

KfK 3339
September 1982

**Gitterdynamik und
elektronische Eigenschaften
von supraleitenden
 $\text{Nb}_x\text{V}_{1-x}\text{N}$ -Legierungen**

C. Geibel
Institut für Angewandte Kernphysik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Angewandte Kernphysik

KfK 3339

Gitterdynamik und elektronische Eigenschaften
von supraleitenden $\text{Nb}_x\text{V}_{1-x}\text{N}$ -Legierungen

C. Geibel

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

ABSTRACT

GEIBEL, CHRISTOPH:

GITTERDYNAMIK UND ELEKTRONISCHE EIGENSCHAFTEN VON SUPRALEITENDEN

$\text{Nb}_x\text{V}_{1-x}\text{N}$ -LEGIERUNGEN

Im NbN-VN-System hat die Übergangstemperatur T_c in den supraleitenden Zustand bei der Zusammensetzung $\text{Nb}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{N}$ ein ausgeprägtes Minimum. Um zu ermitteln, ob dieses Minimum auf Strukturdefekten, auf einer Abnahme der Elektron-Phonon-Wechselwirkung oder auf Spinfluktuationen beruht, haben wir die strukturellen, die gitterdynamischen und die elektronischen Eigenschaften dieser Verbindungen untersucht.

Stöchiometrische Proben mit unterschiedlichem V-Gehalt wurden durch Diffusion von Stickstoff in Metallpulver hergestellt. Ihre Zusammensetzung wurde durch chemische Analyse bestimmt und ihre Struktur mit Neutronenbeugung und Dichtemessung ermittelt. Wir haben die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen sowie die magnetische Suszeptibilität dieser Proben gemessen und die Gitterdynamik mit inelastischer Neutronenstreuung untersucht.

Die Strukturanalyse zeigte, daß die Gitterdefekte und die Leerstellen, die im reinen NbN beobachtet werden, im NbN-VN-System verschwinden. Die Gitterdynamik ändert sich kaum mit der Zusammensetzung, nur die Frequenz der akustischen Phononen nimmt von NbN zu VN etwas ab. Dagegen nehmen sowohl die Suszeptibilität wie auch die spezifische Wärme der Elektronen erheblich mit dem V-Gehalt zu. Diese experimentellen Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Zustandsdichte an der Fermi-Kante sowie die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung etwa linear von NbN zu VN ansteigen. Das Minimum in T_c ist also weder auf Strukturdefekte, noch auf eine Abnahme der Elektron-Phonon-Wechselwirkung zurückzuführen.

Spinfluktuationen wurden als mögliche Ursache für das anormale Verhalten von T_c im NbN-VN-System vorgeschlagen. Um ihren Einfluß zu untersuchen, haben wir das thermodynamische kritische Feld, seine Temperaturabhängigkeit und den Sprung in der spezifischen Wärme bei $T = T_c$ in NbN und VN bestimmt und mit den Ergebnissen theoretischer Berechnungen verglichen. In VN setzen Spinfluktuationen T_c stark herab, dagegen konnten wir in NbN keinen Einfluß feststellen. Ein einfaches Modell zeigt, daß das T_c -Minimum und alle anderen experimentellen Ergebnisse durch ein starkes Ansteigen der Spinfluktuationen mit dem V-Gehalt erklärt werden können. Mögliche Ursachen für diesen Anstieg werden diskutiert.

LATTICE DYNAMICS AND ELECTRONIC PROPERTIES OF SUPERCONDUCTING

$\text{Nb}_x\text{V}_{1-x}\text{N}$ COMPOUNDS

Abstract

The NbN-VN-system shows a pronounced minimum in the superconducting transition temperature at the composition $\text{Nb}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{N}$. In order to determine whether this minimum is induced by structural defects, a decrease of the electron-phonon interaction or by spin fluctuations, we investigated the structural, the dynamical and the electronic properties of these compounds.

Stoichiometric samples with various V-content were prepared by diffusion of nitrogen into metal powder and characterized by chemical analysis, neutron diffraction and density measurements. The heat capacity at low temperature and the magnetic susceptibility were measured. The lattice dynamics were studied by inelastic neutron scattering.

The structure analysis shows that the lattice distortions and the vacancies observed in pure NbN disappear in NbN-VN. Neutron scattering results indicate a very weak dependence of the phonon density of states on composition, only the frequency of the acoustical phonons decreases a little from NbN to VN. In contrast to these facts, the coefficient of the electronic specific heat and the susceptibility strongly increase with V-content. An analysis of the experimental results leads us to the conclusion that the electronic density of states at the Fermi level and the electron-phonon coupling increase continuously from NbN to VN. Thus the minimum in T_c is neither due to structural defects, nor due to a decrease of the electron-phonon interaction.

As an alternative source for the anomalous behaviour of T_c in the NbN-VN-system, spin fluctuations have been suggested. To study this, we determined the thermodynamical critical field, its temperature dependence and the jump in the specific heat at $T = T_c$ for NbN and VN and compared the experimental results with theoretical predictions. In VN, T_c is strongly depressed by spin fluctuations, whereas in NbN, no effect could be observed. With a simple model, it is shown that the minimum of T_c in the NbN-VN-system and all other experimental results can be accounted for by a strong increase of spinfluctuations with V-content. Possible reasons for this increase are discussed.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Herstellung der Proben	
2.1	Einleitung	4
2.2	Theoretische Grundlagen	
2.2.1	Stabilität der Nitride	4
2.2.2	Phasendiagramme	7
2.2.3	Leerstellen	9
2.2.4	Verunreinigungen	9
2.2.5	Diffusion	10
2.3	Herstellungsmethoden	
2.3.1	Einleitung	12
2.3.2	Herstellung der Legierungen	13
2.3.3	Herstellung der Hydride	14
2.3.4	Herstellung der Nitride	14
2.3.5	Herstellung von NbN	16
2.3.6	Herstellung der Preßlinge	18
3	Charakterisierung der Proben	
3.1	Chemische Analyse	
3.1.1	Analysemethoden	19
3.1.2	Ergebnisse	21
3.2	Strukturuntersuchung	23
3.2.1	Phasenbestimmung	23
3.2.2	Mittlere quadratische Auslenkungen	25
3.3	Dichte und Leerstellen	27
3.4	Übergangstemperatur	30
3.5	Zusammenfassung: Herstellung und Charakterisierung der Proben	32
4	Experimentelle Methoden zur Untersuchung der Gitterdynamik und der elektronischen Eigenschaften	
4.1	Neutronenstreuung	
4.1.1	Einleitung	33
4.1.2	Streuquerschnitt	33
4.1.3	Experimenteller Aufbau	36
4.1.4	Auswertung	37

4.2	Messung der Suszeptibilität	
4.2.1	Experimentelles	39
4.2.2	Auswertung	40
4.3	Messung der spezifischen Wärme	
4.3.1	Einleitung	43
4.3.2	Meßergebnisse	44
4.3.3	Auswertung	47
5	Gitterdynamik und elektronische Eigenschaften im NbN-VN-System	
5.1	Gitterdynamik	
5.1.1	Einleitung	51
5.1.2	Inelastische Neutronenstreuung	53
5.1.3	Spezifische Wärme	57
5.1.4	Zusammenfassung und Folgerungen	60
5.2	Spezifische Wärme der Elektronen	62
5.3	Suszeptibilität	
5.3.1	Ergebnisse	64
5.3.2	Analyse der Suszeptibilität	67
6	Einfluß der Spinfluktuationen auf die Supraleitung	
6.1	Einleitung	69
6.2	Thermodynamische Eigenschaften des supra- leitenden Zustands von NbN und VN	70
6.3	Modell für die elektronischen und supralei- tenden Eigenschaften im NbN-VN-System	75
7	Zusammenfassung	82
	Literaturliste	84

1. Einleitung

Die Karbide und Nitride der Titan- und Vanadium-Gruppe gehören zur Substanzklasse der Hartstoffe. Sie haben metallischen Charakter, ihre extreme Härte und ihre hohen Schmelztemperaturen lassen jedoch auf kovalente Anteile in den Bindungen schließen. Ein Teil dieser Verbindungen wird bei tiefen Temperaturen supraleitend. Aufgrund dieser außergewöhnlichen Eigenschaften sind die Hartstoffe das Ziel zahlreicher Untersuchungen gewesen. Da sie untereinander vollständig mischbar sind, bilden sie ein ideales Feld, um die Korrelationen zwischen verschiedenen physikalischen Eigenschaften zu studieren. Sie kristallisieren in der einfachen NaCl-Struktur, was die Berechnung von elektronischen Bandstrukturen und von Phononendispersionskurven erheblich erleichtert.

Die Unterschiede in den Eigenschaften der verschiedenen Hartstoffe lassen sich mit einem einfachen starren Bändermodell für die Elektronen erklären. Die Fermi-Kante liegt für die Verbindungen mit 8 Valenzelektronen (VE) wie ZrC in einem Minimum der Zustandsdichte. Beim Übergang zu ZrN oder NbC (9 VE) steigt die Fermi-Energie, und die Zustandsdichte an der Fermi-Kante nimmt zu, um bei NbN (10 VE) ein Maximum zu erreichen. Mit der Erhöhung der Zustandsdichte nimmt die Elektron-Phonon-Kopplung zu, es treten Anomalien in den Phononendispersionskurven auf, und die Phononen werden weicher. Damit steigt auch die Übergangstemperatur in den supraleitenden Zustand von 0 K für ZrC auf 16 K für NbN. NbN hätte wahrscheinlich eine noch höhere Übergangstemperatur, wenn es nicht zur Bildung von Leerstellen neigen würde.

Werden zwei beliebige Hartstoffe miteinander gemischt, erwartet man aufgrund dieser einfachen Zusammenhänge, daß die Übergangstemperatur linear von der Zusammensetzung abhängt. Dies wird in der Tat beobachtet, solange eine der beiden Komponenten nicht VN oder VC ist. Sobald Vanadium zu einem der anderen Hartstoffe dazu legiert wird, nimmt T_c stark ab, und es wird ein ausgeprägtes Minimum in der

Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der Konzentration beobachtet. Im NbN - VN - System zum Beispiel, sinkt die Übergangstemperatur von 16 K für NbN auf etwa 4 K für Nb_{0.5}V_{0.5}N, um dann wieder auf 9 K für VN zu steigen. Für dieses Minimum ist bisher keine Erklärung gefunden worden.

VN selbst fällt unter den Hartstoffen etwas aus dem Rahmen. Es hat die höchste Zustandsdichte an der Fermi-Kante, die ausgeprägtesten Anomalien in den Phononendispersionskurven, und trotzdem keine sehr hohe Übergangstemperatur.

Die Ursache für dieses Verhalten ist vielleicht in den magnetischen Eigenschaften zu suchen. Die magnetische Suszeptibilität von VN ist wesentlich größer als die aller anderen Hartstoffe, sie ist etwa fünf mal so hoch wie die von NbN. Nun ist bekannt, daß Vanadium an der Grenze zum Ferromagnetismus liegt. VO zum Beispiel, das auch in der NaCl-Struktur kristallisiert, ist antiferromagnetisch. Die Nähe zum Ferromagnetismus macht sich durch Korrelationen zwischen den Spins bemerkbar, durch Spin-Fluktuationen oder Paramagnonen. Schon vor etlichen Jahren wurde am Beispiel des Pd und an Ni-Edelmetallegierungen gezeigt, daß diese Paramagnonen zu einer Erhöhung der Paulischen Spinsuszeptibilität, der spezifischen Wärme der Elektronen und zu einer Herabsetzung der Übergangstemperatur in den supraleitenden Zustand führen.

Um den Einfluß der Spinfluktuationen in VN und in VN-Verbindungen zu untersuchen, fehlt es an geeigneten Meßdaten. Die Suszeptibilität und die spezifische Wärme von VN sind nicht zuverlässig bekannt, und in den Mischsystemen wurde bisher nur die Übergangstemperatur gemessen. Das Ziel dieser Arbeit ist es, zuverlässige Daten über die Gitterdynamik, die magnetische Suszeptibilität und die spezifische Wärme der Elektronen zu ermitteln, und eine erste Analyse dieser Daten vorzunehmen.

Diese Untersuchungen wurden am NbN-VN-System durchgeführt, weil dort aufgrund des ausgeprägten Minimums in der Übergangstemperatur die Effekte am deutlichsten sein sollten. Die Unsicherheit, die vielen Daten der Hartstoffe anhaftet,

liegt in der oft mangelhaften Charakterisierung der Proben. Deshalb wurde großer Wert darauf gelegt, stöchiometrische Proben herzustellen, und diese auf Zusammensetzung, Struktur und Leerstellen sorgfältig zu untersuchen. An diesen Proben wurde dann die Gitterdynamik mittels inelastischer Neutronenstreuung untersucht, und die Suszeptibilität und die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen gemessen.

2. Herstellung der Proben

2.1. Einleitung

Die meisten Hartstoff-Phasen zeigen einen sehr breiten Homogenitätsbereich und haben die Tendenz, Leerstellen zu bilden. Außerdem können Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff in diesen Verbindungen ohne weiteres miteinander vertauscht werden. Zusammensetzung und Leerstellengehalt haben aber einen starken Einfluß auf alle Eigenschaften, die wir untersuchen wollen: Supraleitung, Gitterdynamik, Elektronenzustände und magnetische Suszeptibilität. Eine korrekte Beurteilung der Meßergebnisse setzt deshalb eine sorgfältige Charakterisierung der Proben voraus. Will man Nitride mit möglichst hohem und homogenem Stickstoffgehalt erhalten, ist es auch unerlässlich, sich intensiv mit den Herstellungsmethoden und -Bedingungen zu befassen. Beides ist in den bisherigen Untersuchungen oft vernachlässigt worden, was zu erheblichen Unsicherheiten in den Aussagen und auch zu Fehlinterpretationen führte. Um dies zu vermeiden, haben wir uns intensiv um diese beiden Punkte bemüht.

2.2 Theoretische Grundlagen

2.2.1 Stabilität der Nitride

Die Schwierigkeit, stöchiometrische Nitride von Vanadium oder Niob herzustellen, liegt teilweise darin, daß sich diese bei hohen Temperaturen in Stickstoffgas und Metall zersetzen. Um diesen Zersetzungsprozeß genauer zu überblicken, stellen wir zunächst einige theoretische Betrachtungen zur Stabilität der Nitride an. Diese Überlegungen lehnen sich sehr stark an die Arbeit von Bouten und Mediema /1/ an, von der auch alle Daten übernommen wurden.

Wir untersuchen die Bildungsenthalpie ΔH_0 von binären intermetallischen Legierungen als Funktion der Zusammensetzung (Abb. 2.1). Der größte Beitrag zu ΔH_0 ist chemischer Natur, er entspricht der Bindungsenergie zwischen verschieden-

artigen Atomen (Kurve a). In der zitierten Arbeit wird eine einfache Methode dargestellt, diese "Mischungs"-Enthalpie aufgrund weniger empirischer Daten zu berechnen.

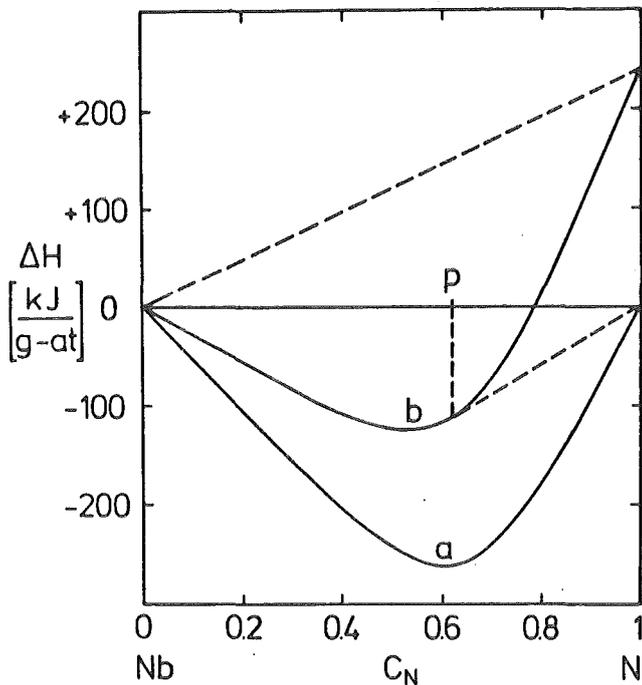
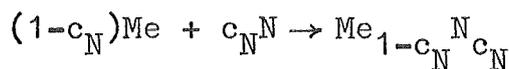


Abb.2.1 Bildungsenthalpie einer Legierung

Zu diesem Anteil, der sich nur langsam mit der Konzentration ändert, kommt noch ein struktureller Beitrag, der sich sehr rasch mit der Konzentration ändert, und der darüber entscheidet, welche Phase aufgrund ihrer Struktur stabil ist. Diesen strukturellen Beitrag wollen wir jetzt außer acht lassen, da er einerseits nur schlecht berechnet werden kann, andererseits keinen wesentlichen Einfluß auf die Stabilitätsgrenze der Nitride hat.

Beim Übergang zum Metall-Stickstoff-System müssen wir berücksichtigen, daß kein freies Stickstoffatom zur Verfügung steht, sondern erst durch Spaltung eines N_2 -Moleküls gewonnen werden muß. Dies bedeutet, daß zur Bildungsenthalpie der Reaktion



noch die hohe Spaltungsenergie des N_2 -Moleküls addiert werden muß (240 kJ/g-Atom-N). (Abb.2.1, Kurve b)

Phasen mit höherem Stickstoffgehalt als p sind bei einer Temperatur von 0 K nicht stabil.

Die Bildungsenthalpie beschreibt nur die Verhältnisse bei $T=0$ K, bei höheren Temperaturen ist der entscheidende Parameter die Freie Enthalpie ΔG_T

$$\Delta G_T = \Delta H_0 - T\Delta S - \frac{1}{2}RT \ln p$$

R ist die Gaskonstante: 8.32 J/K·Mol, p der Druck in Bar und

ΔS die Reaktionsentropie $\Delta S = -88 \text{ J/K} \cdot \text{g-Atom-N}$.

Statt zur ganzen Enthalpie-Kurve die Größe $D = -c_N(T\Delta S + \frac{1}{2}RT \ln p)$ zu addieren, ist es einfacher, diesen Beitrag von der Nulllinie zu subtrahieren. (Abb. 2.2, Kurve e) Der Nullpunkt auf der rechten Seite verschiebt sich dann mit zunehmender Temperatur nach unten, mit zunehmendem Druck nach oben. Entsprechend rutscht die Stabilitätsgrenze auf der Enthalpie-Kurve nach links bzw. nach rechts.

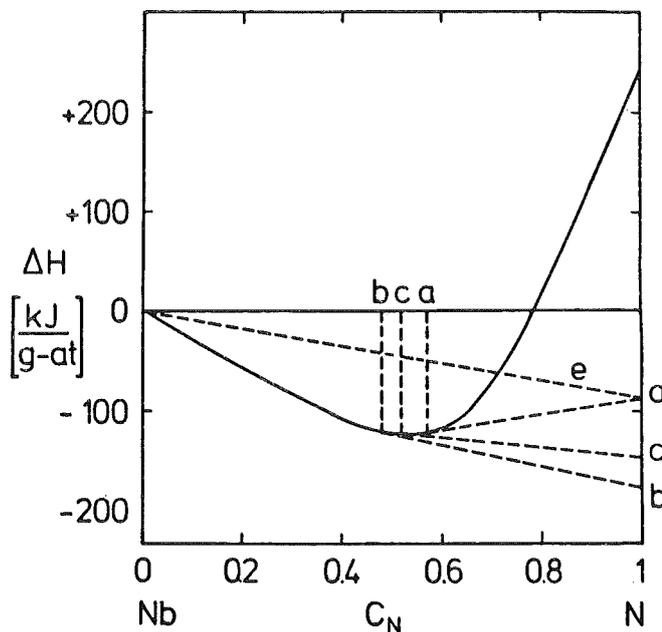


Abb. 2.2

Die Abb. 2.2 zeigt die Verhältnisse für NbN bei 1 bar und 1000 K (a), bei 1 bar und 2000 K (b) und bei 1000 bar und 2000 K (c).

Die Stabilitätsgrenze liegt demnach für (a) bei $\text{Nb}_{0.43}\text{N}_{0.57}$, für (b) bei $\text{Nb}_{0.52}\text{N}_{0.48}$ und für (c) bei $\text{Nb}_{0.48}\text{N}_{0.52}$.

