

KfK 3651  
Dezember 1983

# **Röntgenographische Untersuchung des Systems $\text{Nb}_3\text{Ge}$ unter hohem Druck**

H. Schneider  
Institut für Technische Physik

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE  
Institut für Technische Physik

KfK 3651

Röntgenographische Untersuchung des Systems Nb<sub>3</sub>Ge  
unter hohem Druck \*

Helmut Schneider

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

\* von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe  
(TH) genehmigte Dissertation

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

## Zusammenfassung

In einer Diamantdruckzelle wurde das Kompressionsverhalten von A15-Supraleitern mittels energiedispersiver Röntgenbeugung bei Drücken bis zu 120 kbar und Temperaturen zwischen 300 K und 4 K untersucht.

Dabei zeigte sich im Falle der Hoch T<sub>c</sub>-Supraleitung auf Niob-basis eine ausgeprägte Anomalie in der Druckabhängigkeit des Netzebenenabstandes bei 78 K und 4 K.

Diese Anomalie kann durch eine periodische Auslenkung des Niob-Untergitters verbunden mit tetragonaler Symmetrie der Einheitszelle erklärt werden.

X-ray investigation of Nb<sub>3</sub>Ge under high pressure

## Abstract

The compressional behavior of A15-superconductors was investigated in a diamond anvil apparatus using energy dispersive X-ray diffraction at pressures up to 120 kbar and temperatures between 300 K and 4 K.

A pronounced anomaly in the pressure dependence of the lattice spacing was observed in the case of the high-T<sub>c</sub> superconductors based on Niobium at 78 K and 4 K.

This anomaly can be explained by a periodic sublattice displacement of the Niobium atoms together with tetragonal symmetry.

## INHALT:

Einleitung	1
Experimentelles	
1. Druckzelle	5
2. Röntgenographie	7
3. Kryotechnik	9
4. Präparation der Druckzelle und Messung	11
5. Die Proben	17
Meßergebnisse und Diskussion	20
Gitterinstabilität in A15-Verbindungen: Eine Folge des Elektronensystems	38
Zusammenfassung	50
Literaturverzeichnis	51

## EINLEITUNG

Supraleiter vom Typ A<sub>3</sub>B mit A<sub>15</sub>-Struktur sind wegen ihrer hohen Übergangstemperaturen T<sub>c</sub> für das Verständnis der Supraleitung und deren technische Anwendung von großem Interesse. Besonders gründlich untersucht sind die Verbindungen des Niobs und des Vanadiums mit Nichtübergangselementen.

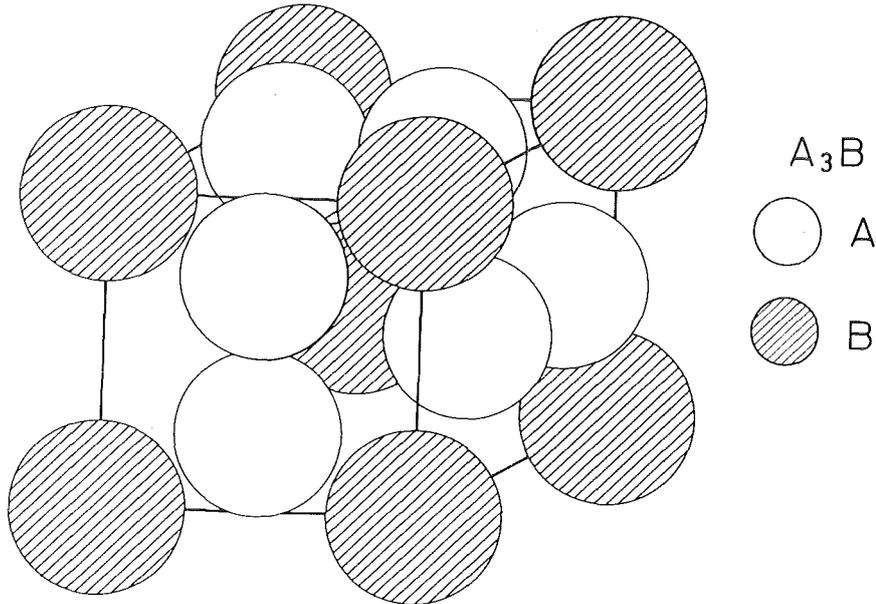
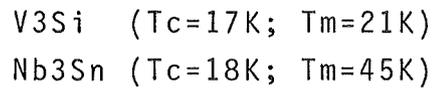


Abb. 1: Die Elementarzelle der kubischen A<sub>15</sub>-Struktur  
mögliche A-Atome: V, Nb  
mögliche B-Atome: Al, Si, Ga, Ge, Sn, Ir

Hoch-T<sub>c</sub> Supraleiter dieser Kristallklasse weisen bei tiefen Temperaturen Anomalien auf. So nimmt zum Beispiel die magnetische Suszeptibilität mit fallender Temperatur stark zu /1/ und auch der Knight-Shift zeigt eine Temperaturabhängigkeit /2/. Raman Streuungen /3/ zeigen bei verschiedenen A<sub>15</sub>-Substanzen Anomalien in Frequenzverschiebung und Breite der Raman Linie. Bei tiefen Temperaturen beobachtet man ein je nach Substanz unterschiedlich

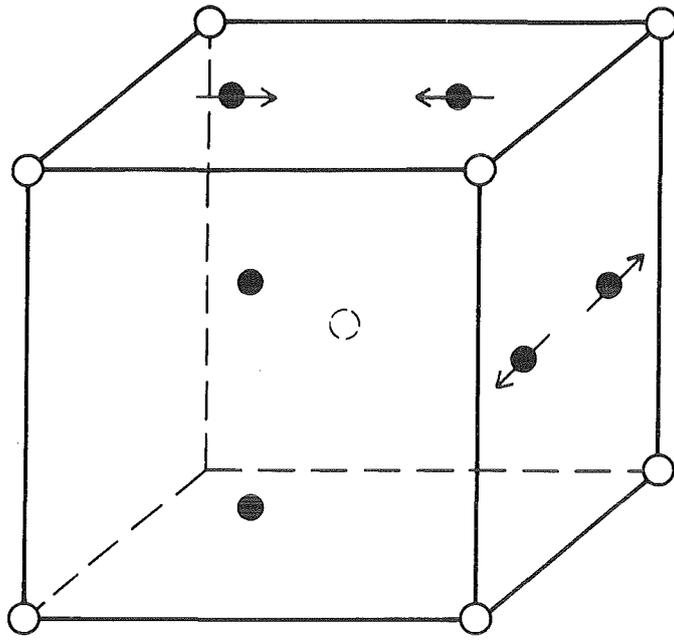
starkes Abnehmen des Schermoduls /4,5,6/, was bei den zwei Substanzen  $V_3Si$  bei  $T_m=21K$  /7/ und beim  $Nb_3Sn$  bei  $T_m=45K$  /8/ zu einer Umwandlung von einer kubischen in eine tetragonale Phase führt. Die Umwandlungstemperatur  $T_m$  liegt stets oberhalb von  $T_c$ .



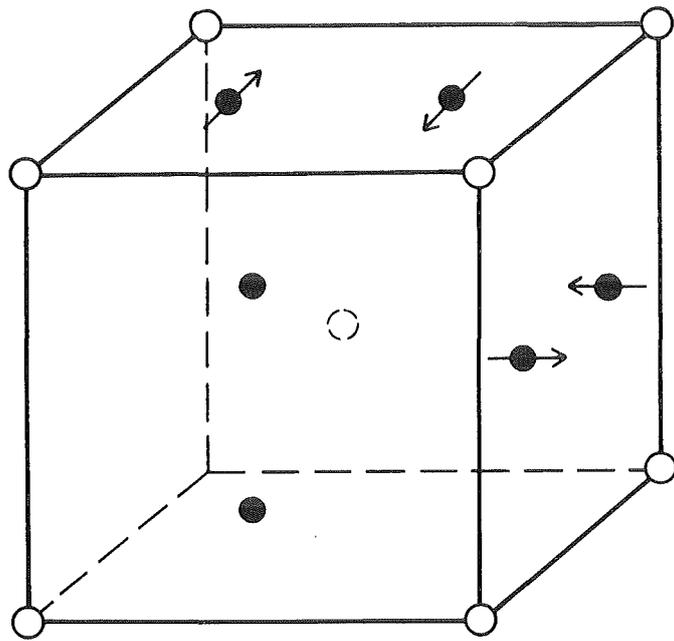
Bereits weit oberhalb von  $T_m$  zeigen diese beiden Substanzen als Vorläufer-Effekt der strukturellen Instabilität Gitterinstabilitäten, die sich beispielsweise darin äußern, daß bestimmte Phononenzweige weich werden (Phonon Softening) /9,10,11/. Einige Autoren /3/ glauben solche Vorläufer-Effekte bis herauf zu 250K zu sehen.

Die tetragonale Phase ist mit einer periodischen Verrückung des Nb-Untergitters verbunden. Abb. 2 zeigt mögliche Auslenkungen der Atome in der Elementarzelle /12/.

1971 fanden Shirane und Axe /13/ beim  $Nb_3Sn$  eine Auslenkung der Niob-Kettenatome, die der  $\Gamma_{12}$  optischen Phononmode entspricht ("Dimerisierung"). Erst kürzlich wurde die Größe und die Richtung dieser Untergitterverrückung experimentell mittels Röntgen- und Neutronenstreuung ermittelt /14/. Rechnungen von Weber und Mattheiss /15/ am tetragonalen  $Nb_3Sn$  zeigen, daß für diese periodischen Auslenkungen eine  $p(\delta)$ - $d(\sigma)$  Hybridisierung der Wellenfunktionen der Niob-Kettenatome innerhalb einer Kette wesentlich ist.



$\Gamma_{12}$



$\Gamma_{15}'$

Abb. 2: mögliche Auslenkungen in der A15-Elementarzelle

Da die A15-Supraleiter Nb<sub>3</sub>Sn und V<sub>3</sub>Si bei tiefen Temperaturen eine strukturelle Umwandlung zeigen und die A-Atome in diesen Verbindungen etwa 10 % dichter gepackt sind als in metallischem Niob bzw. metallischem Vanadium, lag es nahe, Druckexperimente durchzuführen, um diese strukturelle Instabilität besser zu verstehen.

Solche Untersuchungen an Nb<sub>3</sub>Sn /16/ und Nb<sub>3</sub>Al /17/ zeigen, daß die Hoch-T<sub>c</sub> Supraleiter Nb<sub>3</sub>Sn und Nb<sub>3</sub>Al unter nahezu hydrostatischem Druck und bei tiefen Temperaturen in eine tetragonale Phase übergehen, während dies bei Niedrig-T<sub>c</sub> Supraleitern, wie z.B. Nb<sub>3</sub>Ir /17/, nicht der Fall ist.

in der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten des Systems Nb<sub>3</sub>Ge bei tiefen Temperaturen und hohem Druck vorgestellt und im Zusammenhang mit den vorliegenden Daten anderer A15-Supraleiter ( Nb<sub>3</sub>Sn, Nb<sub>3</sub>Al, Nb<sub>3</sub>Ir ) diskutiert.

Nb<sub>3</sub>Ge besitzt die bisher höchste bekannte Übergangstemperatur ( T<sub>c</sub>=23K ) und hohe kritische Stromdichten bei starken Magnetfeldern (  $3-9 \cdot 10^6$  A/cm<sup>2</sup> bei 0.5 Tesla und 14 K ) /18/ und ist deswegen für künftige technische Anwendungen interessant. Bisher liegen keine Hinweise für eine (martensitische) Phasentransformation des Nb<sub>3</sub>Ge bei tiefen Temperaturen vor, obwohl durch Neutronenstreuung /19/ ein deutliches Phonon Softening schon bei 78K festgestellt wurde.

## EXPERIMENTELLES

### Die Druckzelle

Das Herz der Druckzelle, die in Abbildung 3 gezeigt ist, bilden zwei Diamanten von jeweils 0,2 Karat Gewicht, die in der Form einer sechzehneckigen flachen Pyramide geschliffen sind.

Ein Druck bis zu 200 kbar kann dadurch erreicht werden, dass ein mit Heliumgas betriebener Balg den unteren, aus einem beweglichen Teil sitzenden Diamanten gegen den oberen preßt. Zwischen den Druckflächen der Diamanten befindet sich eine Kupfer-Beryllium (CuBe) Dichtungsscheibe mit einem Loch für Probe und Druckübertragungsmedium. Als Druckübertragungsmedien eignen sich weiche Ionenkristalle; in der Regel wird NaCl verwendet. Da die Zustandsgleichung von NaCl sehr genau bekannt ist /20/ und durch Eichmessungen /21/ überprüft wurde, dient das NaCl gleichzeitig zur Druckbestimmung. In Verbindung mit dem CuBe Dichtungsring gewährleistet NaCl eine nahezu hydrostatische Druckübertragung. Dicke und Bohrung - jeweils 0,2 mm - des CuBe Dichtungsringes wurde so optimiert /22/, dass der radiale Druckabfall auf den Bereich außerhalb des Loches des Dichtungsringes beschränkt bleibt.

Die Diamantdruckzelle eignet sich besonders für röntgenographische Feinstrukturuntersuchungen /23,24/, da die Röntgenstrahlung wegen der niedrigen Ordnungszahl des Kohlenstoffs kaum absorbiert wird und die einkristallinen Diamanten das entstehende Beugungsbild der A15-Reflexe bei geeignet gewählter Orientierung nicht durch zusätzliche Reflexe stören.

Daneben finden Diamantdruckzellen in vielen Gebieten der Physik, wie etwa Ramanstreuung /25/ unter Druck, Suszeptibilitätsmessungen /26/ oder optischen Untersuchungen /27/, Anwendung.

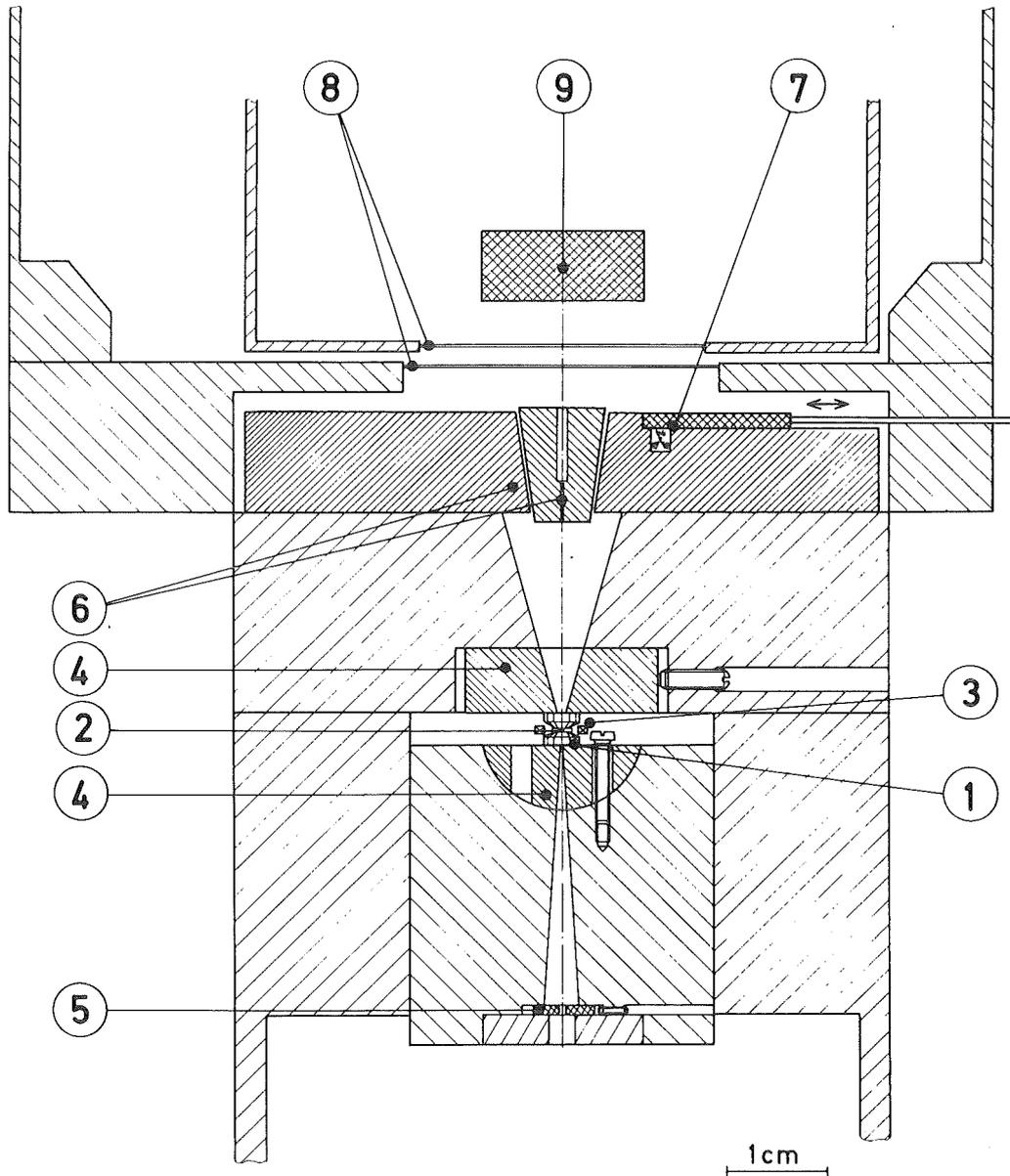


Abb. 3: Diamantdruckzelle  
1 Druckdiamant -- 2 CuBe Scheibe mit Probe -- 3 Induktions-  
spulen für SQUID -- 4 Hartmetallwippen -- 5 Primärblende --  
6 Kegelblende -- 7 241-Am Eichpräparat -- 8 Berylliumfenster --  
9 Germanium Detektor

## Röntgenographie

Die Strukturuntersuchungen werden mittels energiedispersiver Röntgenbeugung durchgeführt. Dabei fällt weißes Röntgenlicht einer Wolfram Anode auf die polykristalline Probe und wird gemäß der Bragg-Bedingung

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (1)$$

bzw. 
$$E(hkl) = hc(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} / 2a \cdot \sin\theta \quad (2)$$

abgebeugt. Formel (2) gibt die energetische Lage eines Bragg-Reflexes für einen kubischen Kristall an. Ist der Kristall tetragonal verzerrt, gilt:

$$E(hkl) = hc(h^2 + k^2 + (a/c)^2 l^2)^{1/2} / 2a \cdot \sin\theta \quad (3)$$

Durch den Aufsatz verschiedener Kegelblenden lassen sich feste Braggwinkel  $\theta$  ( $3.5^\circ, 4^\circ, 4.5^\circ, 5^\circ$ ) einstellen. Aus geometrischen Gründen ist der größte einstellbare Braggwinkel  $5^\circ$ . Da es sich um polykristalline Proben und weißes Röntgenlicht handelt, ist aufgrund der statistischen Verteilung der Netzebenen die Bragg-Bedingung stets erfüllt und die Energie der gebeugten Quanten ist lediglich eine Funktion der Millerschen Indizes  $hkl$ .

