

KfK 3139  
Februar 1981

# Röntgenographische Untersuchung der Gitterinstabilität von $\text{Nb}_3\text{Sn}$ unter hohem Druck

E. Thorwarth  
Institut für Technische Physik

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Technische Physik

KfK 3139

Röntgenographische Untersuchung der Gitterinstabilität  
von  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  unter hohem Druck <sup>+)</sup>

E. Thorwarth

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

<sup>+)</sup>  Von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe  
genehmigte Dissertation

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

### Zusammenfassung

In einer neu entwickelten Diamantdruckapparatur wurde das Transformationsverhalten von  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  unter Druck röntgenographisch untersucht. Dazu wurde bei 300 K, 78 K und 4.2 K jeweils die Druckabhängigkeit des 210 und 211 Netzebenenabstandes bestimmt. Während bei 300 K eine normale Druckabhängigkeit mit einem Kompressionsmodul von 1700 kbar beobachtet wird, findet man bei 78 K und 4.2 K insbesondere bei der 210 Netzebene eine deutliche Anomalie. Diese Anomalie kann mit periodischen Auslenkungen der Niobkettenatome in der tetragonalen Tieftemperaturphase gedeutet werden. Während die Umwandlung von der kubischen in eine tetragonale Struktur unter Normaldruck bei etwa 50 K stattfindet, lassen bereits geringe Drücke von einigen kbar die Transformationstemperatur auf 78 K ansteigen.

X-ray investigation of the lattice instability of  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  under high pressure.

### Abstract

In a newly constructed diamond anvil apparatus the transformation behaviour of  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  under pressure was investigated by x-rays. The pressure dependence of the 210 and 211 lattice spacings was measured at 300 K, 78 K and 4.2 K. Whilst at 300 K a normal pressure dependence with a bulk modulus of 1700 kbar was found, a pronounced anomaly was observed at 78 K and 4.2 K, especially for the 210 lattice spacing. This anomaly can be explained with periodic sublattice distortions of the Niobium atoms in the tetragonal low-temperature phase. The transformation from cubic to tetragonal symmetry takes place at about 50 K at atmospheric pressure; whereas a pressure of some kbars shifts the transformation temperature up to 78 K.

# I N H A L T

	Seite
A. <i>Einleitung</i>	1
B. <i>Experimentelle Technik</i>	
1. <i>Druckzelle</i>	8
2. <i>Röntgenographie</i>	11
3. <i>Kryotechnik</i>	14
C. <i>Durchführung der Messung</i>	
1. <i>Präparation der Druckzelle</i>	16
2. <i>Präparation der Nb<sub>3</sub>Sn Probe</i>	18
3. <i>Auswertung</i>	19
4. <i>Ergebnisse an Nb<sub>3</sub>Sn</i>	22
D. <i>Diskussion der Ergebnisse</i>	27
E. <i>Anhang</i>	33
F. <i>Literaturverzeichnis</i>	37

### A. Einleitung

Unter den Verbindungen vom Typ  $A_3B$  mit A15-Struktur findet man viele Supraleiter mit hohen Übergangstemperaturen  $T_c$ . Besonders gründlich untersucht sind die Verbindungen des Niobs und des Vanadiums mit Nichtübergangselementen.

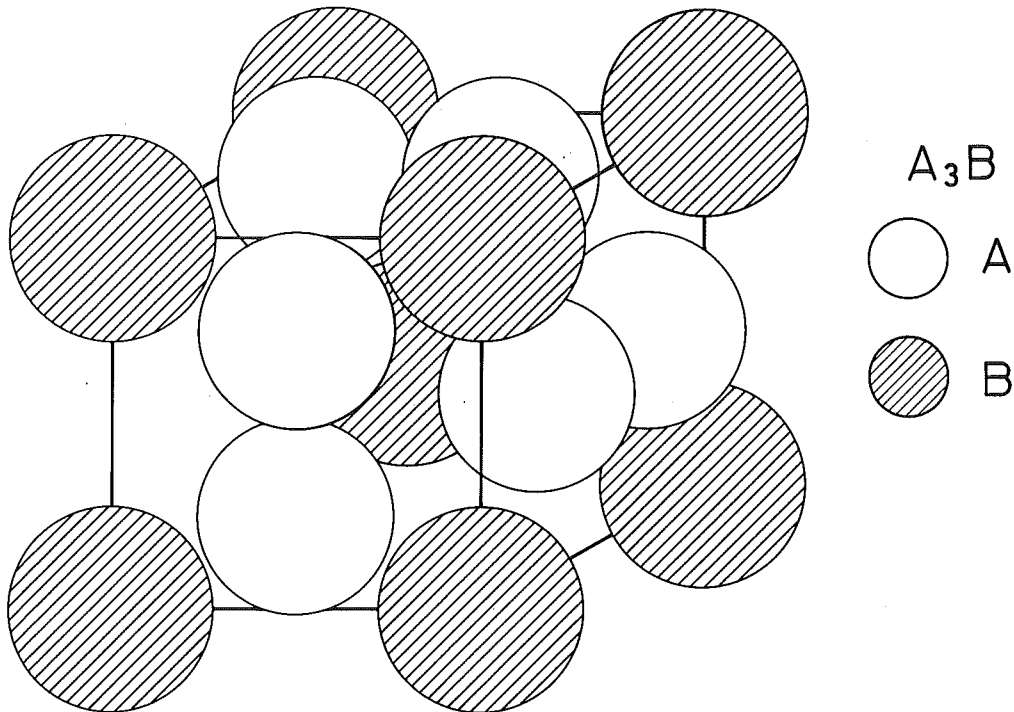


Abb. 1: Die Elementarzelle der kubischen A15-Struktur,  
mögliche A-Atome: V, Nb  
mögliche B-Atome: Sn, Ga, Al, Ge, Si

Bei beiden Systemen ist die kubische A15-Struktur nur in einem begrenzten Bereich des Phasendiagramms stabil. Die höchsten Übergangstemperaturen findet man bei Verbindungen am Rande des Stabilitätsbereiches (Temperatur-Zusammensetzung) der kubischen A15-Phase. So ist bei den beiden Hoch- $T_c$  Supraleitern  $Nb_3Sn$  ( $T_c = 18$  K) und  $V_3Si$  ( $T_c = 17$  K) die kubische A15-Phase nur bei hohen Temperaturen stabil. Bei etwa 50 K wandelt  $Nb_3Sn$ , bei 21 K  $V_3Si$  in eine tetragonale Modifikation um [1, 8].

Der wechselseitige Einfluß von Übergangstemperatur und struktureller Instabilität ist bei den Verbindungen des Niobs besonders deutlich. Bereits bei  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , dessen kubische A15-Phase unterhalb etwa 50 K instabil wird, sind die auf linearen Ketten angeordneten Niobatome etwa 10% dichter gepackt als in metallischem Niob. Ersetzt man die Sn-Atome durch kleinere Atome wie Al, Ga oder Ge, so steigt  $T_c$  von 18 K bei  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  auf 23 K bei  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  an. Gleichzeitig nimmt die Gitterkonstante mit kleiner werdendem Eckatom ab und die Neigung zur Instabilität der A15-Phase tritt ausgeprägter auf. Bei  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  ist die A15-Phase in stöchiometrischer Zusammensetzung thermodynamisch überhaupt nicht mehr stabil. Sie kann nur noch durch Nichtgleichgewichtsreaktionen wie Abscheidung aus der Gasphase hergestellt werden.

Die Ursache dieser strukturellen Instabilität wird im Elektronensystem der Übergangsmetallatomketten vermutet. Für die Umwandlung werden zwei verschiedene Mechanismen diskutiert [2]. Nach dem mikroskopischen Modell von Labbé und Friedel [3] liegt die Fermienergie nahe bei einer Singularität der elektronischen Zustandsdichte, die wegen der kubischen Symmetrie der Übergangsmetallatomketten entartet ist. Diese Entartung wird durch die Symmetrierniedrigung in der tetragonalen Phase aufgehoben und die Instabilität wird so als Jahn-Teller Effekt gedeutet. Diese Betrachtungsweise setzt eine stark strukturierte Zustandsdichte nahe  $E_f$  voraus; nur dann führt die Symmetrierniedrigung auch zu einer genügend großen Absenkung der Elektronenenergie. Bei diesen Überlegungen ist jedoch zu beachten, daß die Kopplung zwischen den Ketten nicht zu vernachlässigen ist, wie Bandstrukturrechnungen



zeigen |4|. Dadurch wird der eindimensionale Charakter der Ketten verwaschen und die Singularität in der Zustandsdichte abgebaut. Das zweite Modell von Gorkov |5| setzt eine Entartung der Zustandsdichte bei  $E_f$  am Rande der Brillouin Zone voraus. Durch eine Paarung der Kettenatome (z.B. Abb. 2) in der tetragonalen Phase wird diese aufgehoben. Hierdurch entsteht eine Energielücke bei  $E_f$ , wodurch die Elektronenenergie ebenfalls abgesenkt wird. Der Phasenübergang wird in diesem Modell analog zur Peierl's Instabilität bei eindimensionalen Metallen beschrieben. Die Paarung der Kettenatome ist dabei an die tetragonale Verzerrung des Kristalls gekoppelt.

Der Übergang von der kubischen in die tetragonale Phase kann bei  $V_3Si$  und  $Nb_3Sn$  mit den verschiedensten Methoden nachgewiesen werden. An erster Stelle ist hier der röntgenographische Nachweis an Hand des Beugungsbildes zu nennen. Wegen der unterschiedlichen Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  in der tetragonalen Struktur tritt bei der Transformationstemperatur  $T_m$  eine Aufspaltung einiger Reflexe der kubischen Phase in mehrere Linien mit tetragonaler Symmetrie auf |6, 7, 8, 9|. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Aufspaltung der tetragonalen Linien einer Reflexgruppe zu, bis bei der Übergangstemperatur zur Supraleitung die maximale Aufspaltung erreicht wird. Für das Achsenverhältnis  $a/c$  der tetragonalen Elementarzelle erhält man hier bei Normaldruck einen Wert von 0.998 für  $V_3Si$  |1| und einen von 1.006 für  $Nb_3Sn$  |9|.

Der Phasenübergang kündigt sich schon weit oberhalb der Umwandlungstemperatur  $T_m$  an. Bei  $V_3Si$  findet man röntgenographisch bereits bei 80 K Fluktuationen der Gitterkonstanten |11|, die auf die Transformation bei 21 K hinweisen. Ebenfalls

weit oberhalb  $T_m$  beobachtet man ein Weichwerden bestimmter Phononenzweige |14, 15| und eine starke Abnahme des Schermoduls |10, 12, 13|, der schließlich bei der Transformationstemperatur gegen Null geht. Mit Ramanstreuung |16| findet man schon bei 100 K sowohl an  $V_3Si$  als auch an  $Nb_3Sn$  eine Änderung optischer Phononenmoden. Dies wird den bereits bei dieser Temperatur vorhandenen tetragonalen "Mikrodomainen" zugeschrieben. Dieser Effekt ist bei nicht transformierenden Proben schwächer ausgeprägt, aber auch hier scheinen geringe Anteile einer tetragonalen Modifikation vorhanden zu sein. Möglicherweise deutet die anomal hohe Kompressibilität von  $V_3Si$ , wie sie bei Raumtemperatur unterhalb 10 kbar gemessen wird |17|, auch auf minimale Anteile einer tetragonalen Phase sogar schon bei Raumtemperatur hin.

Ungewöhnlich ist auch die Temperaturabhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten. An polykristallinem  $Nb_3Sn$  werden deutliche Abweichungen vom normalen Verlauf gemessen |19|. Bei Messungen an einem  $V_3Si$  Einkristall wird von Milewits und Williamson |18| ein anomal großer Ausdehnungskoeffizient über einen weiten Temperaturbereich in der Nähe von  $T_m$  beobachtet. Eine Anomalie besonderer Art findet man bei Messungen an polykristallinem  $V_3Si$ . Hier wird von Smith und Finlayson sogar ein negativer Ausdehnungskoeffizient gemessen |20|. Diese Anomalien des thermischen Ausdehnungskoeffizienten deuten auf ein ungewöhnlich anharmonisches Gitterpotential hin. Gestützt wird diese Annahme durch Messungen des Debye-Waller Faktors an  $V_3Si$  |21|. Aus dem Verhältnis des 300 K und des 78 K Wertes kann direkt die Änderung des mittleren Auslenkungsquadrates zwischen beiden Temperaturen berechnet werden. Dabei wird die Vermutung eines extrem anharmonischen Gitterpotentials bestätigt. Wegen der starken Anharmonizität

besetzen die Vanadiumkettenatome mit einer überraschend großen Wahrscheinlichkeit (ca. 25%) Positionen, die etwa um  $0.2 \text{ \AA}$  ( $a = 4,7 \text{ \AA}$ ) neben den regulären Gitterpositionen liegen.

