,4 bis

1,8  $\mu$ m zeigt Abbildung 10. Die Reaktionsprodukte werden bei 1880 °C wie bei anderen Temperaturen nach folgendem Schema gebildet: Zunächst findet man mit steigender Reaktionsdauer für alle Phasen (A2, A15,  $\sigma$ ) zunehmende Schichtstärke. Dann geht

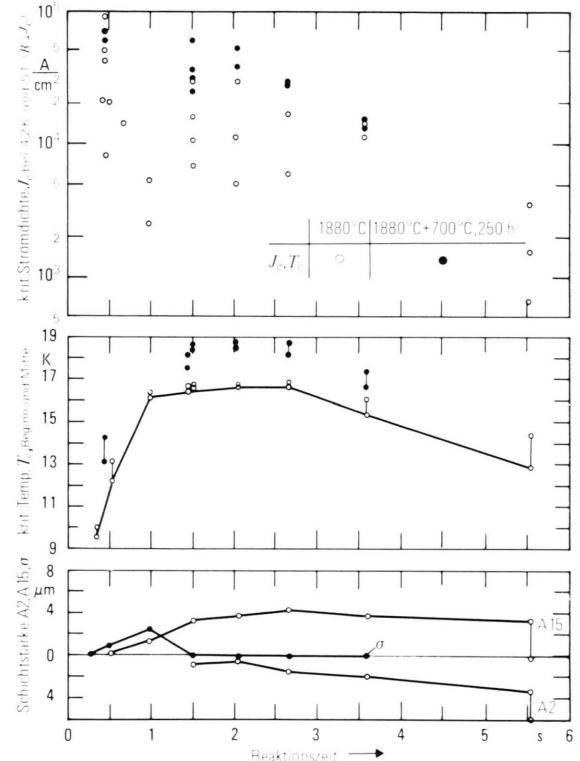


Abb. 10. Reaktion Nb-Al bei 1880 °C. Reaktionszeit-Phasen, Supraleitdaten  $T_c$ ,  $J_c$ ; Al-Beschichtung  $d_{Al}$  1,4 bis 1,8  $\mu$ m.

die  $\sigma$ -Schicht zurück und bleibt schließlich ganz aus. Die beiden anderen Phasen nehmen noch zu. Es schließt sich ein Zeitintervall an, in welchem die A2-Phase, jedoch nicht die A15-Phase weiterwächst. Der Aluminium-Gehalt der A15-Phase sinkt während dieser Zeit. Bei langer Reaktionsdauer wird die Aluminium-arme Grenze des A15-Phasenfeldes erreicht. In der Folge beobachtet man nur einen Saum der A2-Phase Nb, Al um den Drahtkern.

Die kritischen Temperaturen  $T_c$  folgen ähnlichem Schema. Hohe Werte, Mitte des Übergangs bei 16,7 K, werden mit Reaktionszeiten erhalten, bei denen  $\sigma$ -Phase nicht mehr vorliegt und die A15-Phase Aluminium noch nicht in erheblicher Menge durch Diffusion verloren hat. Die optimale Reaktionsdauer richtet sich nach der Beschichtung  $d_{Al}$ .

Die Werte kritischer Stromdichte, gemessen im Magnetfeld  $B$  von 5 T senkrecht zum Draht, geben

ein uneinheitliches Bild (Abbildung 10).  $J_c$ -Werte größer  $10^5 \text{ A/cm}^2$  werden an sehr dünnen A15-Schichten, kleiner  $0,5 \mu\text{m}$ , gefunden. Werte im Bereich von  $10^4 \text{ A/cm}^2$  scheinen auf Drähte beschränkt zu sein, die eine wenige  $\mu\text{m}$  starke Schicht der A15-Phase neben A2-Phase Nb, Al tragen. Abbildung 10 enthält auch Daten von Proben nach Temperiern bei  $700$  und  $750^\circ\text{C}$ . Wie in massiven Proben findet man bei Stromleitern mit Schichten der A15-Phase nach dieser Wärmebehandlung höhere kritische Temperatur, Höchstwerte bei  $18,5 \text{ K}$ . Auch die kritische Stromdichte  $J_c$  nimmt in der Regel zu.