Der Strahlengang für röntgenographische Strukturuntersuchungen nach dem energiedispersiven Beugungsverfahren zeigt Abbildung 4.

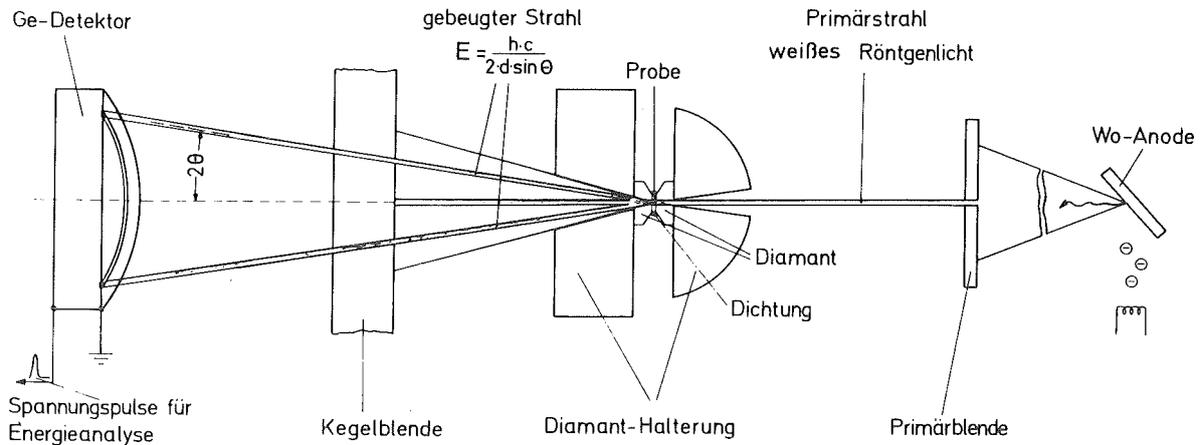


Abb.4: Strahlengang beim energiedispersiven Beugungsverfahren

Durch die Verwendung einer Kegelblende /24/ wird anstelle eines einzelnen Strahles ein ganzer Kegelmantel mit dem Öffnungswinkel  $2\theta$  ausgeblendet, wobei sich die Probe als Quelle der gebeugten Strahlung in der Kegelspitze befindet. Distanzstifte gewährleisten einen konstanten Abstand der Blende zur Probe und verhindern somit eine Dejustierung des Systems unter Druck.

Das Prinzip der Kegelblende in Verbindung mit einem großflächigen Detektorkristall ( $D=16\text{mm}$ ) liefert hohe Intensitäten. Die Spaltbreite der Kegelblende wird über den Durchmesser von Tantaldrähten geregelt, die zwischen Innen- und Außenkegel angebracht werden.

Je nach Dicke der Drähte ergibt sich gute Auflösung auf Kosten geringer Intensität und umgekehrt. Der optimale Drahtdurchmesser war  $125\ \mu\text{m}$ . Die unter dem Winkel  $2\theta$  auf dem Germanium Detektor ankommende Strahlung wird dort nach ihrer Energie analysiert und in einem nachgeschalteten Vielkanalanalysator gesammelt.

Die Auflösung des verwendeten hochreinen Germanium Detektors betrug ca. 300 eV (bei 30 KeV).

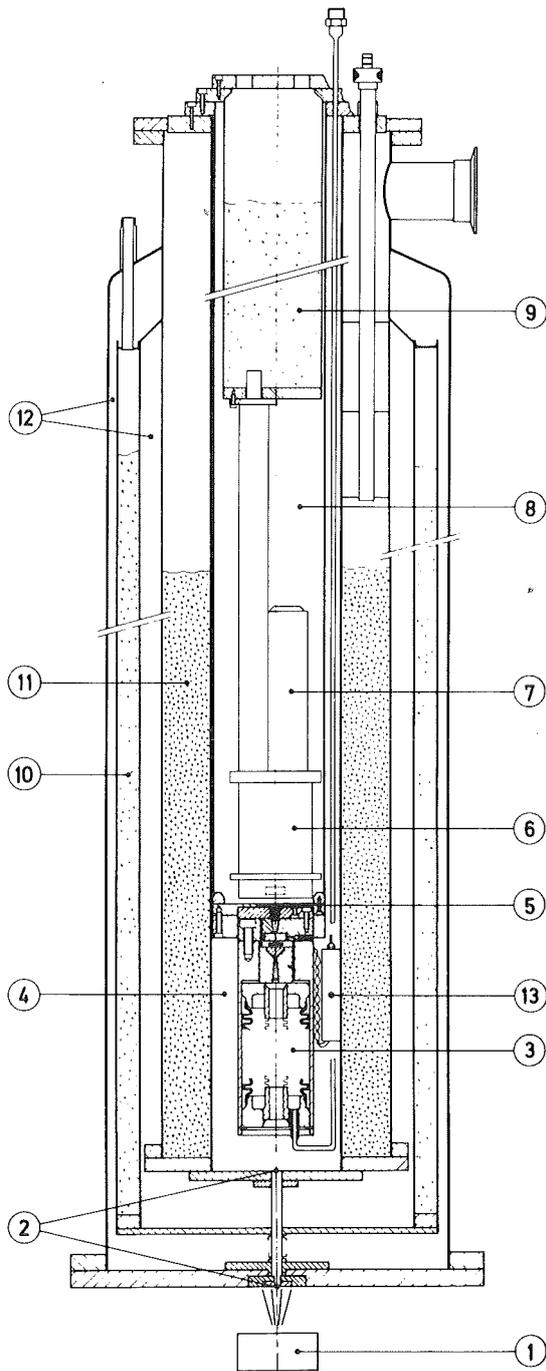
### Kryotechnik

Da die Instabilitäten bei tiefen Temperaturen auftreten ist es nötig, die Druckzelle samt Nachweissystem in einen Kryostaten einzubauen. Dabei wird die jeweils einzustellende Temperatur im Bereich 4K-300K am einfachsten über Austauschgas geregelt.

Der Germanium Detektor und zwei Feldeffekttransistoren müssen zur Verminderung des Rauschens stets bei 78 K betrieben werden. Deswegen sind Germanium Detektor und Vorverstärker in ein separates Dewar eingebaut. Die Kühlung des Detektors erfolgt dabei über einen Kupferfinger, der zu einem speziell für den Detektor errichteten Tank für flüssigen Stickstoff (LN2) führt. Der Vorverstärker seinerseits muß bei 300 K betrieben werden. Der hierzu notwendige Temperaturgradient wird durch spezielle Heizungen aufrechterhalten. Da das Detektor-Vorverstärkersystem im Vakuum sitzt, trat wegen der schlechten Wärmeleitung Überhitzung des Vorverstärkers auf. Dieses Problem wurde durch eine externe Wasserkühlung beseitigt /16/.

Die Röntgenröhre sitzt unmittelbar unterhalb des Kryostatenbodens und muß so justiert werden, daß der Röntgenstrahl in der Kryostatenachse liegt.

Abbildung 5 zeigt einen Querschnitt des verwendeten Kryostaten.



- 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: Kryostat

## Präparation der Druckzelle und Messung

Die Druckdiamanten, die auf zwei Hartmetallwippen sitzen, müssen sorgfältig planparallel ausgerichtet werden, da sie sonst aufgrund des hohen Drucks zerspringen. Die Paralleljustierung der Diamanten geschieht über Verschieben und Verkippen der beiden Hartmetallwippen. Planparallelität ist erreicht, wenn in einem Mikroskop keine Newton'schen Interferenzringe mehr auftreten. Danach wird der CuBe Dichtungsring mit einer speziellen Halterung zwischen den Diamanten angebracht und die Abstandsstifte werden eingesetzt. Anschließend erfolgt die genaue Justierung der Druckzelle mit Hilfe eines Laserstrahles. Primärblende, Loch der CuBe Dichtungsscheibe und Kegelblende müssen so ausgerichtet sein, daß der Laserstrahl frei durch die Apparatur durchtritt. Zu diesem Zweck ist die Kegelblende zentrisch durchbohrt. Diese Bohrung wird am Ende der Präparation mit einem speziell dafür gefertigten Tantal-Stopfen geschlossen, so daß sich Primärstrahl und abgebeugte Strahlung nicht überlagern können. Nun erfolgt das Einfüllen von Probe und Druckübertragungsmedium etwa im Verhältnis 1: 6 in das Loch der Dichtungsscheibe und anschließend die Entfernung der Dichtungshalterung.

Nach dem Zusammenbau wird die Druckzelle an den Detektoreinsatz angeflanscht und der nunmehr fertige Einsatz in den Kryostaten eingebaut. Die unter dem Kryostaten auf einem Schlitten sitzende Röntgenröhre wird nun solange in X-Y Richtung verfahren, bis eine optimale Justierung erreicht ist. Dazu wird mit Einkanaldiskriminatoren die Intensität der intensivsten Niob-Fluoreszenzlinie ( $K_{\alpha}$ ) und die

eines Reflexes der CuBe Dichtung (Cu 200) verglichen. Eine optimale Justierung ist dann erreicht, wenn die Niob-Fluoreszenzlinie maximale Intensität hat und der Kupferreflex verschwunden ist.

### Die Messung

Gemessen wird die Schwerpunktverschiebung der Braggreflexe als Funktion des Druckes bei konstanter Temperatur. Dazu wird zunächst bei  $P=0$  kbar ein Beugungsspektrum gesammelt. Die "Belichtungszeit" beträgt in der Regel 2000 sec. Anschließend wird das Beugungsspektrum am Linienspektrum eines  $^{241}\text{Am}$  Isotops geeicht, um ein eventuelles Driften von Germanium-Detektor und zugehöriger Elektronik auszugleichen.

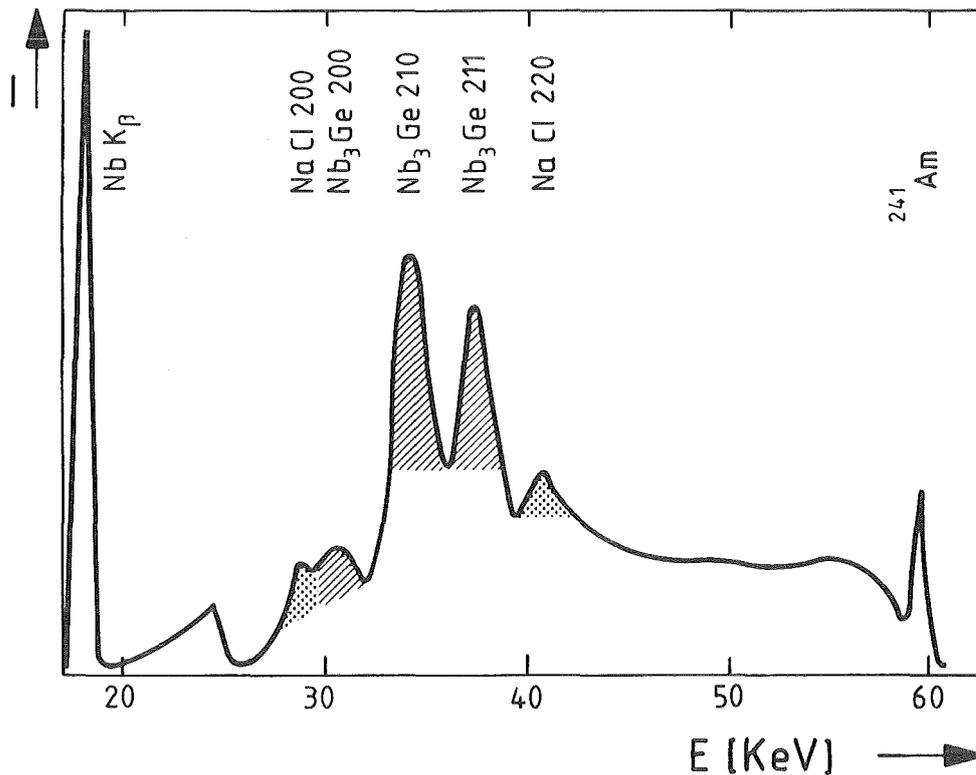


Abb.6: Beugungsspektrum von  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  und  $\text{NaCl}$ . Unterhalb von 20 keV sind nur Fluoreszenzlinien.

Nach Beendigung eines solchen Meßpunktes werden die Spektren automatisch auf einer Magnetplatte abgespeichert und der nächste Meßpunkt wird vom Rechner (PDP 11/34) eingestellt.

Dazu wird ein piezoresistiver Druckaufnehmer und ein Datenerfassungssystem HP 3497A /28/ verwendet. Der piezoresistive Druckaufnehmer liefert neben einer digitalen Anzeige des Helium-Gasdruckes im Federbalg ein linearisiertes analoges Stromsignal. Dieser Strom fließt nun durch einen Eichwiderstand ( $R=100\ \Omega$ ) und der auftretende Spannungsabfall wird vom Datenerfassungssystem gemessen. Das laufende Meßprogramm macht einen Soll-Istwert-Vergleich und regelt den Druck durch Öffnen bzw. Schließen von Magnetventilen entsprechend ein.

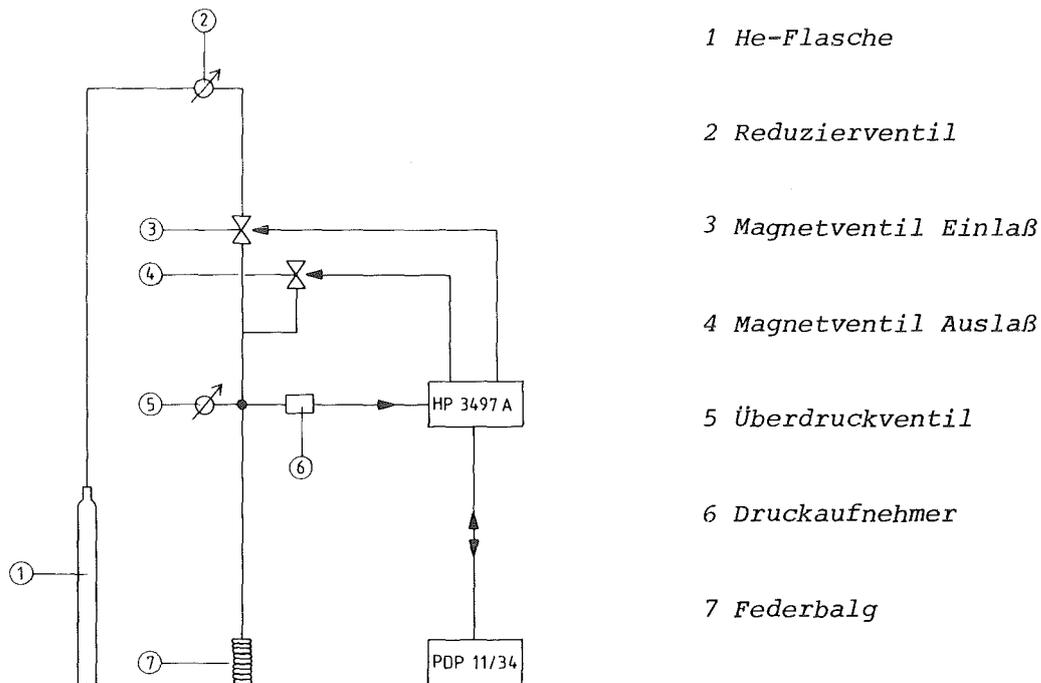


Abb. 7: Rechnergesteuerte Druckverstellung und Kontrolle

Bei  $T=4.2\text{K}$  ist es zusätzlich erforderlich, den Druck in gewissen Zeitabständen während der Messung zu kontrollieren, da sich das warme, in den Balg strömende He-Gas verflüssigt, was zu einem Druckabfall führt. Das Umgekehrte ist beim Druckablassen der Fall. Neben dem Auslesen des Druckes und dem Ansteuern der Magnetventile dient das Datenerfassungssystem dazu, die Proben temperatur über in Probennähe angebrachte Widerstände zu kontrollieren.