Diese Werte stimmen mit den experimentellen Daten ganz gut überein: das stöchiometrische NbN hat bei 1650 K einen Zersetzungsdruk von etwa 10 bar, bei 2100 K von etwa 100 bar.

Für VN liefern die theoretischen Berechnungen etwas höhere ΔH_0 -Werte, die dann auch zu höheren Zersetzungsdrukken führen. Leider existieren in dem für uns wichtigen

Bereich ($c_N = 0.5$) keine zuverlässigen experimentellen Daten. Man kann jedoch aus der Fülle der Literatur entnehmen, daß bei 1 bar stöchiometrisches Nitrid oberhalb von etwa 1470 K anfängt, sich zu zersetzen.

2.2.2 Phasendiagramme

Die Phasendiagramme des NbN- und des VN-Systems sind schon seit längerer Zeit gut bekannt. In den letzten 15 Jahren sind nur noch Details hinzugefügt worden.

Im VN-System treten 2 Phasen auf /2/. Das hexagonale V_2N , dessen untere und obere Phasengrenzen bei $VN_{0.38}$ bzw. bei $VN_{0.49}$ liegen, und das kubische VN mit NaCl-Struktur. Diese Phase hat einen sehr breiten Homogenitätsbereich, der sich von $VN_{0.72}$ bis $VN_{1.12}$ erstreckt. Die Gitterkonstante nimmt dabei linear von 4.066 Å bei der unteren Phasengrenze bis zu 4.139 Å bei $VN_{1.00}$ zu, um dann bei höheren Stickstoffgehalten wieder abzunehmen. Wenn das Stickstoff-zu-Metall-Verhältnis größer wird als eins, scheint die Phase allerdings nicht sehr stabil zu sein, da so ein hoher Stickstoffgehalt bisher nur in einer Arbeit beobachtet wurde. /3/

Das etwas komplexere Phasendiagramm des NbN-Systems ist in der Abb. 2.3 dargestellt. Dabei stützen wir uns auf die Arbeiten von Brauer et al /4/, Guard et al /5/, Levinsky /6/ und Storm et al /7/. Weitere Literaturangaben sind in Nachschlagewerken zu finden /8/.

Der wesentliche Unterschied zum VN-System ist das Auftreten zweier zusätzlicher Phasen: eine stöchiometrische Tieftemperaturphase mit hexagonaler Struktur, das ϵ -NbN, und die γ - Nb_4N_3 -Phase, die eine tetragonal-verzerrte NaCl-Struktur mit geordneten Stickstoff-Leerstellen aufweist. Die NbN-Phase, die die außerordentlichen supraleitenden Eigenschaften aufweist, ist die δ -Phase. Sie besitzt die NaCl-Struktur und ist oberhalb von etwa 1650 K stabil. Bei 1600 K wandelt sie sich sehr langsam, etwa in einer Viertelstunde, über mehrere instabile Zwischenphasen in das ϵ -NbN um /9/. Deshalb ist es kein großes Problem, die Phasenumwandlung

durch schnelles Abkühlen auf Raumtemperatur zu verhindern. Die ϵ -Phase stellt aber insofern für die Herstellung der δ -Phase ein Problem dar, als die Proben bei einer Temperatur höher als 1650 K getempert werden müssen. Bei diesen Temperaturen beträgt der Zersetzungsdruck von stöchiometrischem Nitrid etwa 10 bar. Dies ist einer der Gründe, warum viele der bisherigen Untersuchungen an unterstöchiometrischen Proben durchgeführt wurden.

Die Gitterkonstante der δ -Phase ändert sich mit dem Stickstoffgehalt weniger als beim VN. Sie steigt von 4.373 Å für $\text{NbN}_{0.88}$ auf 4.393 Å für $\text{NbN}_{1.00}$ und nimmt mit höherer Stickstoffkonzentration wieder ab.

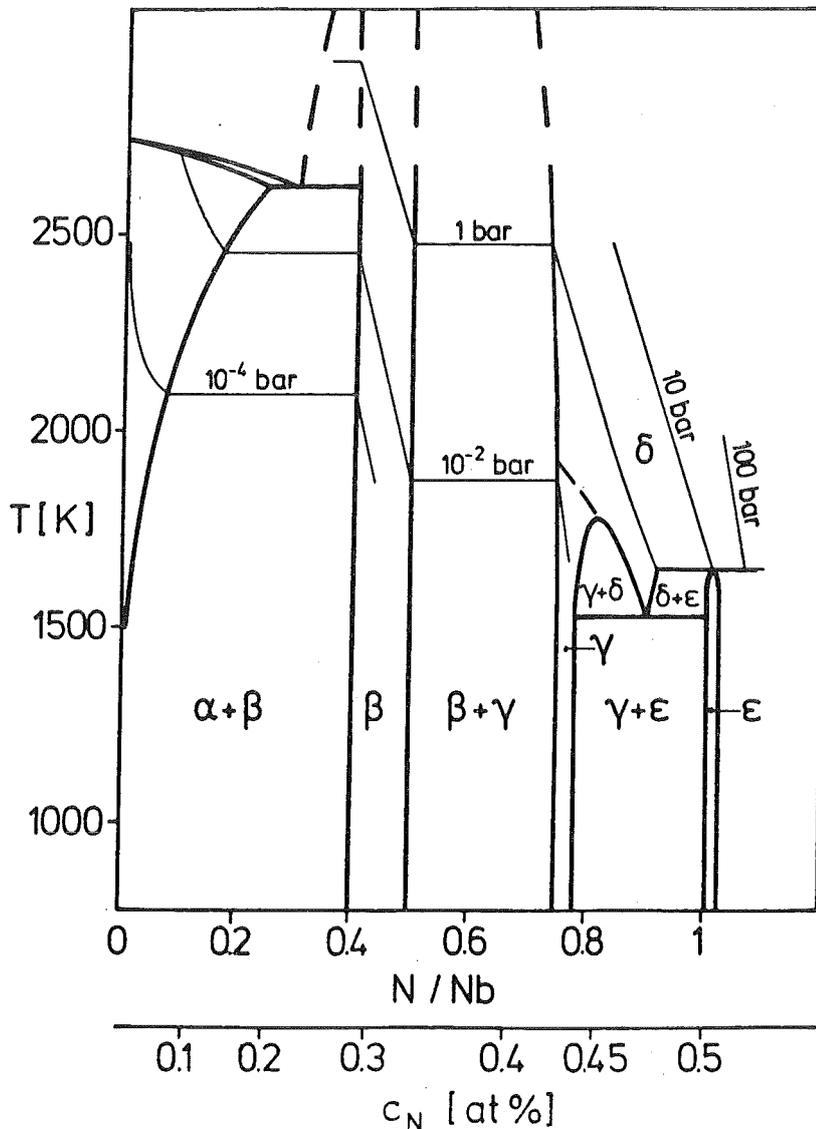


Abb. 2.3: Phasendiagramm von NbN

2.2.3 Leerstellen

Eine Besonderheit der δ -NbN-Phase ist das Auftreten von Leerstellen, sowohl im Metallgitter wie im Stickstoffgitter, wenn das Stickstoff-zu-Metall-Verhältnis größer wird als 0.9. Dieses wurde zuerst von Brauer und H. Kirner /4/ entdeckt, später von Storm et al /7/ bestätigt. Die genaueren Messungen in dieser zweiten Untersuchung ergeben, daß im stöchiometrischen NbN etwa 3% der Metall- und Stickstoff-Gitterplätze nicht besetzt sind.

Der Einfluß der Herstellungsbedingungen auf die Bildung dieser Leerstellen ist noch nicht untersucht worden. Man kann nur vermuten, daß der Phasenübergang δ zu ϵ eine Rolle spielt. Nach Oya und Onodera /9/, die diesen Übergang an dünnen Schichten untersucht haben, ist der erste Schritt der Umwandlung die Aufweitung des Kristallgitters und die Bildung von Metall- und Nichtmetall-Leerstellen. Es wäre möglich, daß ein sehr rasches Abkühlen bei der Herstellung der Proben das Auftreten dieser Leerstellen verhindern kann.

Im VN ist bisher nichts Ähnliches beobachtet worden. Nach den bisherigen Messungen /3/ /10/ müßte die Anzahl der Leerstellen im stöchiometrischen VN kleiner als 1% sein.

2.2.4 Verunreinigungen

Kohlenstoff und Sauerstoff haben ähnliche Atomradien wie Stickstoff und können diesen im Gitter leicht ersetzen. VC und VO sind mit VN, NbC mit NbN beliebig mischbar. Sauerstoff wird in NbN nur bis zu 5 at% gelöst, größere Konzentrationen führen zur Bildung von NbO₂. Die Gitterkonstante nimmt sowohl in NbN wie in VN mit steigendem Kohlenstoffgehalt zu, mit steigendem Sauerstoffgehalt ab.

Da die Bildungsenthalpie der Karbide höher ist als die der Nitride, und außerdem Stickstoff von CO₂ und Kohlenwasserstoffen gut gereinigt werden kann, ist es relativ leicht, die Verunreinigung der Proben durch Kohlenstoff zu verhindern. Beim Sauerstoff sind die Verhältnisse umgekehrt. Die Bildungs-

enthalpie ist niedriger, und Sauerstoff und Wasserdampf sind immer in Spuren vorhanden. Niedrige Sauerstoffkonzentrationen können deshalb nur durch saubere Herstellungsbedingungen erreicht werden.

2.2.5 Diffusion

Der bisher untersuchte ideale Gleichgewichtszustand zwischen gasförmiger und fester Phase wird auf der Oberfläche des Festkörpers erreicht. Im Innern der Probe nimmt die Stickstoffkonzentration aufgrund der langsamen Diffusion des Stickstoffs im Metall ab.

Das Ausmaß dieses Problems für die Probenherstellung verdeutlicht Abb. 2.4, in der die Abhängigkeit des Stickstoff-zu-Metall-Verhältnisses von der Tiefe in einem NbN-Stab dargestellt ist. Die Daten stammen aus einer Untersuchung über die Supraleitungseigenschaften von nitrierten Nb-Drähten /11/. An der Oberfläche des Stabes entspricht die Zusammensetzung dem Gleichgewichtszustand bei Herstellungstemperatur und -druck, im Inneren jedoch ist die Stickstoffkonzentration je nach Temperatur 15% bis 20% niedriger.

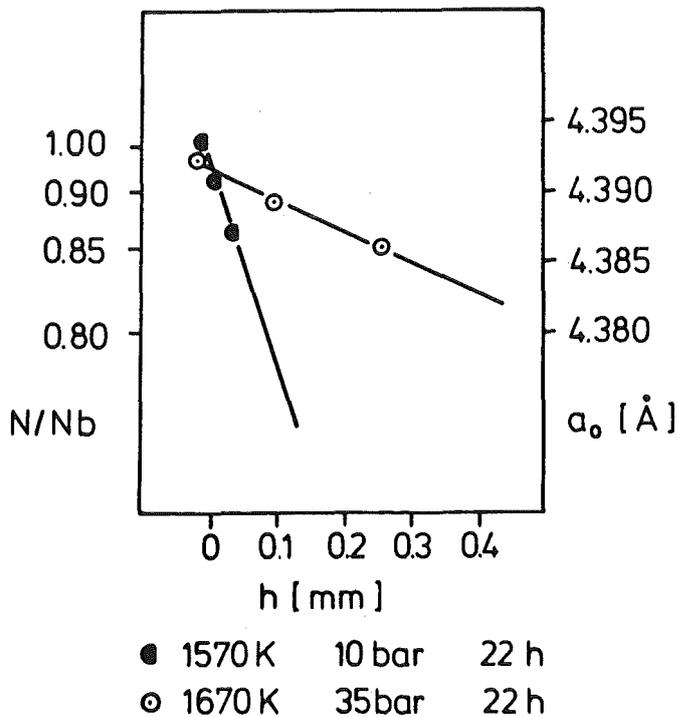


Abb. 2.4
Abhängigkeit der Gitterkonstante und der Stickstoffkonzentration von der Tiefe in NbN- Drähten, nach /11/

Bei hohen Temperaturen nimmt nicht nur die Diffusionsgeschwindigkeit zu, sondern auch der Zersetzungsdruck. Deshalb sind große NbN- oder VN-Einkristalle, die nur bei sehr hohen Temperaturen gezüchtet werden können, nie stöchiometrisch. Dieses Problem kann durch Verwendung polykristalliner Proben aus sehr feinem Pulver (Korngröße $< 50\mu$) umgangen werden.

2.3 Herstellungsmethoden

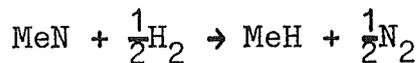
2.3.1 Einleitung

Aus der Analyse der Stabilität der Nitride, den Phasendiagrammen von NbN und VN und der Diffusionsgeschwindigkeit von Stickstoff in Metall ergeben sich zwei Bedingungen für die Herstellung von stöchiometrischem, homogenem Nitrid:

- Verwendung von sehr feinem Pulver
- Einhalten von ganz bestimmten Temperatur- und Stickstoffdruckwerten bei der Probenherstellung:
für VN 1400 K und 1 bar
für NbN 1650 K und 10 bar

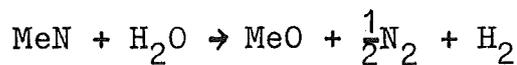
Die Herstellung von feinem, sauberem Pulver ist nicht ganz einfach. Die reinen Metalle oder deren Legierungen sind zum Mahlen oft zu duktil. Die Nitride selber sind zwar sehr spröde, aber so hart, daß beim Mahlen das Pulver mit dem Material, aus dem der Mörser besteht, verunreinigt wird. Der beste Weg ist, das Metall zunächst zu hydrieren und dann zu zerkleinern. Die Hydride sind sehr spröde, aber ihre Härte ist wesentlich geringer als die der Nitride. Außerdem ist die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserstoff in Metallen sehr hoch, so daß selbst massive Proben bei 700 K innerhalb weniger Minuten hydriert sind.

Die Anwesenheit von Wasserstoff bei der anschließenden Nitrierung ist kein Nachteil. Die Hydride von Nb und V sind nicht sehr stabil, so daß der Wasserstoff bei den Nitrierungstemperaturen von mehr als 1400 K vollständig abgegeben wird. Da die Enthalpie für die Reaktion



negativ ist, wird der Wasserstoff vom Nitrid auch nicht wieder absorbiert. (Nitride sind gegenüber Wasserstoff passiv.)

Die Anwesenheit von Wasserstoff verhindert beim Nitrieren sogar die Kontaminierung der Probe durch Sauerstoff. In der Reaktion



verschiebt sich das Gleichgewicht mit zunehmendem Wasserstoff-Partialdruck nach links. Mehrere Autoren haben diese Eigenschaft benutzt, um aus Ammoniummetavanadat (VO_3NH_4) in N_2+H_2 oder NH_3 reines VN herzustellen.

In der geringen Stabilität der Hydride im Verhältnis zu den Nitriden oder Oxyden liegt aber auch das wesentliche Problem bei der Herstellung dieser Hydride. Die Partialdrücke von Stickstoff und Sauerstoff müssen sehr gering sein, um die Bildung einer Nitrid- oder Oxydschicht auf der Oberfläche zu vermeiden, die eine weitere Absorption von Wasserstoff unterbinden würde.

Demnach können wir die Herstellung der Nitride in drei Etappen unterteilen:

- die Herstellung der Metallegierungen
- die Hydrierung dieser Legierungen
- die Nitrierung der Hydride

Von diesem Schema wurde nur für das reine NbN abgewichen.

2.3.2 Herstellung der Legierungen

Zur Herstellung der Legierungen wurde das Ausgangsmaterial - Nb-Blech und V-Scheiben in einer Reinheit von 99.9% - den Verhältnissen entsprechend ausgewogen. Fünf dieser Legierungen wurden von der Firma Heraeus (Hanau) im Elektronenstrahlöfen aufgeschmolzen. Das Hochvakuum, unter dem diese Öfen arbeiten, führt zu einer starken Entgasung des Materials und damit zu sehr reinen Proben. Strukturuntersuchung und chem. Analyse zeigten aber einen hohen Vanadiumverlust in den Proben, der auf den hohen Dampfdruck dieses Metalls zurückzuführen ist. Von den fünf Legierungen konnten deshalb nur C4 (Zusammensetzung Nb_{.45}V_{.55}) und C9 (Nb_{.12}V_{.88}) weiterverwendet werden.

Vier weitere Legierungen wurden dann in einem Hochfrequenzofen des Instituts unter 1 bar Argon aufgeschmolzen, um das Verdampfen von Vanadium zu verhindern. Der Gewichtsverlust während des Schmelzens war völlig unbedeutend, und es

entstanden folgende Zusammensetzungen:

C5:	Nb	.60 ^V	.40
C6:	Nb	.30 ^V	.70
C7:	Nb	.85 ^V	.15
C8:	Nb	.93 ^V	.7

2.3.3 Herstellung der Hydride

Das Hydrieren der Legierungen geschah in einem Rohr-
ofen. Dazu wurden die Proben zuerst bei 1300 K und 10^{-4} Torr
einige Stunden entgast. Anschließend wurde das Quarzrohr mit
Tank-Wasserstoff in einer Reinheit von 99.999% gefüllt, und
die Temperatur über 20 Stunden langsam von 800 K auf 600 K
gesenkt, um einen möglichst hohen Wasserstoffgehalt zu errei-
chen. Sein Wert, über die Gewichtszunahme bestimmt, lag
zwischen 30 at% für das reine V und 50 at% für die Legierungen
im mittleren Nb-V-Konzentrationsbereich.

Die Hydride wurden dann in einem WC-Mörser zer-
kleinert und bis zu einer Korngröße von etwa 50 μ pulverisiert.
Ein Teil der Schmelzknöpfe war während des Hydrierens aufgrund
innerer Spannungen zerborsten und bereitete beim Zerkleinern
keine Schwierigkeiten. Die Proben mit niedrigerem Wasserstoff-
gehalt waren dagegen wesentlich fester.

2.3.4 Herstellung der Nitride

Die Apparatur zur Herstellung der Nitride ist in der
Abb 2.5 dargestellt. Das Reaktionsrohr aus Al_2O_3 oder K-Masse,
ein besonders gasdichtes Aluminiumsilikat, wird durch einen
SiC-Rohrofen bis auf 1800 K aufgeheizt. Ein Thermoelement
zwischen Reaktionsrohr und Heizelement diente zur Regulierung
des Ofens. Die Temperatur im Reaktionsrohr selber, auf die sich
die Angaben im weiteren Text beziehen, wurde in Kontrollver-
suchen ermittelt, und lag 120 bis 150 K unter der vom Thermo-
element angezeigten Temperatur.

Das Rohr war bis auf 10^{-4} Torr evakuierbar und konnte
mit H_2 , N_2 oder Ar bis zu einem Druck von 2 bar gefüllt werden.