Mit wachsendem Magnetfeld nimmt die kritische Stromdichte bei allen Proben monoton ab. Messungen liegen zwischen  $3$  und  $11 \text{ T}$  bei  $4,2 \text{ K}$  vor. Abbildung 11 zeigt den  $J_c, B$ -Verlauf für einen Stromleiter vor und nach Lagern bei  $750^\circ\text{C}$ .

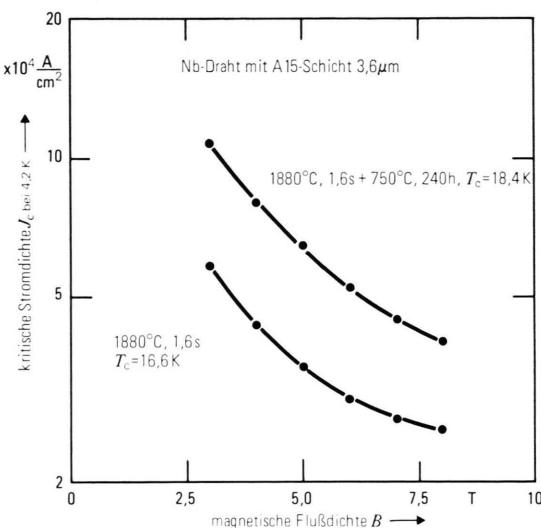


Abb. 11. Kritische Stromdichte  $J_c$  von A15-Phase Nb-Al in Abhängigkeit von der magnetischen Flussdichte  $B$  ( $B \perp J_c$ ).

In Abb. 12 sind  $T_c$ - und  $J_c$ -Werte aller bei  $1880^\circ\text{C}$  hergestellten Drähte mit binärer A15-Phase zusammengefaßt. Eine strenge Abhängigkeit der Stromdichte vom Sprungpunkt liegt nicht vor, es gilt jedoch folgende Regel: Die kritische Stromdichte von A15-Schichten einer Stärke im  $\mu\text{m}$ -Bereich nimmt mit der kritischen Temperatur zu. Proben mit Sprungpunkten von  $18,5 \text{ K}$  erreichen bei  $5 \text{ T}$  Stromdichte um  $5 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$ .

### A15-Phase Nb-Al durch Feststoffreaktion

$\text{Nb}_3\text{Al}$  kann nur zwischen  $1870^\circ\text{C}$  und  $1960^\circ\text{C}$  aus binärer Schmelze kristallisieren. Bei tieferen

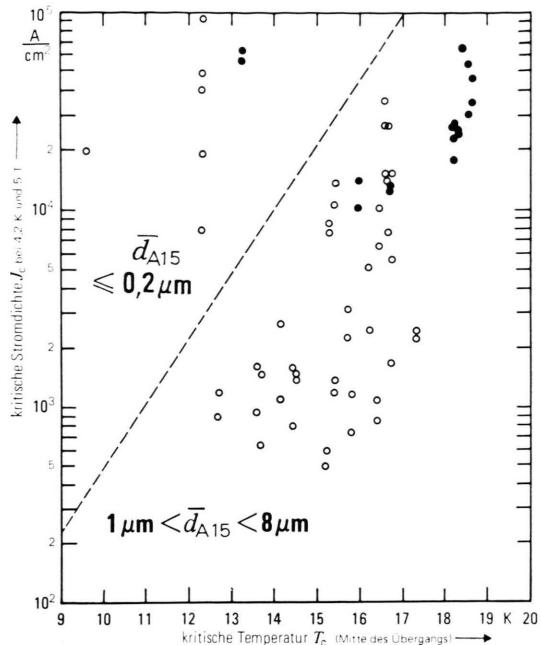


Abb. 12. Kritische Stromdichte  $J_c$  bei  $5 \text{ T}$  ( $J_c \perp B$ ) und  $4,2 \text{ K}$  in Abhängigkeit von der kritischen Temperatur  $T_c$ , (Nb-Drähte mit A15-Schichten, hergestellt bei  $1880^\circ\text{C}$  ○, getempert bei  $700^\circ\text{C}$  und  $750^\circ\text{C}$  ●).