Damit ergibt sich dann folgender Meßablauf:

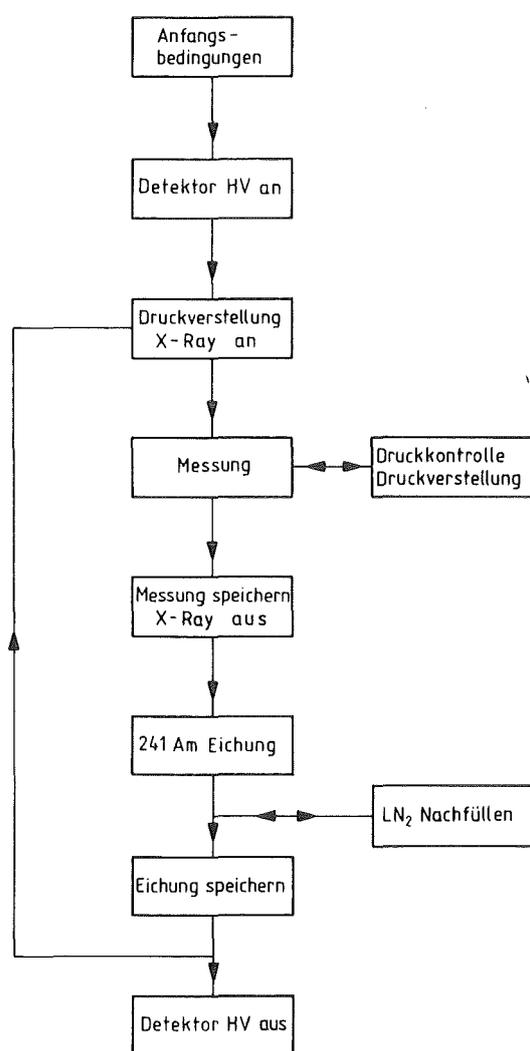


Abb.8: Meßablauf im Blockdiagramm

Normalerweise werden während einer Meßreihe ca. 35 Beugungsspektren gesammelt und geeicht.

Die gesamte Messung und die Peripherie werden vollautomatisch vom Prozeßrechner PDP 11/34 gesteuert, was insbesondere auch Nachtmessungen erlaubt und eine wesentliche Erleichterung des ca. 30stündigen Meßbetriebes darstellt. Die verwendeten Programme sind hauptsächlich in Fortran, einige aber auch in Assembler erstellt. Aufgrund des Betriebssystems RT-11 /29/ ist ein sogenannter "Foreground-Background Job" möglich, so daß parallel zur Messung Auswertungen vorgenommen werden können.

Bei der Auswertung werden den Reflexen mit einem nichtlinearen "Least Square" Fitprogramm nach dem Marquardt Algorithmus /30/ Gausskurven angepaßt, deren Schwerpunktslage wegen der hohen Intensität, die sich bei der energiedispersiven Methode von geometrischen Gründen ergibt, sehr genau bestimmt werden kann.

Abbildung 9 ergibt einen Gesamtüberblick über Messung und Peripherie sowie die anfallende Datenverarbeitung.

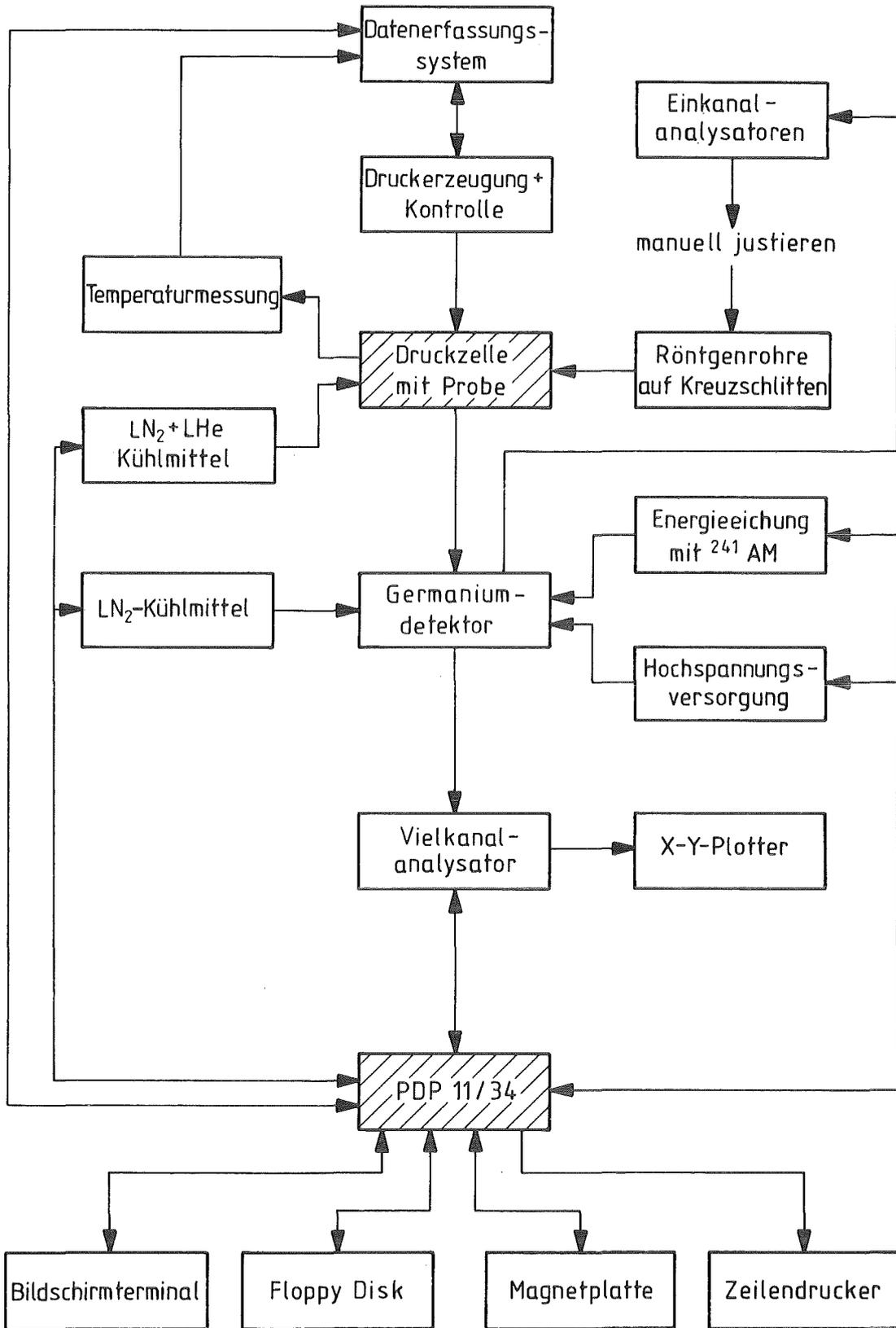


Abb. 9: Messung, Steuerung der Peripherie und Datenverarbeitung im Blockschaltbild

## Die Proben

A15-Supraleiter vom Typ  $Nb_3X$  ( $X=Sn, Ge, Ga, Ae, Ir$ ) werden mit kleiner werdendem X-Atom in stöchiometrischer Zusammensetzung thermodynamisch immer instabiler /31/ und deshalb immer schwieriger herzustellen. Dies erfordert spezielle Herstellungsmethoden, wie z.B. "Chemical Vapour Deposition" (CVD), Elektronenstrahlverdampfung oder Sputtern.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben handelt es sich um einige A15  $Nb_3Ge$  Proben, die sowohl durch CVD /32/ als auch durch Elektronenstrahlverdampfung /36/ hergestellt wurden. Die CVD Probe ist in den Diagrammen mit MS (Müller Siemens) gekennzeichnet.

Die CVD-Herstellung von Hoch-Tc  $Nb_3Ge$  wird mittlerweile großtechnisch beherrscht /32/. Dabei werden Bandleiter bis zu 200 m Länge hergestellt. Bei diesem Prozeß werden Niob und Germanium auf ca.  $950^\circ C$  erhitzt und mit Chlorgas vermischt. Dadurch bilden sich  $NbCl_5$ ,  $GeCl_2$  und  $GeCl_4$ . Dieses Gasgemisch wird anschließend dem geheizten Substrat zugeführt und mit Wasserstoff reduziert. Die CVD Probe stammt vom Band B168. Die Mitte des supraleitenden Übergangs lag bei etwa 20,5 K. Die Breite von 10 - 90% des Übergangs betrug 2 K /33/.

Neben der A15-Phase enthalten die CVD Proben /32/ geringe Anteile von tetragonalem  $Nb_5Ge_3$ . Die Gitterkonstante der mittels CVD hergestellten A15-Phasen liegen /32/ im Bereich von  $5.14 \text{ \AA}$

bis  $5.146 \text{ \AA}$ , was nicht der ideal stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{Nb}_7\text{Ge}_{25}$ , sondern einer Formel mit geringfügig höherem Germaniumgehalt entspricht /34/.

Bei der Elektronenstrahlverdampfung handelt es sich um simultanes Verdampfen der beiden Komponenten von zwei räumlich getrennten Quellen in einer UHV-Apparatur. Dieses Verfahren wird ausführlich in /35,36,37/ beschrieben. Als Substrate dienen dabei einkristalline Saphire, die durch Wärmekontakt mit einem geheizten Tantalband auf  $810^\circ \text{ C}$  bis  $970^\circ \text{ C}$  erhitzt werden. Es werden gleichzeitig etwa 10-20 nebeneinanderliegende Saphire bedampft, wobei sich etwa in der Mitte der Saphirreihe ein Nb:Ge-Verhältnis von 3:1 ergibt /38/.

Das Nb:Ge-Verhältnis und die Dicke der Schicht lassen sich aus dem Intensitätsverhältnis der Rückstreulinien vom Rutherford-Rückstreuungsmessungen bestimmen /39/. Die Dicke der Schicht spielt eine wesentliche Rolle, da erst bei Schichtdicken größer als  $1000 \text{ \AA}$  ein ungestörtes Wachsen der A15-Phase gewährleistet ist /31,36/. Auf dem Substratmaterial wächst zunächst eine Schicht  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  mit relativ großen Gitterkonstanten. Mit zunehmender Schichtdicke wird diese Gitterkonstante kleiner, so daß ab einer gewissen Schichtdicke ein epitaktisches Wachstum der Hoch-Tc Phase möglich wird.

Die untersuchten Proben 6-8 der Charge 584 zeichnen sich durch ein sehr schönes A15-Spektrum mit sehr geringem Fremdphasenanteil aus /40/ und haben einen mittleren Gitterparameter von  $5.146 \text{ \AA}$ .

Aus  $\alpha$ -Rückstreuungsmessungen /40/ ergaben sich Schichtdicken größer als  $5000 \text{ \AA}$  und eine stöchiometrische Zusammensetzung  $\text{Nb}_{72.8}\text{Ge}_{27.2}$ , was einem Nb:Ge-Verhältnis von 2.68 entspricht.  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  dieser Stöchiometrie hat etwa eine Korngröße von  $530 \text{ \AA}$  /38/, was eine gute Statistik gewährleistet. Der Tc-Einsatz lag bei ca. 21 K und ist charakteristisch für Proben mit leicht unterstöchiometrischer Zusammensetzung (Nb:Ge 2.7 bis 2.9) /38/. Wie von Konrad /38/ gezeigt wurde, enthalten solche leicht unterstöchiometrischen Proben etwa 14 Volumenprozent hexagonales  $\text{Nb}_5\text{Ge}_3$ . Durch diese germaniumreiche  $\text{Nb}_5\text{Ge}_3$ -Phase kann offenbar ein geringer Germaniumüberschuß abgebaut werden, wodurch die stöchiometrische A15-Phase mit ihren hohen Tc-Werten entstehen kann. Hexagonales  $\text{Nb}_5\text{Ge}_3$  beeinflusst aufgrund der wesentlich kleineren Strukturparameter und der relativ großen Elementarzelle die wesentlich intensitätsreicheren A15-Reflexe nicht.

Die elektronenstrahlverdampften Proben wurden während der Präparation der Druckzelle mit Hilfe von runden Diamantnadeln so von den Saphiren abgelöst, daß die Körner direkt in die Probenbohrung der CuBe-Dichtungsscheibe fielen.

## MESSERGESBNISSE UND DISKUSSION

---

Bei den verschiedenen Meßreihen werden Beugungsspektren - wie in Abbildung 6 gezeigt - als Funktion des Druckes bei Raumtemperatur, 78K und 4.2K gesammelt. Aus der Änderung der energetischen Lage der Braggreflexe läßt sich anschließend die relative Änderung des Netzebenenabstandes unter Druck bestimmen. Gut auswertbar sind der 210- und der 211-Reflex, da diese beiden Reflexe die höchsten Intensitäten haben und auch durch benachbarte Reflexe der Eichsubstanz NaCl nicht gestört werden.

Im Folgenden werden zunächst die Meßergebnisse als Funktion der Temperatur vorgestellt.

### T=300K

Bei Raumtemperatur zeigt Nb<sub>3</sub>Ge ein normales Festkörperverhalten unter Druck: mit zunehmendem Druck wird der Netzebenenabstand kleiner. Dieses Verhalten wird für die CVD-Probe in Abbildung 10 gezeigt. Aufwärtsgerichtete Dreiecke in den Diagrammen beziehen sich auf die Messungen bei steigendem Druck, abwärtsgerichtete Dreiecke auf diejenigen bei abnehmendem Druck.

Die elektronenstrahlverdampfte Probe verhielt sich bei 300K genauso wie die gezeigte CVD-Probe. Der Übersichtlichkeit halber wird deshalb darauf verzichtet, die entsprechenden Abbildungen dieser Probe wie auch die der anderen untersuchten A15-Proben (Nb<sub>3</sub>Sn, Nb<sub>3</sub>Al, Nb<sub>3</sub>Ir) zu zeigen.

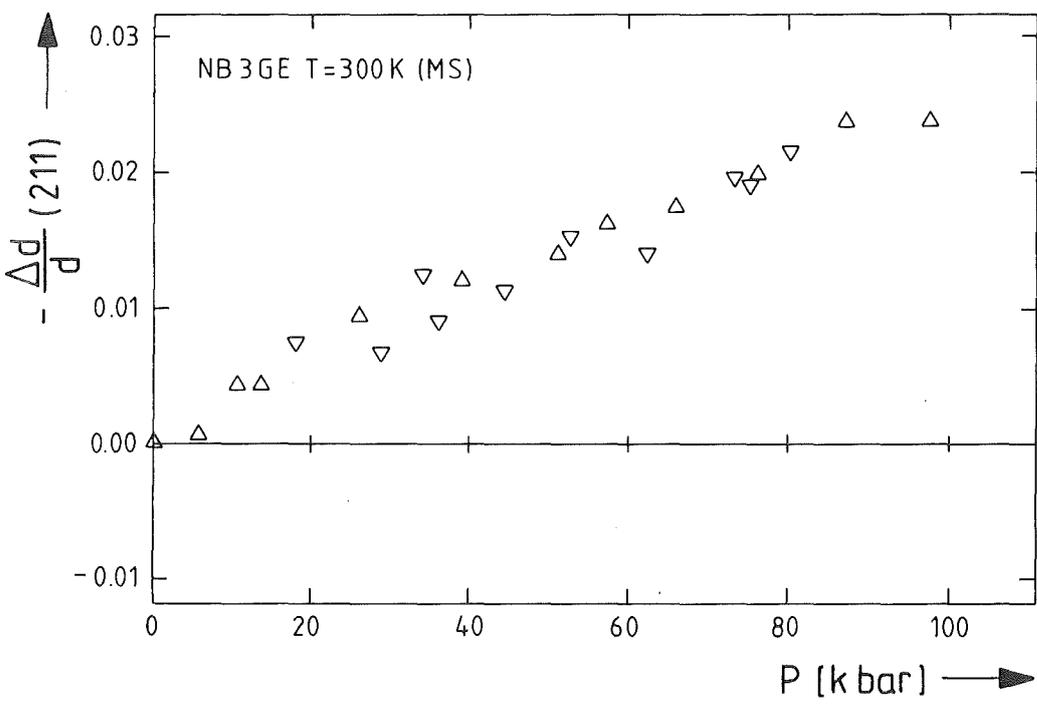
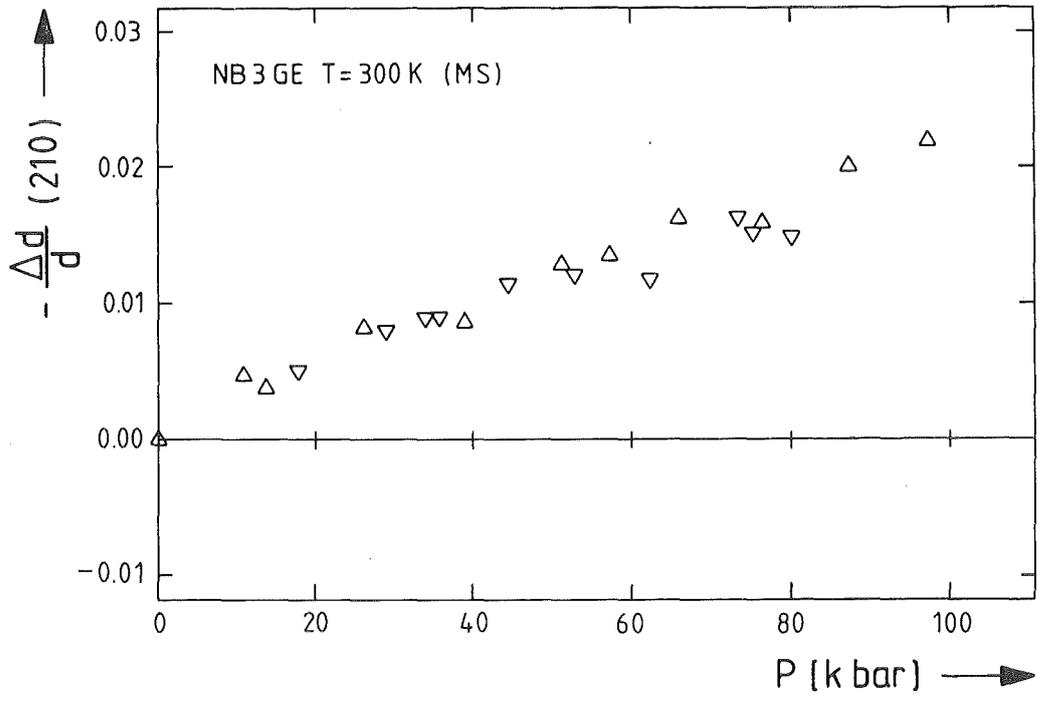


Abb. 10: Druckabhängigkeit des Netzebenenabstandes bei Nb3Ge T=300K. Oben: 210-Reflex -- Unten: 211-Reflex

Mit  $1/3m$ , wobei  $m$  die Steigung der Meßkurve ist, ergibt sich ein Kompressionsmodul  $B$  von  $1410 \pm 80$  kbar. Kawamura et.al /41/ ermittelten, ebenfalls aus Röntgenuntersuchungen, einen Kompressionsmodul von 1150 kbar. Die Diskrepanz erklärt sich dadurch, daß die von Kawamura und Mitarbeitern untersuchte Probe mit einer Gitterkonstanten von  $5.161 \text{ \AA}$  wesentlich stärker von der idealen stöchiometrischen Zusammensetzung abweicht als die hier untersuchten Proben. Aufgrund der Gitteraufweitung können repulsive Kräfte zwischen den einzelnen Atomen schwächer werden, was sich in einem kleineren Kompressionsmodul äußert. Andere Messungen /42/ zeigen, daß der Kompressionsmodul von  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  in der Tat kleiner wird, je weiter die Zusammensetzung von  $\text{Nb}_{75}\text{Ge}_{25}$  abweicht, d.h. je kleiner  $T_c$  ist.