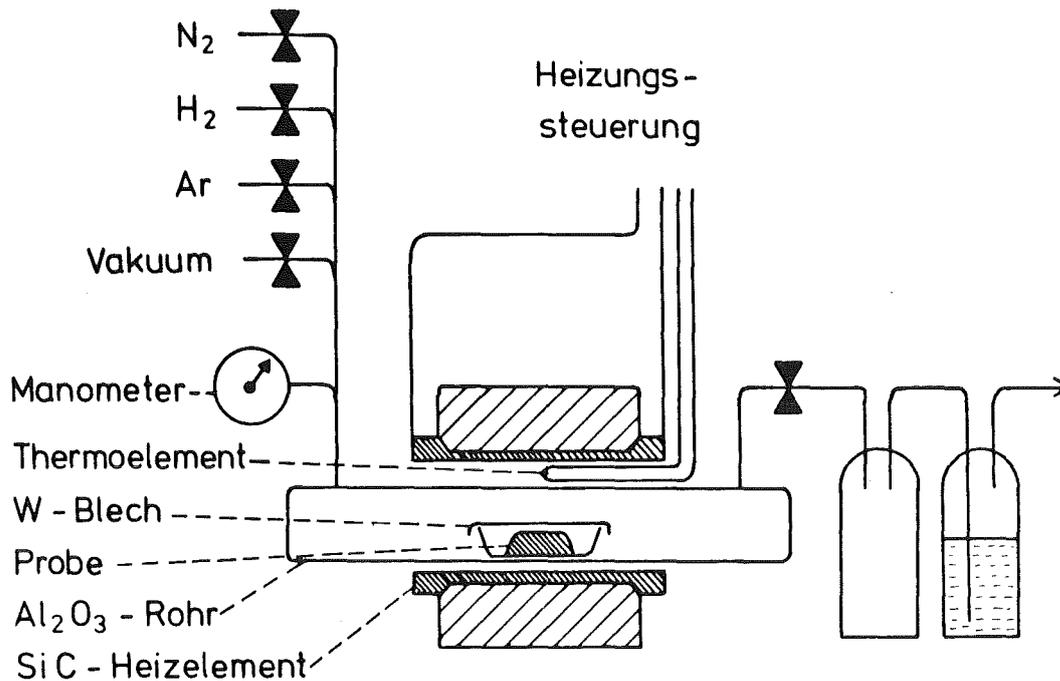


Abb 2.5 Apparatur für die Herstellung der Nitride

Bei Sinterversuchen unter strömender Atmosphäre wurde das Gas über eine Waschflaschen-Batterie zur Außenluft abgeleitet. Diese Batterie hielt im Reaktionsrohr immer einen leichten Überdruck aufrecht, der dem Eindringen von Sauerstoff aus der Luft in das nicht absolut dichte Keramikrohr entgegenwirken sollte. Die Proben lagen in einem Al₂O₃-Tiegel und waren durch W-Blech und Ti-Schwamm vor Verunreinigungen geschützt.

Die Hydride wurden zunächst in einer strömenden N₂-H₂-Atmosphäre auf 1550 K erhitzt. Am Gasdurchfluß konnte man die Abgabe von Wasserstoff zwischen 700 und 900 K gut beobachten. Die Stickstoffaufnahme fing bei etwa 1200 K an, wurde bei 1400 K sehr heftig, ging aber nach einer halben Stunde bei 1550 K wieder zurück. Nach 20 Stunden auf 1550 K wurde die H₂-Zufuhr gestoppt, und die Temperatur innerhalb 30 Stunden auf 1400 K gesenkt. Anschließend wurde der Ofen mit 5 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Proben hatten die für kubische Nitride typische goldene Farbe. C7 und C8, mit dem höchsten Niobgehalt, zeigten allerdings graue Beimischungen. Strukturuntersuchungen zeigten,

daß diese Farbe auf die Anwesenheit der hexagonalen ϵ -Phase zurückzuführen war. Beide Nitride wurden deshalb auf 1650 K in N_2 erhitzt, wobei sich die ϵ -Phase in die kubische Phase umwandelte. Wir stellten aber fest, daß die Proben dabei an Gewicht verloren hatten, was wir auf die Abgabe von Stickstoff zurückführten. Um den Stickstoffgehalt wieder zu erhöhen, wurden sie noch einmal in 2 bar Stickstoff bei 1400 K bzw. 1500 K getempert. Die ϵ -Phase trat dabei nicht wieder auf.

2.3.5 Herstellung von NbN

Für die Herstellung von δ -NbN war in dem Rohofen weder der zulässige Druck noch die Abkühlgeschwindigkeit ausreichend. Das Niob wurde deshalb in der Kristallziehanlage unseres Instituts nitriert, in der der Druck bis auf 20 bar erhöht werden kann. Im Gegensatz zum Vanadium gibt es Niob als käufliches Pulver in ausreichender Reinheit. Die Proben wurden aus sehr feinem Niob-Pulver (-325 mesh, $d < 23\mu$, 99.8%) hergestellt, das von der Firma Alpha Ventron bezogen wurde.

Dieses Pulver wurde zu Zylindern von 1,5cm Länge und 1cm Durchmesser gepreßt, die in einem W-Tiegel kamen und durch W-Bleche und Nb-Pulver als Gettermaterial vor Verunreinigungen geschützt wurden. Der Tiegel mit der Probe wurde ins Zentrum der HF-Spule der Kristallziehanlage gestellt. Der Preßling wurde durch den Tiegel erhitzt, da Pulver selbst nur sehr schlecht an die Hochfrequenz ankoppelt. Die Außentemperatur des Tiegels wurde mit einem Pyrometer gemessen. Bei Vorversuchen konnten wir durch das Auftreten der ϵ -Phase feststellen, daß die Probertemperatur etwa 50 K über der Anzeige des Pyrometers lag.

Nach dem Einsetzen des Tiegels wurde die Anlage evakuiert, dreimal mit N_2 gespült und anschließend der gewünschte Stickstoffdruck eingestellt. Um ein Zünden des Niobs zu vermeiden, wurde der Tiegel erst eine halbe Stunde lang auf 1000 K erhitzt, dann langsam auf die richtige Temperatur gebracht. Nach 4-5 Stunden auf dieser Temperatur wurde der Hochfrequenzgenerator abgeschaltet. Da der Tiegel nicht abgeschirmt

war, kühlte er durch Abstrahlung schnell ab, die Temperatur fiel in 10 sek von 1650 K auf 1300 K.

Mehrere Vorversuche waren nötig, um die genauen Bedingungen, bei denen sich stöchiometrisches NbN bildet, zu ermitteln. Das Verfahren, die Stickstoffkonzentration über die Gewichtszunahme zu ermitteln, erwies sich als sehr zuverlässig. Bei gleichem Druck und gleicher Temperatur war der Stickstoffgehalt innerhalb 2% reproduzierbar. Die Ergebnisse dieser Vorversuche sind in Abb. 2.6 dargestellt. Die sehr gute Reproduzierbarkeit und die Tatsache, daß die Stickstoffkonzentration logarithmisch vom Druck abhängt, zeigt, daß der Gleichgewichtszustand erreicht war, und die Proben homogen waren. Da bei einem N/Nb-Verhältnis von 0.995 ein Maximum in der Gitterkonstante und in der Sprungtemperatur auftrat, wurden die endgültigen Proben unter entsprechenden Bedingungen, $p=10$ bar und $T=1650$ K, hergestellt.

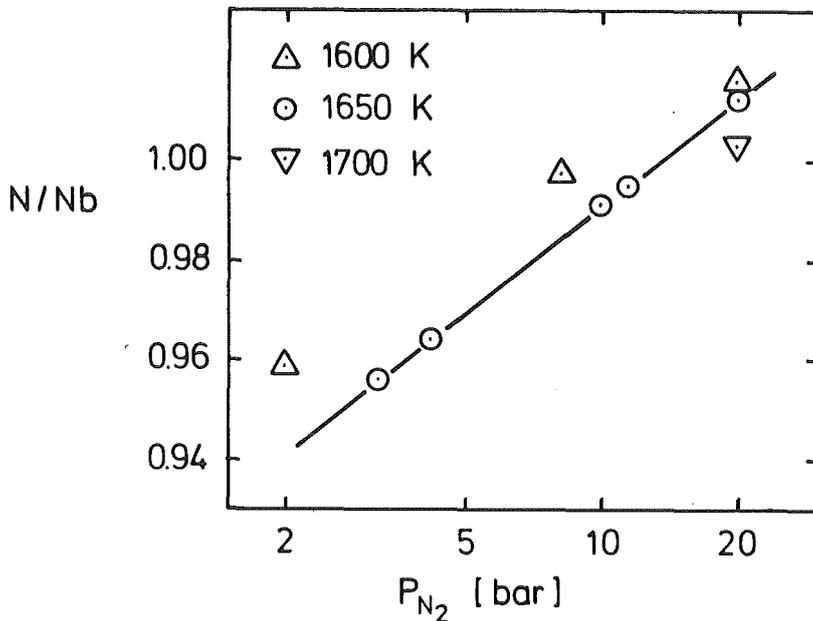


Abb. 2.6
Abhängigkeit der
Stickstoffkonzentration von
Herstellungstemperatur und
-stickstoffdruck

2.3.6 Herstellung der Preßlinge

Für die Messung der spezifischen Wärme ist eine gute Wärmeleitfähigkeit der Probe wichtig, um zu gewährleisten, daß sich die während der Messung zugeführte Wärmemenge gleichmäßig und schnell in der Probe verteilt. Daher konnten die Proben in ihrer ursprünglichen pulverigen Form nicht verwendet werden und wurden zu Preßlingen weiterverarbeitet. Das Pulver wurde zu Zylindern von 1,5cm bis 2,5cm Länge und 1cm Durchmesser kalt gepreßt, und anschließend unter denselben Bedingungen wie die ursprünglichen Proben in Stickstoff getempert.

Diese Preßlinge wurden mit Neutronen- und Röntgenbeugung, chemischer Analyse und T_c -Messung untersucht. Die Struktur, die Gitterkonstante, der Sprungpunkt und die Zusammensetzung waren identisch mit den Ergebnissen an den Pulvern, bis auf eine etwa 0.5 at% höhere Sauerstoffkonzentration. An diesen Preßlingen wurden dann die Messungen der spezifischen Wärme, der Suszeptibilität und der Dichte durchgeführt.

3 Charakterisierung der Proben

Die Unsicherheit, die vielen Daten über Hartstoffe anhaftet, liegt teilweise an der mangelhaften Charakterisierung der verwendeten Proben. Wir haben uns in diesem Punkt um Vollständigkeit bemüht, und unsere Proben auf Zusammensetzung, Struktur und Leerstellen untersucht.

3.1 Chemische Analyse

Für unsere Untersuchungen sind die Stickstoff-, die Sauerstoff- und die Kohlenstoffkonzentrationen, sowie das Niob-Vanadium-Verhältnis von Bedeutung. Es werden erst die Analysemethoden vorgestellt und dann die Ergebnisse besprochen.

3.1.1 Analysemethoden

Kohlenstoff

Zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts wird die Probe in Sauerstoff bei 1300 K zu Pentoxyd verbrannt, und das dabei freigesetzte CO_2 nach Absorption in NaOH coulometrisch nachgewiesen. Die Nachweisgrenze liegt bei 0.2 at%.

Stickstoff

Für die Bestimmung des Stickstoffgehalts gibt es drei Standardverfahren:

Kjeldahl Durch Auflösen der Nitridprobe in einem geeigneten Säuregemisch wird der gebundene Stickstoff zu Ammoniak abgetrennt und bestimmt.

Heißextraktion Die Probe wird im Hochvakuum aufgeschmolzen und die entweichenden Gase abgepumpt, gesammelt und analysiert.

Dumas Die Probe wird in CO_2 zu Pentoxyd verbrannt. Das freigesetzte N_2 wird von CO und CO_2 getrennt und volumetrisch gemessen.

Zur Bestimmung des Stickstoffgehalts in Hartstoffen ist das Dumas-Verfahren das zuverlässigste. Dies hat einfache Gründe: Die Kjeldahl-Methode scheitert an der sehr schweren Löslichkeit der Nitride. Ohne spezielle Vorsichtsmaßnahmen entweicht beim

Auflösen ein Teil des Stickstoffs und wird von der Analyse nicht mehr erfaßt. Die Heißextraktion hat Probleme mit den sehr hohen Schmelztemperaturen der Nitride und mit ihrer Stabilität. Ein Teil des Stickstoffs kann in der Probe gelöst bleiben, ein Teil vom abgedampften Metall wieder absorbiert werden. Die Ergebnisse hängen stark von den Analysebedingungen ab. In der Dumas-Methode dagegen gibt es keine so kritischen Punkte. Da das Oxyd stabiler ist als das Nitrid, läuft die Reaktion ohne Probleme. Die Nachweisgenauigkeit liegt bei 0.5 at%.

Sauerstoff

Der Sauerstoffgehalt wurde mit dem Heißextraktionsverfahren bestimmt. Da die Oxyde noch stabiler als die Nitride sind, gibt man der Probe Ruß zu, so daß der Sauerstoff als CO leichter entweichen kann. Nach Abpumpen und Sammeln der freigesetzten Gase wird der CO-Gehalt mittels Infra-Rot-Absorption gemessen.

Metalle

Bei den zwei im Elektronenstrahlöfen geschmolzenen Legierungen wurde vor dem Hydrieren das Niob-Vanadium-Verhältnis bestimmt. Beide Metalle wurden naßchemisch als Oxyde bestimmt. Der Fehler liegt bei etwa 0.5 at%.

In der Analyse der Nitride wurde der Niob- und Vanadiumgehalt durch Atomemissionsspektroskopie gemessen. Der Fehler für Vanadium liegt bei etwa 0.25 at%, für Niob, das mit diesem Verfahren schwierig zu bestimmen ist, bei 1.5 at%. Deshalb nehmen wir bei der Auswertung dieser Analysen an, daß die Niob-Konzentration c_{Nb} (in Gewichts-%) dem Rest: $1 - c_{\text{V}} - c_{\text{N}} - c_{\text{O}} - c_{\text{C}}$ entspricht. Da das Niobatom wesentlich schwerer ist als alle anderen vorhandenen Elemente, ist der Fehler, der durch die Ungenauigkeit der Analyse dieser Elemente indiziert wird, gering. Mit diesem Verfahren wurde in den Nitriden genau das Nb-V-Verhältnis gefunden, das aufgrund der Einwaage bei der Herstellung der Legierungen erwartet wurde.

3.1.2 Chemische Analyse: Ergebnisse

Die Analysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium Dr. Pascher in Bonn durchgeführt. Die Ergebnisse - in Tabelle 3.1 zusammengefaßt - zeigen, daß es uns gelungen ist, stöchiometrische, reine Nitride herzustellen. Kohlenstoff ist in keiner der Proben gefunden worden, der Sauerstoffgehalt ist in den meisten Proben kleiner als 0.5%, der Stickstoffgehalt liegt zwischen 49.4% und 50.1%. Die Probe C8, die bei der höchsten Temperatur nitriert wurde, weist den kleinsten Stickstoffgehalt auf. Dies zeigt die Bedeutung von Druck und Temperatur bei der Herstellung.

Probe	Zusammensetzung			a_0	T_c
	Nb_x	V_{1-x}	$N_y O_z$		
	x	y	z	[Å]	[K]
NbN	1.00	1.004	0.014	4.393	15.6
C8	0.925	0.978	0.011	4.381	9.4
C7	0.85	0.991	0.007	4.367	7.2
C5	0.6	1.001	0.008	4.313	3.76
C4	0.45	0.996	0.004	4.277	3.73
C6	0.3	0.993	0.005	4.236	4.7
C9	0.12	0.999	0.004	4.179	8.1
VN	0.00	0.994	0.006	4.137	8.8

Tabelle 3.1 : Zusammensetzung, Gitterkonstante und Übergangstemperatur der Proben.

Die Summe aus Stickstoff- und Sauerstoffgehalt beim NbN liegt um etwa 0.5 at% höher als aufgrund der Gewichtszunahme erwartet, so daß das Nichtmetall-zu-Metall-Verhältnis größer als eins ist. Das Maximum in T_c und der Gitterkonstante, das unter diesen Herstellungsbedingungen beobachtet wurde, und der Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren /4//7/, die auch bei diesen Temperaturen und Drücken NbN hergestellt haben, sprechen gegen diesen höheren Stickstoffgehalt. Wir werden deshalb bei den weiteren Untersuchungen von einer Zusammensetzung

$Nb_{0.99}O_{0.01}$ ausgehen.

Eine gewisse Kontrolle über die Fehler in dieser chemischen Analyse bietet das VN, bei dem alle Komponenten mit guter Genauigkeit bestimmt worden sind. Die Summe der Konzentrationen aller Elemente in Gewichtsprozenten müßte 100% ergeben. Für die zwei durchgeführten Analysen an VN beträgt sie 99.46% bzw. 100.42%. Auch wenn diese Summe in erster Linie die Genauigkeit der Vanadiumbestimmung widerspiegelt, zeigt das Ergebnis, daß diese chemischen Analysen recht zuverlässig sind.

3.2 Strukturuntersuchung

Eine Strukturanalyse mittels Neutronen- oder Röntgenstreuung zeigt nicht nur, ob die Probe die gewünschte Phase hat, und ob Fremdphasen vorhanden sind. Aufgrund der Abhängigkeit des Gitterparameters vom Stickstoffgehalt kann die Zusammensetzung der Probe untersucht werden, und durch Vergleich von pyknometrischer und Röntgendichte die Anzahl der Leerstellen im Metallgitter gemessen werden. Außerdem machen sich Inhomogenitäten in der Probe durch Verbreiterung der Reflexe, und Gitterstörungen durch eine stärkere Abnahme der Reflexintensität mit zunehmendem Streuwinkel bemerkbar.

Die Röntgenmessungen wurden an einem Zählrohrdiffraktometer der Firma Philips mit Cu-K_α-Strahlung durchgeführt, die Neutronenmessungen an dem Zweiachsendiffraktometer am R7-Kanal am FR2-Reaktor im Kernforschungszentrum Karlsruhe.

3.2.1 Phasenbestimmung

Sowohl die Untersuchung mit Röntgenbeugung als auch die mit Neutronenbeugung zeigten, daß alle Proben die gewünschte NaCl-Struktur hatten. Die Gitterkonstanten sind in Tabelle 3.1 angegeben, und ihre Abhängigkeit von der Zusammensetzung in Abb. 3.1 dargestellt. Nur in den Proben C51 und C71 treten zusätzliche, sehr schwache Reflexe auf, die alle durch eine Beimischung von etwa 1% der hexagonalen ϵ -NbN-Phase gedeutet werden konnten. Das Auftreten dieser Phase führen wir darauf zurück, daß bei der Herstellung der Legierungen das Niob nicht vollständig gelöst wurde. Da anschließend beim Nitrieren die Temperatur unter der Phasengrenze zwischen δ - und ϵ -Phase (1650 K) lag, bildete sich aus diesem ungelösten Niob das ϵ -NbN.

Einen weiteren Hinweis auf die schwere Lösbarkeit von Niob liefert die Verbreiterung der Reflexe bei den Proben im mittleren Nb-V-Konzentrationsbereich. Bei den Röntgenbeugungsaufnahmen ist diese Verbreiterung sehr gut an der Aufspaltung der Reflexe in K_{α1} und K_{α2} Strahlung ($d\lambda/\lambda \approx 2.5 \cdot 10^{-3}$) zu beobachten.

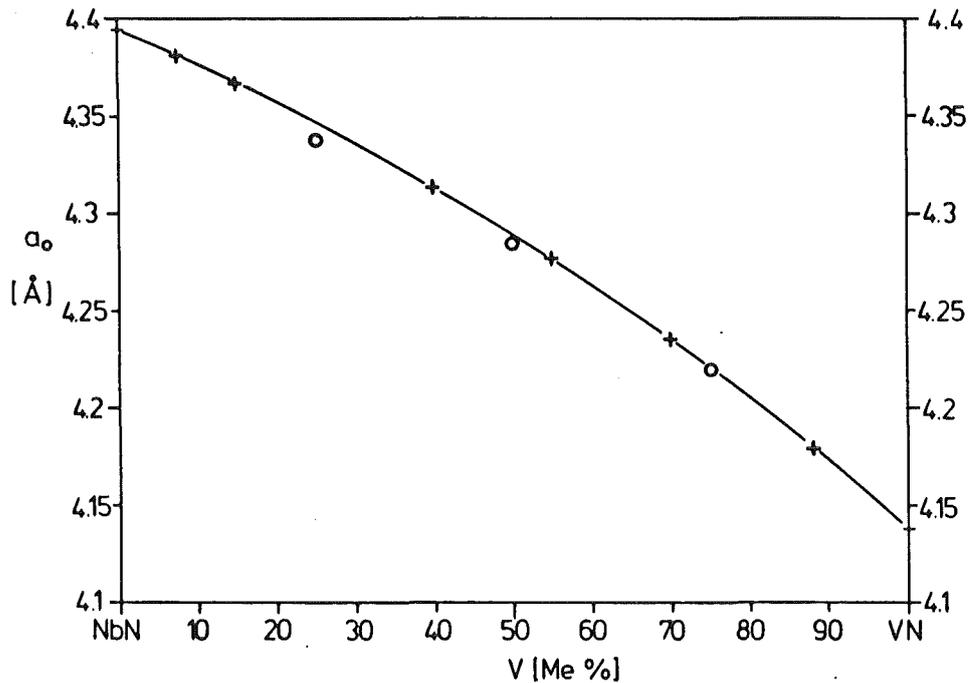


Abb. 3.1 Abhängigkeit der Gitterkonstante
von der Zusammensetzung
+ eigene Ergebnisse
o Referenz /12/

In NbN, VN und den beiden Randproben C8 und C9 waren beide Linien deutlich getrennt. Je weiter die Proben von den Randpunkten entfernt waren, desto undeutlicher wurde die Aufspaltung. Im mittleren Konzentrationsbereich war sie nicht mehr zu beobachten. Diese Verbreiterung der Reflexe entspricht Änderungen im Gitterparameter von $\pm 0.006 \text{ \AA}$, und damit Konzentrationsschwankungen von $\pm 1.5 \text{ at\% Nb oder V}$.