Temperaturen entsteht die A15-Phase durch Feststoffreaktion. Die Reihenfolge der Reaktionsprodukte am Draht ist die gleiche wie bei  $1880^\circ\text{C}$ . Auch verändern sich die Schichten mit wachsender Reaktionsdauer ähnlich wie oben beschrieben. Im Temperaturbereich von  $1870$  bis  $1700^\circ\text{C}$  entsteht A15-Phase einer Stärke von einigen  $\mu\text{m}$  binnen Sekunden. Unterhalb  $1600^\circ\text{C}$  sind erheblich längere Reaktionszeiten erforderlich. Der Sprungpunkt fällt mit sinkender Reaktionstemperatur als Folge zunehmender Unstöchiometrie der A15-Phase entsprechend dem Phasendiagramm<sup>21</sup>.

Abbildung 13 faßt Ergebnisse zusammen, die an einem Draht mit mittlerer, effektiver Aluminium-Schicht von  $1,6 \mu\text{m}$  bei Temperaturen von  $1400$  bis  $1600^\circ\text{C}$  erhalten wurden. Abgesehen von kurzen Reaktionszeiten sind Veränderungen der Schichten während der gewählten Reaktionsdauer kaum zu bemerken. Die Stärke der sehr dünnen Schichten kann nur geschätzt werden. Bei  $1600^\circ\text{C}$  entsteht bereits nach  $3,5 \text{ s}$  A15-Phase mit einem Sprungpunkt von  $14,5 \text{ K}$ . Der Wert wird nach längerer Reaktionszeit nicht mehr verändert. Proben, die bei  $1500$  bzw.  $1400^\circ\text{C}$  geäglüht werden, scheinen maximale  $T_c$ -Werte von  $14$  bzw.  $11 \text{ K}$  erreichen zu können.

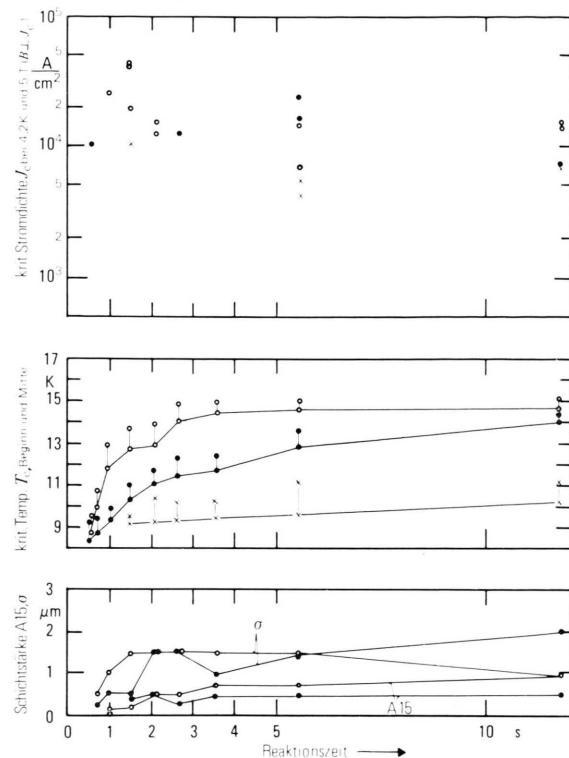


Abb. 13. Reaktionen Nb-Al bei 1600 °C ○, 1500 °C ● und 1400 °C X. Reaktionszeit-Phasen, Supraleitdaten  $T_c$ ,  $J_c$ ; Al-Beschichtung  $d_{Al} = 1,6 \mu m$ .