Eine Übersicht über den Kompressionsmodul, wie er aus den Messungen in unserem Institut bestimmt wurde, liefert Tabelle 1:

A15	Kompressionsmodul
$\text{Nb}_3\text{Sn}$ /16/	$1715 \pm 90$ kbar
$\text{Nb}_3\text{Al}$ /17/	$1690 \pm 90$ kbar
$\text{Nb}_3\text{Ge}$	$1410 \pm 80$ kbar
$\text{Nb}_3\text{Ir}$ /17/	$1270 \pm 70$ kbar

Tabelle 1: Kompressionsmodulus für A15

Die an den anderen Substanzen gemessenen Werte für den Kompressionsmodul stimmen gut mit Literaturangaben /4,5,43/ überein.

T=78K

Bei 78K tritt eine Anomalie in der Druckabhängigkeit der Netzebenenabstände auf. Es sieht so aus, als bliebe der Netzebenenabstand bis ca. 20 kbar konstant, da bis zu diesem Druck der Schwerpunkt der Nb<sub>3</sub>Ge Reflexe seine energetische Lage beibehält und sich nicht, wie es eigentlich laut Gleichung (2) bzw. (3) der Fall sein müßte, zu höheren Energien hin verschiebt. Dieses Verhalten zeigen die Abbildungen 11,12 und 13.

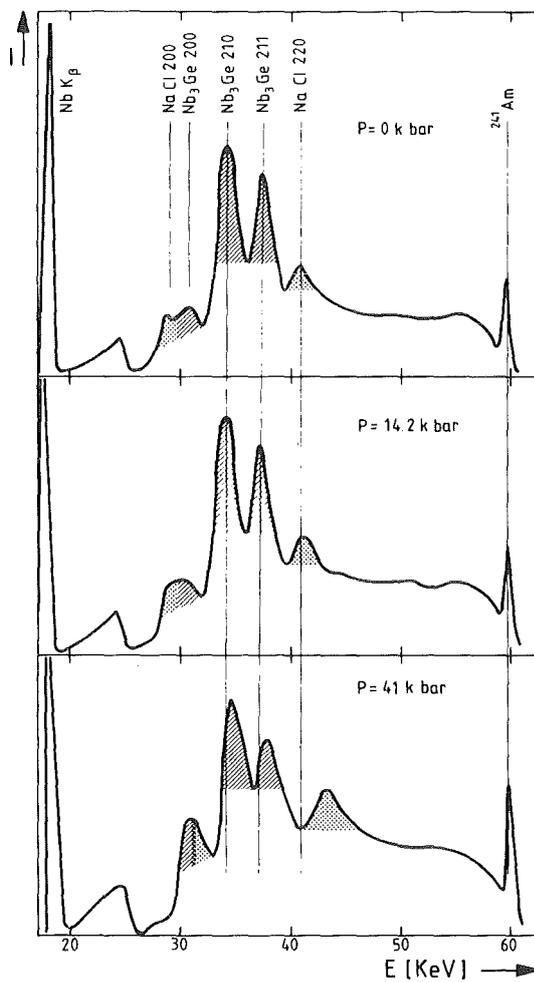


Abb. 11: Beugungsspektren bei P=0,14.2, 41 kbar

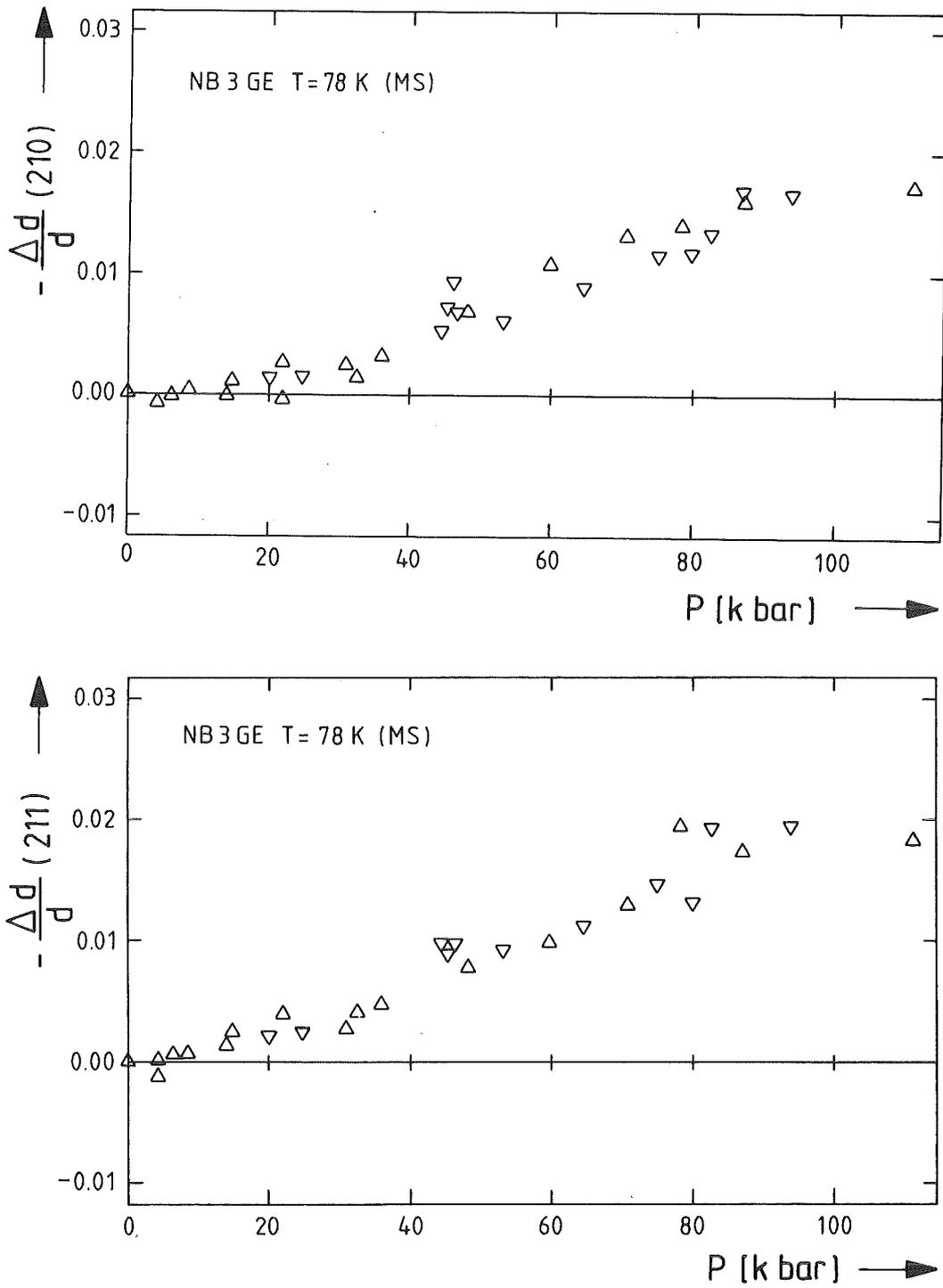


Abb. 12: Druckabhängigkeit des Netzebenenabstandes von Nb<sub>3</sub>Ge  
CVD-Probe: Oben: 210-Reflex -- Unten: 211-Reflex

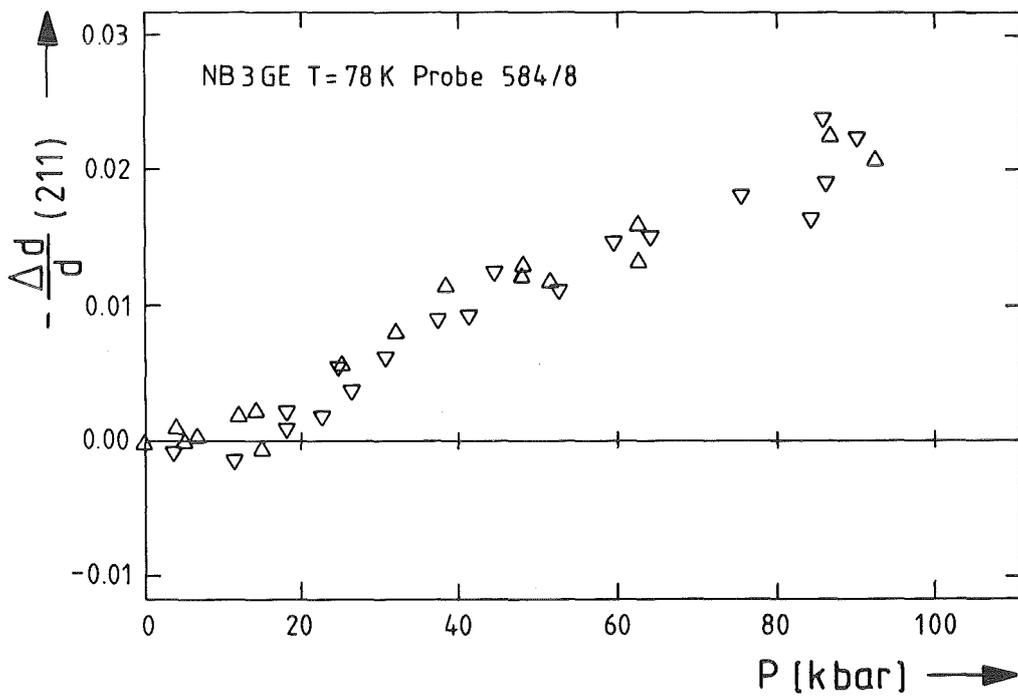
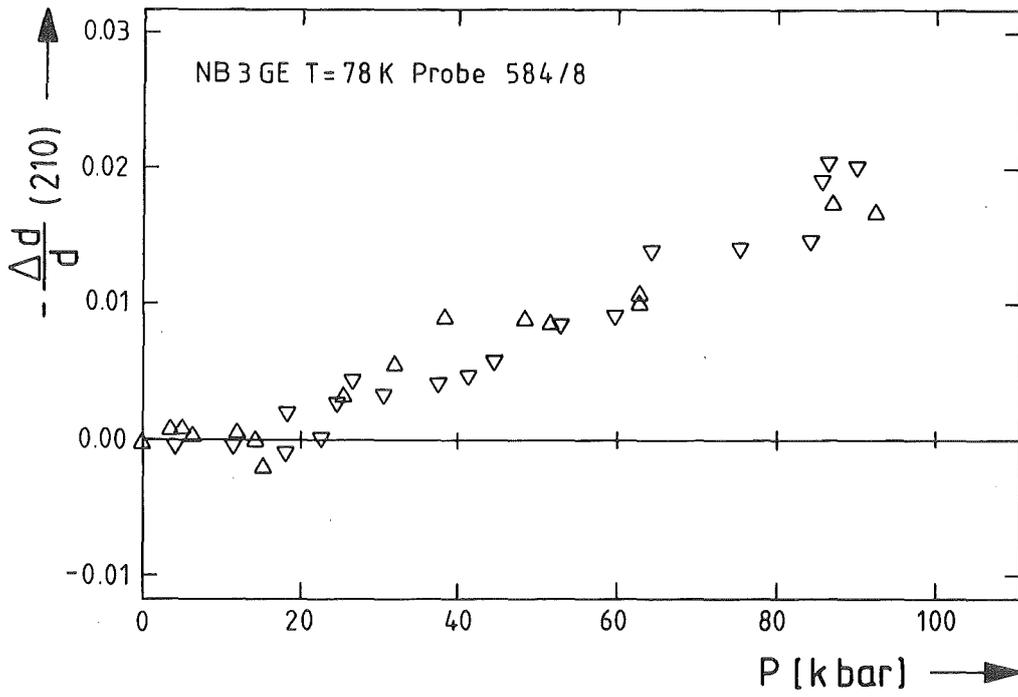


Abb. 13: Druckabhängigkeit des Netzebenenabstandes von Nb<sub>3</sub>Ge  
elektronenstrahlverdampfte Probe 584/8  
Oben: 210-Reflex -- Unten: 211-Reflex

Nb<sub>3</sub>Sn und Nb<sub>3</sub>Al zeigen ein ähnliches Verhalten /16,17/:

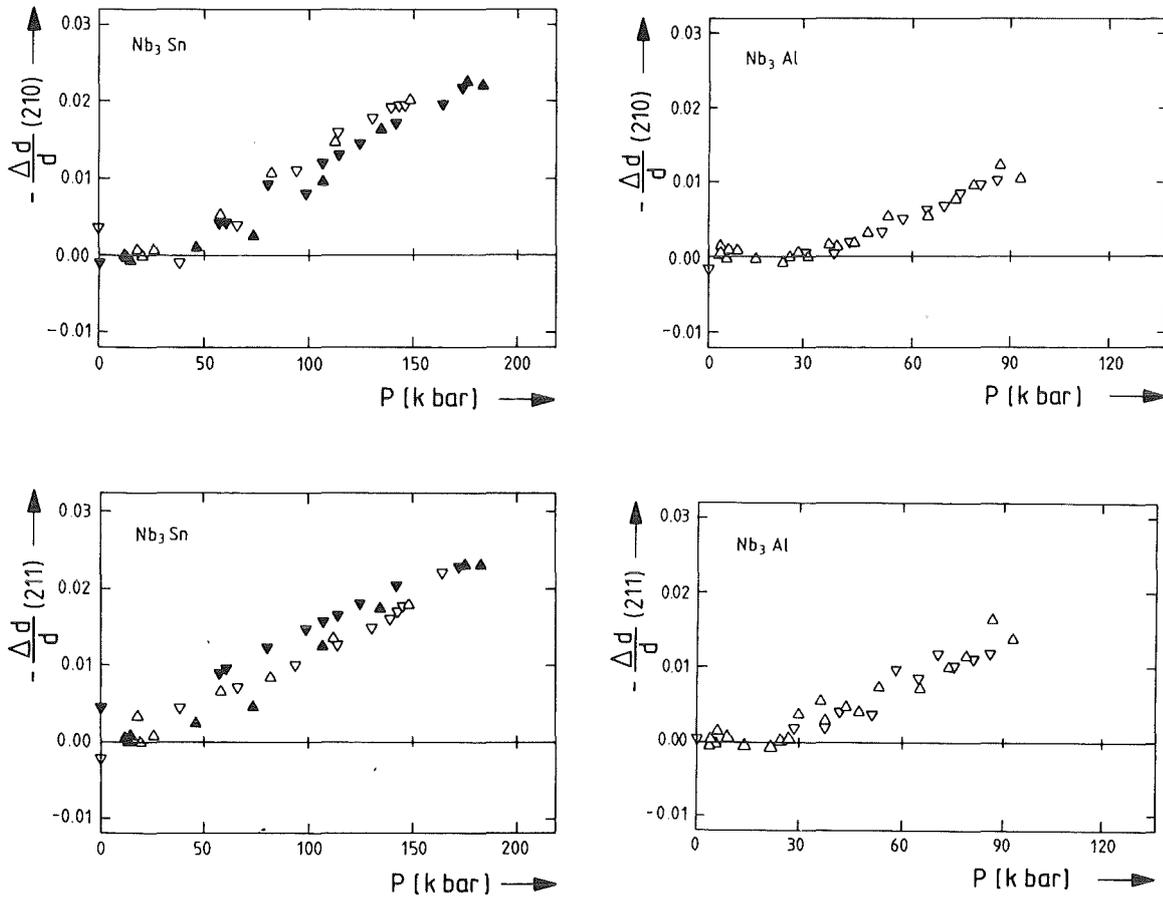


Abb. 14: Druckabhängigkeit der Netzebenenabstände von Nb<sub>3</sub>Al und Nb<sub>3</sub>Sn bei T=78K.  
Oben: 210-Reflex -- Unten: 211-Reflex

Tiefemperaturuntersuchungen an Silizium, Wolfram und dem Niedrig-Tc A15-Supraleiter Nb<sub>3</sub>Ir /17/ zeigen, daß apparative Unzulänglichkeiten als Ursache der Anomalie ausgeschlossen werden können. Das Verhalten des Systems Nb<sub>3</sub>Ir bei T=78K zeigt Abbildung 15.