Die geschilderten Effekte hängen zum Teil sehr stark von den Präparationsbedingungen ab. Dabei treten die größten Unterschiede zwischen Einkristallen und polykristallinen Proben auf. Bei  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  werden Transformationstemperaturen zwischen 45 K und 52 K gefunden [8, 12], je nach Probenzustand und Herstellungsbedingungen. Selbst an verschiedenen Bruchstücken eines Einkristalls werden mit Röntgen- und Neutronenstreuung unterschiedliche Werte der Umwandlungstemperatur gefunden [9, 26]. Manche Proben transformieren überhaupt nicht. Die Ursache hierfür liegt nach allgemeiner Auffassung in einer Störung der periodischen Gitterstruktur. Normalerweise sollten nur wohlgeordnete Proben mit einem hohen Restwiderstandsverhältnis transformieren. Bei stark gestörten Proben beobachtet man lediglich Vorläufer der Transformation, ohne daß die Probe selbst umwandelt [6]. Andere Autoren [22] vertreten die Meinung, daß das Transformationsverhalten einer Probe nicht vom Ordnungsgrad, sondern von der Anwesenheit einer zweiten, übergangsmetallärmeren Phase mit tetragonalen Struktur abhängt. Diese Phase soll der eigentliche Auslöser der Transformation sein.

Trotz der Fülle der Beobachtungen ist noch nicht geklärt, ob diese Umwandlung ein Phasenübergang erster oder zweiter Art ist [7, 9]. Eine Volumenänderung [23] oder eine spontane Verzerrung [7] beim Übergang, wie sie von einigen Autoren gefunden wird, deutet auf einen Übergang erster Art hin. Andere Autoren verneinen eine Volumenänderung [9] und erörtern die Möglichkeit eines Übergangs zweiter Art. In diesem

Fall folgt aus der Landau Theorie der Phasenübergänge, daß die tetragonale Verzerrung  $\epsilon = 1-a/c$  nicht der Ordnungsparameter sein kann [24]. Dieser soll vielmehr an die Auslenkungen der Kettenatome von ihrer Gleichgewichtslage gekoppelt sein [24, 25]. Bestimmte Muster für solche Auslenkungen ergeben sich aus Symmetrieüberlegungen (Abb. 2)

( $\Gamma_{15}(-)$ ,  $\Gamma_{25}(-)$ ,  $\Gamma_{15}(+)$ ,  $\Gamma_{12}(+)$ ) [25]. Die Auslenkung mit

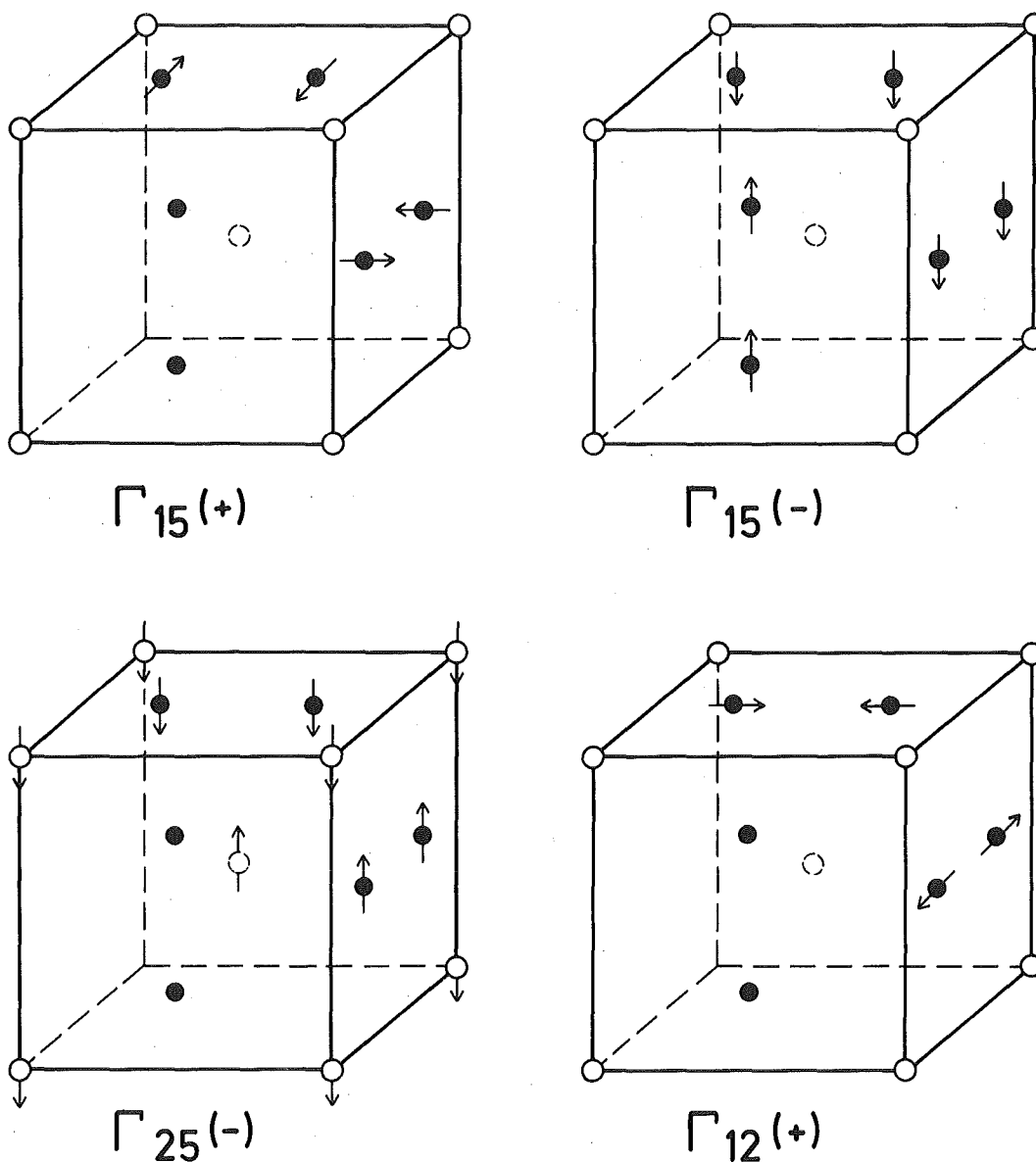


Abb. 2: Mögliche Auslenkungen der Atome in der Elementarzelle [25]

$\Gamma_{12}(+)$  Symmetrie entspricht einer Paarung der Kettenatome und steht damit in Zusammenhang zur Peierl's Instabilität. Sehr anschaulich ist die  $\Gamma_{15}(+)$  Symmetrie. Hier werden die Atome senkrecht zur Kettenrichtung ausgelenkt. Wenn man sich erinnert, daß die Kettenatome bei  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  etwa 10% dichter gepackt sind als in metallischem Niob, dann kann man sich diese Auslenkung als Mechanismus zur Entspannung der stark komprimierten Niobketten durch Vergrößerung des Atomabstandes nächster Nachbarn vorstellen. Solche Auslenkungen senkrecht zur Kettenrichtung bezeichnet man auch als "buckling". Wenn dieses "buckling" wie bei  $\Gamma_{15}(+)$  Symmetrie nur bei zwei Ketten auftritt, dann ist damit eine Symmetrierniedrigung von der kubischen in eine tetragonale Symmetrie verbunden. Diese Auslenkungen bestimmter Atome in der Elementarzelle führen im Beugungsbild zum Auftreten von zusätzlichen Reflexen, die in der unverzerrten Struktur fehlen. Bei  $\text{V}_3\text{Si}$  konnte mit Röntgenbeugung keiner dieser Reflexe nachgewiesen werden [25], während bei  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  mit Neutronenstreuung unter Normaldruck der 300 Reflex gefunden wurde [26], der auf Auslenkungen mit  $\Gamma_{12}(+)$  Symmetrie hinweist.

Aus dem bisher Aufgeführten wird deutlich, daß viele physikalische Eigenschaften - nicht zuletzt die Supraleitung - durch die strukturelle Instabilität einiger Verbindungen mit A15-Struktur stark beeinflußt werden. Wie am Beispiel der A15-Supraleiter auf Niobbasis schon gezeigt wurde, nimmt in diesen Verbindungen die Neigung zur Instabilität mit abnehmender Gitterkonstante zu. Dieses Verhalten legt es nahe, die Phasenstabilität durch Anwendung von Druck zu beeinflussen. Deshalb haben wir an transformierenden  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ -Proben bei verschiedenen Temperaturen (300 K - 4,2 K) Druckexperimente durchgeführt und dabei mit Röntgenbeugung das Transformationsverhalten untersucht. Aus unseren Messungen können weitere Hinweise zum Transformationsverhalten von  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  unter Druck gegeben werden.

## B. Experimentelle Technik

### B.1 Druckzelle

Die bei Druckexperimenten maximal erreichbaren Drücke sind durch die mechanische Festigkeit der bei der Konstruktion der Druckzelle benutzten Werkstoffe vorgegeben. Bei Drücken oberhalb 50 kbar können Druckzellen aus Edelstahl oder Hartmetall nicht mehr eingesetzt werden. Hier muß man auf den sehr harten Diamant zurückgreifen, der wegen seiner großen Sprödigkeit allerdings besondere Techniken zur Druckerzeugung erfordert.

In unserer Apparatur (Abb. 3) wird der Druck durch Gegeneinanderpressen zweier Diamantstempel erzeugt. Beide Diamantstempel, von jeweils 0.2 Karat Gewicht, sind in der Form einer sechzehneckigen flachen Pyramide geschliffen. Sie sind auf verschiebbare und gekreuzt angeordnete Halbzylinder aufgeklebt. Durch Verschieben und Verkippen dieser Halbzylinder können beide Druckflächen planparallel zueinander ausgerichtet werden. Zwischen den Druckflächen der beiden Diamanten befindet sich eine CuBe-Dichtungsscheibe mit einer Bohrung für das Druckübertragungsmedium und die Probe. Die CuBe-Dichtung schützt die Diamanten vor der Zerstörung durch Scherkräfte im Bereich der Druckflächen und konzentriert den radialen Druckabfall auf den Bereich außerhalb der Bohrung. Dadurch werden uniaxiale Druckkomponenten im Probenvolumen verhindert.

Als Druckübertragungsmedium hat sich NaCl im gesamten Temperaturbereich von 4.2 K bis Raumtemperatur bewährt. Da die Zustandsgleichung von NaCl sehr genau bekannt [28] und durch Eichmessungen [29] überprüft wurde, dient es gleichzeitig als Manometersubstanz zur Druckbestimmung.