Bei 1000 °C wächst die A15-Phase durch Reaktion fester Nb,Al-Phasen und Nb langsam im Laufe von 20 bis 200 h. Einen Überblick liefert eine Versuchsreihe mit Drähten mittlerer, effektiver Aluminium-Belegung von 2,7, 4,8, 7,7 und 9,2 μm. Nach 60 h bei 1000 °C zeigen die Drähte aufeinanderfolgende Schichten der Phasen A15,  $\sigma$  und  $NbAl_3$ . Im weiteren Verlauf nehmen die Anteile vor allem an  $NbAl_3$ , in geringerem Maße an  $\sigma$ -Phase ab, während die A15-Phase langsam wächst. Nach 280 h weist die Probe mit der geringsten Aluminium-Belegung nur noch A2-Phase Nb,Al auf. Ein deutlicher Zusammenhang zwischen Schichtstärke der Phasen, der Aluminium-Belegung und der Reaktionsdauer ergibt sich aber nicht. Die Feststoffdiffusion von Aluminium wird offensichtlich von Oxid erheblich beeinflusst. Häufig treten Einschnürungen der Schichten auf (Abbildung 9). Die Supraleitdaten aller Proben in Abhängigkeit von der Schichtstärke der A15-Phase gibt Abb. 14 wieder. Die kritische Stromdichte übertrifft hohe Werte der bei 1880 °C entstandenen A15-Phase nicht. Die kritischen Temperaturen liegen niedrig, zwischen 10 und 12 K.

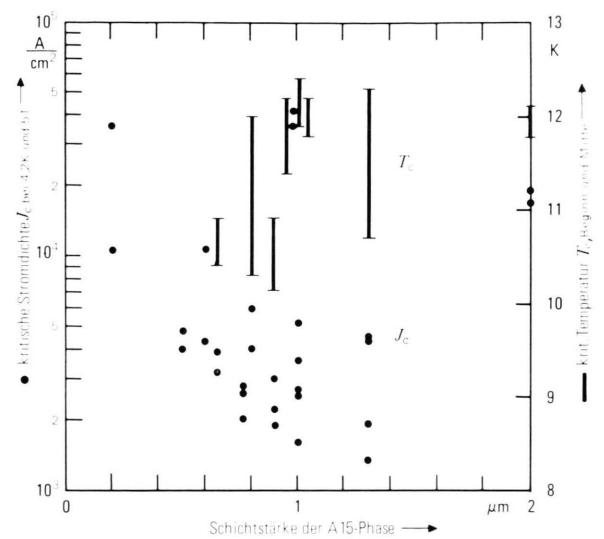


Abb. 14. Reaktion Nb-Al bei 1000 °C; Schichtstärke der A15-Phase-Supraleitdaten  $T_c$  und  $J_c$ .

### A15-Phase Nb-Al-Ge

Die Präparation und die Abhängigkeit der  $T_c$ -Werte von der Reaktionstemperatur bei Drähten mit ternärer A15-Phase unterscheiden sich nicht von Stromleitern mit binären Schichten. Auch die kritischen Ströme sind von der gleichen Größenordnung. Bedingt durch das oben geschilderte Verfahren zum Beschichten des Drahtes erhält man ternäre A15-Phase mit einem Verhältnis Al/Ge von 8/1. Nach<sup>8</sup> beträgt die kritische Temperatur so zusammengesetzter A15-Phase nach Tempern bei 700 °C maximal 19,5 K. An Drahtleitern mit 3 μm starker Schicht (Herstellung: 1830 °C bis 1880 °C, wenige Sekunden nachfolgend 750 °C, 240 h) tritt Beginn und Mitte des Übergangs zur Supraleitung bei 19,6 bzw. 19,3 K auf. Die kritische Stromdichte bei 5 T und 4,2 K liegt zwischen  $0,8 \cdot 10^4$  und  $1,8 \cdot 10^4$  A/cm<sup>2</sup>. Eine Erhöhung der kritischen Temperatur würde anderes Mischungsverhältnis Al-Ge in der Schicht voraussetzen. Für eine geeignete Beschichtung aus ternärer Al, Ge, Nb-Schmelze zeigt sich dafür kein Weg.