Die ϵ -Fremdphase in den Proben C5 und C7 hatte aufgrund ihres geringen Anteils keinen beobachtbaren Einfluß auf die Ergebnisse. Bei keiner der untersuchten Eigenschaften ist in den beiden Proben eine charakteristische Abweichung festzustellen. Die Nb-V-Konzentrationsschwankungen machten sich nur durch eine Verschmierung der Übergangstemperaturen in den supraleitenden Zustand bemerkbar, insbesondere auf der Nb-reichen Seite, bei der T_c stark von der Zusammensetzung abhängt.

3.2.2 Mittlere quadratische Auslenkungen

Die Abnahme der Übergangstemperatur im NbN-VN-System könnte auch auf die Zunahme von Gitterdefekten zurückzuführen sein. Reichardt et al /13/ beobachteten in NbN erhebliche statische Verlagerungen der Gitteratome, die auf solche Gitterdefekte hinweisen. Die thermischen und dynamischen Auslenkungen u der Atome aus ihrer kristallographischen Lage führen zu einer Reduzierung der Reflexintensitäten, die durch den Debye-Waller-Faktor beschrieben wird.

$$I = I_0 e^{-2W}$$

$$2W = \frac{1}{3} \langle u^2 \rangle Q^2$$

Q ist der Impulsübertrag

Diese Auslenkungen können deshalb durch eine Analyse der Reflexintensitäten bestimmt werden. Dazu haben wir die Neutronenbeugungsmessungen mit einem Profilanalyseprogramm ausgewertet /14/, und die Ergebnisse für vier der Proben in Tabelle 3.2, Spalte EM (Metallatom) und EN (Stickstoffatom) eingetragen. In NbN beobachten wir etwas kleinere Auslenkungen als in /13/ angegeben.

Probe	$\langle u^2 \rangle_{Me}$	$[10^{-2} \text{ \AA}^2]$		$\langle u^2 \rangle_N$
	exp.	ber.		
	EM	BN	BC	EN
VN	-	2.2	2.0	1.25
V _{.55} Nb _{.45} N	2.0	2.1	1.6	2.1
V _{.15} Nb _{.85} N	2.6	1.9	1.5	2.5
NbN	2.6	1.7	1.4	2.2

Tabelle 3.2 : Mittlere Auslenkungsquadrate

Die dynamischen Auslenkungen der Metallatome können aus der akustischen Phononenzustandsdichte berechnet werden /15/.

$$\langle u^2 \rangle_d = \frac{9 \hbar^2 T}{M k_B \Theta_D^2} \left\{ 1 + \frac{\Theta_D^2}{36 T^2} + \dots \right\}$$

(Θ_D ist die Debye-Abschneidefrequenz des zweiten inversen Moments der Phononenzustandsdichte. Sie wird im Kapitel über die Gitterdynamik genau definiert.)

Die Ergebnisse sind in Spalte BN (Phononenzustandsdichte aus Neutronenstreuungsmessungen) und BC (Phononenzustandsdichte aus Messungen der spezifischen Wärme) angegeben. Die Neutronen-Daten führen zu einer Überschätzung von $\langle u^2 \rangle$, die Spezifische-Wärme-Daten zu einer Unterschätzung.

Die Berechnung der dynamischen Auslenkungen der Stickstoffatome ist schwieriger. Eine grobe Abschätzung führt zu einem Wert von 0.011 \AA^2 /13/. Da die optischen Frequenzen sich beim Übergang von NbN zu VN nicht ändern, sollten auch die Auslenkungen des Stickstoffatoms im Mischsystem etwa konstant bleiben.

Die Unterschiede zwischen den gemessenen und den berechneten Auslenkungen sind die statischen Verlagerungen, die durch Gitterverzerrungen verursacht werden. In VN sind diese statischen Auslenkungen der Stickstoffatome gering, die der Metallatome können nicht bestimmt werden. In $\text{Nb}_{0.45}\text{V}_{0.55}\text{N}$ sind die der Metallatome gering, die von Stickstoff sind etwas gestiegen, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß die Umgebung jedes einzelnen Stickstoffatoms keine kubische Symmetrie hat. In $\text{Nb}_{0.85}\text{V}_{0.15}\text{N}$ und NbN haben beide Atomarten beträchtliche statische Auslenkungen, die sehr wahrscheinlich auf die Leerstellen in beiden Gittern zurückzuführen sind. Das wesentliche Ergebnis dieser Analyse ist, daß im $\text{Nb}_{0.45}\text{V}_{0.55}\text{N}$ die statischen Verlagerungen, und damit die Gitterverzerrungen kleiner als im NbN sind, und sie deshalb auch nicht die Ursache für die Abnahme von T_c sein können.

3.3 Dichte und Leerstellen

Dichtemessung

Die Dichte wurde an Preßlingen nach dem Archimedisches Prinzip gemessen. Die Probe wird in Luft und in einer Flüssigkeit (Dekalin) gewogen, und die Dichte aus dem Gewichtsunterschied, der Masse der Probe und den bekannten Dichten von Luft und Flüssigkeit bestimmt.

Die Preßlinge haben eine sehr hohe Porösität. Ihr Volumen besteht zu etwa 30% aus Hohlräumen, in die das Dekalin nur langsam eindringt. Die Gewichtsanzeige war deshalb erst nach 5 bis 20 Stunden stabil, änderte sich aber danach während einer Woche nicht mehr. Da die Dichten, die wir daraus ermittelten, nur geringfügig unter den Röntgendichten lagen, und für VN und NbN mit den Literaturergebnissen sehr gut übereinstimmten, können wir annehmen, daß alle Hohlräume vom Dekalin erreicht wurden. Hohlräume, aus denen die Luft nicht verdrängt wird, verringern die gemessene Dichte und täuschen Leerstellen vor.

Leerstellen

Um die Anzahl der Leerstellen im Gitter zu ermitteln, vergleichen wir die pyknometrische (ρ_p) mit der Röntgendichte (ρ_R). Diese ist die Dichte eines stöchiometrischen Nitrids, in dem alle Gitterplätze besetzt sind. Wenn $N_L\%$ der Stickstoff- und der Metallgitterplätze nicht besetzt sind, nimmt die pyknometrische Dichte ab.

$$\rho_p = \rho_R \left(1 - \frac{N_L}{100} \right)$$

Daraus ergibt sich die Anzahl der Leerstellen zu

$$N_L = \frac{\rho_p - \rho_R}{\rho_R} \cdot 100$$

Abweichungen der Zusammensetzung von der Stöchiometrie führen zu einer Korrektur, die, aufgrund des Gewichtsverhältnisses von Metall- zu Stickstoffatom, für die Berechnung der Anzahl der Leerstellen im Metallgitter nur gering ist. Da unsere Proben im Rahmen der Meßgenauigkeit stöchiometrisch sind, war es nicht notwendig, diese Korrekturen zu berücksichtigen. Pyknometrische Dichte (ρ_p), Röntgendichte (ρ_R) und

Anzahl der Leerstellen im Metallgitter N_L sind in der Tabelle 3.3 eingetragen. Die Genauigkeit beträgt für die Röntgendichte $\pm 0.15\%$, für die pyknometrische Dichte $\pm 0.2\%$ und für die Leerstellen $\pm 0.3\%$.

Probe	NbN _{0.96}	NbN _{1.0}	C7	C5	C4	C9	VN
V-Gehalt	0	0	0.15	0.40	0.55	0.88	1.00
ρ_R [gr·cm ⁻³]	8.343	8.376	8.025	7.467	7.117	6.369	6.093
ρ_p [gr·cm ⁻³]	8.145	8.100	7.863	7.401	7.089	6.316	6.033
N_L [%]	2.4	3.4	2.1	0.8	0.4	0.8	1.0

Tabelle 3.3 Dichte und Leerstellen

Die Anzahl der Leerstellen ist im VN und in den Mischnitriden kleiner als 1%. Auf der niobreichen Seite steigt sie auf 2.1% für Nb_{0.85}V_{0.15}N und 3.4% für das reine NbN an. In diesem Konzentrationsbereich ist die σ -Phase bei niedrigeren Herstellungstemperaturen nicht mehr stabil, und wandelt sich in die ξ -Phase um. Die Gitterinstabilität macht sich also schon bei höheren Temperaturen durch die Bildung von Leerstellen bemerkbar. Die Korrelation zwischen Leerstellen im Metallgitter und Phasenumwandlung kann auch im NbN-NbC-System beobachtet werden.

Storm et al /7/ hat die Abhängigkeit der Anzahl der Leerstellen im Metallgitter vom Stickstoffgehalt in NbN untersucht. Seine Ergebnisse und unsere Werte für NbN_{1.00} und NbN_{0.95} sind in Abb 3.2 dargestellt. Die Übereinstimmung ist sehr gut.

Für VN gibt es zwei Literaturangaben über die pyknometrische Dichte: Hahn /10/ $\rho_p=6.04\text{g/cm}^3$ und Hojo et al /3/ $\rho_p=6.08\text{g/cm}^3$. Wenn man berücksichtigt, daß die Proben von Hojo durch Sauerstoff verunreinigt waren, sind diese Werte fast identisch zu unserem Meßergebnis.

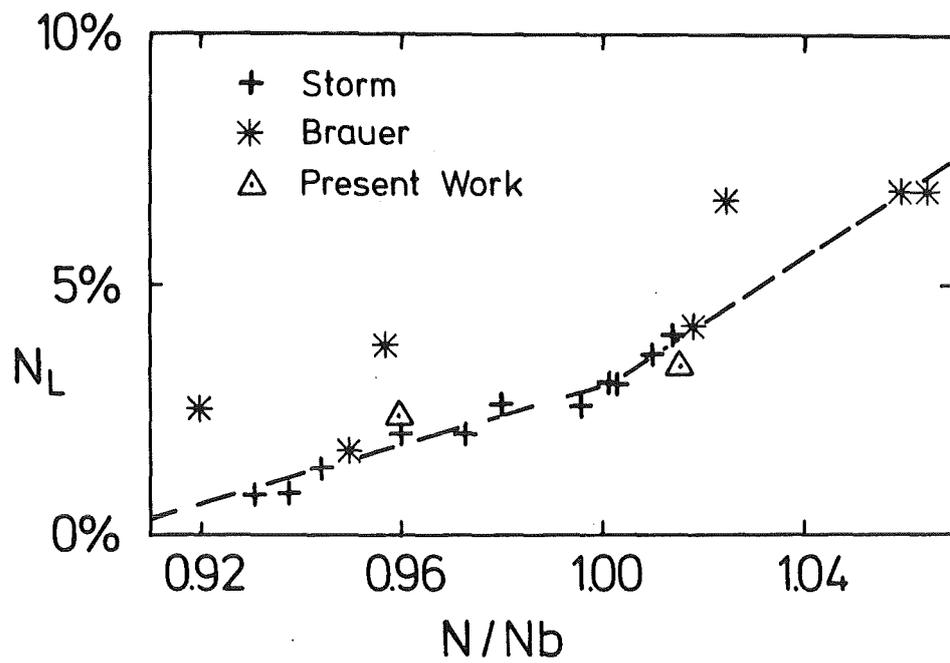


Abb. 3.2 Abhängigkeit der Anzahl der Leerstellen
von der Zusammensetzung in NbN
Eigene Ergebnisse und Referenzen /4//7/

3.4 Übergangstemperatur

Eine einfache Methode, die kritische Temperatur an Pulver zu bestimmen, ist, die magnetische Feldverdrängung beim Übergang in den supraleitenden Zustand und die damit gekoppelte Suszeptibilitätsänderung zu beobachten. In der Apparatur, die wir für diese Messung verwendeten, und die in /16/ genau beschrieben ist, liegt die Probe in der Spule eines Schwingkreises. Dessen Resonanzfrequenz, die genau registriert wird, ändert sich, wenn die Probe supraleitend wird.

Die Temperatur wurde mit einer Siliziumdiode gemessen, die Eichung regelmäßig an Nb und V_3Si überprüft. Die Sprungpunkte dieser beiden Proben, 9.3 K bzw. 16.75 K, waren innerhalb ± 0.05 K reproduzierbar.

Die größte Fehlerquelle war die geringe thermische Leitfähigkeit des Nitridpulvers, die zu einer Verbreiterung und Verschiebung des Sprungs führte. Es wurde aber keine Hysterese zwischen Abkühlen und Erwärmen der Probe festgestellt.

Ergebnisse

Die Temperatur, bei der die Hälfte der gesamten Sprunghöhe erreicht war, wurde als Übergangstemperatur T_c definiert, das Temperaturintervall, das 10% bis 90% der Suszeptibilitätsänderung entsprach, als Halbwertsbreite $D(T_c)$. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt, und die Abhängigkeit von T_c von der Niob-Vanadium-Konzentration in Abb.3.3 dargestellt, zusammen mit älteren Literaturangaben.

Die Übergangstemperatur fällt von 15.6 K für NbN auf etwa 3.8 K für $Nb_{0.45}V_{0.55}N$ und steigt dann wieder auf 8.8 K für das reine VN. Unsere Ergebnisse stimmen gut mit denen von Pessal et al /17/ überein. Die Ursachen für die kleinen Abweichungen können leider nicht untersucht werden, da die Proben von Pessal nur mangelhaft charakterisiert sind. Die Proben von Yen et al /18/ zeigen niedrigere Übergangstemperaturen, wahrscheinlich, weil sie bei höheren Temperaturen hergestellt wurden und deshalb einen geringeren Stickstoffgehalt haben. Die Breite des Übergangs bei den zwei Mischnitriden

mit dem höchsten Niobgehalt führen wir auf Inhomogenitäten in den Nb-V-Konzentrationen dieser Proben zurück.

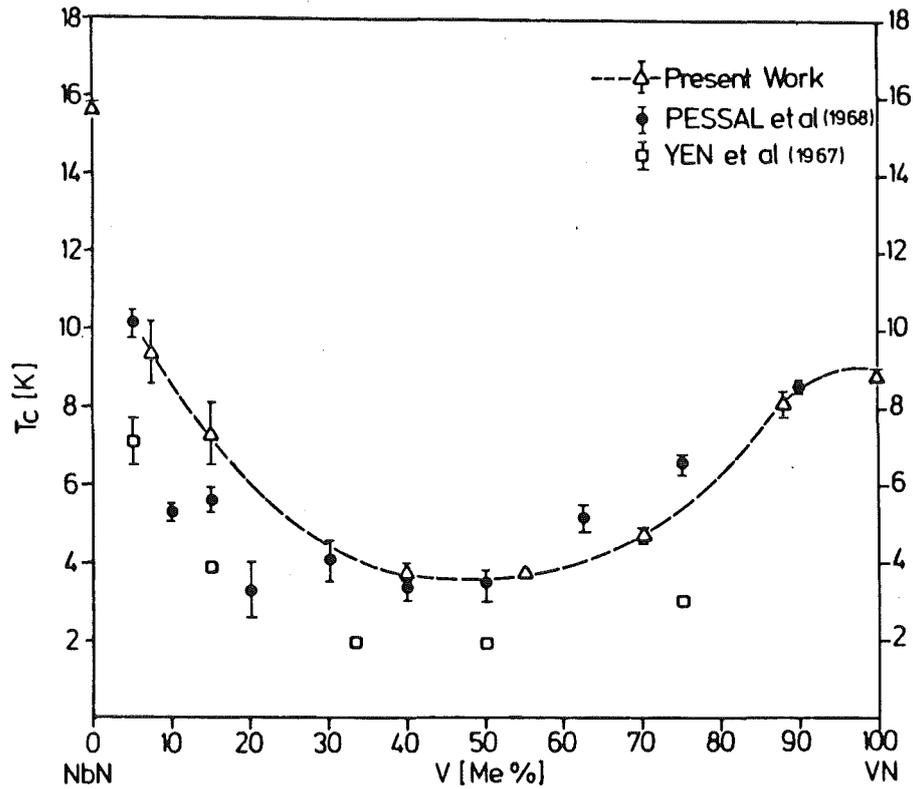


Abb. 3.3 Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der Zusammensetzung
Eigene Ergebnisse und Referenzen /17//18/

3.5 Zusammenfassung: Herstellung und Charakterisierung der Proben

Durch eine Analyse der Stabilität der Nitride und der Diffusionsgeschwindigkeit von Stickstoff in Metallen haben wir die Bedingungen, unter denen sich homogenes, stöchiometrisches Nitrid bildet, ermittelt: Diffusionslängen kleiner als 50μ , Temperatur zwischen 1400 K und 1650 K, Stickstoffdruck entsprechend 1 bar und 10 bar.

Um die geforderten kleinen Diffusionslängen zu erreichen, stellten wir zunächst aus den Legierungen Hydride her, die zu feinem Pulver zerkleinert und gemahlen wurden. Dieses Pulver wurde dann in einem Rohrofen oder in einer Kristallzieh-anlage bei den angegebenen Bedingungen nitriert.

Die Zusammensetzung der Proben wurde durch chemische Analyse ermittelt, ihre Struktur über Röntgen- und Neutronenbeugung untersucht. Außerdem wurde die Übergangstemperatur in den supraleitenden Zustand T_c induktiv gemessen, und die Anzahl der Leerstellen durch eine Messung der pyknometrischen Dichte bestimmt.

Diese Untersuchungen zeigten, daß die Proben die gewünschte NaCl-Struktur hatten, stöchiometrisch und nur wenig mit Sauerstoff verunreinigt waren. Eine Verbreiterung der Reflexe im mittleren Konzentrationsbereich wurde durch Inhomogenitäten im Niob-Vanadium-Verhältnis interpretiert.

Die Zahl der Leerstellen im Metallgitter lag unter 1%, außer auf der NbN-Seite, wo sie auf 3.4% stieg. Dieser Anstieg war eindeutig mit dem Auftreten der ϵ -Tieftemperaturphase im Phasendiagramm korreliert.

Die Abhängigkeit von T_c von der Zusammensetzung zeigte dasselbe ausgeprägte Minimum bei $Nb_{0.5}V_{0.5}N$, das schon in älteren Arbeiten beobachtet wurde. Da unsere Proben aber eindeutig charakterisiert sind, können wir ausschließen, daß dieses Minimum auf zu geringem Stickstoffgehalt, Leerstellen im Metallgitter oder Gitterverzerrungen zurückgeht. Damit ist es eine charakteristische Eigenschaft dieses Legierungssystems.

4 Experimentelle Methoden zur Untersuchung der Gitterdynamik und der elektronischen Eigenschaften

4.1 Neutronenstreuung

4.1.1 Einleitung

Thermische Neutronen können bei einem Streuprozess an einem Festkörper Energie und Impuls von diesem aufnehmen oder an diesen abgeben. Da ihre Energie in derselben Größenordnung wie die Energie der Gitterschwingungen liegt, und ihre Wellenlänge vergleichbar mit den Atomabständen ist, kann man durch die Untersuchung des Energie- und Impulsübertrags viele Informationen über die Gitterdynamik gewinnen. Zwei Methoden haben sich dabei besonders bewährt: die Messung der Phononendispersionskurven (also des Zusammenhangs zwischen Phononenenergie und -impuls) an Einkristallen, und die Messung der Phononen-Energiezustandsdichte an polykristallinen Proben.

Da wir keine Einkristalle hatten, waren wir auf die zweite Methode angewiesen. Um in einem Mischsystem Änderungen der Gitterdynamik als Funktion der Zusammensetzung zu analysieren, ist diese Methode aber sehr gut geeignet. Sie erfordert weniger Zeit und stellt geringere Ansprüche an die Probenpräparation, so daß mehr Proben untersucht werden können. Die Informationen, die man erhält, reichen völlig aus, um die Unterschiede in der Gitterdynamik von einer Probe zur anderen zu erfassen und zu deuten, insbesondere dann, wenn, wie im NbN-VN-System, über die beiden Randpunkte sehr detaillierte Kenntnisse vorliegen.