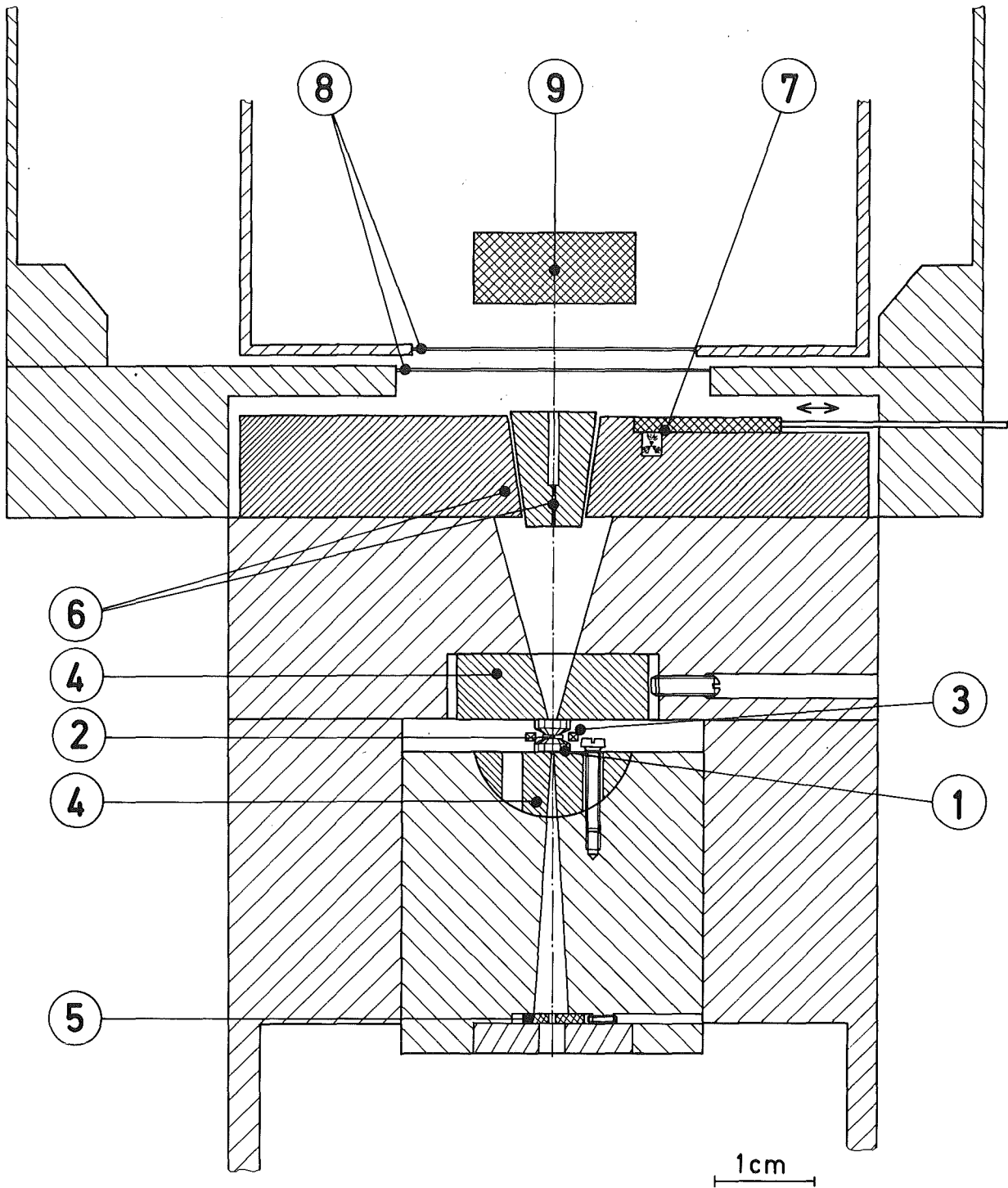


Abb. 3: Diamantdruckzange für röntgenographische Struktur-  
untersuchungen  
1 Druckdiamant -- 2 CuBe-Scheibe mit Probe -- 3 Induk-  
tionsspulen für Squid -- 4 Hartmetallwippen -- 5 Primär-  
blende -- 6 Kegelblende -- 7  $^{241}\text{Am}$  Eichpräparat --  
8 Berylliumfenster -- 9 Germanium Kristall

Zur Druckerzeugung werden beide Diamanten durch einen gasgefüllten Federbalg gegeneinander gepreßt. Als Druckmedium für den Federbalg ist nur Helium geeignet, da es sich bei 4.2 K bis zu 120 bar nicht verfestigt. Ein Heliumgasdruck von 50 bar übt eine Kraft von 900 kp auf die Diamanten aus und erzeugt einen Druck von über 200 kbar in der Bohrung der CuBe-Dichtung.

Mit einer solchen Diamantdruckzelle können die unterschiedlichsten Untersuchungen durchgeführt werden. Der Anwendungsbereich reicht von Leitfähigkeits- |30| und Suszeptibilitätsmessungen |31| über optische Untersuchungen |32| bis hin zur Ramanstreuung |33| unter hohem Druck. Besonders geeignet ist die Diamantdruckzelle jedoch für röntgenographische Strukturuntersuchungen |34, 35|. Wegen der niedrigen Ordnungszahl von Diamant wird die Röntgenstrahlung kaum absorbiert. Außerdem stören die einkristallinen Diamanten das Beugungsbild einer polykristallinen Probe nicht durch zusätzliche Reflexe.



## B.2 Röntgenographie

Röntgenographische Struktur- und Gitterkonstantenbestimmungen werden oft mit Anordnungen durchgeführt die sich vom Debye-Scherrer Verfahren ableiten. Hier wird die an einer polykristallinen Probe gebeugte monochromatische Strahlung entweder auf einem Film oder mit einem Zählrohr registriert. Anders als beim Debye-Scherrer Verfahren fällt bei einer energiedispersiven Meßmethode weißes Röntgenlicht, normalerweise das Bremsspektrum einer Wolframanode, auf die ebenfalls polykristalline Probe [36]. Mit einer Blende wird die unter einem festen Winkel  $2\theta$  abgebeugte Strahlung ausgefiltert, in einem Germaniumdetektor nach ihrer Energie analysiert und im nachfolgenden Vielkanalanalysator gesammelt. Dabei ergibt sich aus der Bragg-Gleichung folgende Abhängigkeit:

$$E(hkl) = \frac{hc}{2 \cdot d(hkl) \cdot \sin\theta}$$

Den verschiedenen Netzebenenabständen  $d(hkl)$  einer Probe können bestimmte Energien  $E(hkl)$  der gebeugten Strahlung zugeordnet werden, wenn man diese unter einem festen Winkel  $2\theta$  zum Primärstrahl analysiert.

Bei röntgenographischen Strukturuntersuchungen mit der Diamantzelle wird der maximale Beugungswinkel durch die Austrittsöffnung in den Hartmetallhalterungen für die Diamanten bestimmt. Aus Festigkeitsgründen kann diese nicht beliebig vergrößert werden. Bei den allgemein üblichen winkeldispersiven Verfahren ergeben sich je nach Probe mehr oder weniger große Beugungswinkel; z.B. für NaCl größer  $28^\circ$  wenn man  $\text{Cu } K_\alpha$  Strahlung benutzt. Deshalb sind diese Verfahren bei einer

Diamantzelle nur eingeschränkt anwendbar. Hier ist das energiedispersive Verfahren dem üblichen Debye-Scherrer Verfahren weit überlegen. Bei einem nutzbaren Energiebereich von 0-60 keV und einem Beugungswinkel  $2\theta$  von nur  $9^\circ$  liegt der niedrigstindizierte NaCl Reflex in der unteren Hälfte des Spektrums bei 27 keV. Im Beugungsspektrum sind neben den verschiedenen Braggreflexen grundsätzlich auch die Fluoreszenzlinien der Probe enthalten. Da sie bei bekannten Energien liegen, können sie eindeutig von den Braggreflexen unterschieden werden; eine Überlagerung mit diesen wird durch geeignete Wahl des Beugungswinkels (verschiedene Kegelblenden) verhindert.

Üblicherweise benutzt man bei Beugungsanordnungen nach dem energiedispersiven Verfahren möglichst kleine Detektorkristalle ( $\varnothing$  ca. 4 mm) zur Energieanalyse, da mit diesen kleinen Kristallen die beste Energieauflösung, d.h. die kleinste Linienbreite erreicht wird. Wegen der kleinen Detektorfläche ist die auf den Detektor abgebeugte Intensität allerdings sehr gering, deshalb sind extrem lange Meßzeiten erforderlich.

Benutzt man wie bei unserem Aufbau einen großflächigen Detektorkristall ( $\varnothing$  16 mm) in Verbindung mit einer Kegelblende (Abb. 4), so kann die Intensität auf das 800-fache gesteigert

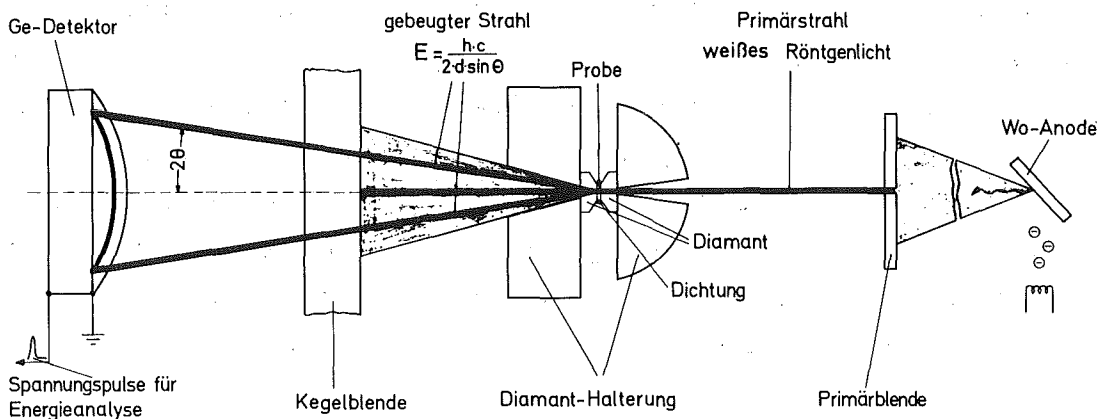


Abb. 4: Strahlengang bei röntgenographischen Strukturuntersuchungen nach dem energiedispersiven Beugungsverfahren

werden. Da sich die Linienbreite dabei nur verdreifacht, können mit dieser Anordnung die Energien von Braggreflexen in sehr viel kürzerer Zeit ohne Einbuße an Genauigkeit bestimmt werden. Lediglich Linien, die sehr nahe beieinanderliegen, können nicht mehr so gut aufgelöst werden; hier wird dann der Schwerpunkt dieser Linien bestimmt.

Bei dieser Anordnung mit der Kegelblende wird anstelle eines einzelnen Strahls ein ganzer Kegelmantel mit Öffnungswinkel  $2 \theta$  aus der gebeugten Strahlung ausgeblendet [35]. Die Probe als Quelle der gebeugten Strahlung befindet sich in der Kegelspitze. Über Distanzstifte wird der Abstand der Blende zur Probe bei verschiedenen Druckstufen konstant gehalten.

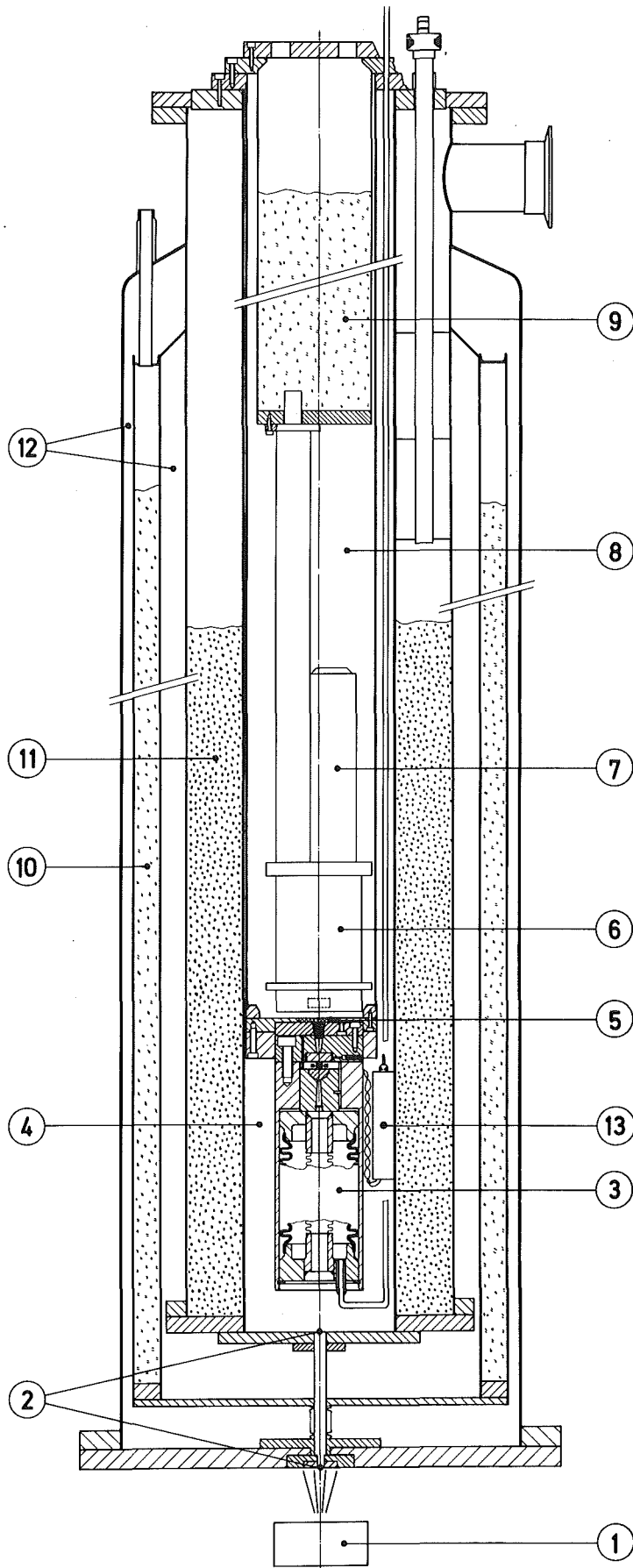
Die Spaltbreite der Kegelblende kann über den Durchmesser von Drähten, die zwischen Innen- und Außenkegel eingelegt werden, verändert werden. Dies ermöglicht eine Anpassung an unterschiedliche experimentelle Anforderungen. Ein kleiner Spalt ergibt eine bessere Auflösung bei geringerer Intensität, ein größerer dagegen maximale Intensität bei etwas verminderter Auflösung.