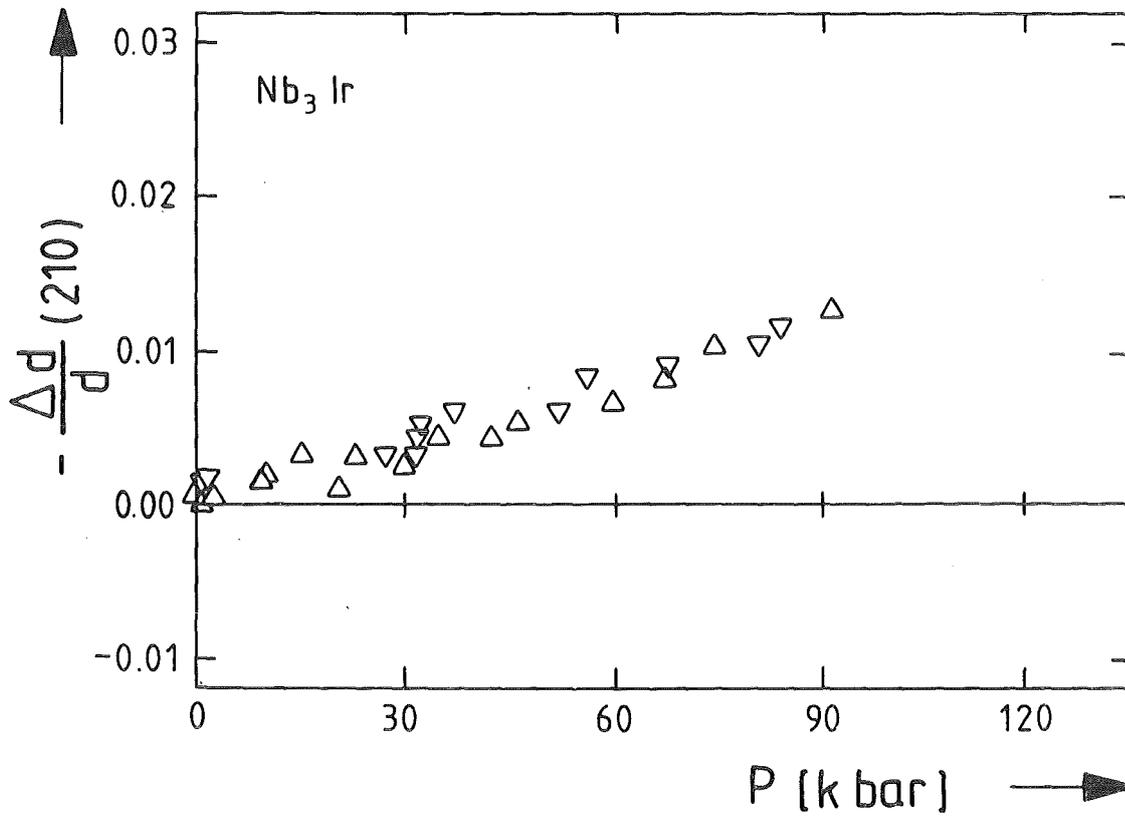


Abb. 15: Druckabhängigkeit des 210 Netzebenenabstandes von  $Nb_3Ir$  bei  $T=78K$

Bei einem Vergleich der Abbildungen 12, 13 und 14 fällt auf, daß die anomale Druckabhängigkeit des Netzebenenabstandes beim  $Nb_3Sn$  nur beim 210-Reflex, kaum aber beim 211-Reflex auftritt. Beim  $Nb_3Al$  ist diese Anomalie bei beiden Reflexen gleich stark ausgeprägt, während das  $Nb_3Ge$  eine Zwischenstellung einnimmt.

Die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten der Reflexe liegt im Strukturfaktor  $F(hkl)$ . Die Intensität  $I(hkl)$  eines Reflexes ist proportional dem Betragsquadrat des Strukturfaktors.

$$I(hkl) \sim |F(hkl)|^2 \quad (4)$$

mit

$$F(hkl) = n_A f_A + n_B f_B \quad (5)$$

$n_A$  und  $n_B$  sind definiert als:

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

$$n_B = \sum_{i=1}^2 \exp (hx_i + ky_i + lz_i) 2 \pi j \quad (7)$$

$f_A$  und  $f_B$  sind die atomaren Formfaktoren der A- bzw. der B-Atome und haben die in Tabelle 2 angegebenen Größen:

	$f_A$	$f_B$
Nb	31	
Sn		39
Al		9
Ge		25

Tabelle 2: atomare Formfaktoren von Nb, Sn, Al, Ge

Berücksichtigt man nun noch, daß bei den A15- Substanzen

$$F(210) = 4f$$
$$F(211) = 2f_A^A + 2f_B$$

ist, so kann man das unterschiedliche Verhalten der Reflexe erklären. Beim 210-Reflex tragen nur die Niob-Kettenatome zur Intensität des Reflexes bei und die gemessene Anomalie deutet somit auf ein besonderes Verhalten der Kettenatome hin. Beim 211-Reflex hingegen kommt beim Nb<sub>3</sub>Sn wegen der quadratischen Abhängigkeit der Intensität vom Strukturfaktor der überwiegende Anteil der Intensität von den Sn-Eckatomen, die damit das Verhalten der Niob-Atome verdecken. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, spielt dieser Effekt beim Nb<sub>3</sub>Al aufgrund des sehr kleinen atomaren Formfaktors  $f_B$  keine Rolle, während das Nb<sub>3</sub>Ge in der Stärke der Anomalie des 211-Reflexes dazwischen liegt.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die Anomalie in der Druckabhängigkeit eines Netzebenenabstandes immer dann aufzutreten scheint, wenn die Niob-Kettenatome ganz oder überwiegend zur Intensität eines Reflexes beitragen.

Ein Maß für die Größe der Anomalie ist die relative Schwerpunktsverschiebung  $S$ . In Abbildung 16 ist gezeigt, wie diese Schwerpunktsverschiebung  $S$  aus der Messung ermittelt wird.  $S$  und  $P_K$ , bei dem das normale Festkörperverhalten einsetzt, sind für die jeweilige Substanz charakteristisch.

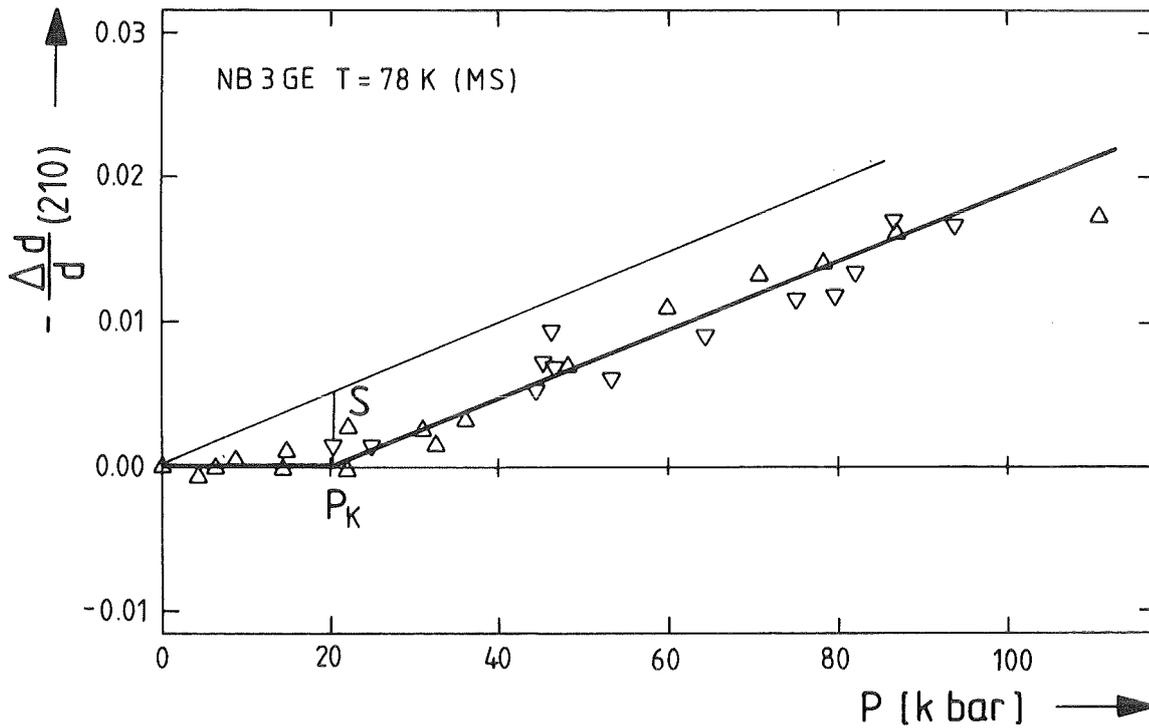


Abb. 16: Ermittlung der Schwerpunktsverschiebung  $S$  und  $P_K$  aus den Meßergebnissen

Abbildung 17 liefert einen Überblick über alle bisher untersuchten Proben. Dargestellt ist  $S$  als Funktion von  $P_K$  für den am besten auswertbaren 210-Reflex.

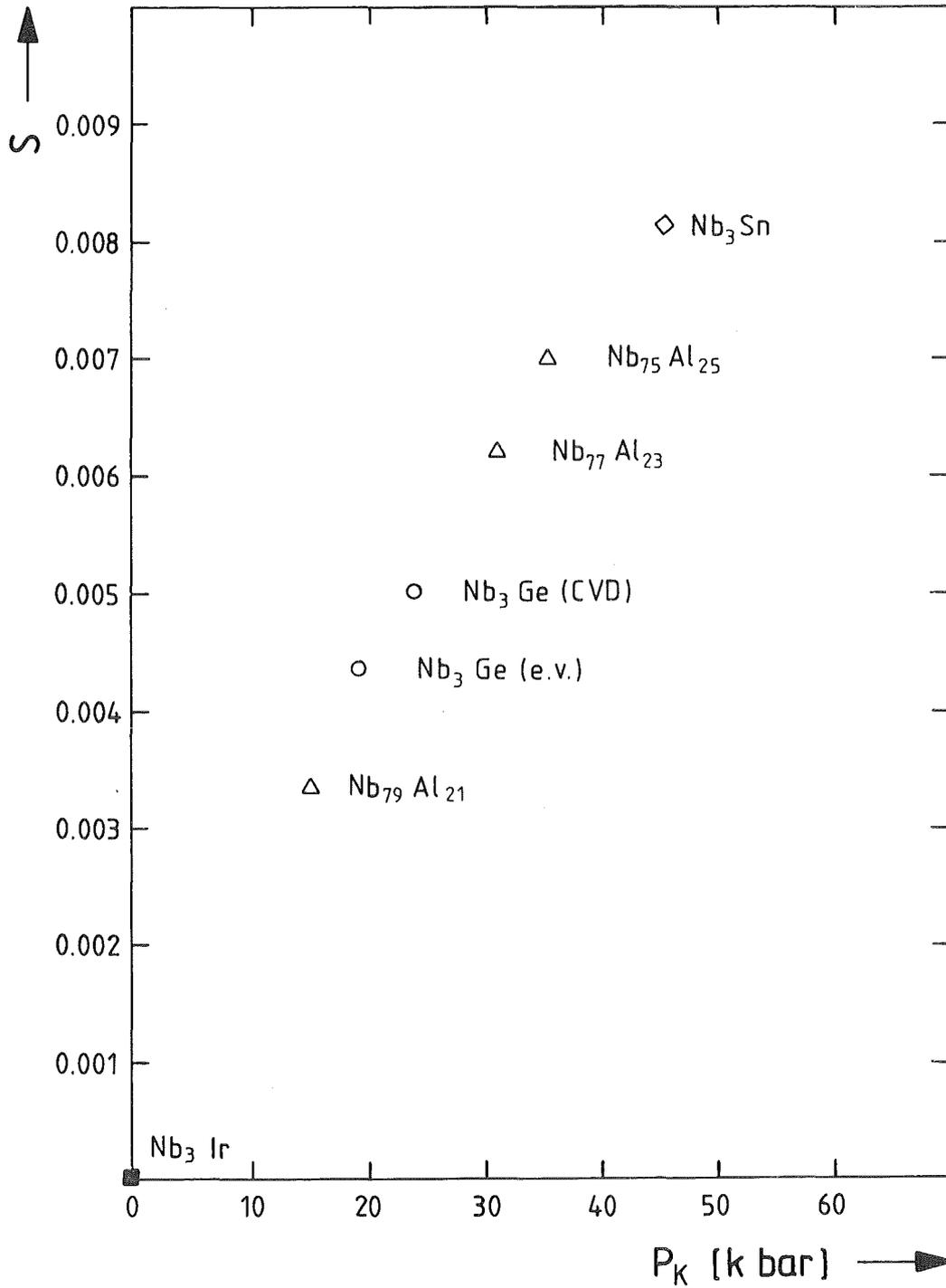


Abb. 17:  $S=S(P_K)$  für alle untersuchten A-15.  $S$  ist ein Maß für die Größe von tetragonaler Verzerrung, Untergitterverrückung und Zustandsdichtesplitting

Die Größe  $S=S(P_K)$  ist ein Maß für die tetragonale Verzerrung der Einheitszelle sowie die Größe der Untergitterverrückung und der damit verbundenen Größe des Zustandsdichtesplittings. Hierauf wird in der Diskussion noch näher eingegangen.

Auffallend ist, daß die Anomalie für Nb<sub>3</sub>Sn am stärksten ausgeprägt ist und über Nb<sub>3</sub>Al zum Nb<sub>3</sub>Ge hin abnimmt. Ferner ist beim Nb<sub>3</sub>Al eine starke Abhängigkeit von der Stöchiometrie zu erkennen /17/. Es sieht so aus, als sei die Nb<sub>3</sub>Ge CVD-Probe etwas stoechiometrischer als die elektronenstrahlverdampfte Probe 584/8. Es könnte allerdings auch sein, daß die elektronenstrahlverdampfte Probe etwas mehr Fremdphasenanteil besitzt als die CVD-Probe.

T = 4.2K

Die Untersuchungen an Nb<sub>3</sub>Ge bei T = 4.2 K zeigen gegenüber den Messungen bei T = 78 K keinen Unterschied, da Nb<sub>3</sub>Ge nicht spontan transformiert. Es muß davon ausgegangen werden, daß man sich bei 78K schon in derselben druckinduzierten Tieftemperaturphase befindet wie bei 4.2 K und demnach kein unterschiedliches Verhalten erwartet werden kann.

Es bleibt nun noch zu erklären, durch welches Verhalten die Anomalie in der Druckabhängigkeit der Netzebenenabstände verursacht wird. Dazu gehen wir von der Annahme aus, daß unter Druck und bei tiefen Temperaturen die kubische A15-Phase in eine tetragonale Phase umwandelt, was im Beugungsbild zu einer Aufspaltung der kubischen Reflexe in zwei oder drei Linien führt. Dieses Verhalten ist in einem zur Verdeutlichung des Sachverhaltes stark verzerrten Maßstab in Abbildung 18 anhand des 210-Reflexes verdeutlicht.

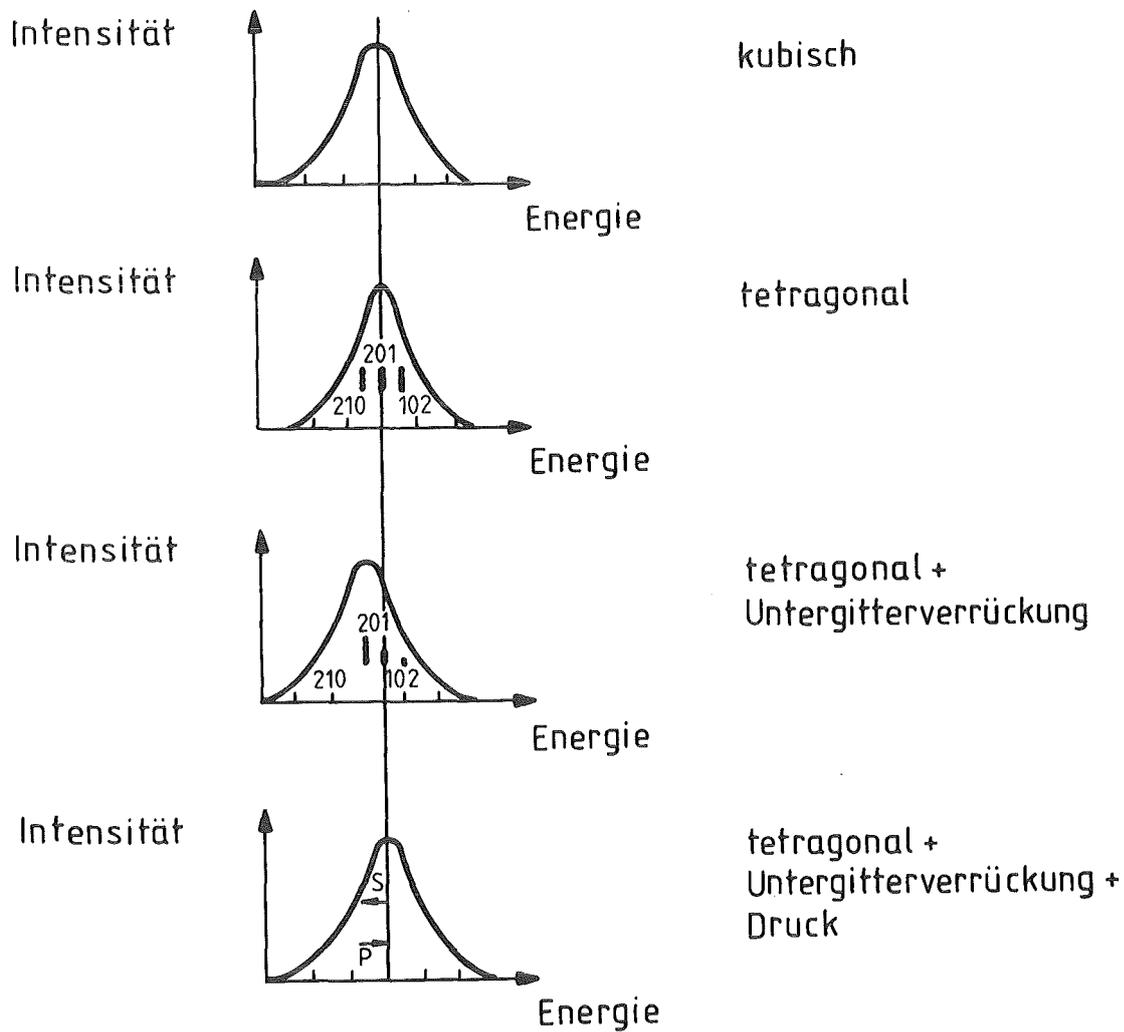


Abb. 18: Reflexaufspaltung

Im Falle des 210-Reflexes wird die Intensität im Verhältnis 1:1:1 auf die tetragonalen Linien aufgeteilt. Geht man nun davon aus, daß es sich um einen Phasenübergang II. Art handelt und sich somit das Volumen der Elementarzelle beim Übergang nicht ändert /44/, so bleibt die Schwerpunktslage des Reflexes beim Phasenübergang erhalten. Infolge einer Untergitterverrückung der Niob-Kettenatome erfolgt jedoch unter den tetragonalen Linien eine Intensitätsumverteilung in einer Art und Weise, die den Reflex zu niedrigeren Energien (größeren Netzebenenabständen) verschiebt. Dieses Verhalten kompensiert zunächst das normale Festkörperverhalten unter Druck und führt somit zu der beobachteten Anomalie für  $P$  kleiner als  $P_K$ .