4.1.2 Streuquerschnitt

Ausführliche Theorien und ihre Herleitungen zum Gebiet der Neutronenstreuung sind in /15/ zu finden. Deshalb besprechen wir hier nur die Formeln, die zum Verständnis und zur Auswertung der Messungen gebraucht werden.

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Neutron mit der Energie E_0 und dem Wellenvektor \underline{k}_0 im Raumwinkelsegment $d\Omega$ gestreut wird, und dann die Energie E und den Wellenvektor \underline{k}

hat, ist durch den doppeltdifferentiellen Wirkungsquerschnitt $\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}$ gegeben. Dieser kann in einen kohärenten und einen inkohärenten Anteil aufgespalten werden. Der erste Teil beschreibt die Interferenzerscheinungen, die durch Überlagerung der an den einzelnen Atomen gestreuten Wellen gebildet werden. Der zweite Term ist der nicht interferenzfähige Anteil, der durch statistische Schwankungen in der Streulänge an einem bestimmten Gitterplatz verursacht wird. Jeder dieser Anteile kann außerdem in einen elastischen und einen inelastischen Beitrag aufgeteilt werden, je nachdem, ob das Neutron beim Streuprozess seine Energie ändert oder nicht.

Die inkohärente Streuung ist für die Untersuchung der Phononenzustandsdichte gut geeignet. Ihr Anteil ist aber beim NbN zum Beispiel sehr gering. Mittelt man aber den kohärenten, inelastischen Streuquerschnitt über einen sehr großen Impulsübertragungsbereich und über alle Orientierungen des Kristalls, indem man die Streuintensität über einen sehr großen Raumwinkelbereich mißt und an polykristallinem Pulver streut, entspricht das Ergebnis dem inkohärenten, inelastischen Streuquerschnitt. Dieser lautet für Einphonon-Prozesse, also für Streuprozesse, bei denen nur ein Phonon erzeugt oder vernichtet wird, /15/:

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right|^{+1} = \frac{\hbar}{k_0} \sum_i \frac{\sigma_i}{M_i 8\pi} e^{-2W_i(Q)} \cdot \sum_{q,j} \left| e(i, q, j) \cdot Q \right|^2 \cdot \frac{(\nu(q, j) + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2})}{\omega(q, j)} \cdot \delta(E_0 - E \mp \hbar\omega(q, j))$$

Die Summe i läuft über alle Atome in der Elementarzelle.

Die Summe q, j läuft über alle Phononenzweige j und alle Phononenwellenvektoren q

+, - stehen für Phononenerzeugung und -vernichtung

$\underline{Q} = \underline{k} - \underline{k}_0$ ist der Streuvektor

σ_i ist die Summe aus kohärentem und inkohärentem Streuquerschnitt

M_i ist die Masse des Atoms i

$W_i(Q)$ ist der Debye-Waller-Faktor

$\underline{e}(i, \underline{q}, j)$ ist die Polarisation des Phonons \underline{q}, j
 $n(\underline{q}, j)$ ist die Besetzungswahrscheinlichkeit
 $\omega(\underline{q}, j)$ ist die Energie des Phonons \underline{q}, j

Setzt man für die verschiedenen Atomsorten denselben mittleren Debye-Waller-Faktor ein, kann man den Streuquerschnitt als Funktion der verallgemeinerten Phononenzustandsdichte $G(\omega)$ angeben.

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{\hbar k}{8\pi \hbar_0} Q^2 \exp(-2W(Q)) \frac{G(\omega)(n(\omega)+1)}{\omega}$$

Der Zusammenhang zwischen verallgemeinerter Phononenzustandsdichte und einfacher Phononenzustandsdichte $F(\omega)$ ist:

$$G(\omega) = \sum_i \frac{\sigma_i}{M_i} F_i(\omega) \quad F_i(\omega) = \sum_{\gamma, \underline{q}} |\underline{e}_i(\underline{q}, \gamma)|^2 F(\omega)$$

Ein Atom trägt umso mehr zur inelastischen, inkohärenten Streuung bei, je größer das Verhältnis Streuquerschnitt zu Masse ist. Für die drei Elemente, aus denen unsere Proben bestehen, ist dieses Verhältnis sehr unterschiedlich.

	Nb	V	N
M [u]	92.9	50.9	14
σ [barn]	6.6	5.1	114
$\frac{\sigma}{M}$	0.071	0.100	0.814

Tabelle 4.1 Wirkungsquerschnitte

Die verallgemeinerte Phononenzustandsdichte wird also im wesentlichen durch Schwingungen der Stickstoffatome bestimmt. Den größten Beitrag zur Zustandsdichte liefern aber die Phononen am Rand der Brillouin-Zone. In diesem Bereich schwingen in den akustischen Phononen fast nur die Metallatome, in den optischen fast nur die Stickstoffatome. Da in den Hartstoffen optische und akustische Phononen in der Energie deutlich voneinander getrennt sind, bereitet es keine Schwierig-

keiten, den akustischen Bereich, und damit die Schwingungen der Metallatome zu untersuchen.

4.1.3 Experimenteller Aufbau

Die Messungen wurden am Flugzeitspektrometer TOF 1 am Reaktor FR 2 in Karlsruhe durchgeführt. Der Aufbau des Spektrometers ist in Abb. 4.1 schematisch dargestellt.

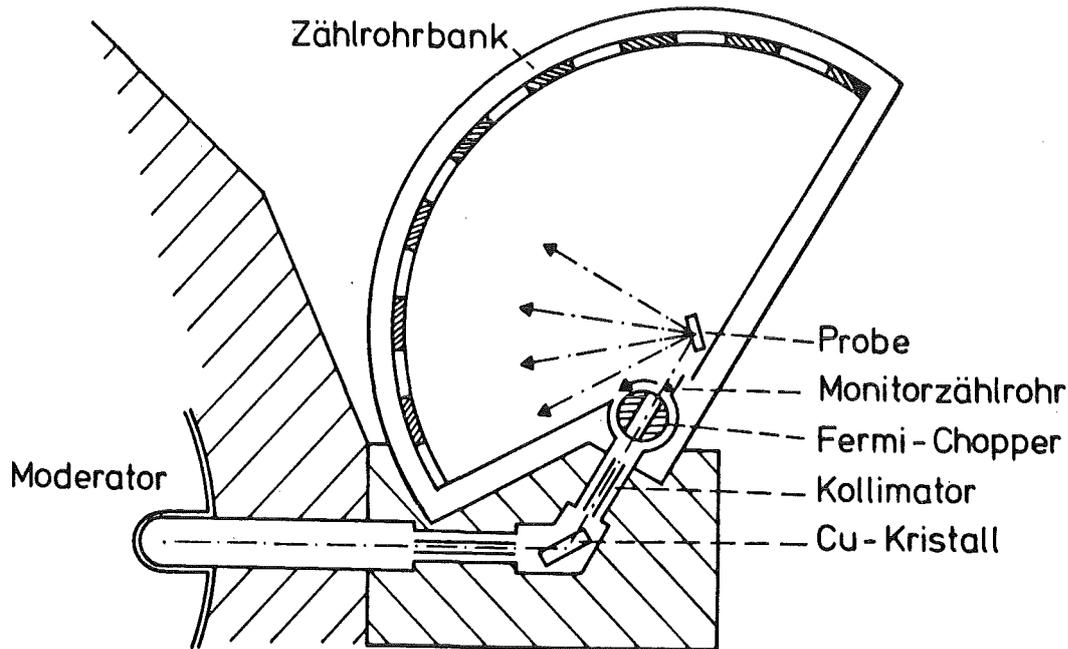


Abb. 4.1 TOF 1 Flugzeitspektrometer

Durch Braggreflexion an der (3,1,1)-Netzebene eines Kupfer-einkristalls werden aus dem weißen Spektrum des Reaktors Neutronen mit einer definierten Energie auf die Probe gestreut. Dieser monochromatische Neutronenstrahl wird durch einen Fermi-Chopper in Impulse von 20 μ sec Dauer und 2.5 msec Pulsabstand geformt. 120 He₃-Detektoren stehen im Winkelbereich $2\theta = 90^\circ - 150^\circ$ in 3m Abstand von der Probe entfernt. Die Energie der Neutronen nach dem Streuprozess wird über die Flugzeit zwischen Chopper und Detektor bestimmt. Dazu werden die Impulse, die in jeder einzelnen Zählrohrbank registriert werden, in einem Vielkanalanalysator nach der Ankunftszeit geordnet.

Ein Problem bereitet die Korrektur des Untergrundes.

Die epithermischen Neutronen (Neutronen mit einer Energie größer als 1 eV) werden im Fermi-Chopper in Abhängigkeit von seiner Stellung unterschiedlich absorbiert, so daß ein zeitlich fast sinusförmiger Untergrund entsteht. Dieser Untergrund muß in einer zweiten Messung, bei der die thermischen Neutronen in einer Gadoliniumfolie absorbiert werden, genau bestimmt werden.

Es wurden vier Proben des $\text{Nb}_x\text{V}_{1-x}\text{N}$ -Systems untersucht: $x=0.85$, $x=0.6$, $x=0.45$ und $x=0.12$

Mit den schon existierenden Messungen an NbN und VN ist das System damit gut abgedeckt.

4.1.4 Auswertung

Das Flugzeitspektrum jeder einzelnen Detektorbank wird zuerst einer Reihe von Korrekturen unterworfen. Der Untergrund und die Streuung am Probenhalter werden abgezogen. Die Energieabhängigkeit der Zählrohrempfindlichkeit und der Absorption auf dem Flugweg werden korrigiert. Danach werden die Spektren aller Detektoren addiert.

Ein Beispiel eines solchen Summenspektrums ist in Abb. 4.2 dargestellt. Rechts der elastischen Linie, die bei Kanal 70 liegt, sind die Streuprozesse, bei denen ein Phonon

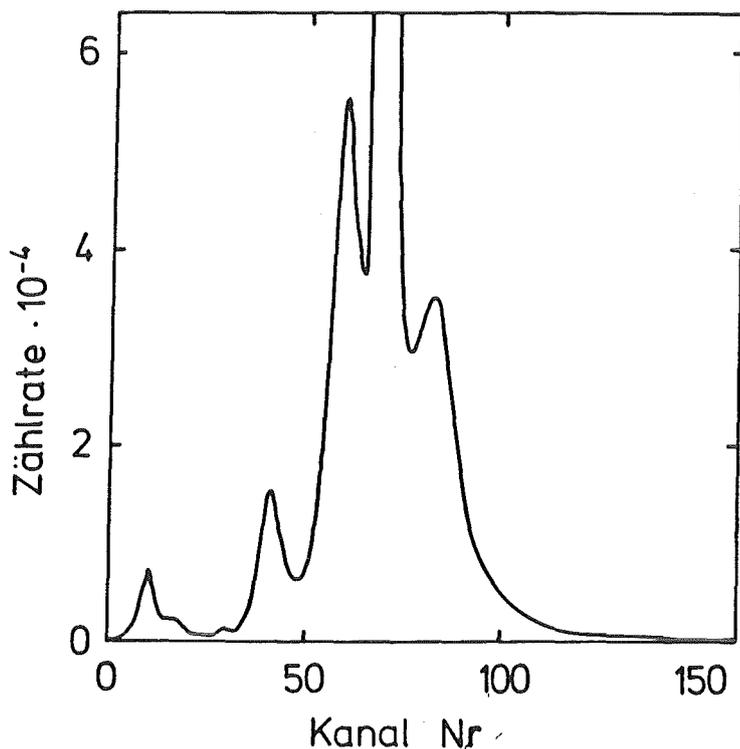


Abb. 4.2
Flugzeitspektrum
von $\text{Nb}_{0.45}\text{V}_{0.55}\text{N}$

erzeugt wurde, das Neutron also Energie verlor und dadurch langsamer wurde und später registriert wurde. Links sind die Prozesse, bei denen ein Phonon absorbiert wurde. Die Linie bei Kanal 42 entspricht den optischen Phononen. Im monochromatischen Strahl ist ein geringer Anteil Neutronen mit halber Wellenlänge und vierfacher Energie vorhanden, die ebenfalls an der Probe gestreut werden und zu der Linie bei Kanal 10 führen.

Dieses Summenspektrum, das immer noch ein Flugzeit-spektrum ist, wird dann in ein Energiespektrum umgewandelt, aus dem mit der Beziehung für den doppeltdifferentiellen Wirkungsquerschnitt eine erste Näherung für die verallgemeinerte Phononenzustandsdichte ermittelt wird.

Nun müssen die Mehrphononenbeiträge berücksichtigt werden. Dies sind Streuprozesse, bei denen mehrere Phononen erzeugt oder vernichtet werden. Der inkohärente Streuquerschnitt läßt sich in Mehrphononenbeiträge entwickeln:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{\sigma}{4\pi} \frac{k}{k_0} \exp(-2W(Q)) \cdot \sum_n \left[\left(\frac{kQ}{2M} \right)^n \frac{f_n(\omega)}{n!} \right]$$

dabei ist
$$f_n(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' f_{n-1}(\omega - \omega') \frac{G(\omega')}{\omega'} (n(\omega') + 1)$$

$$f_0 = \delta(\omega) \quad f_1 = \frac{G(\omega)}{\omega} (n(\omega) + 1)$$

Mit der ersten Näherung für die Phononenzustandsdichte werden die Mehrphononenbeiträge und der Einphononbeitrag berechnet, zusammenaddiert und das Ergebnis mit dem experimentellen Spektrum verglichen. Die erste Näherung für die Phononenzustandsdichte wird dann entsprechend abgeändert. Auf diese Art ist es möglich, das Einphononspektrum iterativ zu bestimmen. Bei den Hartstoffen, die hohe Debyetemperaturen aufweisen, reicht es aus, die Mehrphononenterme bis zur 5. Ordnung zu berücksichtigen. Das Verfahren konvergiert nach wenigen Schritten. Für die Korrektur des Spektrums wurde das Programm TIFLIS/19/ benutzt, für die Ermittlung der Einphonon-zustandsdichte das Programm MUPHOKOR.

4.2 Messung der Suszeptibilität

4.2.1 Experimentelles

Die sehr kleine Suszeptibilität eines nicht magnetischen Metalls kann durch den Einfluß von para- oder ferromagnetischen Verunreinigungen im ppm-Bereich sehr leicht überdeckt werden. Proben, an denen die Suszeptibilität gemessen werden soll, werden deshalb vorher durch spezielle Verfahren, wie zum Beispiel durch Zonenschmelzen im Ultrahochvakuum, von magnetischen Substanzen gereinigt. Bei den Nitriden ist eine Reinigung ohne Zerstörung der Probe nicht möglich, so daß man versuchen muß, die Suszeptibilität der Matrix (die Suszeptibilität des reinen Nitrids) vom Einfluß der Verunreinigungen experimentell zu trennen. Dies scheint insbesondere für VN wichtig zu sein, von dem es nach Berichten mehrerer Autoren /20//21/ wesentlich schwieriger ist, verunreinigungsfreie Proben herzustellen, als von allen anderen Hartstoffen.

Der Beitrag ferromagnetischer Verunreinigungen kann durch die Messung der Magnetisierung M bei sehr hohen Feldern H (> 10 kG) getrennt werden. Die ferromagnetischen Momente sind dann alle in Feldrichtung ausgerichtet und tragen zur Steigung $\chi = \partial M / \partial H$, die wir als Suszeptibilität definieren, nicht mehr bei. Wenn die Temperatur nicht zu niedrig ist, und die magnetische Feldstärke nicht zu groß, ist die Suszeptibilität der paramagnetischen Ionen umgekehrt proportional zur Temperatur. Die Suszeptibilität des reinen Nitrids, die Summe aus der Paulischen Spinsuszeptibilität und der Bahnsuszeptibilität der Elektronen, ist dagegen bei tiefen Temperaturen konstant. Beide Anteile können deshalb durch eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Gesamtsuszeptibilität separiert werden.

Die Suszeptibilität wurde an unserem Institut mit einer Faraday-Waage bestimmt /22/. Ein starkes, homogenes Magnetfeld erzeugt in der Probe ein magnetisches Moment, das proportional zu Suszeptibilität und Feldstärke ist. Ein inhomogenes Nebefeld mit konstantem Feldgradienten wird dem Hauptfeld überlagert, und übt eine Kraft auf die magnetischen

Momente aus, die proportional zur Stärke dieser Momente und zum Gradienten dieses Feldes ist. Diese Kraft wird über eine empfindliche Waage, an der die Probe hängt, registriert. Aus der Gewichtsänderung und dem Feldgradienten wird die Magnetisierung bestimmt, aus der Magnetisierung und der Stärke des Hauptfeldes die Suszeptibilität.

Die Apparatur ist in /23/ beschrieben. Sie erlaubt Messungen in Feldern bis zu 60 kG und im Temperaturbereich von 1 K bis 300 K. Die Proben waren Körner von etwa 170 mg, die aus den Preßlingen, die zur Messung der spezifischen Wärme benutzt wurden, mit einer Diamanttrennscheibe herausgesägt wurden. Die Proben lagen in einem Probenhalter aus Kupfer, dessen Magnetisierung gut bekannt war. Sie betrug zwischen 1% (VN) und 25% (NbN) der Magnetisierung der Probe.

Die Suszeptibilität wurde ein zweites Mal in der Universität Genf /24/ untersucht. Beide Messungen zeigten identische Ergebnisse.

4.2.2 Auswertung

Eine typische Meßkurve ist in Abb. 4.3 dargestellt. Die Magnetisierung von VN und NbN bei 20 K ist als Funktion der Feldstärke aufgetragen. Der steile Anstieg bei kleinen

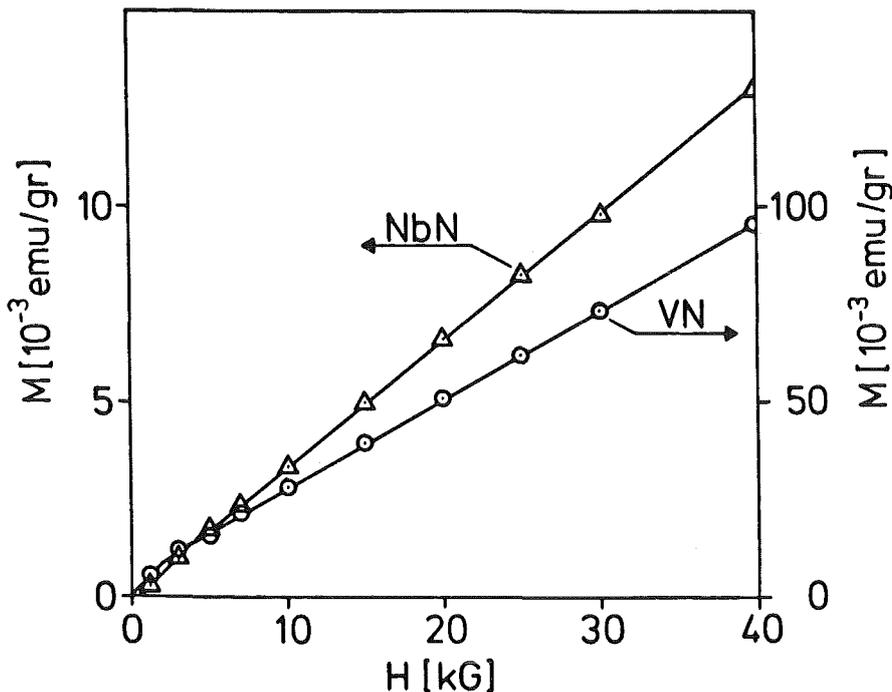


Abb. 4.3
Abhängigkeit der Magnetisierung von VN und NbN von der magn. Feldstärke bei 20 K. Skalenunterschied zwischen VN und NbN beachten!

Feldern in VN ist auf die ferromagnetischen Verunreinigungen zurückzuführen. Oberhalb von 10 kG sind sie gesättigt und tragen nicht mehr zur Zunahme der Magnetisierung bei, so daß diese linear mit der Feldstärke ansteigt. Deshalb wurde als Gesamtsuszeptibilität der Probe die Steigung $\chi_g = \partial M / \partial H$ im Bereich 10 kG bis 60 kG definiert.

Bei den niedrigsten Temperaturen beobachtet man jedoch selbst bei den höchsten Feldstärken immer noch eine schwache Krümmung. Sie ist auf den Beginn der Sättigung der paramagnetischen Momente unter diesen Bedingungen (60 kG, 4 K) zurückzuführen. Deshalb wurden diese Messungen ($T < 15$ K) in den Auswertungen nicht berücksichtigt.