### B.3 Kryotechnik

Für Messungen bei 78 K und 4.2 K muß die Diamantdruckzelle in einen Kryostaten eingebaut werden. In der Kryostatenwand müssen dabei geeignete Röntgenfenster vorgesehen werden. Bei unserem Aufbau (Abb. 5) ist nur ein einziges, doppelwandiges Be-Fenster im Kryostatenboden erforderlich. Durch den Einbau des gesamten Detektorsystems in den innersten Kryostatenraum kann ein minimaler Abstand des Detektors von der Druckzelle erreicht werden, wodurch Beugungswinkel  $2\theta$  bis zu  $10^\circ$  möglich sind. Die Röntgenröhre sitzt direkt unter dem Kryostaten, wobei der Röhrenbrennfleck genau in der Kryostatenachse liegt.

Unabhängig von der Proben­temperatur müssen der Germaniumkristall und zwei Feldeffekttransistoren stets bei 78 K betrieben werden. Der Vorverstärker des Detektors, der zur Verminderung des Rauschens sehr nahe beim Germaniumkristall angebracht ist, muß wiederum bei Raumtemperatur betrieben werden. Zur thermischen Entkopplung ist der Germaniumkristall in ein separates Dewar eingebaut und zusammen mit dem Vorverstärker und einem Vorratsbehälter für Flüssigstickstoff in einem gesonderten Vakuumbehälter untergebracht. Durch mehrere Heizungen wird ein geeignetes Temperaturprofil, das den verschiedenen Betriebstemperaturen der einzelnen Komponenten angepaßt ist, erzeugt. Besonderer Aufwand mußte beim Vorverstärker getrieben werden. Wegen des Betriebs im Vakuum und damit verbundener verringerter Wärmeabgabe trat an einzelnen Bauteilen Überhitzung auf, die erst durch eine externe Wasserkühlung beseitigt werden konnte.

Mit einem an der Druckapparatur angebrachten SQUID kann der Übergang zur Supraleitung nachgewiesen werden.



- 1 Röntgenröhre
- 2 Be-Fenster
- 3 Federbalg
- 4 Austauschgasraum
- 5 Be-Fenster
- 6 Detektor
- 7 Vorverstärker
- 8 Isoliervakuum
- 9 LN2 Behälter für Detektorkühlung
- 10 LN2 Schild Kryostat
- 11 LHe Raum Kryostat
- 12 Isoliervakuum Kryostat
- 13 Squid Halterung

Abb. 5: Gesamtansicht des Aufbaus

## C. Durchführung der Messung

### C.1 Präparation der Druckzelle

Vor Beginn einer Messung müssen die Druckdiamanten, die CuBe-Dichtung und die Blenden justiert werden. Durch Verkippen und Verschieben der beiden Wippen, auf denen die Diamanten fixiert sind, kann zwischen beiden Druckflächen Planparallelität erreicht werden. Während der Einstellung werden durch ein Mikroskop Newtonsche Ringe beobachtet, die eine Abweichung von der Planparallelität anzeigen. Die Justierung ist beendet, wenn keine Interferenzmuster mehr über der Druckfläche zu erkennen sind. Dann wird die CuBe-Dichtung mit der Bohrung für die Probe eingebaut. Ohne Probe werden die Primär- und die Beugungsblende so justiert, daß ein Laserstrahl frei durch alle Bohrungen an Blenden und CuBe-Dichtung tritt. Eine feine Bohrung ( $\varnothing$  0.2 mm) in der Achse des Innenkegels ermöglicht die genaue Ausrichtung der Kegelblende. Nach der Justierung der Kegelachse wird über Distanzstifte der Abstand der Blende zur Probe auf einen aus Blendendaten berechneten Wert fixiert. Damit ist gewährleistet, daß die Probe genau in der Spitze des Blendenkegels sitzt und auch bei den verschiedenen Druckstufen nicht aus der Spitze herauswandert. Dann wird der Probenraum der CuBe-Dichtscheibe mit dem Druckübertragungsmedium und der Probe gefüllt.

Nach dem Zusammenbau der Druckzelle wird diese an der Unterseite des Detektoreinsatzes angeflanscht und der Balg zur Druckerzeugung angebracht. Die ganze Anordnung wird nun in den inneren Kryostateneinsatz eingebaut. Über Austauschgas ist die Druckapparatur thermisch an das umgebende Bad angekoppelt. Da die einzelnen Blenden der Druckapparatur schon vor dem Zusammenbau mittels Laserstrahl ausgerichtet wurden, muß nun nur noch der Brennfleck der Röntgenröhre auf die Blendenachse

gebracht werden. Dazu kann die Röhre auf einem Kreuzschlitten unter dem Kryostaten verschoben werden. Während der Justierung der Röhre wird mit Einkanaldiskriminatoren die Intensität eines Probenreflexes und die eines Kupferreflexes der CuBe-Dichtung gemessen. Die optimale Position der Röntgenröhre ist gefunden, wenn der Probenreflex maximale, der Kupferreflex minimale Intensität hat; dann trifft der Röntgenstrahl genau die Probe in der Bohrung der Dichtscheibe.

## C.2 Präparation der Nb<sub>3</sub>Sn Probe

Unsere Messungen wurden an zwei unterschiedlich hergestellten, polykristallinen Nb<sub>3</sub>Sn Proben durchgeführt. Probe 1 |39|, eine Sinterprobe, wurde bei Raumtemperatur gepreßt und dann bei 1400 K geglüht. Durch Messung der spezifischen Wärme konnte nachgewiesen werden, daß bei 4.2 K etwa 90% der Probe transformiert hat |40|. Ein Teil dieser Probe wurde fein zermörsert und in einer Siebkolonne nach der Korngröße fraktioniert. Für unsere Messungen wurde nur die feinste Fraktion mit Korndurchmessern < 15 µm benutzt. Probe 2 |41| wurde durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) hergestellt. Die Korndurchmesser lagen im Bereich 2.5-25 µm, wobei, wie unsere Messungen zeigten, überproportional viele große Körner vorhanden waren. Probe 2 transformiert, wie man aus Widerstandsmessungen sieht, bei 51 K |42|. Für die Messung wurde sie im Ausgangszustand belassen.

Zusammen mit NaCl als Eichsubstanz wurde das Nb<sub>3</sub>Sn in unsere Druckzelle eingebaut. Unsere Ergebnisse waren unabhängig davon, ob beide Substanzen gleichmäßig gemischt waren, oder ob eine Schichtung der Art NaCl/Nb<sub>3</sub>Sn/NaCl vorlag. Wegen des winzigen Probenraumes (0.005 mm<sup>3</sup>) wurde nur sehr wenig Probensubstanz benötigt; dabei wurde das Zellenvolumen jeweils zur Hälfte mit NaCl und Nb<sub>3</sub>Sn gefüllt.



### C.3 Auswertung

Nach Beendigung einer Messung wird das gesammelte Beugungsspektrum, das dazugehörige Eichspektrum und charakteristische Meßdaten auf einer Magnetplatte abgespeichert. Am Linienspektrum des  $^{241}\text{Am}$  Isotops wird die gesamte Meßelektronik geeicht. Anschließend wird das Beugungsspektrum (Abb. 6) ausgewertet.

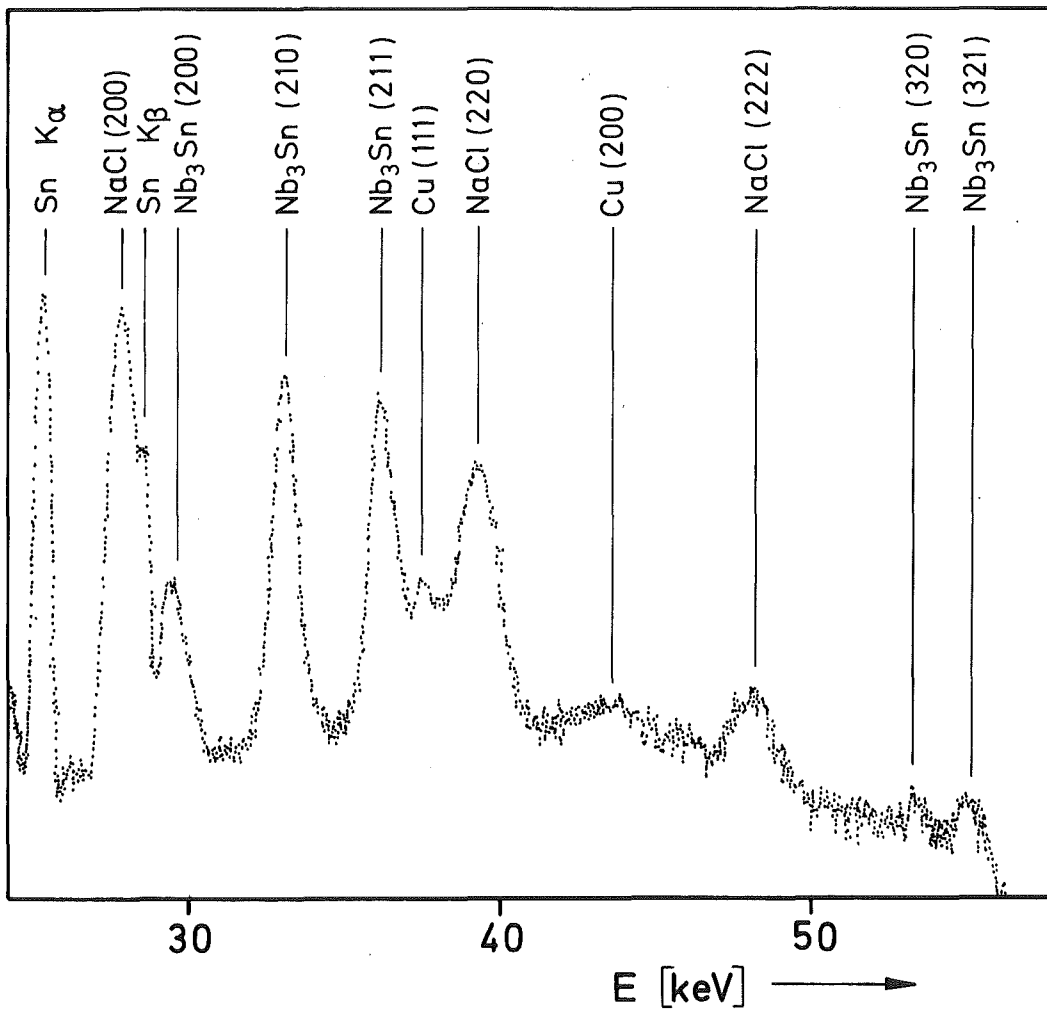


Abb. 6: Typisches Beugungsspektrum von  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  wie es während 40000 s gesammelt wurde. (Beugungswinkel  $2\theta = 9^\circ$ )  
(bei höheren Drücken nimmt die Intensität ab, dann verschwinden  $\text{NaCl}$  (222),  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  (320) und (321) im Rauschen)

Mit einem nichtlinearen "Least-Squares" Fitprogramm nach dem Marquardt Algorithmus [37] werden an die einzelnen Reflexe Gaußkurven angepaßt. Der benutzte Algorithmus verbindet die Vorteile des Gradientenverfahrens (schnelle Konvergenz) mit denen von Linearisierungsverfahren (exakte Bestimmung der optimalen Parameter) und wählt automatisch den günstigsten Mittelweg zwischen beiden. Aus den Fitparametern kann die genaue Energie und die Fläche eines Reflexes bestimmt werden. Sehr nahe beieinanderliegende Linien, wie sie etwa in einer tetragonalen Reflexgruppe der Nb<sub>3</sub>Sn Tieftemperaturphase mit einer relativen Aufspaltung von weniger als 0.003 vorhanden sind, können nicht mehr einzeln aufgelöst werden. Wegen der sehr hohen Intensität bei unserer Geometrie kann der Schwerpunkt dieser Reflexgruppe jedoch sehr genau bestimmt werden.