In der Einleitung wurde aufgezeigt, daß es experimentelle /13,14/ Hinweise auf Auslenkungen der Niob-Kettenatome nach dem  $\Gamma 12$  Muster bei den A15-Substanzen ( $Nb_3Sn$ ) gibt, deren Ergebnisse gut mit theoretischen Arbeiten /15/ übereinstimmen. In der Tat kann, wie im späteren Teil der Diskussion gezeigt werden wird, die hier gemessene Anomalie des Netzebenenabstandes zumindest qualitativ durch periodische Auslenkungen der Niob-Kettenatome in Form von optischen Phononenmoden erklärt werden.

Vor einer solchen Diskussion muß geklärt werden, ob es sich hier auch um eine tetragonale Verzerrung verknüpft mit periodischen Auslenkungen des Niob-Untergitters infolge von uniaxialen Scherkomponenten handeln könnte. Auf eine solche Möglichkeit wurde von Dietrich und Mitarbeitern /45/ hingewiesen. Dazu werden zwei A15-Körner in der Druckzelle, die gerade so ausgerichtet sind, daß ihre c-Achsen in Richtung der uniaxialen (!! ) Druckkomponenten liegen, betrachtet. Diesen Fall zeigt Abbildung 19.

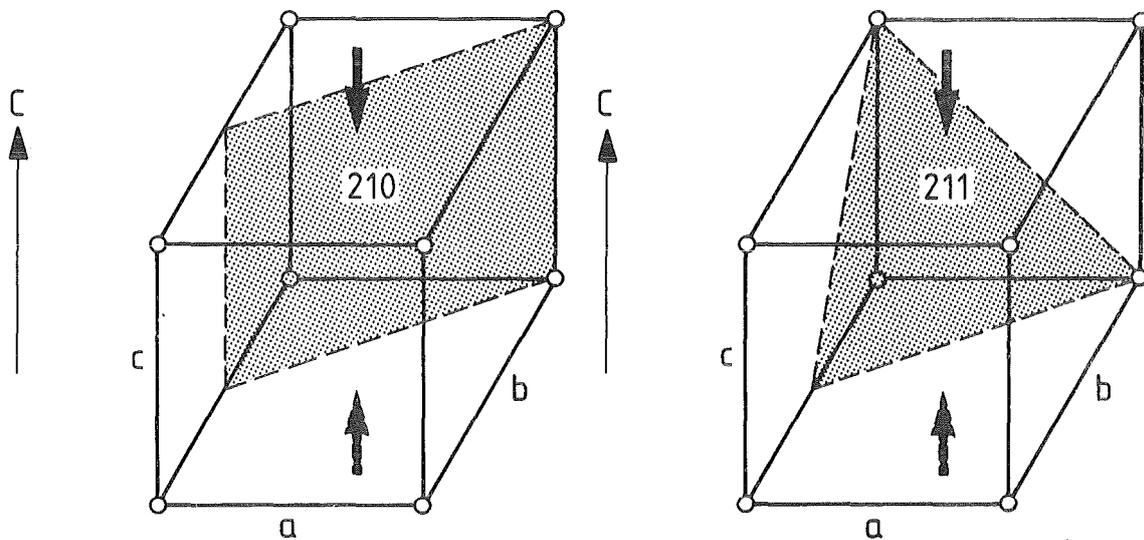


Abb. 19: Gedankenversuch: Tetragonale Verzerrung aufgrund uniaxialer Streßkomponenten

Infolge des uniaxialen Druckes wird die c-Achse kleiner und die a-Achse größer, was einem Größerwerden des 210-Netzebenenabstandes entspricht. Dadurch könnte das normale Festkörperverhalten kompensiert werden. Unter dieser Annahme sollte die Größe der Verzerrung ab-

nehmen, wenn der Druck hydrostatischer wird, was bei hohen Drücken sicherlich der Fall ist. Damit ließe sich dann folgende Meßkurve konstruieren:

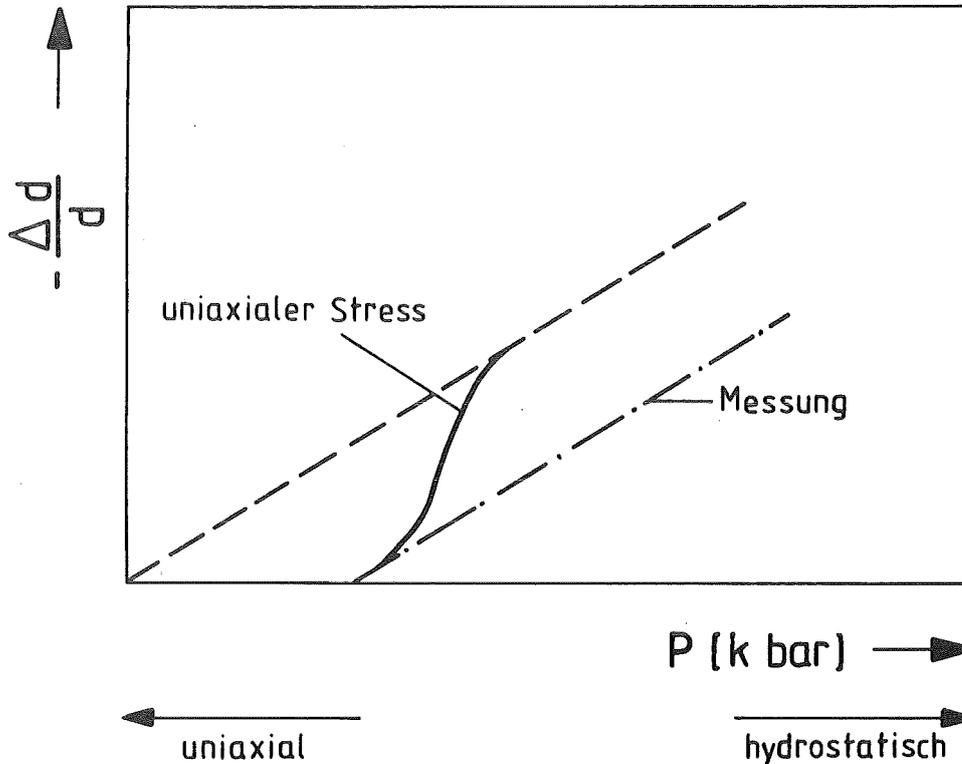


Abb. 20: Erwartetes Verhalten bei Anwesenheit uniaxialer Scherkräfte

Besonders anfällig für ein solches Verhalten wäre aus geometrischen Gründen der 210-Reflex, da die streuenden Körner aufgrund des kleinen Braggwinkels nur um etwa 5 Grad aus der Richtung des uniaxialen Druckes herausgekippt sind. Ein Verhalten, wie es in Abbildung 20 gezeigt ist, wurde jedoch bis zu Drücken von 120 kbar nie beobachtet.

Ein Hinweis dafür, daß nahezu hydrostatische Bedingungen vorliegen, liefern an Nb<sub>3</sub>Ge durchgeführte Kontrollmessungen mit noch weicheren

Druckübertragungsmedien als NaCl. Hierzu wurde Kaliumbromid (KBr) genommen, das mit  $K=148$  kbar wesentlich weicher /46/ als NaCl mit  $K=240$  kbar ist. Bei diesen Untersuchungen zeigten sich keine meßbaren Unterschiede gegenüber den früheren Messungen mit NaCl. Das ebenfalls sehr weiche Natriumjodid (NaJ) - $K=151$  kbar- erwies sich als ungeeignet, da es sehr stark hygroskopisch ist und zum anderen aufgrund der relativ hohen Ordnungszahl des Jods ( $Z=53$ ) der Röntgenstrahl sehr stark absorbiert wird.

Eine absolut hydrostatische Druckübertragung wäre nur durch die Verwendung von Helium als Druckübertragungsmedium möglich.

## Gitterinstabilität in A15-Verbindungen: Eine Folge des Elektronensystems

Bei tiefen Temperaturen wandeln  $V_3Si$  (21K) und  $Nb_3Sn$  (45K) spontan in eine tetragonale Phase um. Die hier vorgestellten Messungen zeigen, dass die untersuchten Hoch- $T_c$  Supraleiter unter Druck und bei tiefen Temperaturen in eine tetragonale Phase übergehen. Die Ursache für die spontane Umwandlung als auch für die Umwandlung unter Druck ist im besonderen Verhalten der Niob-Kettenatome und der damit verbundenen Änderungen in der Zustandsdichte des Elektronensystems zu suchen.

Im ersten Teile dieses Kapitels wird auf die spontane Umwandlung eingegangen. Zur Erklärung der auftretenden strukturellen Instabilität wurden zwei Modelle vorgeschlagen, die nun kurz vorgestellt werden:

### Modell von Labbe-Friedel /47/

Nach dem mikroskopischen Modell von Labbe-Friedel (LF) sind die bei den A15 auftretenden linearen Ketten entkoppelt und können somit als eindimensional betrachtet werden. Aufgrund dieser Eindimensionalität erhält man eine scharf strukturierte Zustandsdichte, in deren unmittelbarer Nähe die Fermi-Energie liegt. Diese am  $\Gamma$ -Punkt der Brillouin Zone liegende Singularität ist wegen der kubischen Symmetrie der Übergangsmetallatomketten dreifach entartet. Diese Entartung wird durch die Symmetrierniedrigung beim Übergang in die tetragonale Phase aufgehoben. Der Übergang wird als kooperativer Jahn-Teller Effekt beschrieben.

### Modell von Gorkov /48/

Gorkov geht von einer dreifachen Entartung am Rande der Brillouin Zone (X-Punkt) aus und betrachtet die Transformation als Ergebnis einer Peierls Instabilität. Hierbei wird die kubische Entartung infolge einer Paarung der Kettenatome aufgehoben, wodurch es zu einer Energieabsenkung kommt. Die Paarung der Kettenatome ist dabei an eine tetragonale Verzerrung gekoppelt.

## Kritik an den vorgestellten Modellen

---

Das eindimensionale LF-Modell vernachlässigt den Elektronenaustausch /49,50/ zwischen den Ketten. Ausserdem ist es physikalisch nicht sinnvoll, den Quanteneffekt Supraleitung durch ein eindimensionales Modell zu beschreiben, da ein eindimensionales System nicht supraleitend werden kann. Bandstrukturrechnungen /51,52,53,54/ und Zustandsdichtemodelle /55/ sprechen mittlerweile gegen das LF-Modell. Aber auch das Gorkov-Modell alleine für sich liefert unbefriedigende Ergebnisse. Deswegen wurde von Bhatt und McMillan /56/ speziell für die A15-Substanzen eine generalisierte Landau-Theorie der Phasenübergänge aufgestellt, die die beiden Modelle miteinander verknüpft und auch einen Elektronenaustausch zwischen den Ketten zulässt.

## Phasenübergang bei den A15-Verbindungen: Übergang I. oder II. Art?

---

Bei der Interpretation der Reflexaufspaltung (vgl. S. 33 ff) wurde davon ausgegangen, daß es sich um einen Phasenübergang II. Art handelt: das Volumen der Einheitszelle bleibt beim Übergang konstant.

Trotz der Vielzahl der Untersuchungen an A15-Verbindungen ist die Art des Phasenüberganges noch nicht restlos geklärt. Einige Autoren /44,57/ finden beim V3Si beim Phasenübergang eine Volumenänderung von 0,02% und beim Nb3Sn von 0,03% und schliessen daraus auf einen Übergang I. Art. Von Vieland und Mitarbeiter /58/ wird eine spontane Verzerrung beim Übergang gefunden, was ebenfalls auf einen Übergang I. Art hinweist. Auf der anderen Seite wird beobachtet /12/, daß das  $a/c$ -Verhältnis kontinuierlich und ohne Hysterese über den ganzen Temperaturbereich variiert, und somit auf einen Übergang II. Art geschlossen. Die Abwesenheit latenter Übergangswärme bei Messungen der spezifischen Wärme Nb3Sn /59/, die ja zunächst einmal für einen Übergang II. Art sprechen würde, wird so

gedeutet, dass der Anteil der tetragonalen Domänen kontinuierlich gegen Null geht, wenn man  $T_m$  von unten her erreicht. In diesem Zusammenhang wird an das Verhalten von  $BaTiO_3$  erinnert /58/ und von einem Übergang schwach I. Art gesprochen.

Hierzu liefert die Landau Theorie der Phasenübergänge eine eindeutige Aussage: ist der Ordnungsparameter eine Auslenkung der Kettenatome gemäss optischer Phononenmoden, so liegt ein Übergang II. Art vor /60/. Bei der Wahl einer anderen Grösse, beispielsweise der tetragonalen Verzerrung  $\epsilon = 1 - a/c$ , werden bestimmte Kriterien der Ginzburg-Landau Theorie für Phasenübergänge II. Art verletzt und der Übergang kann folglich kein Übergang II. Art sein /61/. Jüngste Rechnungen von Weber und Mattheiss /15/ am tetragonalen  $Nb_3Sn$  zeigen aus der Lage der Fermienergie ( hierauf wird noch eingegangen ), dass der Phasenübergang schwach I. Art ist.

Die Auslenkungen  $\delta$  der Kettenatome liefern 80% des energetischen Beitrags zur Phasentransformation, während  $\epsilon$  nur etwa 20% ausmacht. Die Annahme eines Übergangs II. Art scheint somit für die weiteren Überlegungen gerechtfertigt /62/.

### Spontane Tetragonalität

Rechnungen am tetragonalen  $Nb_3Sn$  liefern das bemerkenswerte Ergebnis /15/, dass scharfe Spitzen in der Zustandsdichte auch ohne die von LF geforderte Eindimensionalität auftreten. In Folge einer Interketten-Wechselwirkung kommt es zu einer

-----  
 $d(\sigma)$ - $d(\pi)$  Hybridisierung und zu damit verbundenen flachen Bändern am Rand der Brillouin-Zone /15/.

Da die Zustandsdichte proportional  $1/\text{grad } E(k)$  ist, sind flache Bänder gleichbedeutend mit einer scharf strukturierten Zustandsdichte.

Da bei den Hoch- $T_c$ -A15 die Niob-Kettenatome relativ dicht beieinandersitzen, wird ein Überlapp der Wellenfunktionen der einzelnen Atome begünstigt. Aufgrund einer starken Intraketten-Wechselwirkung kommt es zu einer  $p(\delta)$ - $d(\sigma)$  Hybridisierung der Wellenfunktionen innerhalb einer Kette.

Dies hat zur Folge, dass die Kettenatome, wie in Abbildung 21 gezeigt wird, nach einem bestimmten Muster ausgelenkt werden.