Um die Suszeptibilität χ_{para} dieser paramagnetischen Ionen von der Suszeptibilität der Matrix zu trennen, wurde angenommen, daß ihre Temperaturabhängigkeit einem Curie-Gesetz folgt, und daß die Suszeptibilität χ_o der Matrix temperaturunabhängig ist.

$$\chi_g = \chi_o + c_{para} \cdot (1/T)$$

Wenn man die gemessene Gesamtsuszeptibilität χ_g als Funktion von $1/T$ aufträgt, kann χ_o durch den y-Achsenabschnitt und c_p durch die Steigung bestimmt werden. Für diese Auftragung haben wir die Punkte zwischen 15 K und 60 K benützt. Bei tieferen Temperaturen macht sich die Sättigung der paramagnetischen Momente bemerkbar, bei höheren Temperaturen ist die Suszeptibilität der Matrix nicht mehr konstant. Ein Beispiel für so eine Auftragung ist in Abb. 4.4 gegeben.

Nimmt man an, daß die Verunreinigungen aus Eisenatomen bestehen, kann man aus c_o die Anzahl der Eisenatome, die sich paramagnetisch verhalten, berechnen und aus dem Achsenabschnitt der Geraden $M = \chi_g H + M_o$ die Anzahl der Eisenatome, die sich ferromagnetisch verhalten. Dies wurde von Pelizzone /24/ durchgeführt. Die Ergebnisse, in Tabelle 4.2 zusammengestellt, zeigen, daß die Konzentration dieser Verunreinigungen sehr gering ist (< 60 ppm).

In NbN und in den Mischnitriden sind sie paramagnetisch, in VN ferromagnetisch. Das ist wahrscheinlich darauf

zurückzuführen, daß die Legierungen im Gegensatz zum reinen Vanadium vor dem Nitrieren aufgeschmolzen wurden, und die Eisenatome sich dabei gleichmäßig verteilt haben. Im reinen VN liegen sie offensichtlich noch als Cluster vor.

Der Einfluß dieser Verunreinigungen auf die Ergebnisse für die Suszeptibilität der Matrix ist gering. Lediglich die Suszeptibilität bei $T=0$ wird aufgrund der Extrapolation etwas ungenauer.

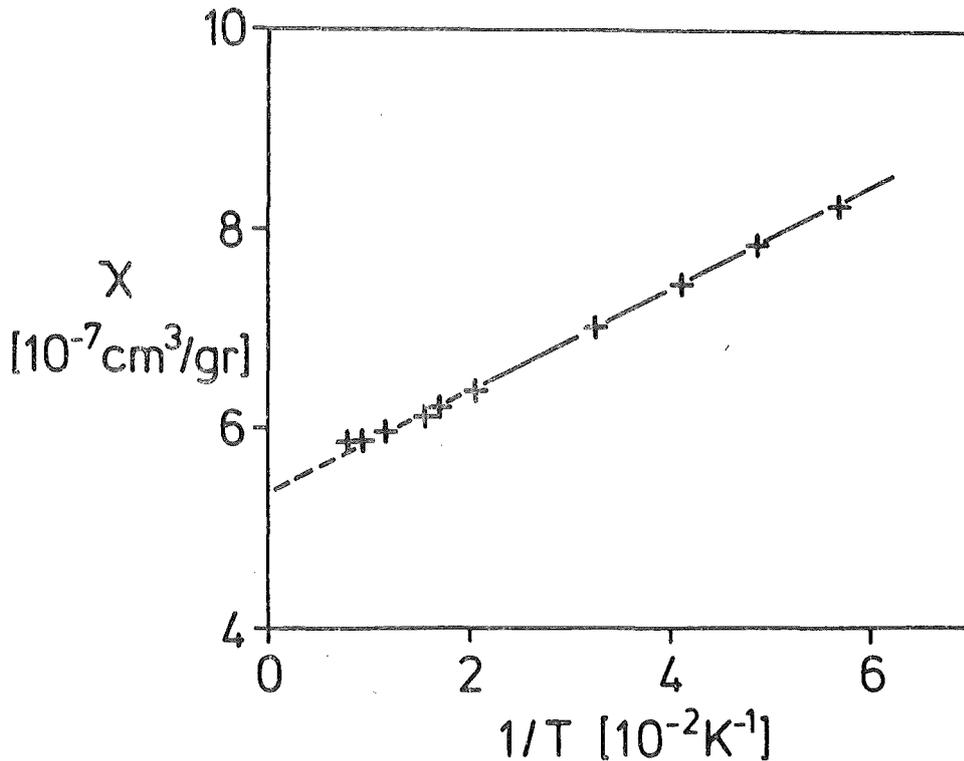


Abb. 4.4 Abhängigkeit der Gesamtsuszeptibilität von $Nb_{0.85}V_{0.15}N$ vom Reziprokwert der Temperatur

Probe	NbN	C7	C5	C4	C9	VN
V-Gehalt	0	0.15	0.4	0.55	0.88	1.00
Fe ferro [ppm]	3	3	3	3	3	50
Fe para [ppm]	25	36	41	14	5	11

Tabelle 4.2 Eisen-Verunreinigungen in den $Nb_xV_{1-x}N$ -Proben

4.3 Messung der spezifischen Wärme

4.3.1 Einleitung

Alle Anregungsformen eines Festkörpers liefern einen Beitrag zur spezifischen Wärme in dem Temperaturbereich, der der Energie dieser Anregungen entspricht. Deshalb ist die Messung der spezifischen Wärme eine bevorzugte Untersuchungsmethode in der Festkörperphysik, auch, wenn die Information, die man erhält, oft nur eine integrale Größe ist und keine Einzelheiten über die Anregungsspektren liefert.

In einem Metall setzt sich die spezifische Wärme aus einem Gitteranteil und einem Elektronenanteil zusammen. Bei tiefen Temperaturen ist der Gitteranteil proportional zur dritten Potenz der Temperatur, der Elektronenanteil ist im normalleitenden Zustand proportional zu T : $C = \gamma T + \beta T^3$. Der lineare Koeffizient γ der spezifischen Wärme der Elektronen ist proportional zur Zustandsdichte an der Fermi-Kante. Der Koeffizient β des Gitteranteils wird durch die Phononenzustandsdichte $F(\hbar\omega)$ bei sehr kleinen Energien $\hbar\omega$ bestimmt. In diesem Bereich ist die Phononenzustandsdichte proportional zum Quadrat der Energie und kann deshalb mit einem einzigen Parameter, Θ_{-3} , der Debye-Temperatur des dritten inversen Frequenzmoments, erfaßt werden.

$$\beta = \frac{12\pi^4}{5\Theta_{-3}^3} \quad h_B \Theta_{-3} = \left(\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{F(\hbar\omega)}{3(\hbar\omega)^2} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Beim Übergang in den supraleitenden Zustand macht die spezifische Wärme der Elektronen einen charakteristischen Sprung ΔC um bei tiefen Temperaturen anschließend exponentiell abzunehmen. Die Größe dieses Sprungs und der genaue Verlauf der spezifischen Wärme hängen von der Form der Elektron-Phonon-Kopplungsfunktion ab und ändern sich deshalb von Substanz zu Substanz.

4.3.2 Meßergebnisse

Die spezifische Wärme von sechs Proben wurde im Temperaturbereich 1.3 K bis 40 K an der Universität Genf gemessen /25/. Die Meßergebnisse sind in Abb. 4.5 und Abb. 4.6 in der Form $C/T = f(T^2)$ dargestellt. In dieser Darstellungsform entspricht im normalleitenden Zustand der y-Achsenabschnitt dem linearen Koeffizienten γ der spezifischen Wärme der Elektronen und die Steigung der Kurve dem Koeffizienten β des Gitteranteils. Für jede Probe sind zwei Kurven gezeichnet, eine für den Bereich $0 < T^2 < 300 \text{ K}^2$, eine für $0 < T^2 < 2000 \text{ K}^2$. Aus diesen Kurven lassen sich unmittelbar verschiedene Eigenschaften ablesen. Zunächst spiegelt die Schärfe des Sprungs die Homogenität der Probe wieder. Relativ scharf bei NbN und VN, wird der Sprung für den mittleren Konzentrationsbereich breiter, insbesondere für $\text{Nb}_{0.85}\text{V}_{0.15}\text{N}$. Dies ist auf Inhomogenitäten im Nb-V-Verhältnis, die wir schon im Kapitel über die Charakterisierung der Proben untersucht haben, zurückzuführen.

Eine zweite auffallende Eigenschaft ist die Krümmung der Kurven, die bei allen Proben ähnlich ist. Die Steigung nimmt bei 10 K zu, hat bei etwa 25 K ein Maximum und nimmt bei höheren Temperaturen wieder ab. Eine Krümmung der Kurve $C/T = f(T^2)$ nach oben bei der Temperatur T_0 zeigt, daß die Phononenzustandsdichte im Energiebereich $\hbar\omega = 5k_B T_0$ stärker als mit $(\hbar\omega)^2$, also stärker als ein Debye-Spektrum, zunimmt. Diese stärkere Zunahme bewirken Phononenanomalien, die die Zustandsdichte in diesem Energiebereich erhöhen. Bei NbN kann die Krümmung bei tiefen Temperaturen nicht beobachtet werden, weil sie schon in dem Temperaturbereich liegt, in dem die Probe supraleitend ist.

Ein dritter Punkt betrifft die spezifische Wärme bei sehr tiefen Temperaturen. Wenn die Temperatur kleiner als etwa $1/6 T_c$ ist, ist die spezifische Wärme der Elektronen, die exponentiell abfällt, vernachlässigbar, und es bleibt nur noch der Beitrag des Gitters übrig. Da dieser proportional zu T^3 ist, müßte er in der Auftragung $C/T = f(T^2)$ linear zum Nullpunkt hin abnehmen.

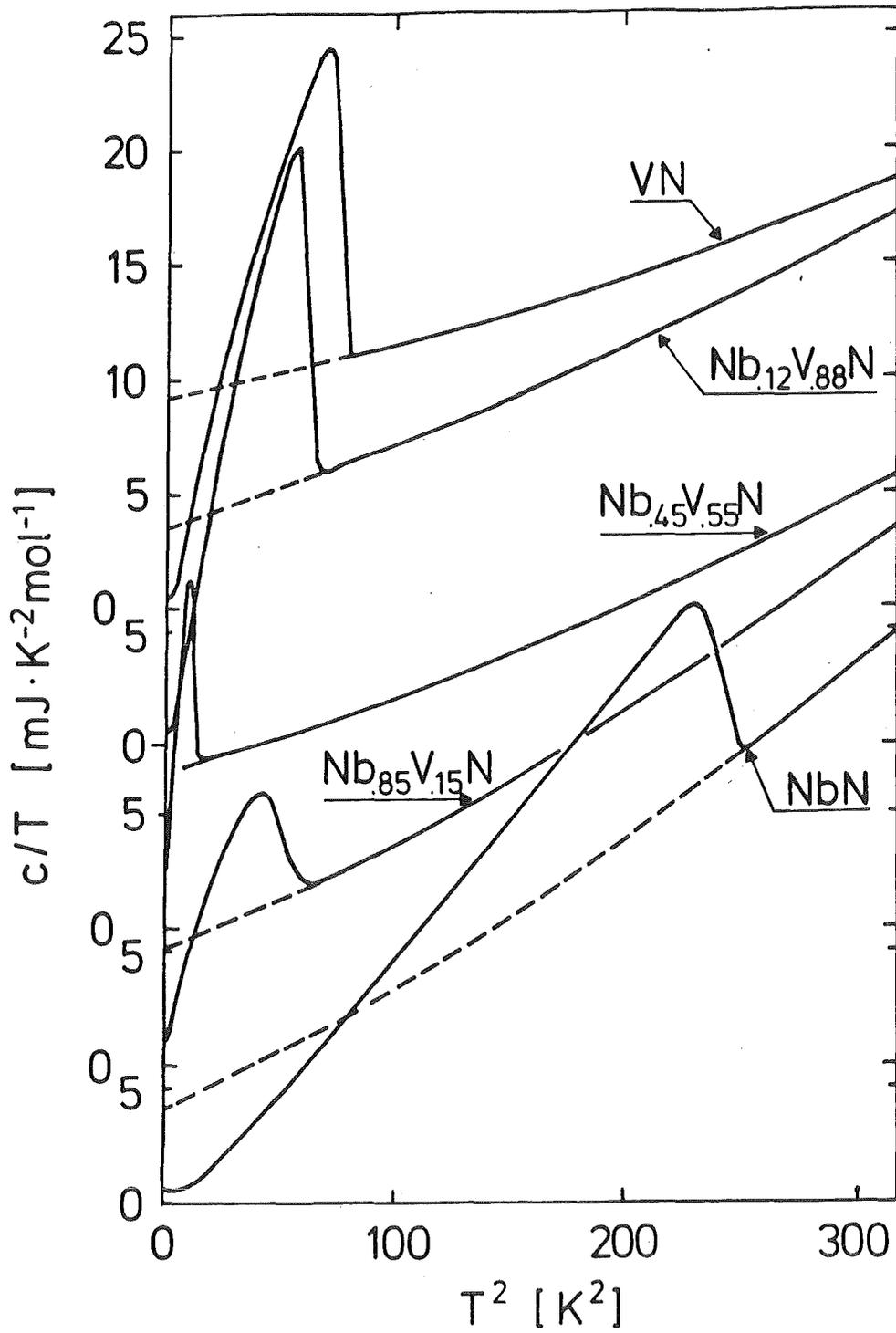


Abb. 4.5 Spezifische Wärme der Proben
im Bereich $0 < T^2 < 300 \text{ K}^2$

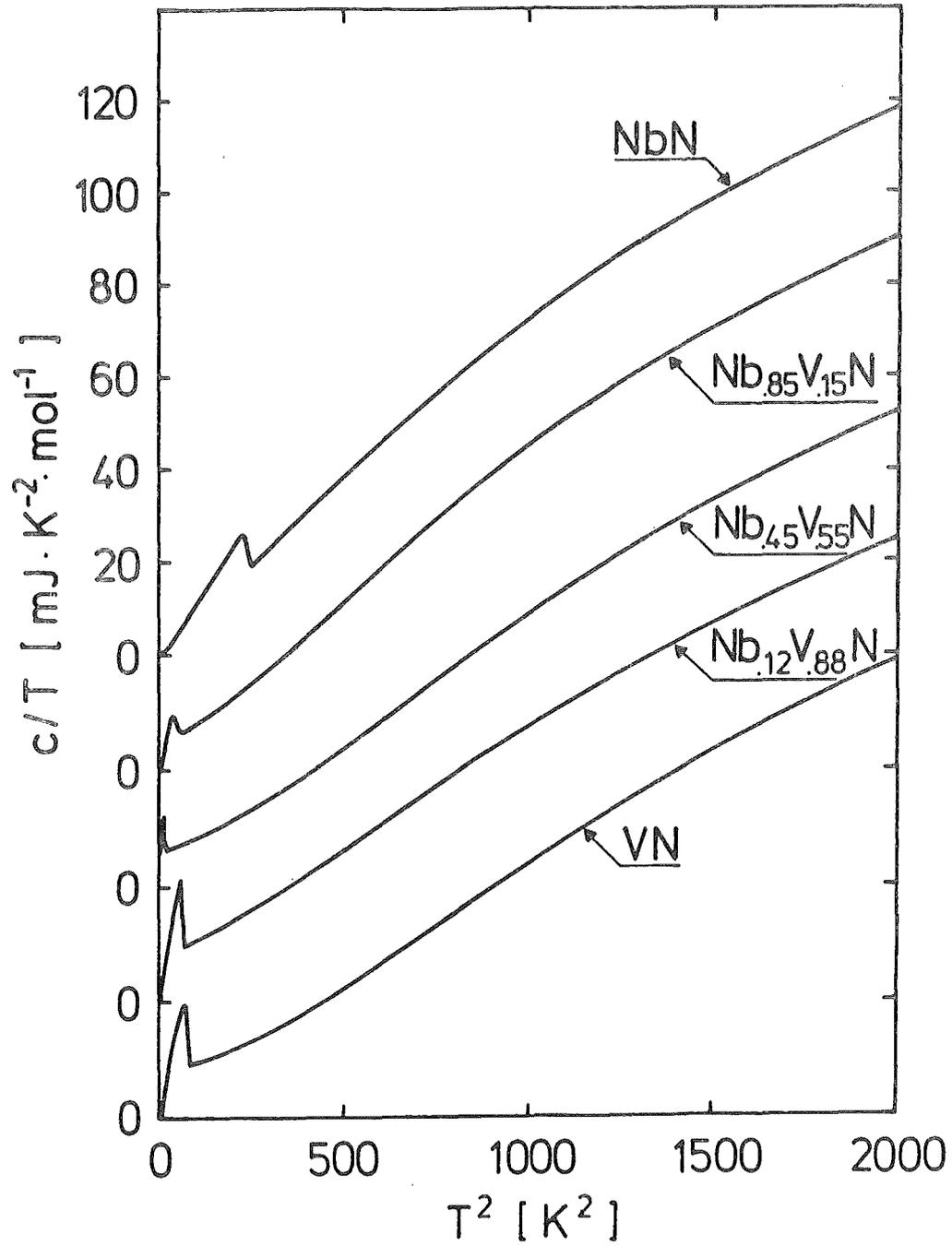


Abb. 4.6 Spezifische Wärme der Proben
im Bereich $0 < T^2 < 2000$ K

Diese Eigenschaft kann in unseren Messungen bei VN, NbN und den beiden Randproben untersucht werden, die zwei mittleren Proben haben eine zu geringe Übergangstemperatur. Bei allen vier Proben läßt sich C/T nicht glatt zu Null extrapolieren, sondern es tritt ein zusätzlicher Beitrag C_x/T auf, der bei 1.4 K etwa $0.35 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$ beträgt. Aufgrund unserer Probencharakterisierung können wir eine Fremdphase, die zu diesem Beitrag führen könnte, ausschließen. Ohne zusätzliche Informationen ist der Ursprung dieses Beitrags schwer zu bestimmen. Ähnliches ist schon bei älteren Messungen an NbN und NbC /26/, an reinem Nb /27/ und reinem V /28/ beobachtet worden. Auf die Auswertung und Analyse der Ergebnisse hat es nur geringen Einfluß.

4.3.3 Auswertung

Spezifische Wärme der Elektronen und des Gitters

Um den linearen Koeffizienten der spezifischen Wärme der Elektronen γ zu bestimmen, muß die spezifische Wärme im normalleitenden Zustand aus den Werten oberhalb T_c bis zu $T=0$ extrapoliert werden. Im Diagramm $C/T = f(T^2)$ ist γ dann der y-Achsenabschnitt. Die Extrapolation muß so durchgeführt werden, daß die Entropiedifferenz zwischen normalleitendem und supraleitendem Zustand

$$S_n(T) - S_s(T) = \int_0^T \frac{C_n - C_s}{T} dT$$

bei T_c verschwindet. Bei Supraleitern mit hohen Übergangstemperaturen ist diese Bedingung eine sehr nützliche Hilfe für die Ermittlung der spezifischen Wärme des normalleitenden Zustands.

Die Extrapolation wurde von Dr Junod in Genf nach einem Verfahren durchgeführt, das er an A15-Verbindungen entwickelt hatte. Ein Phononenspektrum, das sich aus mehreren Debyespektren zusammensetzt, wird an die Daten der spezifischen Wärme zwischen T_c und der oberen Meßgrenze (etwa 40 K) angepaßt. Die Methode hat gegenüber der normalen Polynomentwicklung den Vorteil, daß sie mit weniger Parametern auskommt, und diese im Gegensatz zu den Polynomkoeffizienten eine physikalische Bedeutung haben. Aus den simulierten Phononenspektren

können die verschiedenen Frequenzmomente der akustischen Phononenzustandsdichte ermittelt werden. In VN und den Mischnitriden ist die Extrapolation völlig unproblematisch, da die Übergangstemperatur T_c niedrig ist, und bei T_c der Beitrag des Gitters zur spezifischen Wärme schon wesentlich kleiner ist als der Beitrag der Elektronen.