Wie schon kurz erwähnt wurde, führen einzelne große Körner, wie sie hauptsächlich bei Probe 2 vorhanden waren, zu einer Abweichung von der erforderlichen statistischen Netzebenenverteilung in der Probe. Dadurch ergeben sich im Beugungsbild Linienprofile, die deutlich von der Gaußkurve abweichen. Hier kann durch Anpassen einer Doppelgaußkurve an die gemessenen Linien häufig eine Verbesserung der Fitparameter erreicht werden. Dieser "Texturereffekt" verändert sich bei zunehmendem Druck wegen der Umlagerung einzelner Körner. Da beim Entlasten anders als beim Druckaufbau keine weitere nennenswerte Umlagerung der Körner mehr erfolgt, kann eine Hysterese in der  $\Delta d/d(p)$ -Kurve auftreten.

Die Programme zur Auswertung, die Eichprogramme, die Transferprogramme, die Programme zur Datenmanipulation und die Datensammelprogramme sind in FORTRAN erstellt. Daneben wurden Assemblerprogramme hauptsächlich für Steuer- und Überwachungs-routinen benutzt. Schließlich wurden für kurze Auswertungen

und Zwischenrechnungen BASIC Programme erstellt. Da das Betriebssystem RT-11 [38] den Parallelbetrieb von zwei Programmen, 'Foreground- und Background Job', ermöglicht, konnten die Auswertungen parallel zur Datenerfassung durchgeführt werden.

#### C.4 Ergebnisse an Nb<sub>3</sub>Sn

Bei unseren Messungen wurde die Netzebenenabstandsänderung unter Druck bei verschiedenen Temperaturen aus der Verschiebung des 210 und 211 Reflexes bestimmt. Das Ergebnis ist in Abb. 7-10 dargestellt. Die Abb. 7, 8 und 9 zeigen Messungen an Probe 1 bei Raumtemperatur, 78 K und 4,2 K. Die Messungen bei Raumtemperatur und eine Messung bei 78 K (offene Dreiecke) wurden mit einem Beugungswinkel  $2\theta = 9^\circ$  durchgeführt, dabei wurde ein Spektrum bei einer Spaltbreite von 13  $\mu\text{m}$  während 40000 s gesammelt. Bei allen anderen Meßreihen lag  $2\theta$  bei  $8^\circ$ ; hier wurde bei einer Spaltbreite von 75  $\mu\text{m}$  jeweils 2000 s gemessen. Für Probe 2 sind die Messungen bei den drei Temperaturen in Abb. 10 zusammengefaßt. Wegen der schon geschilderten, bei dieser Probe sehr ausgeprägten Textureffekte konnte bei 78 K der 211 Reflex nicht ausgewertet werden. Trotz des fehlenden Reflexes wird das qualitativ gleiche Verhalten der beiden Proben deutlich.

Bei Probe 1 zeigt die Messung bei 300 K noch den erwarteten Verlauf. Bei den Tieftemperaturmessungen treten jedoch deutliche Anomalien auf. Beim 210 Reflex erhält man zunächst keine Abnahme, sondern eher noch eine Zunahme des Netzebenenabstandes mit steigendem Druck; beim 211 Reflex hingegen treten nur kleine Abweichungen zur Raumtemperaturmessung auf. Bei höherem Druck erhält man bei allen Kurven einen normalen Verlauf. Bei 300 K wurde an Probe 1 aus der Steigung der Meßkurve für beide Reflexe der Kompressionsmodul bestimmt. Für den 210 Reflex ergab sich ein Wert von  $(1730 \pm 90)$  kbar, für den 211 Reflex einer von  $(1700 \pm 90)$  kbar. Beide Werte stimmen gut mit Werten aus Schallgeschwindigkeitsmessungen [10, 12] überein. Auf die Anomalie in der Druckabhängigkeit des Netzebenenabstandes wird im nächsten Abschnitt im Zusammenhang mit der Transformation eingegangen.

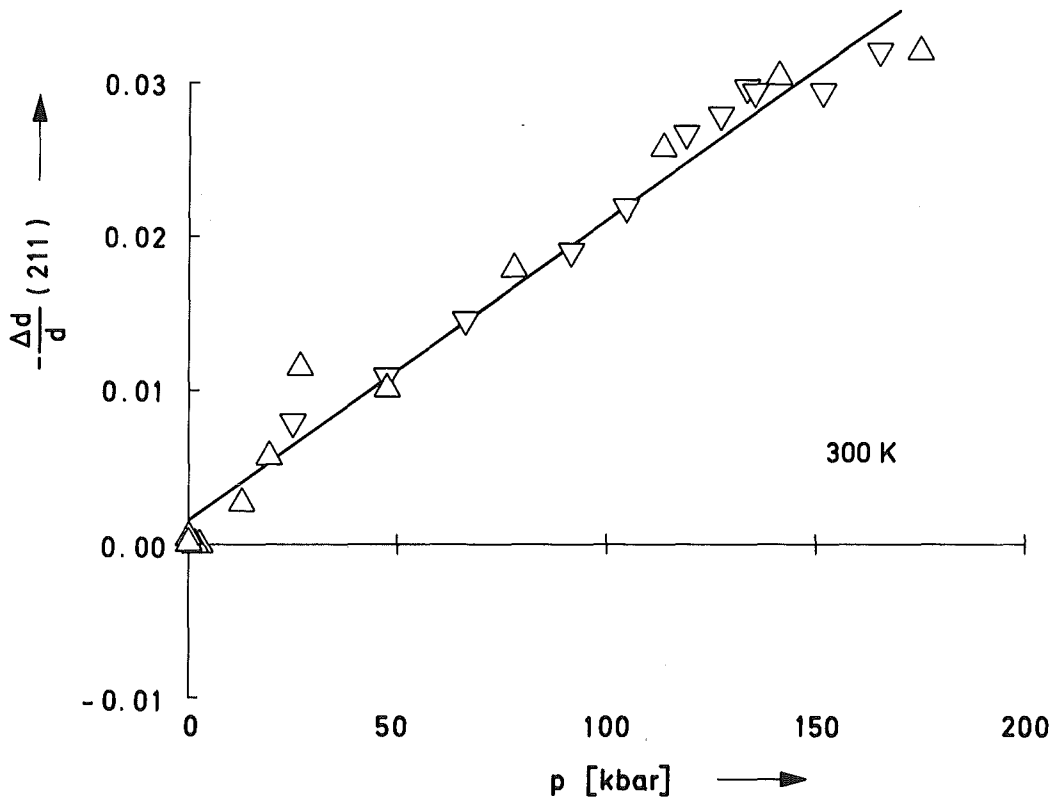
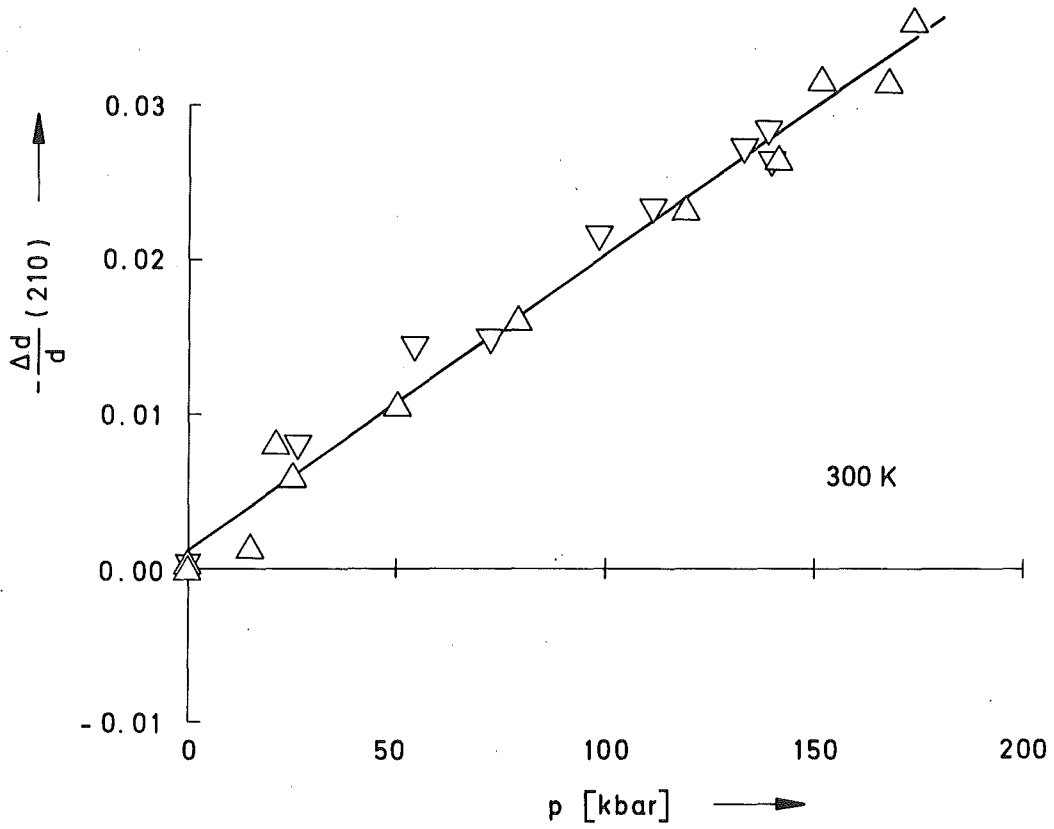


Abb. 7: Druckabhängigkeit des Netzebenenabstandes von  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  (Probe 1) bei 300 K

- $\Delta$  : zunehmender Druck
- $\nabla$  : abnehmender Druck

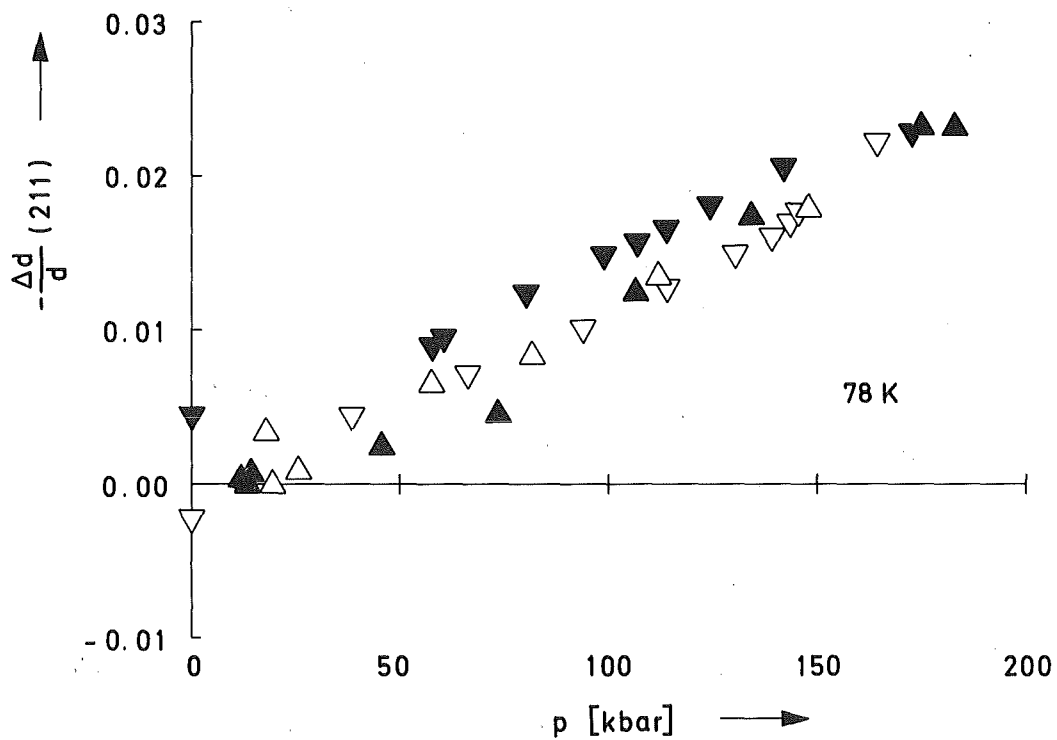
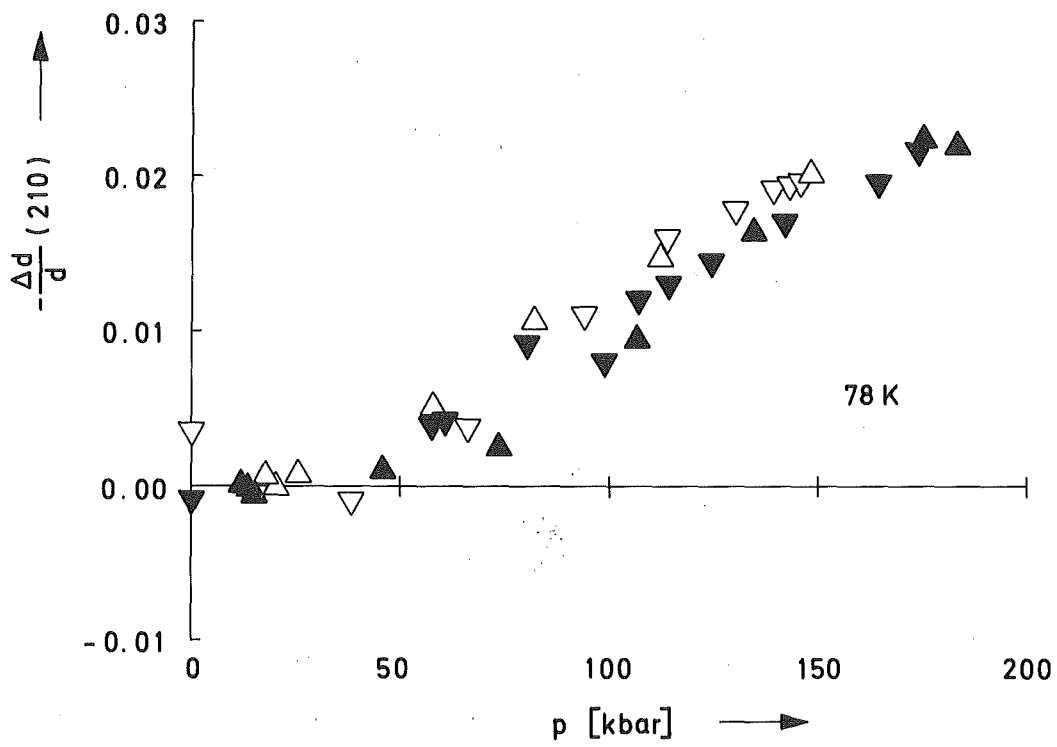