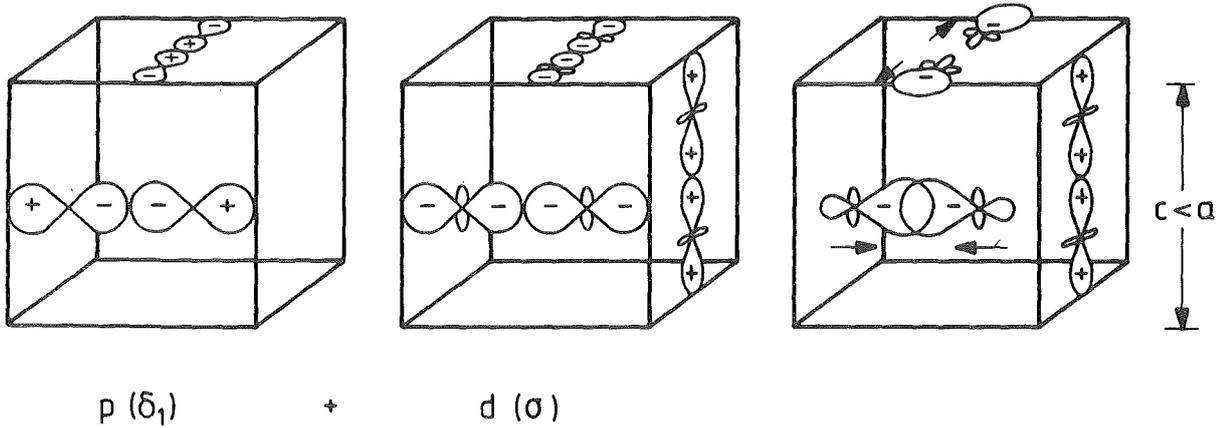


Abb. 21 : Hybridisierung der Wellenfunktionen und damit verbundene Atomauslenkungen  $\Gamma_{12}$

Die aus der  $p(\delta)$ - $d(\sigma)$  Hybridisierung resultierende Auslenkung der Kettenatome zieht die tetragonale Verzerrung des Kristalls unmittelbar nach sich und es kommt zu einer symmetrischen 1:1 Aufspaltung der  $\Gamma_{12}$ -Spitze in eine  $\Gamma_{1+}$ - und eine  $\Gamma_{3+}$ -Spitze.

Dieses Verhalten zeigt Abbildung 22 für verschiedene Auslenkungsrichtungen ( $\delta < 0, \delta > 0$ ) der Niobketten. Infolge der 6-8mRy grossen Aufspaltung kommt es zu einem Energiegewinn, da ein Teil derjenigen Elektronen, die im kubischen Fall in der  $\Gamma_{12}$ -Spitze unmittelbar unterhalb von  $E_F$  saßen, energetisch niedrigere Zustände besetzen. Die restlichen Elektronen werden in den relativ konstanten Zustandsdichtesockel aufgefüllt.

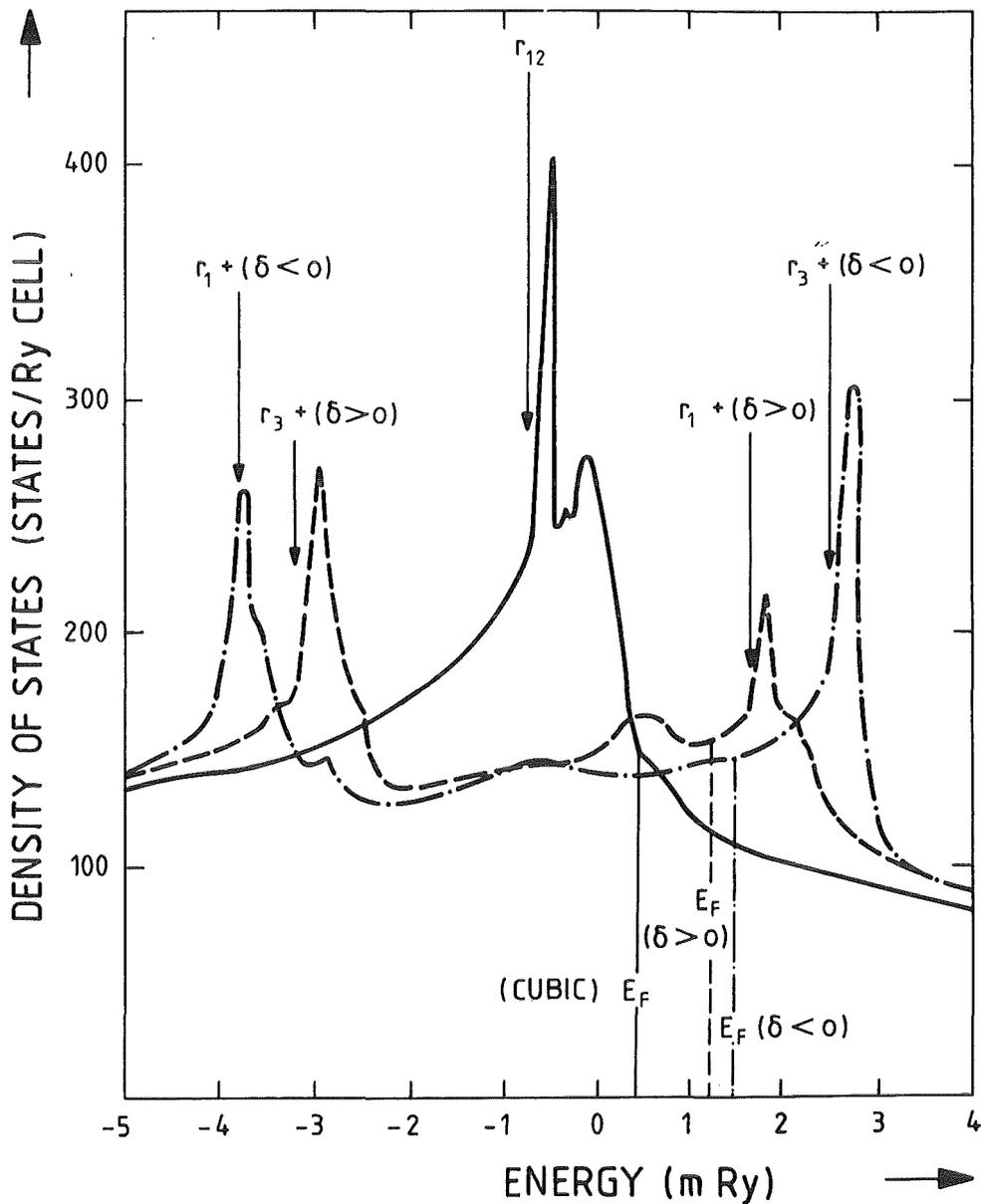


Abb. 22: Zustandsdichte um die Fermikante für kubisches und tetragonales Nb<sub>3</sub>Sn nach /15/

Aus der Lage von  $E_F$  und dem dadurch erreichbaren Energiegewinn schliessen Weber und Mattheiss, dass es sich im Falle des Nb<sub>3</sub>Sn um einen Phasenübergang schwach erster Art handeln muss. Die Grösse der Untergitterverrückung  $\delta$  und die tetragonale Verzerrung  $\epsilon$  werden wie folgt angegeben:

$$\begin{aligned}\delta &= 0.0032 \\ a/c &= 1.0062 \\ \epsilon &= -0.0062\end{aligned}$$

Diese Werte stimmen sehr gut mit denen durch Röntgen- und Neutronenstreuung ermittelten Ergebnissen von Fujii et.al. /14/ überein.

Auffallend ist in Abbildung 22, dass  $N(E_F)$  im kubischen und im tetragonalen Fall annähernd gleich gross ist ( $N(E_F) = 1.45$  Zustände/eV atom). Dies ist konsistent mit der geringen  $T_c$ -Absenkung von etwa 0,5 K nach der Transformation. Direkte Nachweise einer spontanen Phasentransformation liegen bisher nur beim Nb<sub>3</sub>Sn und beim V<sub>3</sub>Si vor. Obwohl einige Autoren /63/ aus spezifischen Wärmemessungen einen indirekten Hinweis auf die Transformation auch bei anderen A15-Supraleitern (Nb<sub>3</sub>Al, V<sub>3</sub>Ga) sehen, so fehlen bis heute noch klare Beweise für die Existenz einer solchen spontanen Umwandlung.

Tetragonalität unter Druck

Für die Deutung der Messergebnisse wurde angenommen (siehe S.33 ff), dass unter Druck die Atome in der Elementarzelle ausgelenkt werden.

Diese Auslenkungen beeinflussen, wie oben gezeigt wurde, den Strukturfaktor und führen zur Intensitätsumverteilung unter den tetragonalen Linien eines bestimmten Reflexes.

Bei hydrostatischer Druckübertragung ist dies alleine eine Folge der wachsenden Hybridisierung der Wellenfunktionen, was dann letztlich dazu führt, dass der Reflex trotz Gitterkonstantenverkleinerung liegen bleibt. An Hand eines Rechnerprogrammes wurde nun versucht, die Schwerpunktsverschiebung als Funktion des Auslenkungsmusters, der Grösse der Auslenkung und des a/c-Verhältnisses zu berechnen.

Orientierungspunkte sind hierbei, zumindest für Nb<sub>3</sub>Sn, die von Weber /15/ und Fujii /14/ vorgegebenen Werte a/c=1.0062 und  $\delta = -0.0032$ . In Tabelle 3 sind die gemessenen Schwerpunktsverschiebungen für den 210- und den 211-Reflex der untersuchten Substanzen zusammengestellt:

	S 210	S 211
Nb <sub>3</sub> Sn	0.85 10 <sup>-2</sup>	0.9 10 <sup>-3</sup>
Nb <sub>3</sub> Al	0.70 10 <sup>-2</sup>	0.50 10 <sup>-2</sup>
Nb <sub>3</sub> Ge	0.50 10 <sup>-2</sup>	0.27 10 <sup>-2</sup>

Tabelle 3: Grösse der gemessenen Schwerpunktverschiebung

Wenn man davon ausgeht, dass sich die Hoch-Tc Supraleiter auf Niobbasis unter Druck ähnlich verhalten, muss ein Auslenkungsmuster gefunden werden, das die Linienverschiebung sowohl des 210-als auch des 211-Reflexes aller drei Substanzen beschreibt und bei dem die bei der jeweiligen Substanz gemessene Schwerpunktverschiebung durch dieselben Parameter  $a/c$  und  $\delta$  beschrieben werden kann.

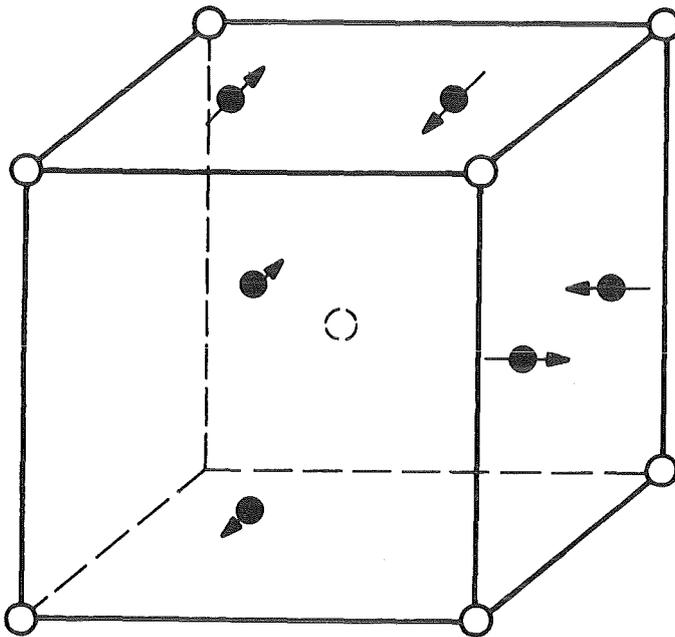
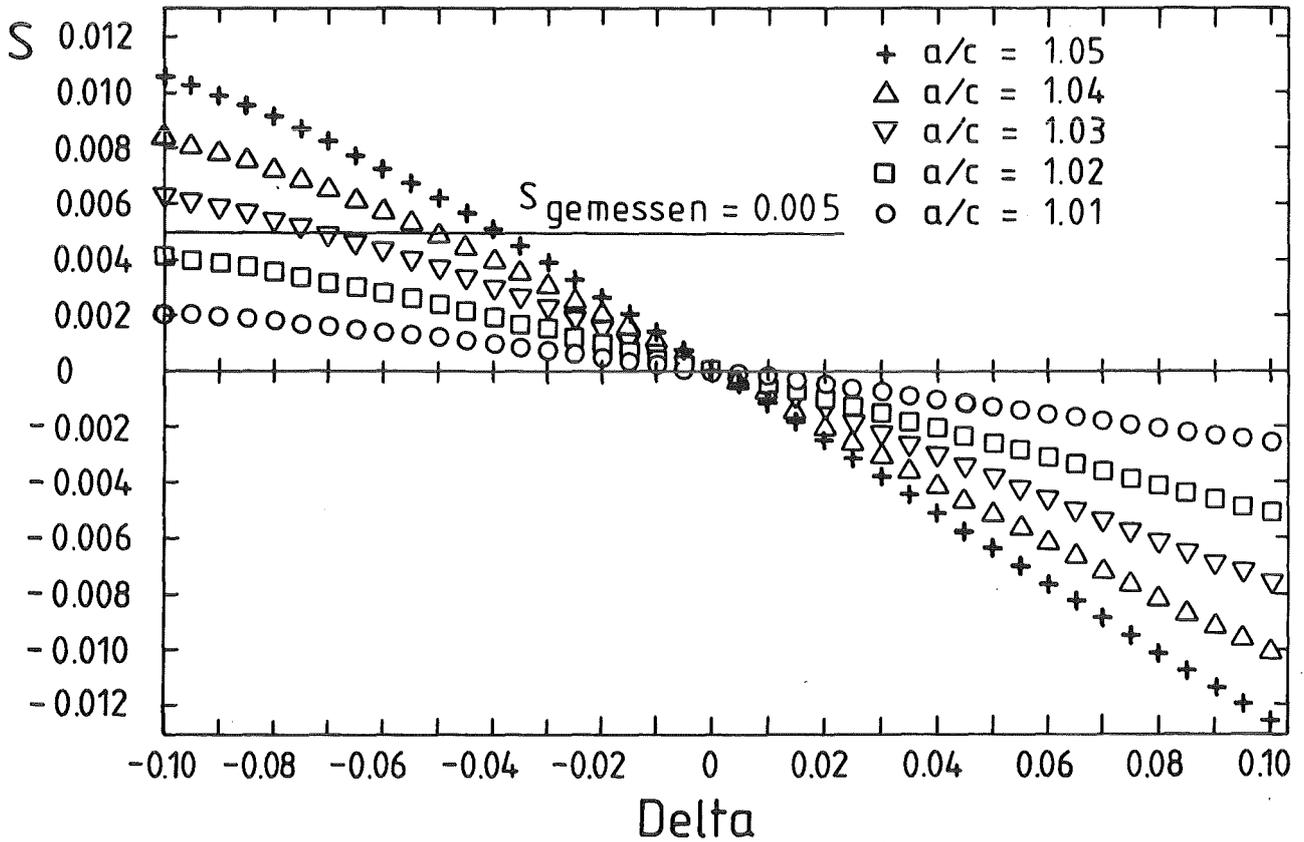


Abb.23: mögliches  $\Gamma_{15}'$ ähnliches Auslenkungsmuster der Niob-Kettenatome unter Druck

Abb. 23 zeigt ein dem  $\Gamma_{15}'$  ähnliches Muster, welches zwar wegen der Auslenkung der dritten Kette die Tetragonalität verletzt, aber zur besten quantitativen Übereinstimmung führt.

	a/c	$\delta$
Nb3Sn	1.06	-0.055
Nb3Al	1.04	-0.075
Nb3Ge	1.03	-0.070

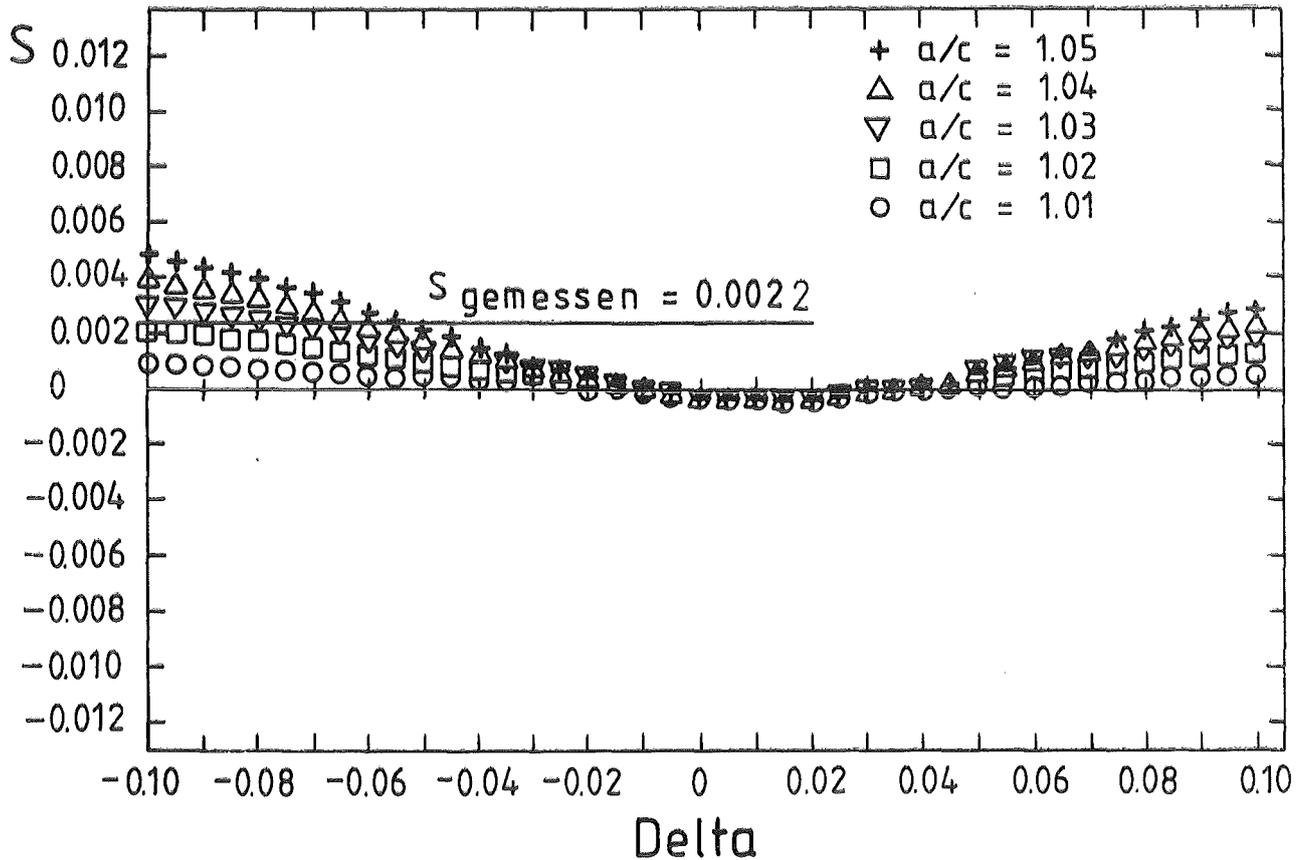
Tabelle 4: Beste Anpassung um die in Tabelle 3 gezeigten Werte von  $S_{210}$  und  $S_{211}$  zu erklären.