Für NbN verhält es sich anders. Dort liegen die Meßwerte oberhalb T_c die Extrapolation nicht eindeutig fest. Je nach Art der Extrapolation erhält man sehr unterschiedliche Werte für γ und für die Debye-Temperatur Θ_3 , die die Steigung β bei $T=0$ bestimmt. Man kann zum Beispiel C/T von T_c aus zunächst linear extrapolieren. Bei $T = 9$ K muß dann die Steigung erheblich verringert werden, sonst ist die Entropie des normalleitenden Zustands bei T_c kleiner als die des supraleitenden Zustands. Man erhält dann sehr hohe Werte für γ : $5.25 \text{ mJ/K}^2\text{mol}$ und Θ_3 : 450 K . Wird die Steigung schon bei höheren Temperaturen verringert, werden beide Größen kleiner: $\gamma = 4.20 \text{ mJ/K}^2\text{mol}$ und $\Theta_3 = 340 \text{ K}$. Könnte man Θ_3 und damit die Steigung bei $T=0$ K bestimmen, wäre die Extrapolation wesentlich genauer festgelegt. Im Prinzip kann Θ_3 aus der spezifischen Wärme im supraleitenden Zustand bei sehr kleinen Temperaturen ($T < T_c/6$) ermittelt werden. Dort fällt der Elektronenanteil exponentiell ab und ist vernachlässigbar. Nur der Gitteranteil bleibt übrig. Bei tiefen Temperaturen sind dann die Steigungen der Kurve C/T im normalleitenden und im supraleitenden Zustand gleich.

In unserer NbN-Probe überdeckt der zusätzliche Beitrag C_x den Gitteranteil der spezifischen Wärme. Wir haben die Daten genauer untersucht und festgestellt, daß C_x temperaturabhängig ist. Dies wird besonders deutlich, wenn die spezifische Wärme als Funktion von T^3 aufgetragen wird (Abb. 4.7). Die Meßwerte liegen sehr schön auf einer Geraden, deren y-Achsenabschnitt C_x und deren Steigung dem Gitteranteil C_g/T^3 entspricht. Aus dieser Steigung kann die Debye-Temperatur Θ_3 ermittelt werden. Sie beträgt 345 K , im Vergleich zu 362 K für $\text{Nb}_{0.88}\text{V}_{0.12}\text{N}$. Damit ist die Steigung β bei $T=0 \text{ K}$ in der Extrapolation festgelegt, und γ läßt sich genauer bestimmen. Wir bekommen $\gamma = 4.25 \text{ mJ/K}^2\text{mol}$. Wird von der Entropie bei T_c

der durch C_x zusätzlich verursachte Anteil abgezogen, fällt γ auf $4.17 \text{ mJ/K}^2\text{mol}$.

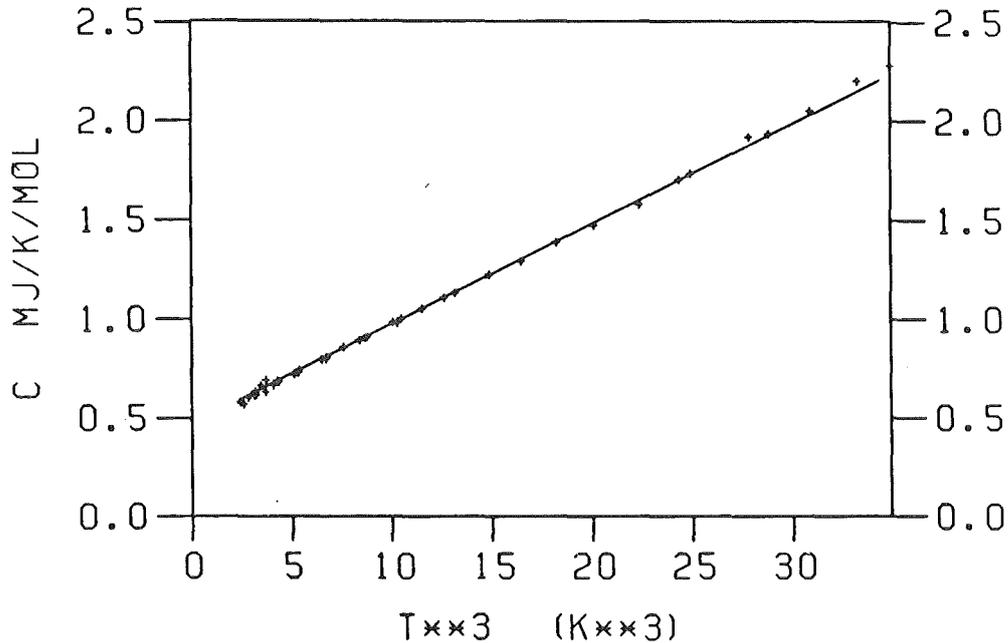


Abb. 4.7 Spezifische Wärme von NbN bei sehr kleinen Temperaturen.

Energielücke

Um die spezifischen Wärme des Gitters in NbN zusätzlich zu überprüfen, wurde die spezifische Wärme der Elektronen im supraleitenden Zustand untersucht. Nach der BCS-Theorie beträgt sie im Temperaturbereich $T_c/6$ bis $T_c/2.5$ in erster Näherung /29/:

$$C_{es} = 8.5 \gamma T_c \exp\left(-0.82 \cdot \frac{\Delta}{k_B T_c} \cdot \frac{T_c}{T}\right)$$

Δ ist die Energielücke

In der BCS-Theorie ist $\frac{\Delta}{k_B T_c} = 1.76$. Bei starkkoppelndem Supraleiter nimmt dieses Verhältnis zu. Messungen an dünnen Schichten ergaben für NbN einen Wert von etwa 2.2 /30/

Die spezifische Wärme der Elektronen ist die Differenz zwischen der gemessenen spezifischen Wärme und der Summe aus Gitteranteil und dem Beitrag C_x . (Der Gitteranteil wird aus Θ_3 berechnet.) Wird C_{es} logarithmisch als Funktion von $1/T$

aufgetragen, erhält man eine Gerade, deren Steigung proportional zur Energielücke ist und von der verwendeten Debye-Temperatur abhängt. Je höher die Debye-Temperatur, um so kleiner ist die Steigung. Unter der Annahme, daß sich der Vorfaktor 0.82 nicht ändert, beträgt die Energielücke für $\Theta_D=340$ K $2.1k_B T_c$, für $\Theta_D=450$ K $1.77k_B T_c$. Diese Untersuchung spricht also auch für eine niedrige Debyetemperatur .

5 Gitterdynamik und elektronische Eigenschaften im NbN-VN-System

5.1 Gitterdynamik

5.1.1 Einleitung

Die Gitterdynamik der Hartstoffe ist seit mehr als 10 Jahren das Ziel umfangreicher Untersuchungen gewesen, so daß wir jetzt über sehr detaillierte Informationen verfügen. Die experimentellen Ergebnisse sind zuerst mithilfe phänomenologischer Modelle analysiert worden. Besonders erfolgreich war hier das Zweischalenmodell von Weber /31/, mit dem die Phononendispersionskurven aller untersuchten Hartstoffe gut reproduziert werden konnten. In den letzten Jahren sind verschiedene mikroskopische Modelle entwickelt worden, die die charakteristischen Eigenschaften dieser Dispersionskurven auf die Form der Fermi-Fläche zurückführen. /32//33//34/

In Abb. 5.1 sind die Dispersionskurven von $\text{VN}_{0.84}$ dargestellt /32/. Die von NbN sind sehr ähnlich. Aufgrund des hohen Massenunterschieds zwischen Metall- und Stickstoffatom sind die optischen Phononen deutlich von den akustischen getrennt. Bei ersteren schwingen im wesentlichen nur die Stickstoffatome, bei letzteren nur die Metallatome. Die typischen Eigenschaften der Hartstoffe mit 10 Valenzelektronen (NbN, VN) sind die ausgeprägten Anomalien in den akustischen Phononenzweigen: eine starke Abnahme der Energie des longitudinalen Zweigs am X-Punkt und ein Absinken der transversalen Phononen in einem großen Teil der Brillouin-Zone. Diese Anomalien führen zu einem ausgeprägten Maximum in der Phononenzustandsdichte bei 21 meV. In den Hartstoffen mit 9 Valenzelektronen (VC, TiN) sind auch Anomalien vorhanden, jedoch bei ganz anderen Wellenvektoren.

Der Zusammenhang zwischen diesen Anomalien und der Bandstruktur der Elektronen wurde mit dem Varma-Weber-Formalismus untersucht /32/. Diese Analyse zeigte, daß die Reduzierung der Phononenenergie in definierten Bereichen der Brillouin-Zone auf ganz bestimmte Streuprozesse der Elektronen auf der Fermi-Fläche zurückzuführen ist. Sowohl die Wellenvektoren, bei denen diese Phononenanomalien auftreten, als

auch das Ausmaß der Energieabsenkung sind sehr stark mit der Form der Fermi-Fläche und der Zustandsdichte an der Fermi-Kante korreliert. Damit kann auch der Unterschied in der Gitterdynamik zwischen den Hartstoffen mit 10 VE und denen mit 9 VE oder 8 VE erfolgreich erklärt werden. Weitere Autoren /33//34/ kamen mit einer anderen Methode zu ähnlichen Ergebnissen.

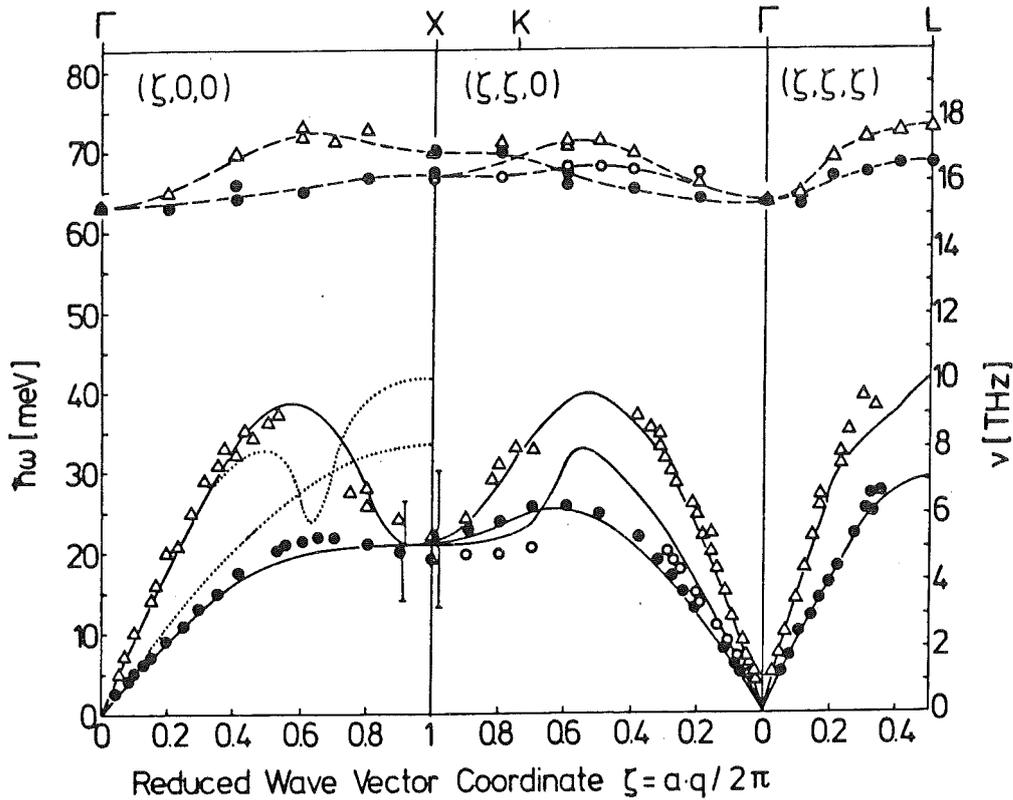


Abb. 5.1 Phononendispersionskurven von $VN_{0.86}$

nach /32/

- transversale Phononen
- Δ longitudinale Phononen
- Varma-Weber-Theorie
- $TiN_{0.98}$

5.1.2 Inelastische Neutronenstreuung

Die Berechnung des Einphononspektrums wurde für den Energieverlust-Anteil des Flugzeitspektrums und den Energiegewinn-Anteil getrennt durchgeführt. Die Einfallenergie von 64 meV war so gewählt, daß der erste Anteil das gesamte akustische Phononenspektrum, das bis zu 30-40 meV reicht, enthielt. Der zweite Anteil zeigt die verallgemeinerte Phononenzustandsdichte, allerdings mit wesentlich schlechterer Auflösung. Dieser Teil wurde zur Bestimmung der Energie der optischen Phononen benützt. Diese liegen im ganzen NbN-VN-System bei 67 ± 1 meV, ändern also ihre Energie überhaupt nicht.

Der akustische Anteil der verallgemeinerten Phononenzustandsdichte, der aus dem Energieverlust-Anteil des Flugzeitspektrums bestimmt wurde, ist in Abb. 5.2 für VN, $V_{0.5}Nb_{0.5}N$ und NbN dargestellt. Die zwei letzten wurden auf das Spektrum von VN normiert: dazu wurde die Energie und die Zustandsdichte mit dem Faktor

$$F_M = M_{Me}/M_V \quad \text{bzw} \quad 1/F_M \quad \text{multipliziert,}$$

um den trivialen Effekt der Metallmasse zu korrigieren. Dabei ist M_{Me} die mittlere Masse des Metallatoms in der entsprechenden Verbindung, M_V die Masse des Vanadiumatoms. Die Zustandsdichten der anderen Proben sind so ähnlich, daß sie nicht eingezeichnet wurden.

Die Abbildung zeigt, daß sich das Spektrum mit zunehmendem Vanadiumgehalt zu niedrigeren Frequenzen verschiebt, ohne seine Form zu ändern. Quantitativ läßt sich diese Verschiebung mit den Debye-Abschneidefrequenzen Θ_n erfassen, die proportional zu mittleren Phononenfrequenzen sind.

$$\begin{aligned} n > -3, n \neq 0 & \quad (k_B \Theta_n)^n = \frac{n+3}{3} \left[\frac{\int_0^\infty (k\omega)^n G(\omega) d\omega}{\int_0^\infty G(\omega) d\omega} \right] \\ n = -3 & \quad (k_B \Theta_n)^{-3} = \frac{1}{k} \lim_{\omega \rightarrow 0} (G(\omega) / 3 (k\omega)^2) \\ n = 0 & \quad k_B \Theta_0 = e^{1/3} k \int_0^\infty \ln(\omega) G(\omega) d\omega / \int_0^\infty G(\omega) d\omega \end{aligned}$$

$G(\omega)$ ist die verallgemeinerte Phononenzustandsdichte

Θ_{-3} beschreibt den Anstieg der Phononenzustandsdichte bei sehr kleinen Energien. Diese Debye-Temperatur wird durch die Schallgeschwindigkeit und die elastischen Konstanten bestimmt.

Θ_{-2} ist das Moment, das bei der Berechnung der Übergangstemperatur T_c am stärksten eingeht. Es ist sehr empfindlich gegenüber den Anomalien.

Θ_0 bestimmt die Entropie bei höheren Temperaturen.

Θ_2 bestimmt die spezifische Wärme bei höheren Temperaturen.

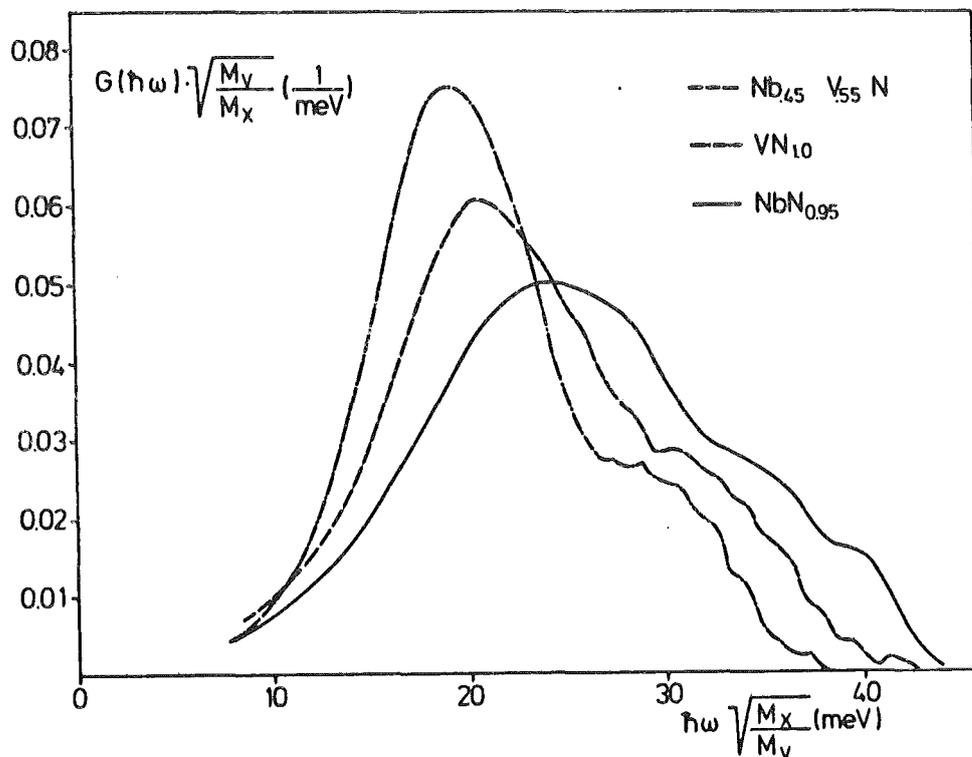


Abb. 5.2 Verallgemeinerte akustische Phononenzustandsdichte von drei Proben des NbN-VN-Systems.

Die Vorfaktoren sind so ausgewählt, daß für ein reines Debye-Spektrum die Abschneidefrequenzen alle gleich sind und genau der Debye-Temperatur entsprechen.

Die vier Momente sind für alle sechs Verbindungen in Tabelle 5.1 angegeben. Außerdem wurde die Abhängigkeit des

zweiten inversen Moments (massenkoriert) von der Zusammensetzung in Abb. 5.3 dargestellt.

Probe	NbN	C7	C5	C4	C9	VN
V-Gehalt	0	0.15	0.4	0.55	0.88	1.00
θ_{-3} [K]	291	279	297	309	343	400
θ_{-2} [K]	286	278	290	299	317	341
θ_0 [K]	289	284	291	299	308	322
θ_2 [K]	296	295	299	307	312	325

Tabelle 5.1 : Debye-Abschneidefrequenzen der verallgemeinerten akustischen Phononenzustandsdichten

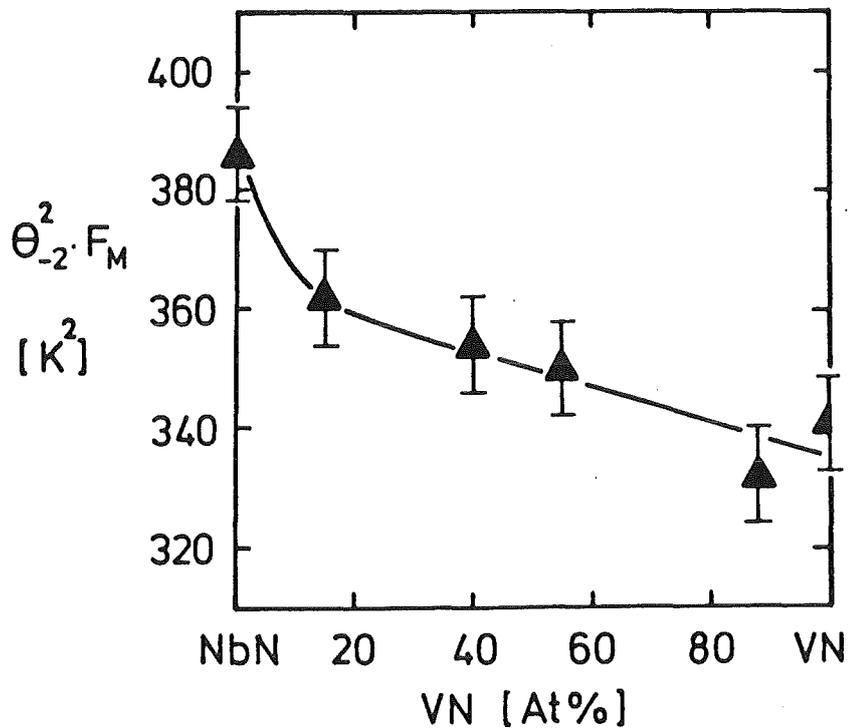


Abb. 5.3 Abhängigkeit des zweiten inversen Frequenzmoments von der Zusammensetzung

Es ist deutlich zu erkennen, daß das zweite inverse Moment fast linear mit dem Vanadiumgehalt abnimmt. Die etwas steilere Abnahme auf der NbN-Seite ist an der experimentellen Fehlergrenze und könnte auch auf die geringere Stickstoffkonzentration in der NbN-Probe zurückgehen. Diese lineare Abnahme wird auch für andere Momente beobachtet, außer beim Θ_3 -Moment, das aber mit Neutronen nur sehr ungenau zu bestimmen ist.