Abb. 8: Druckabhängigkeit des Netzebenenabstandes von  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  (Probe 1) bei 78 K

▲ : zunehmender Druck  
▼ : abnehmender Druck  
verschiedene Meßreihen

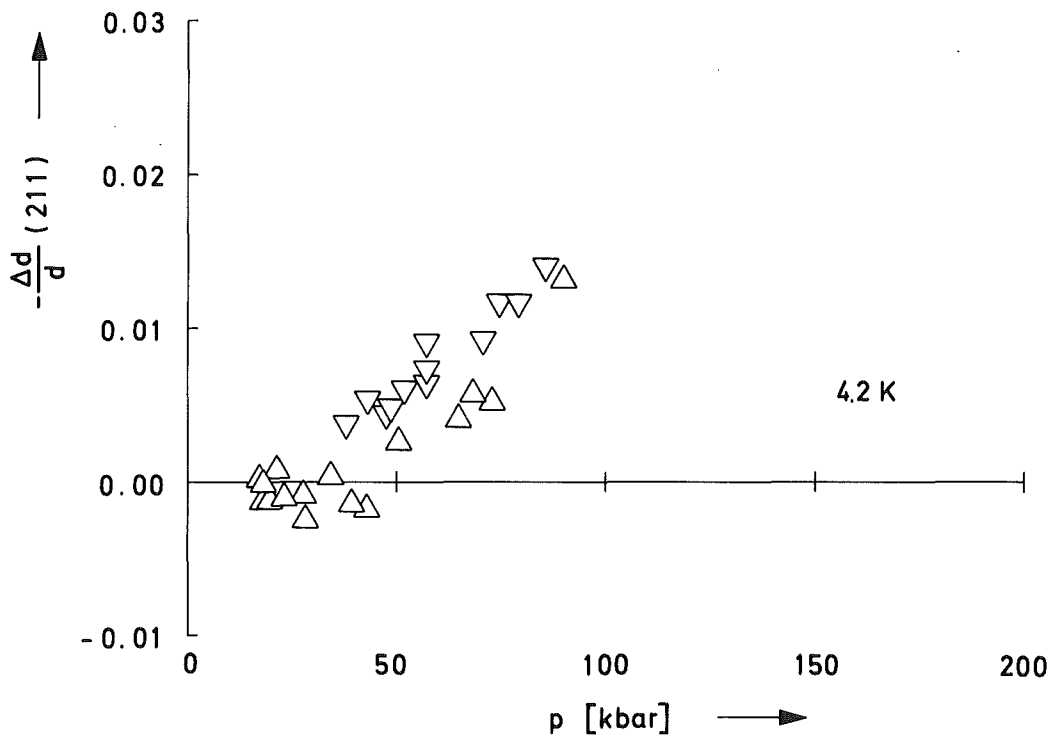
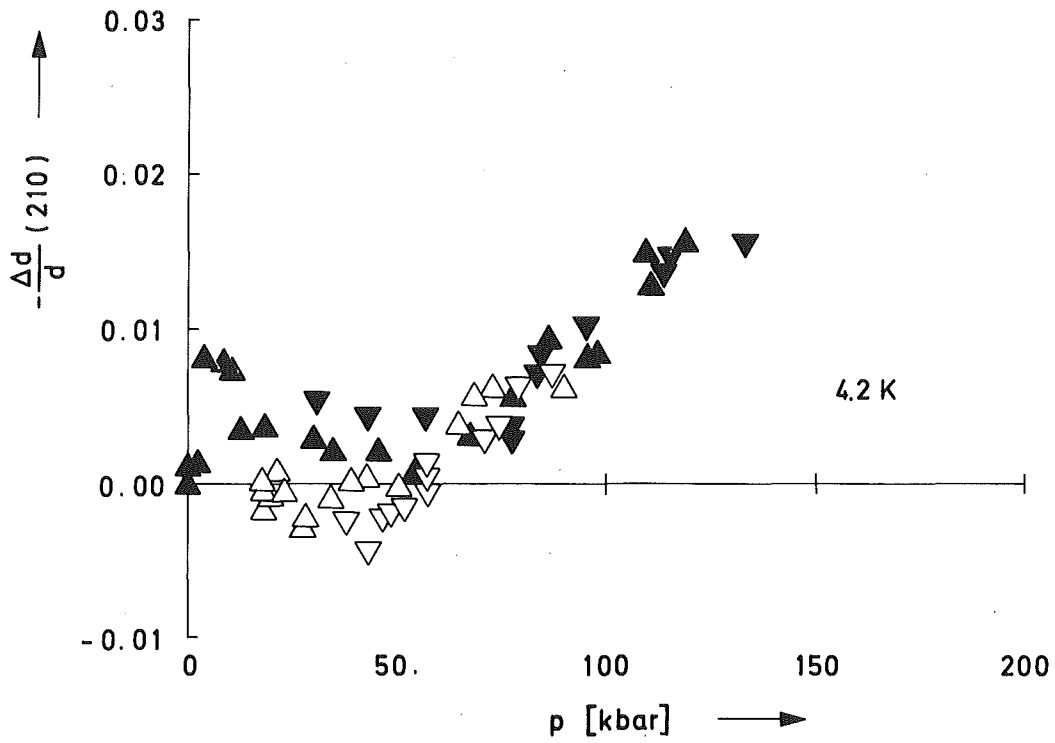


Abb. 9: Druckabhängigkeit des Netzebenenabstandes von  $Nb_3Sn$  (Probe 1) bei 4.2 K

▲ : zunehmender Druck  
▼ : abnehmender Druck  
verschiedene Meßreihen

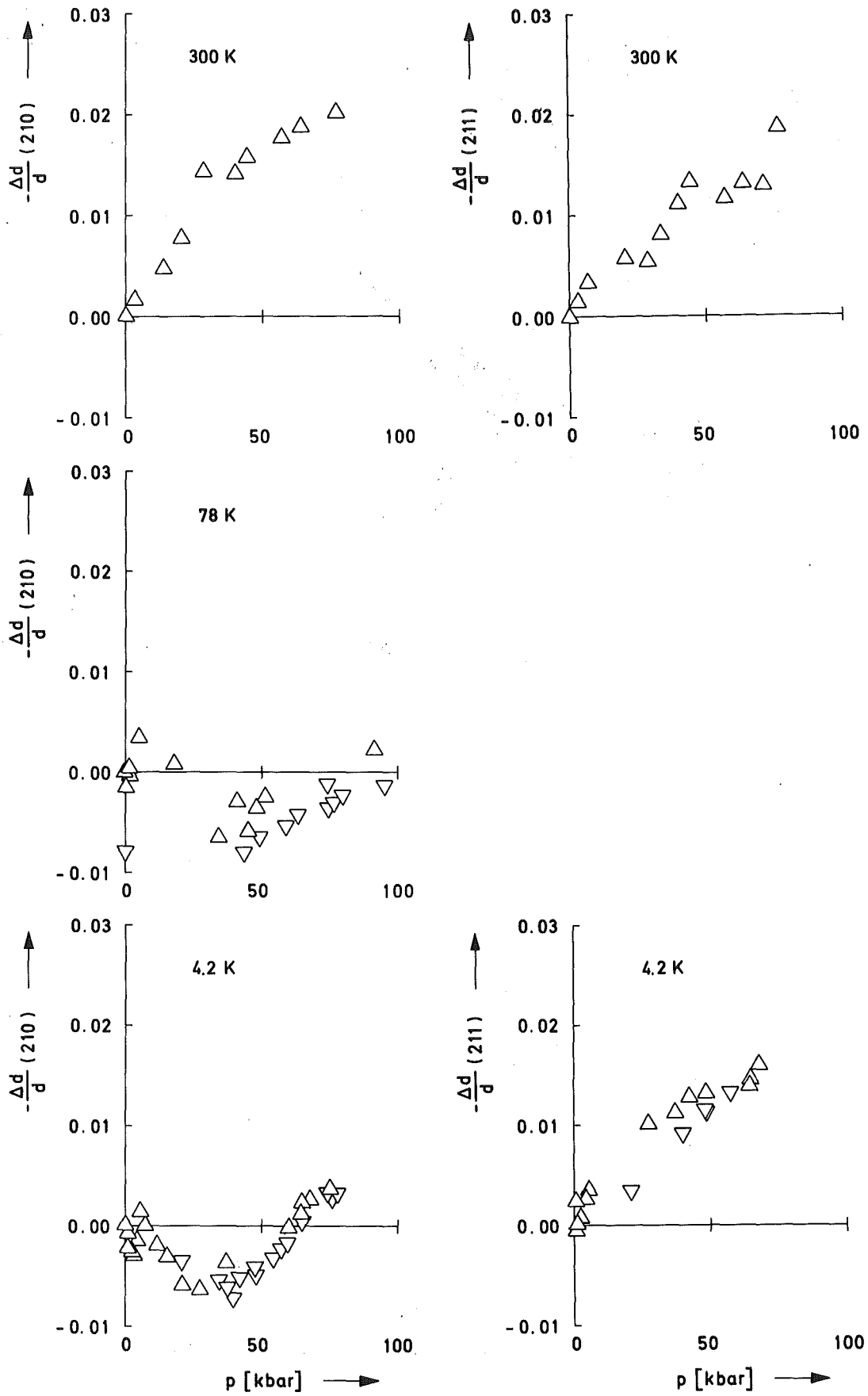


Abb. 10: Druckabhängigkeit des Netzebenenabstandes von  $Nb_3Sn$  (Probe 2) bei 300 K, 78 K und 4,2 K  
 $\Delta$  : zunehmender Druck  
 $\nabla$  : abnehmender Druck



#### D. Diskussion der Ergebnisse

Ein auffallendes Ergebnis unserer Messungen an  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  bei 78 K und 4.2 K ist die anomale Druckabhängigkeit des 210 Netzebenenabstandes, was einem konstanten oder sogar leicht zunehmenden Netzebenenabstand mit steigendem Druck gleichkommt. Während die Anomalie bei  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  nur beim 210 Reflex auftritt, findet man sie bei  $\text{Nb}_3\text{Al}$  auch beim 110 und 211 Reflex [43].