### Diskussion

Abbildung 15 stellt Supraleitdaten von Leitern mit Mantelschichten der binären und ternären A15-Phase in Abhängigkeit von der Synthese-Temperatur dar. Es soll ein Überblick über  $J_c$ - und  $T_c$ -Werte gegeben werden, die mit dem beschriebenen Ver-

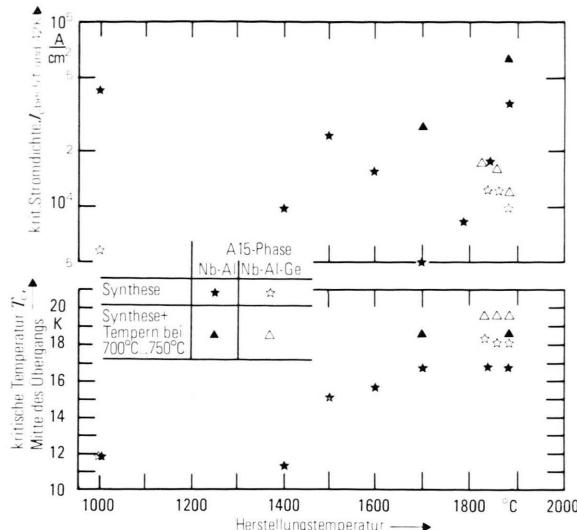


Abb. 15. Höchstwerte kritischer Stromdichte  $J_c$  ( $J_c \perp B$ , 5 T und 4,2 K) sowie kritischer Temperatur  $T_c$  in Abhängigkeit von der Herstellungstemperatur von Stromleitern mit A15-Phase Nb-Al bzw. Nb-Al-Ge.

fahren erreicht werden können. Aus den Versuchsreihen bei verschiedenen Reaktionstemperaturen wurden deshalb die maximalen Werte von kritischer Stromdichte und kritischer Temperatur ausgewählt. Dabei beziehen sich Daten, die zu Synthesetemperaturen zwischen 1000 °C und 1600 °C gehören, auf A15-Schichten einer Stärke von 0,5 bis 1 μm. Höheren Reaktionstemperaturen sind Daten von ungefähr 3 μm starken Schichten zugeordnet. Die kritische Stromdichte ist nach Abb. 15 nur wenig von der Herstellung abhängig, obwohl bei niedriger Temperatur A15-Phase von erheblich kleinerer Kristallgröße als bei hohen Temperaturen entsteht. Es ist anzunehmen, daß der Beitrag kleiner Kristallite zur Stromtragfähigkeit durch den Rückgang der kritischen Temperatur bei niederer Synthesetemperatur

unwirksam wird. Hinreichend starke Schichten sowie  $T_c$ -Werte von 18,5 K bzw. 19,4 K der binären bzw. ternären A15-Phase werden nur erzielt, wenn sich die supraleitende Mantelschicht bei Temperaturen größer 1800 °C bildet.

Als technischer Leiter ist Draht mit supraleitender Mantelschicht vor allem wegen der Sprödigkeit der A15-Phase wenig günstig. Aus Versuchen, in denen Drahtleiter kreisförmig gebogen sowie unter verschiedenen Zugkräften gestreckt wurden, ergaben sich für Nb<sub>3</sub>Al maximale Dehnung von 0,2% und maximale Zugbelastung von ungefähr  $1,7 \cdot 10^4 \text{ N/cm}^2$ . Dabei wurden Risse, die in der A15-Schicht durch Ätzen sichtbar geworden waren, als Merkmal der Materialüberlastung gewertet. Vorteilhaft ist ein technischer Leiter mit Mantelschicht in Form eines dünnen Bandes. Bei einem Abstand von 10 μm zwischen der nur elastisch verformbaren Mantelschicht und der neutralen Faser des Bandes ergibt sich ein kritischer Biegeradius kleiner 5 mm. Auch erhält man im Band höhere effektive Stromdichte als im Draht bei gleichem Querschnitt des Supraleiters. Die bislang erzielten Werte kritischer Stromdichte des Supraleiters sind für technische Nutzung zu gering. Es scheint aber möglich, die Stromtragfähigkeit zu verbessern. In einer Variante des beschriebenen Verfahrens, worüber demnächst berichtet werden soll, konnte die Stromdichte der Nb<sub>3</sub>Al-Mantelschicht auf Werte größer  $10^5 \text{ A/cm}^2$  erhöht werden.