## Schwerpunktverschiebung NB3GE 210

Abb.24: Berechnete und gemessene Schwerpunktverschiebung des Nb<sub>3</sub>Ge 210-Reflexes

Die Abbildungen 24 und 25 zeigen die berechneten Änderungen des Schwerpunkts der beiden Nb<sub>3</sub>Ge-Reflexe in der tetragonalen Struktur als Funktion der Auslenkung  $\delta$  der Kettenatome von ihrer Gleichgewichtslage und des a/c Verhältnisses nach dem  $\Gamma$  15' ähnlichen Muster von Abbildung 23.



## Schwerpunktverschiebung NB 3 GE 211

Abb.25: Berechnete und gemessene Schwerpunktverschiebung des Nb<sub>3</sub>Ge 211-Reflexes

Die waagerechten Linien sind die für den jeweiligen Reflex gemessenen Schwerpunktverschiebungen.

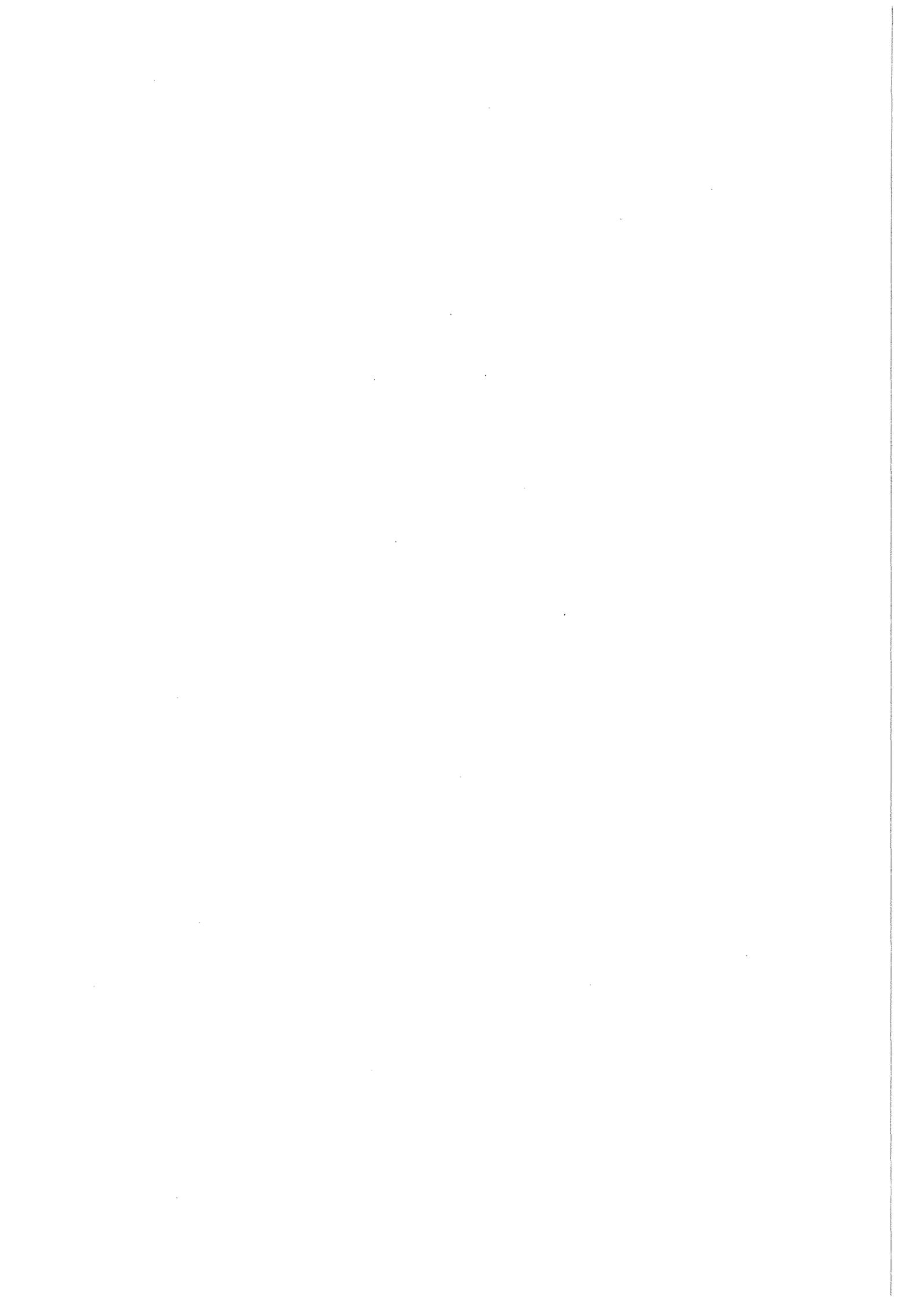
Wie aus Abbildung 24 hervorgeht, kann man die relative Schwerpunktverschiebung des Nb<sub>3</sub>Ge 210-Reflexes, die 0.005 betrug, mit mehreren (a/c,  $\delta$ )-Wertepaaren erklären. Die Mannigfaltigkeit der Lösungen wird jedoch dadurch stark eingeschränkt, daß dasselbe (a/c,  $\delta$ )-Wertepaar sowohl die gemessene relative Schwerpunktverschiebung des 210- als auch des 211-Reflexes erklären muß. Die beste Anpassung lieferten die Werte a/c = 1.03 und  $\delta$  = -0.07. Diese Werte sind in Tabelle 4 im Vergleich mit denen anderer hoch-Tc A15-Supraleiter aufgeführt. Allerdings muß an dieser Stelle betont werden, daß bei den Berechnungen ein  $\Gamma_{15'}$  ähnliches Auslenkungsmuster die weitaus beste Anpassung lieferte und nicht das von der spontanen tetragonalen Verzerrung her bekannte  $\Gamma_{12}$  Muster von Nb<sub>3</sub>Sn ohne äußeren Druck. Außerdem liegen unsere Werte eine Größenordnung über den von Weber /15/ und Fujii /14/ angegebenen Werten von a/c = 1.0062 und  $\delta$  = - 0.0032 für spontan transformierendes Nb<sub>3</sub>Sn, bei dem am  $\Gamma$ -Punkt der Brillouin-Zone  $\Gamma_{12}$  Phononenmoden weich werden.

Berechnungen der Phonenzweige von Weber /64/ zeigen allerdings auch, daß es am R-Punkt der Brillouin-Zone zu starken Absenkungen von  $\Gamma_{15'}$  ähnlichen Moden von 4 auf 2 THz, was 8 meV entspricht, kommt. Bei ebenfalls 8 meV zeigt sich am Phononenspektrum von Nb<sub>3</sub>Ge /19/ und in Tunnelmessungen von Nb<sub>3</sub>Sn und Nb<sub>3</sub>Ge /66, 67, 68/ eine ausgeprägte Struktur, die einen starken Hinweis auf weiche R-Punktmoden liefert. Diese Anomalien im Phononenspektrum scheinen eine allgemeine Eigenschaft von hoch-Tc A15-Supraleitern zu sein.

Da unsere Messungen qualitativ sehr gut mit einem  $\Gamma_{15'}$  ähnlichen Auslenkungsmuster erklärt werden können, gehen wir davon aus, daß unter Druck weiche Bucklingsmoden induziert bzw. verstärkt und somit - zumindest in den Hoch-Tc-A15 Supraleitern - der Phasenübergang kubisch-tetragonal eingeleitet wird.

Trotz der Verwendung sehr weicher Druckübertragungsmedien können uniaxiale Druckkomponenten als Auslöser der beobachteten kubisch-tetragonalen Umwandlung nicht vollständig ausgeschlossen werden. Diese Einschränkung hat jedoch keinen Einfluß auf die Deutung des Meßergebnisses.

Zum weiteren Verständnis des unterschiedlichen Verhaltens der kritischen Größen (Auslenkungsmuster, a/c-Verhältnis, Größe der Untergitterverrückung  $\delta$ ) von Hoch-Tc A15-Supraleitern unter Druck wären Rechnungen, die einen verstärkten Überlapp der Wellenfunktionen unter Druck erfassen, notwendig. Messungen höherindizierter Reflexe mittels eines ortsempfindlichen Proportionalzählrohrdetektors (OED) lassen von experimenteller Seite aufgrund der besseren Auflösung weitere Informationen erwarten.



Literaturverzeichnis

-----

- /1 / L.P.Gor'kov, O.N. Dorokhov  
Journal of Low Temp. Phys.22,1 ( 1976 )
  
- /2 / R.N. Bhatt  
Phys.Rev.B16,5,1915 ( 1977 )
  
- /3 / S.Schicktanz,R.Kaiser er.al.  
Phys.Rev.B22,2386 ( 1980 )
  
- /4 / L.R.Testardi,T.B.Bateman  
Phys.Rev. 1954,402 ( 1967 )
  
- /5 / W. Rehwald  
Phys.lett. 27A,287 ( 1968 )
  
- /6 / W. Rehwald et.al.  
Phys.Rev.B6,363 ( 1972 )
  
- /7 / R.W.Batterman,C.S.Barrett  
Phys.Rev.145,296 ( 1966 )
  
- /8 / R.Mailfert,R.W.Batterman,J.J.Hanak  
Phys.Lett.24A,315 ( 1967 )
  
- /9 / G.Shirane,J.D.Axe et.al.  
Solid State Commun.9,397 ( 1971 )
  
- /10/ P.Schweiss  
Progress Rep.KfK 2054,12 ( 1974 )
  
- /11/ E.Schneider,N.Nücker,W.Reichardt  
Progress Rep. KfK 2183,25 ( 1975 )
  
- /12/ J.Perel,R.W.Batterman,E.I.Blount  
Phys.Rev.166,616 ( 1968 )
  
- /13/ G.Shirane,J,D,Axe  
Phys.Rev.B4,2957 ( 1971 )

- /14/ J.Fujii,J.Hastings et.al.  
Phys.Rev.B25,364 ( 1982 )
- /15/ W.Weber,L.F.Mattheis  
Physica B plus C,107,263 ( 1981 )
- /16/ E.Thorwarth  
Progress Rep. Kfk 3139 ( 1981 )
- /17/ R.Weidemann  
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (IEKP) und  
Kernforschungszentrum Karlsruhe (ITP), ( 1981 )
- /18/ K.E.Kihlstroem,R.H.Hammond e.al.  
J.Appl.Phys.53,12,8907 ( 1982 )
- /19/ P.Müller, N.Nücker, W. Reichardt, A. Müller  
Superconductivity in d- and f-Band Metals, 19 (1982)  
Proc. of the 4th Conf. Karlsruhe: KfK, 1982
- /20/ D.L.Decker  
J.Appl. Phys. 42,3239 ( 1971 )
- /21/ K.Syassen  
Dissertation, Universität Stuttgart ( 1974 )
- /22/ A.K.Bandyopadhyay et al.  
Rev.Sci.Instrum.52,1232 ( 1981 )
- /23/ K.Syassen,W.B.Holzappel  
Rev.Sci.Instrum.49,1107 ( 1978 )
- /24/ E.Thorwarth,M.Dietrich  
Rev.Sci.Instrum.50,768 ( 1979 )
- /25/ R.S.Hauke,K.Syassen,W.B.Holfzapfel  
Rev.Sci.Instrum. 45,1598 ( 1974 )

- /26/ D.U.Gubser,A.W.Webb  
Phys.Rev.Lett.35,104 ( 1975 )
- /27/ G.J.Piermarini,S.Block  
Rev.Sci.Instrum.46,973 ( 1975 )
- /28/ HEWLETT-PACKARDT DATA ACQUISITION/CONTROL UNIT
- /29/ DEC RT-11 SJ and FB Betriebssystem
- /30/ D.W.Marquardt  
J.Soc.Ind.Appl.Math.11,431 ( 1963 )
- /31/ J.R.Gavaler, A.I.Braginski et al.  
Proc. of the 3rd Conference on Superconductivity  
in d- and f-Band Metals, Academic Press New York (1980)
- /32/ A.Müller  
Z.Metallkunde 71,507 ( 1980 )
- /33/ A.Müller  
Private Mitteilung
- /34/ A.H.Dayem,T.H.Geballe et.al  
J.Phys.Chem.Sol.39,529 ( 1977 )
- /35/ B.Krevet  
Kfk Report No 2914, Kernforschungszentrum Karlsruhe,  
Institut Für Technische Physik ( 1980 )
- /36/ B.Krevet,W.Schauer,F.Wüchner  
Appl.Phys.Lett.8,38 ( 1980 )
- /37/ B.Krevet,W.Schauer,F.Wüchner  
KfK Report No.2579,Kernforschungszentrum Karlsruhe,  
Institut Für Technische Physik ( 1978 )
- /38/ M.Konrad  
Diplomarbeit,Universität Karlsruhe und Kernforschungs-  
zentrum Karlsruhe (ITP)

- /39/ J.F.Ziegler  
New Uses of Ion Accelerators, Plenum Press, New York  
and London ( 1975 )
- /40/ F.Wüchner  
Private Mitteilung
- /41/ H.Kawamura, K.Tachikawa et.al.  
J.Phys.Soc.Japan 47,4,1365 ( 1979 )
- /42/ E.F.Skelton, D.U.Gubser et.al.  
Phys.Rev.B20,4538 ( 1979 )
- /43/ V.N.Galev, A.G.Rabin<sup>˘</sup>kin  
Sov.Phys.JETP 38,525 ( 1974 )
- /44/ R.Mailfert et.al.  
Phys.Stat.Sol 32,K67 ( 1969 )
- /45/ M.Dietrich, H.Schneider, E.Thorwarth, R.Weidemann  
Superconductivity in d- and f-Band Metals, 45 ( 1982 )  
Proc. of the 4th Conf. Karlsruhe: KfK, 1982
- /46/ S.N.Vaida, G.C.Kennedy  
J.Phys.Chem.Sol 32,951 ( 1971 )
- /47/ J.Labbe, J.J.Friedel  
J.Phys.Radium 27,708 ( 1966 )
- /48/ L.P.Gorkov  
JETP Lett.17,379 ( 1973 )
- /49/ L.F.Mattheiss  
Phys.Rev.138,A112 ( 1965 )
- /50/ L.F.Mattheiss  
Phys.Rev.B12,2161 ( 1975 )

- /51/ G.Lehmann,H.Wonn,P.Ziesche  
Proc.7 Internat.Symp.Electronic Structures of  
Metals and Alloys ( 1977 )
- /52/ T.Jalborg,G.Arbman  
J.Phys.F6,189 ( 1976 )
- /53/ T.Jalborg,T.Arbman  
J.Phys.F7,1635 ( 1977 )
- /54/ B.M.Klein,L.M.Boyer,D.A.Papaconstantopoulos  
Phys.Rev.B18,6411 ( 1978)
- /55/ B.Pietrass,A.Handstein,G.Behr  
Phys.Stat.Sol (b) 98,597 (1980)
- /56/ R.N.Bhatt,W.L.McMillan  
Phys.Rev.B14,3,1007 ( 1976 )
- /57/ H.W.King,F.H.Cocks,J.T.A.Pollock  
Phys.Lett.26A,2,77 ( 1967 )
- /58/ L.J.Wieland,R.W.Cohen,W.Rehwald  
Phys.Rev.Lett.26,373 ( 1971 )
- /59/ L.J.Wieland.,A.W.Wicklund  
Solid State Commun.7,37 ( 1969 )
- /60/ B.K.Chakrabarti,B.P.Barwa,S.K.Sinka  
Phys.Stat.Sol (b) 36,K55 ( 1978 )
- /61/ P.W.Anderson,E.I.Blount  
Phys.Rev.Lett.14,7,217 ( 1965 )
- /62/ W.Weber  
Private Mitteilung
- /63/ R.Viswanathan,C.T.Wu,H.L.Luo,G.W.Webb  
Solid State Commun. 14,11,1051 ( 1974 )

- /64/ W.Weber  
Superconductivity in d- and f-Band Metals, 15 ( 1982 )  
Proc. of the 4th Conf. Karlsruhe: KfK, 1982
- /65/ J. Geerk  
Private Mitteilung
- /66/ J.Geerk, J.M.Rowell,P.H.Schmidt,F.Wüchner,W.Schauer  
Superconductivity in d- and f-Band Metals,23 ( 1982 )  
Proc. of the 4th Conf. Karlsruhe: KfK, 1982
- /67/ J.Kwo,T.H.Geballe  
Phys.Rev.B23,3230 (1981 )
- /68/ L.Pintschovius,H.G.Smith,W.Weber et al.  
Superconductivity in d- and f-Band Metals,9 ( 1982 )  
Proc. of the 4th Conf. Karlsruhe: KfK, 1982