Diese anomale Druckabhängigkeit einiger Netzebenen ist bei einer stabilen Substanz unverständlich. Bei  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , das unter Normaldruck bei etwa 50 K von der kubischen A15-Phase in eine tetragonale umwandelt und bei dem diese Umwandlung durch äußeren Druck begünstigt wird [27], könnte die anomale Druckabhängigkeit der 210 Netzebene mit einer Volumenzunahme bei der Phasenumwandlung gedeutet werden. Es ist jedoch nicht vorstellbar, daß die Anwendung von Druck, der in Richtung einer Volumenverkleinerung wirkt, ausgerechnet eine Transformation fördert, die mit einer Volumenvergrößerung verbunden ist. Außerdem sollte dieser Effekt beim 210 und 211 Reflex zu gleichen Resultaten führen. Apparative Unzulänglichkeiten als Ursache der Anomalie können ausgeschlossen werden. Bei Kontrollmessungen an  $\text{Nb}_3\text{Ir}$ , wo keine Transformation erwartet wird, erhält man bei 78 K eine normale Druckabhängigkeit des Netzebenenabstandes, ohne Abweichungen vom erwarteten Verlauf [43].

Da die anomale Druckabhängigkeit des Netzebenenabstandes bei  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  nur beim 210 Reflex, nicht aber beim 211 Reflex auftritt, muß zunächst einmal geklärt werden, worin die Ursache für das unterschiedliche Verhalten der beiden Reflexe liegt. Dazu soll der röntgenographische Strukturfaktor  $F(hkl)$ , der die Intensität der einzelnen Reflexe bei Röntgenbeugung mitbestimmt, betrachtet werden. Sowohl in der kubischen A15-Struktur ( $\text{Pm}3\text{n}$ )

als auch in der tetragonalen Phase ( $P4_2/mmc$ ) tragen beide Atomarten gleich stark ( $2f_A+2f_B$ ) zum 211 Reflex bei, zum 210 Reflex hingegen tragen nur die Kettenatome bei ( $4f_A$ ) (Anhang). Die gemessene Anomalie im 210 Reflex legt also eine Besonderheit im Verhalten der Kettenatome nahe. Setzt man voraus, daß sich die Kettenatome im  $Nb_3Sn$  und im  $Nb_3Al$  bezüglich der Transformation etwa gleich verhalten, so erwartet man ein ähnliches Verhalten des 210 Reflexes in beiden Substanzen. Das unterschiedliche Verhalten des 211 Reflexes kann nur mit quantitativen Überlegungen erklärt werden. Dazu muß der atomare Streufaktor von Niob (ca. 31) mit dem von Zinn (ca. 39) und Aluminium (ca. 9) verglichen werden. Obwohl beide Atomarten gleich stark ( $2f_A+2f_B$ ) zum 211 Reflex beitragen, wird bei  $Nb_3Al$  der Beitrag der Al-Atome zur Intensität der gebeugten Strahlung, wegen der quadratischen Abhängigkeit vom Streufaktor, völlig von den viel stärker streuenden Nb-Atomen verdeckt. Bei  $Nb_3Sn$  hingegen kommt wegen des größeren atomaren Streufaktors der Sn-Atome der überwiegende Anteil der Intensität des 211 Reflexes von den Sn-Eckatomen. Die Anomalie in der Druckabhängigkeit eines Netzebenenabstandes tritt also immer dann auf, wenn die Niobketten überwiegend zur Intensität eines Reflexes beitragen. Damit steht sie in ursächlichem Zusammenhang zum Verhalten der Kettenatome und es bleibt nur noch die Frage zu klären, durch welches Verhalten die beobachtete Anomalie verursacht wird.

Die Umwandlung der kubischen A15-Struktur in eine tetragonale Phase führt im Beugungsbild zur Aufspaltung einiger kubischer Reflexe in zwei oder drei Linien, die wegen der kleinen tetragonalen Verzerrung sehr nahe beieinander liegen. Die Intensität ist unter diesen Linien gleichmäßig aufgeteilt (bei zwei Linien 2:1, bei drei Linien 1:1:1), und wenn sich das Volumen der Elementarzelle beim Übergang nicht ändert |9|,

dann bleibt der Schwerpunkt dieser Linien genau am Ort des Reflexes kubischer Struktur. Da bei unseren Messungen genau dieser Schwerpunkt der tetragonalen Linien bestimmt wird (Abschnitt B2 und C3), würde man keine Verschiebung der Reflexe beim Übergang von der kubischen in die tetragonale Phase erwarten.

Es wurde schon erwähnt, daß es Hinweise auf Auslenkungen der Kettenatome von ihrer regulären Gitterposition gibt. Aus Symmetriebetrachtungen werden von Perel und Batterman verschiedene Auslenkungsmuster ( $\Gamma_{15}(-)$ ,  $\Gamma_{25}(-)$ ,  $\Gamma_{15}(+)$ ,  $\Gamma_{12}(+)$ ) hergeleitet [25] (Abb. 2). Diese Auslenkungen der Atome in der Elementarzelle beeinflussen den Strukturfaktor und führen zur Intensitätsumverteilung unter den tetragonalen Linien eines bestimmten Reflexes (Anhang). Dadurch wird eine Schwerpunktsverschiebung des Reflexes bewirkt. Mehrerer Auslenkungsmuster können die von uns gefundene Anomalie verursachen. Dazu muß man nur annehmen, daß die Auslenkung und möglicherweise auch die tetragonale Verzerrung mit steigendem Druck zunehmen. Die durch diese Auslenkungen verursachte Schwerpunktsverschiebung der Braggreflexe soll einmal am Muster mit  $\Gamma_{15}(+)$  Symmetrie erläutert werden. In Abb. 11 ist die relative Verschiebung für den 210 und 211 Reflex als Funktion der Auslenkung aufgetragen. Da der quantitative Zusammenhang von Auslenkung und Achsenverhältnis  $a/c$  nicht bekannt ist, werden willkürlich drei verschiedene  $a/c$  Werte herausgegriffen ( $a/c = 1.01, 1.03, 1.05$ ). Der gemessene Verlauf des 210 und 211 Reflexes könnte z.B. mit relativen Auslenkungen von  $-0.06 a$  und mit einem  $a/c$  Wert von 1.03 erklärt werden. Bei größeren  $a/c$  Werten müßte man entsprechend kleinere Auslenkungen (Betrag) annehmen. Es kann hier keine quantitative Übereinstimmung mit unseren Messungen angestrebt werden, denn die Bestimmung von solch feinen Strukturen in der Elementarzelle ist aus nur zwei Reflexen auch nicht möglich. Hier soll nur ein mögliches Muster für die Auslenkung der Kettenatome

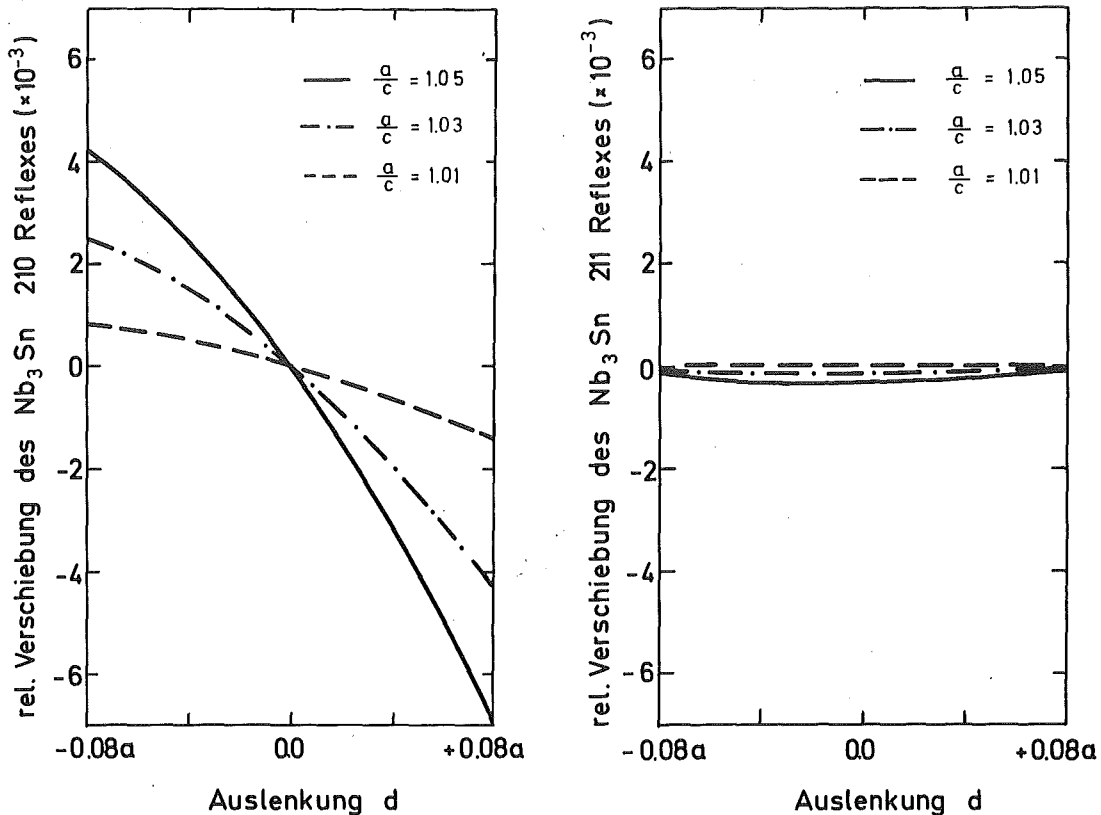


Abb. 11: Die berechnete Änderung des Schwerpunktes der beiden Nb<sub>3</sub>Sn-Reflexe in der tetragonalen Struktur als Funktion der Auslenkung d der Atome von ihrer Gleichgewichtslage ( $\Gamma_{15}^+$  Symmetrie (Abb. 2)). Verschiedene Kurven entsprechen unterschiedlichen a/c Werten

angegeben werden. Unabhängig vom speziellen Auslenkungsmuster ist aber in jedem Fall eine Symmetrierniedrigung in eine tetragonale Struktur mit einem bestimmten a/c Verhältnis notwendig, um die gemessene Reflexverschiebung zu erklären. Unsere Messungen bei 78 K deuten darauf hin, daß die Umwandlung von der kubischen A15-Struktur in eine tetragonale Phase schon bei kleinen Drücken beginnt und bei etwa 50 kbar abgeschlossen ist. In der tetragonalen Phase sind bestimmte Atome von ihrer regulären Gitterposition ausgelenkt, wobei diese Auslenkung mit zunehmendem Druck vergrößert wird, bis oberhalb von 50 kbar eine neue Gleichgewichtslage dieser Atome erreicht wird und die Auslenkung konstant bleibt. Die Transformation bei 78 K wird zum einen durch den äußeren Druck begünstigt [27], zum anderen kann die Transformation bei dieser Temperatur auch durch kleine Scherkräfte ausgelöst werden [44]. Bei 4.2 K hat

die Nb<sub>3</sub>Sn-Probe schon bei Normaldruck in eine tetragonale Phase umgewandelt, hier wird durch den äußeren Druck die Auslenkung der Atome von ihrer Gleichgewichtslage vergrößert, bis auch hier oberhalb etwa 50 kbar diese Auslenkung zum Stillstand kommt. Dann wird das gleiche Verhalten wie bei 78 K beobachtet.



E. Anhang

Strukturfaktoren  $F(hkl)$  der im Text aufgeführten Strukturen.

$$\text{Intensität } I(hkl) \sim |F(hkl)|^2$$

$$F(hkl) = n_A \cdot f_A + n_B \cdot f_B$$

$f_A, f_B$  : atomare Streufaktoren

$n_A, n_B$  : geometrische Strukturfaktoren für verschiedene Atome (A und B) (Werte in Tabelle 2)

$$n_A(hkl) = \sum_{i=1}^6 \exp(hx_i + ky_i + lz_i)2\pi i \quad (\text{Atom A})$$

$$n_B(hkl) = \sum_{i=1}^2 \exp(hx_i + ky_i + lz_i)2\pi i \quad (\text{Atom B})$$

$x_i, y_i, z_i$  : Koordinaten von Atom  $i$  in der Elementarzelle (Tabelle 1)

Raumgruppen der verschiedenen Strukturen |26|

kubisch (A-15)	RG	Pm3n
tetragonal ohne Verzerrung	RG	P4 <sub>2</sub> /mmc
tetragonal mit Verzerrung		
Symmetrie $\overline{1}_2(+)$	RG	P4 <sub>2</sub> /mmc
Symmetrie $\overline{1}_5(+)$	RG	P4 <sub>2</sub> /m
Symmetrie $\overline{1}_5(-)$	RG	P4 <sub>2</sub> mc
Symmetrie $\overline{2}_5(-)$	RG	P $\overline{4}$ m2

Berechnung der Schwerpunktslage eines Reflexes bei tetrago-  
naler Symmetrie mit geringer Verzerrung  $\epsilon = 1-a/c$  und einer  
bestimmten Auslenkung der Atome von ihrer Gleichgewichtslage.

$$\langle d(\text{HKL}) \rangle = \frac{|F(\text{hkl})|^2 \cdot d(\text{hkl}) + |F(\text{klh})|^2 \cdot d(\text{klh}) + |F(\text{lhk})|^2 \cdot d(\text{lhk})}{|F(\text{hkl})|^2 + |F(\text{klh})|^2 + |F(\text{lhk})|^2}$$

$\langle d(\text{HKL}) \rangle$  : Schwerpunkt der verschiedenen Netzebenen hkl eines  
Reflexes

$d(\text{hkl})$  : Netzebenenabstand einer bestimmten hkl Ebene

Die zu einer bestimmten Auslenkung gehörenden Strukturfa-  
ktoren  $F(\text{hkl})$  wurden mit dem gleichen Programm wie die Werte  
in Tabelle 2 berechnet.