Die Arbeit kam mit Unterstützung durch Mitarbeiter der Forschungslabore Erlangen der Siemens AG zustande. Ich danke herzlich Herrn A. Fink (Präparation), Frl. M. Hoffmann (Metallographie), Herrn Dr. B. Hillenbrand und Herrn B. Sauvageot (Messung von Supraleitdaten), Herrn H. Kunze und Herrn G. Leitner (chemische Analyse).

- <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> 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>3</sup> G. Otto, Z. Phys. **215**, 323 [1968].
- <sup>4</sup> G. Arrhenius, E. Corenzwit, R. Fitzgerald, G. W. Hull Jr., H. L. Luo, B. T. Matthias u. W. H. Zachariasen, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **61**, 621 [1968].
- <sup>5</sup> S. Foner, E. J. McNiff Jr., B. T. Matthias u. E. Corenzwit, Proc. II. Int. Conf. Low Temp. Phys. **2**, 1025 [1968].
- <sup>6</sup> R. D. Blaughter, N. Pessall u. A. Patterson, J. Appl. Phys. **40**, 2000 [1969].

- <sup>7</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>8</sup> A. Müller, Z. Naturforsch. **25 a**, 1659 [1970].
- <sup>9</sup> L. D. Hartsough, V. F. Zackay u. E. R. Parker, Appl. Phys. Lett. **13**, 68 [1968].
- <sup>10</sup> E. Tanaka, T. Fukuda, S. Kuma, T. Yamashita u. Y. Onodera, Appl. Phys. Lett. **14**, 389 [1969].
- <sup>11</sup> K. Yasukochi u. R. Akihama, Jap. J. Appl. Phys. **9**, 845 [1970].
- <sup>12</sup> M. A. Janocko, J. R. Gavaler, J. K. Hulm u. C. K. Jones, J. Vac. Sci. Technol. **7**, 127 [1970].
- <sup>13</sup> M. A. Janocko, J. R. Gavaler u. C. J. Jones, Phys. Lett. **36 A**, 465 [1971].

- <sup>14</sup> J. G. Kohr, B. P. Strauss u. R. M. Rose, IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-18, 716 [1971], sowie J. G. Kohr, T. W. Eagar u. R. M. Rose, Met. Trans. **3**, 1177 [1972].
- <sup>15</sup> A. Isao, T. Noguchi, Y. Uchida u. A. Kono, J. Vac. Sci. Technol. **7**, 57 [1971].
- <sup>16</sup> A. Müller, Z. Naturforsch. **26a**, 1035 [1971].
- <sup>17</sup> J. C. Renard, H. Octor u. Y. A. Rocher, Rev. Phys. Appl. **7**, 485 [1972].
- <sup>18</sup> M. A. Janocko, J. R. Gavaler u. C. K. Jones, J. Vac. Sci. Technol. **9**, 341 [1972].
- <sup>19</sup> R. H. Hammond, K. M. Ralls, C. H. Meyer, Jr., D. P. Snowden, G. M. Kelly u. J. H. Pereue, Jr., J. Appl. Phys. **43**, 2407 [1972].
- <sup>20</sup> R. Löhberg, T. W. Eagar, I. M. Puffer u. R. M. Rose, Appl. Phys. Lett. **22**, 69 [1973].
- <sup>21</sup> Ch. E. Lundin u. A. S. Yamamoto, Trans. AIME **236**, 863 [1966].
- <sup>22</sup> M. Hansen u. K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1958.