Tabelle 1:

Atompositionen in der Elementarzelle (nach [25],[26])

Eckatom B, Kettenatom A

Atomart	kubisch/tetragonal ohne Verzerrung			tetragonal mit Verzerrung d											
				[15(-)]			[25(-)]			[15(+)]			[12(+)]		
A	1/2	0	1/4	1/2	0	1/4+2d	1/2	0	1/4	1/2	0	1/4	1/2	0	1/4
A	1/2	0	3/4	1/2	0	3/4+2d	1/2	0	3/4	1/2	0	3/4	1/2	0	3/4
A	0	1/4	1/2	0	1/4	1/2-d	0	1/4	1/2+d	d	1/4	1/2	0	1/4-d	1/2
A	0	3/4	1/2	0	1/4	1/2-d	0	1/4	1/2+d	-d	1/4	1/2	0	3/4+d	1/2
A	1/4	1/2	0	1/4	1/2	-d	1/4	1/2	-d	1/4	1/2+d	0	1/4+d	1/2	0
A	3/4	1/2	0	3/4	1/2	-d	3/4	1/2	-d	3/4	1/2-d	0	3/4-d	1/2	0
B	0	0	0	0	0	0	0	0	-d	0	0	0	0	0	0
B	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2+d	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2

Tabelle 2:

Geometrische Strukturparameter der A-15 Verbindungen (Eckatom B, Kettenatom A)

hk1	kubisch/tetrasonal ohne Verzerrung				tetrasonal mit Verzerrung d=0.01																
	nB		nA		Γ15(-)				Γ25(-)				Γ15(+)				Γ12(+)				
	REAL	IMAG	REAL	IMAG	REAL	IMAG	REAL	IMAG	REAL	IMAG	REAL	IMAG	REAL	IMAG	REAL	IMAG	REAL	IMAG	REAL	IMAG	
100	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.00	0.00	0.00	0.00	-0.13	0.00
010	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00
001	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.13	-0.00	-0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
110	2.00	0.00	-2.00	0.00	2.00	0.00	-2.00	0.00	2.00	0.00	-2.00	0.00	2.00	0.00	-2.00	0.00	2.00	0.00	-1.75	0.00	0.00
011	2.00	0.00	-2.00	0.00	2.00	0.00	-2.00	0.13	2.00	0.00	-2.00	0.13	2.00	0.00	-2.00	0.00	2.00	0.00	-2.13	0.00	0.00
101	2.00	0.00	-2.00	0.00	2.00	0.00	-2.00	0.13	2.00	0.00	-2.00	-0.13	2.00	0.00	-2.00	0.00	2.00	0.00	-2.13	0.00	0.00
111	0.00	0.00	-0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.00	-0.13	-0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	0.00	0.00	0.00	-0.00	0.00
111	0.00	0.00	-0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.00	-0.13	-0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	0.00	0.00	0.00	-0.00	0.00
111	0.00	0.00	-0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.00	-0.13	-0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	0.00	0.00	0.00	-0.00	0.00
200	2.00	0.00	2.00	0.00	2.00	0.00	2.00	0.00	2.00	0.00	2.00	0.00	2.00	0.00	1.98	0.00	2.00	0.00	2.02	0.00	0.00
020	2.00	0.00	2.00	0.00	2.00	0.00	2.00	0.00	2.00	0.00	2.00	0.00	2.00	0.00	1.98	0.00	2.00	0.00	2.02	-0.00	0.00
002	2.00	0.00	2.00	0.00	2.00	0.00	2.03	-1.00	1.98	0.00	1.97	0.00	2.00	0.00	2.00	0.00	2.00	0.00	2.00	0.00	0.00
210	0.00	0.00	4.00	0.00	0.00	0.00	4.00	0.00	0.00	0.00	4.00	0.00	0.00	0.00	3.75	0.00	0.00	0.00	4.11	0.00	0.00
021	0.00	0.00	4.00	-0.00	0.00	0.00	3.99	-0.25	-0.00	-0.13	3.99	0.00	0.00	0.00	3.98	0.00	0.00	0.00	3.98	0.00	0.00
102	0.00	0.00	4.00	0.00	0.00	0.00	3.92	0.25	0.00	-0.25	3.98	0.25	0.00	0.00	4.00	0.00	0.00	0.00	3.87	0.00	0.00
211	2.00	0.00	2.00	0.00	2.00	0.00	2.00	-0.13	2.00	0.00	2.00	-0.13	2.00	0.00	2.25	0.00	2.00	0.00	1.86	0.00	0.00
121	2.00	0.00	2.00	0.00	2.00	0.00	2.00	-0.13	2.00	0.00	2.00	0.13	2.00	0.00	1.75	0.00	2.00	0.00	1.86	0.00	0.00
112	2.00	0.00	2.00	0.00	2.00	0.00	1.94	0.50	1.98	0.00	2.00	0.00	2.00	0.00	2.00	0.00	2.00	0.00	2.25	0.00	0.00
220	2.00	0.00	-2.00	-0.00	2.00	0.00	-2.00	-0.00	2.00	0.00	-2.00	-0.00	2.00	0.00	-1.97	-0.00	2.00	0.00	-1.97	-0.00	-0.00
022	2.00	0.00	-2.00	-0.00	2.00	0.00	-1.94	-0.50	1.98	0.00	-2.00	-0.50	2.00	0.00	-2.02	-0.00	2.00	0.00	-1.98	-0.00	-0.00
202	2.00	0.00	-2.00	-0.00	2.00	0.00	-1.94	-0.50	1.98	0.00	-2.00	0.50	2.00	0.00	-2.02	-0.00	2.00	0.00	-1.98	-0.00	-0.00
221	0.00	-0.00	0.00	-0.00	0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.13	0.00	0.25	0.00	-0.00	0.00	-0.00	0.00	-0.00	0.00	-0.00	-0.00
122	0.00	-0.00	0.00	-0.00	0.00	-0.00	-0.05	0.75	0.00	-0.25	0.02	-0.25	0.00	-0.00	-0.25	-0.00	0.00	-0.00	-0.11	-0.00	-0.00
212	0.00	-0.00	0.00	-0.00	0.00	-0.00	0.05	-0.75	0.00	-0.25	-0.02	-0.25	0.00	-0.00	-0.25	-0.00	0.00	-0.00	0.11	-0.00	-0.00
222	2.00	0.00	-6.00	-0.00	2.00	0.00	-5.91	0.00	1.98	0.00	-5.97	-0.00	2.00	0.00	-5.97	-0.00	2.00	0.00	-5.97	-0.00	-0.00
222	2.00	0.00	-6.00	-0.00	2.00	0.00	-5.91	0.00	1.98	0.00	-5.97	-0.00	2.00	0.00	-5.97	-0.00	2.00	0.00	-5.97	-0.00	-0.00
222	2.00	0.00	-6.00	-0.00	2.00	0.00	-5.91	0.00	1.98	0.00	-5.97	-0.00	2.00	0.00	-5.97	-0.00	2.00	0.00	-5.97	-0.00	-0.00

F. *Literaturverzeichnis*

- |1| B.W. Batterman, C.S. Barrett  
Phys. Rev. 145, 296 (1966)
- |2| R.N. Bhatt, W.L. McMillan  
Phys. Rev. B 14, 1007 (1976)
- |3| J. Labbe, J.J. Friedel  
J. Phys. Radium 27, 708 (1966)
- |4| L.F. Mattheis  
Phys. Rev. B 12, 2161 (1975)
- |5| L.P. Gorkov  
JETP Lett. 17, 379 (1973)
- |6| L.J. Vieland  
J. Phys. Chem. Sol. 31, 1449 (1970)
- |7| L.J. Vieland, R.W. Cohen, W. Rehwald  
Phys. Rev. Lett. 26, 373 (1971)
- |8| K.J. Vieland  
J. Phys. Chem. Sol. 33, 581 (1972)
- |9| R. Mailfert, B.W. Batterman, J.J. Hanak  
Phys. stat. sol. 32, K67 (1969)
- |10| L.R. Testardi, T.B. Bateman  
Phys. Rev. 154, 402 (1967)
- |11| J.B. Hastings, G. Shirane, S.J. Williamson  
Phys. Rev. Lett. 43, 1249 (1979)
- |12| W. Rehwald  
Phys. Lett. 27A, 287 (1968)
- |13| W. Rehwald, M. Rayl, R.W. Cohen, G.D. Cody  
Phys. Rev. B 6, 363 (1972)
- |14| P. Schweiß  
Progress Report KfK-2054, 12 (1974)

- |15| E. Schneider, N. Nücker, W. Reichardt  
Progress Report KfK-2183, 25 (1975)
- |16| S. Schicktanz, R. Kaiser, E. Schneider, W. Glaser  
Phys. Rev. B 22, 2386 (1980)
- |17| R.D. Blaugher, A. Taylor, M. Ashkin  
Phys. Rev. Lett. 23, 292 (1974)
- |18| M. Milewits, S.J. Williamson  
Journ. de Phys. C 6, 408 (1978)
- |19| T.F. Smith, T.R. Finlayson, R.N. Shelton  
J. Less Comm. Met. 43, 21 (1975)
- |20| T.F. Smith, T.R. Finlayson, A. Taft  
Commun. Phys. 1, 167 (1976)
- |21| J.L. Staudenmann, L.R. Testardi  
Phys. Rev. Lett. 43, 40 (1979)
- |22| R. Madar, J.P. Senateur, R. Fruchart  
J. sol. stat. Chem. 28, 59 (1979)
- |23| H.W. King, F.H. Cocks, J.T.A. Pollock  
Phys. Lett. 26A, 77 (1967)
- |24| P.W. Anderson, E.I. Blount  
Phys. Rev. Lett. 14, 217 (1965)
- |25| J. Perel, B.W. Batterman, E.I. Blount  
Phys. Rev. 166, 616 (1968)
- |26| G. Shirane, J.D. Axe  
Phys. Rev. B 4, 2957 (1971)
- |27| C.W. Chu  
Phys. Rev. Lett. 33, 1283 (1974)
- |28| D.L. Decker  
J. Appl. Phys. 42, 3239 (1971)
- |29| K. Syassen  
Dissertation, Uni. Stuttgart (1974)

- |30| K.J. Dunn, F.B. Bundy  
Rev. Sci. Instrum. 49, 365 (1978)
- |31| D.U. Gubser, A.W. Webb  
Phys. Rev. Lett. 35, 104 (1975)
- |32| G.J. Piermarini, S. Block  
Rev. Sci. Instrum. 46, 973 (1975)
- |33| R.S. Hawke, K. Syassen, W.B. Holzapfel  
Rev. Sci. Instrum. 45, 1598 (1974)
- |34| K. Syassen, W.B. Holzapfel  
Rev. Sci. Instrum. 49, 1107 (1978)
- |35| E. Thorwarth, M. Dietrich  
Rev. Sci. Instrum. 50, 768 (1979)
- |36| B.C. Giessen, G.E. Gordon  
Science 159, 973 (1968)
- |37| D.W. Marquardt  
J. Soc. Ind. Appl. Math. 11, 431 (1963)
- |38| DEC RT-11 Single User Betriebssystem
- |39| Freundlicherweise von H. Rietschel IAK, KfK überlassen
- |40| A. Junod, J. Müller, H. Rietschel  
J. Phys. Chem. Sol. 39, 317 (1978)
- |41| Freundlicherweise von G.W. Webb, Univ. of Calif., San Diego  
überlassen
- |42| G.W. Webb  
Private Mitteilung
- |43| R. Weidemann  
Diplomarbeit Universität Karlsruhe (1981)
- |44| R. Flükiger  
Applied Superconductivity Conf. '80, Santa Fe, NM,  
29. September - 2. October 1980