Eine weitere Möglichkeit, das Verhalten der Anomalien im Mischsystem zu verfolgen, ist, den Verlauf von $G(\omega)/3\omega^2$ für die verschiedenen Proben aufzutragen. (Abb.5.4)

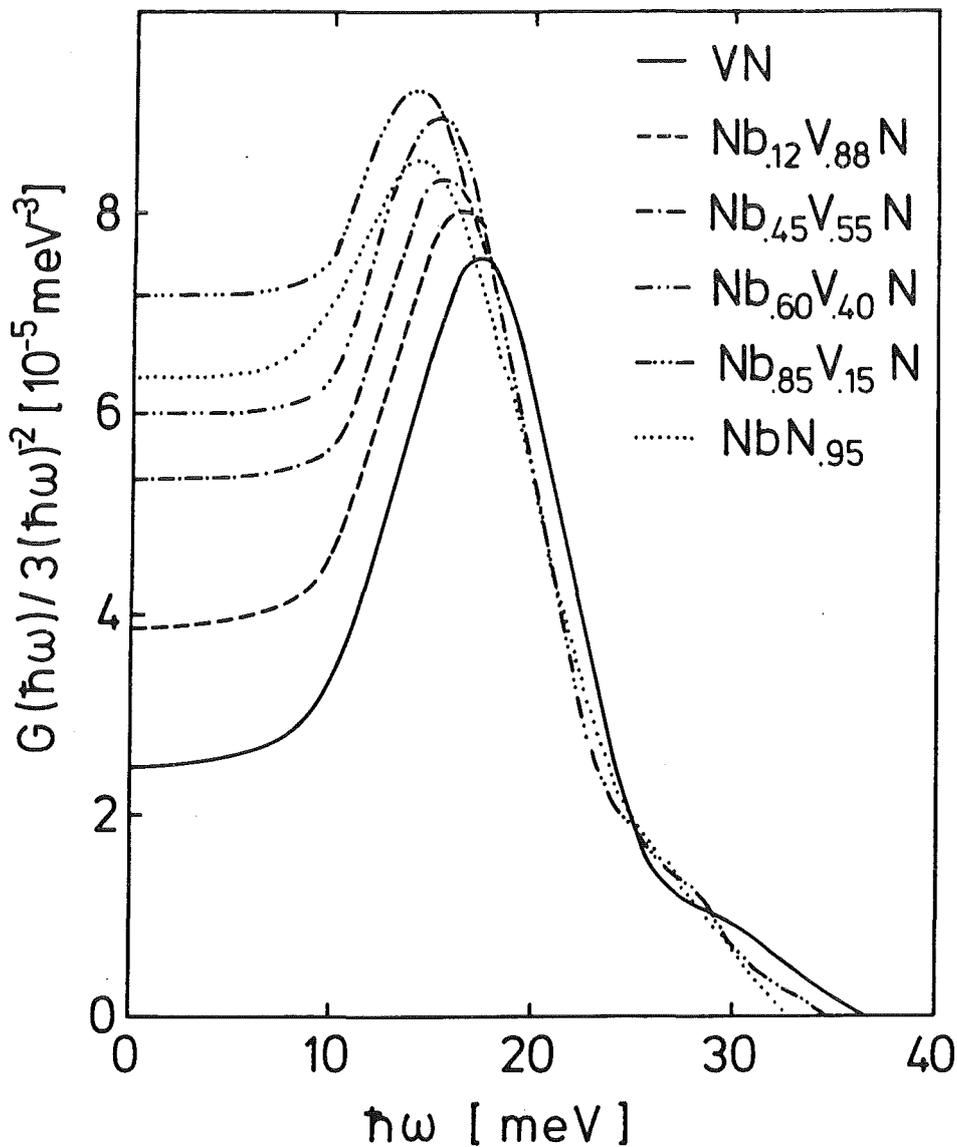


Abb. 5.4 Änderungen von $G(\omega)/3\omega^2$
im NbN-VN-System

Für ein Debye-Spektrum wäre $G(\omega)/3\omega^2$ bis zur Debye-Frequenz konstant und anschließend null. Anomalien erhöhen die Zustandsdichte bei bestimmten Energien und führen deshalb zu ausgeprägten Maxima in dieser Kurve. Bei der Analyse müssen aber zwei Punkte berücksichtigt werden:

- 1) Aufgrund der Breite der elastischen Linie kann die Zustandsdichte nur oberhalb von etwa 8 meV gemessen werden, bei kleineren Energien wird sie mit ω^2 extrapoliert. In diesem Bereich wird sie dann natürlich sehr ungenau.
- 2) Bei sehr kleinen Frequenzen, d.h., bei großen Wellenlängen schwingen die Stickstoffatome auch mit und tragen aufgrund ihres hohen Streuvermögens erheblich zu $G(\omega)$ bei. Bei $\omega = 0$ ist deshalb im ganzen Mischsystem $G(\omega)$ etwa um den Faktor 1.8 höher als $F(\omega)$. Würde man $F(\omega)/3\omega^2$ auftragen, wäre das durch die Anomalien verursachte Maximum wesentlich ausgeprägter.

Trotzdem zeigt diese Abbildung gut, wie das Maximum vom NbN zum VN allmählich stärker wird.

5.1.3 Spezifische Wärme

Die Form des Phononenspektrums läßt sich aus den Messungen der spezifischen Wärme nur schwer ermitteln, dafür aber Mittelwerte für die Phononenfrequenzen, die in der Form der Debye-Abschneidefrequenzen Θ_n angegeben werden. Die optischen Phononen tragen in dem Temperaturbereich, in dem unsere Messungen durchgeführt wurden, nicht zur spezifischen Wärme bei. Alle Abschneidefrequenzen beziehen sich deshalb nur auf den akustischen Anteil des Phononenspektrums, das auf 1 normiert wurde. Der einzige Unterschied zu den Abschneidefrequenzen, die aus den Neutronenmessungen ermittelt wurden, ist, daß die verallgemeinerte Phononenzustandsdichte $G(\omega)$ durch die Phononenzustandsdichte $F(\omega)$ ersetzt wird. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 angegeben. $G(\omega)$ ist bei niedrigeren Energien höher als $F(\omega)$. Dadurch sind alle Abschneidefrequenzen, die aus den Messungen der spezifischen Wärme ermittelt wurden, um 5% bis 15% größer als die Ergebnisse aus Neutronenstreuungsmessungen.

Probe	NbN	C7	C5	C4	C9	VN
V-Gehalt	0	0.15	0.4	0.55	0.88	1.0
Θ_{-3} [K]	345	362	388	401	383	451
Θ_{-2} [K]	316	319	337	344	347	360
Θ_0 [K]	304	307	320	324	334	331
Θ_2 [K]	304	306	318	320	333	324

Tabelle 5.2 : Debye-Abschneidefrequenzen aus den Messungen der spezifischen Wärme

Der Energiebereich der Phononenzustandsdichte, in dem die Phononen zur spezifischen Wärme beitragen, wird mit steigender Temperatur breiter und verschiebt sich zu höheren Energien. Die Auflösung, mit der die spezifische Wärme die Zustandsdichte erfaßt, wird bei höheren Temperaturen, also höheren Energien immer schlechter. Deshalb können auch die Momente niederer Ordnung Θ_{-3} und Θ_{-2} genauer bestimmt werden als Θ_0 und Θ_2 .

Untersucht man diese Daten nach charakteristischen Eigenschaften, stellt man wiederum fest, daß die Gitterdynamik sich stetig von NbN zu VN ändert. Die Probe C9 ($\text{Nb}_{0.12}\text{V}_{0.88}\text{N}$) fällt hier aus dem Rahmen, weshalb sie nochmals gesondert analysiert wird. Die Debye-Temperatur Θ_{-3} ist proportional zu den Schallgeschwindigkeiten, die selbst die Wurzel aus dem Quotienten aus elastischen Konstanten und Dichte sind. Das Produkt $(k_B \Theta_{-3} / h)^2 M_s$ aus Quadrat der Debye-Temperatur und Summe der Metall- und Stickstoffmasse ist deshalb ein Maß für die Stärke der Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn im Gitter, die die elastischen Konstanten bestimmen. Dieses Produkt hat die Dimension einer Federkonstante. Es ändert sich im ganzen NbN-VN-System offensichtlich nicht (Tabelle 5.3, erste Zeile), genauso wenig wie die Frequenz der optischen Phononen, die durch dieselben Wechselwirkungen bestimmt werden. Die Kräfte kurzer Reichweite zwischen nächsten Nachbarn bleiben im Mischsystem also konstant.

Das Verhältnis zwischen θ_{-2} und θ_{-3} (Tabelle 5.3, zweite Zeile) zeigt, wie der Anstieg der Phononenzustandsdichte im unteren Frequenzbereich im Vergleich zu einem Debye-Spektrum verläuft. Bei den Hartstoffen erhöhen die Anomalien in den Phononendispersionskurven die Zustandsdichte bei niedrigen Energien so, daß diese stärker als mit ω^2 ansteigt. Das Verhältnis θ_{-2}/θ_{-3} ist dann kleiner als 1. Im NbN-VN-System wird es mit zunehmender V-Konzentration kleiner, die Phononanomalien werden also von NbN zu VN hin ausgeprägter. In diesem Punkt werden die Ergebnisse aus den inelastischen Neutronenstreuungsmessungen voll bestätigt.

Die entsprechenden Daten der Probe C9 ($\text{Nb}_{0.12}\text{V}_{0.88}\text{N}$) fallen etwas aus diesem Rahmen. Insbesondere ist die Abschneidefrequenz des dritten inversen Moments viel kleiner als die der benachbarten Proben. Im Diagramm $C/T=f(T^2)$ ist auch die Krümmung der Kurve viel geringer, in den Neutronenstreuendaten dagegen ist ein Unterschied zu den anderen Proben nicht zu beobachten. Da diese Probe im Vergleich zu VN noch eine relativ hohe Übergangstemperatur hat, in allen Untersuchungen (Dichte, chem. Analyse, Röntgen- und Neutronenbeugung) kein Anzeichen einer Fremdphase gefunden wurde, neigen wir dazu, diese Abweichungen auf einen Fehler in der Messung der spezifischen Wärme zurückzuführen.

Probe	NbN	C7	C5	C4	C9	VN
V-Gehalt	0	0.15	0.4	0.55	0.88	1.0
C [10^3 dyn/cm]	9.17	9.50	9.78	9.73	7.40	9.52
$\theta_{-2} / \theta_{-3}$	0.92	0.88	0.87	0.86	0.91	0.80

$$C = \left[\frac{k_B \theta_{-3}}{h} \right]^2 \cdot M_S$$

Tabelle 5.3 : Abhängigkeit der Phononenfrequenzmomente niederer Ordnung von der Zusammensetzung

5.1.4 Zusammenfassung und Folgerungen

Die inelastischen Neutronenstreuexperimente und die Messung der spezifischen Wärme haben gezeigt, daß sich die Gitterdynamik im NbN-VN-System monoton mit der Zusammensetzung ändert. Die elastischen Konstanten und die Frequenz der optischen Phononen bleiben konstant. Die Anomalien in den akustischen Phononenzweigen werden von NbN zu VN hin ausgeprägter, so daß die mittleren Phononenfrequenzen, nachdem der Einfluß der Metallmassenänderungen korrigiert wurde, mit steigender V-Konzentration abnehmen.

Da diese Anomalien auf die Form der Fermi-Fläche zurückzuführen sind, zeigt das Verhalten der Gitterdynamik, daß sich auch die Elektronenzustände an der Fermi-Kante monoton mit der Zusammensetzung verändern, und daß die Form der Fermi-Fläche erhalten bleibt. Dies wird deutlich, wenn man die verallgemeinerte Phononenzustandsdichte im akustischen Bereich von NbN mit der von NbC /35/, das 9 Valenzelektronen und deshalb eine ganz andere Fermi-Fläche hat, vergleicht. (Abb 5.5) Der Unterschied ist wesentlich größer als die Änderungen im NbN-VN-System.

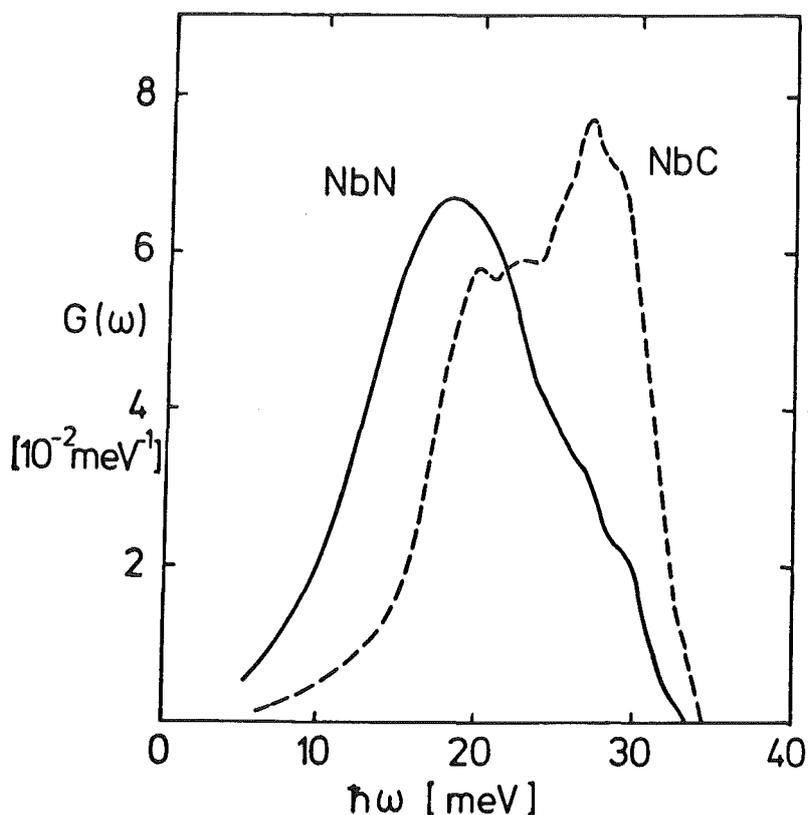


Abb. 5.5
Vergleich der
verallgemeinerten
Phononenzustands-
dichte von
NbN und NbC

Diese Anomalien sind aber auch sehr eng mit der Elektron-Phonon-Kopplungsfunktion verknüpft. Man kann also annehmen, daß sich die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante auch etwa linear mit der V-Konzentration verändern wird. Damit fällt aber die Gitterdynamik als mögliche Ursache für das Minimum in der Übergangstemperatur in den supraleitenden Zustand bei $\text{Nb}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{N}$ aus.

5.2 Spezifische Wärme der Elektronen

Der lineare Koeffizient γ der spezifischen Wärme der Elektronen ist für die sechs gemessenen Proben in Tabelle 5.4 angegeben. γ steigt monoton von 4.1 mJ/K²mol für NbN bis 9.1 mJ/K²mol für VN. Eine Ausnahme bildet die Probe C9, die ein höheres γ als das reine VN hat. Dies ist umso schwieriger zu verstehen, als die Suszeptibilität in diesem Bereich linear mit der V-Konzentration zunimmt. Da auch die spezifische Wärme des Gitters sich in dieser Probe etwas anormal verhalten hatte, glauben wir nicht, daß die Abnahme von γ zwischen C9 und VN reell ist. Da wir über die spezifische Wärme der Elektronen keinerlei weitere Informationen besitzen, haben wir für die Analysen angenommen, daß in diesem Bereich linear mit der V-Konzentration zunimmt und für VN einen Wert von 9.6 mJ/K²mol erreicht.

Probe	NbN	C7	C5	C4	C9	VN
V-Gehalt	0	0.15	0.4	0.55	0.88	1.0
$\gamma \left[\frac{\text{mJ}}{\text{K}^2 \cdot \text{mol}} \right]$	4.17	5.04	6.12	6.84	9.5	9.1

Tabelle 5.4 : Linearer Koeffizient der spezifischen Wärme der Elektronen

γ ist proportional zur Bandstrukturzustandsdichte an der Fermi-Kante $N(0)$ und zum Elektronen-Massennormierungsfaktor m^*/m . Ohne zusätzliche Informationen ist es nicht möglich, Angaben über diese beiden unabhängigen Größen zu machen. Am Ende der Arbeit werden deshalb diese Daten mit Hilfe eines Modells genauer analysiert. Das Wesentliche läßt sich aber jetzt schon erkennen. γ steigt von NbN zu VN um mehr als 100% monoton an. Aufgrund der Änderungen in der Gitterdynamik nehmen wir an, daß die Form der Fermifläche erhalten bleibt, und daß die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante, die in m^*/m eingeht, etwa linear mit der V-Konzentration zunimmt. Man erwartet deshalb,

daß sowohl $N(0)$ als auch m^*/m monoton von NbN zuVN ansteigen.

Die spezifische Wärme von NbN ist schon mehrmals untersucht worden /26//36//37/. Die Ergebnisse für T_c , θ_{-3} , γ , den Sprung ΔC in der spezifischen Wärme bei T_c und $\Delta C/\gamma T_c$ sind in Tabelle 5.5 angegeben. Die Unterschiede in γ zwischen den einzelnen Meßergebnissen (bis zu 50%) sind sicher nur in geringem Maße auf eine Verschiedenartigkeit der Proben zurückzuführen. Das folgt aus den sehr ähnlichen Meßergebnissen für ΔC und θ_{-3} . Die Diskrepanzen beruhen vielmehr auf unterschiedlichen Extrapolationen der spezifischen Wärme aus dem normalleitenden Zustand nach $T=0$ K. In keiner dieser Arbeiten wurde versucht, die Debye-Temperatur bei 0 K, mit der die Extrapolation besser festgelegt werden kann, durch Untersuchung der spezifischen Wärme bei sehr tiefen Temperaturen zu bestimmen. Nimmt man als charakteristische thermodynamische Größe für die Elektronen nicht γ , sondern ΔC , ist die Übereinstimmung zwischen diesen verschiedenen Messungen relativ gut.

Probe	T_c [K]	θ_{-3} [K]	γ [$\frac{mJ}{K^2 \cdot mol}$]	ΔC [$\frac{mJ}{K \cdot mol}$]	$\frac{\Delta C}{\gamma T_c}$	
NbN	Geballe et al. /26/	15.3	307	2.64	111	2.75
	Pessall et al. /36/	14.8	363	4.08	122	2.02
	Roedhammer et al. /37/	14.5	335	3.30		
	Eigene Ergebnisse	15.6	345	4.17	136	2.10
VN	Pessall et al. /36/	7.9	420	8.6		
	Eigene Ergebnisse	8.7	451	9.1	132	1.67

Tabelle 5.5 : Vergleich mit den Ergebnissen älterer Messungen der spezifischen Wärme

Die einzige uns bekannte Messung der spezifischen Wärme von VN wurde von Pessal et al /36/ durchgeführt. Leider war die Probe von Pessal nicht homogen und zeigte einen sehr breiten Übergang. Seine Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 5.5 eingetragen.

5.3 Suszeptibilität

5.3.1 Ergebnisse

Die Suszeptibilität der von uns gemessenen fünf Proben ist in Abb 5.6 als Funktion der Temperatur dargestellt. Der extrapolierte Wert der Suszeptibilität für $T=0$ ist gestrichelt eingezeichnet. Alle Kurven zeigen eine mehr oder weniger starke Zunahme der Suszeptibilität zu tiefen Temperaturen hin, die auf die paramagnetischen Verunreinigungen zurückzuführen ist, ein Minimum bei etwa 100 K und eine leichte Zunahme bei hohen Temperaturen.

Die Ergebnisse für die extrapolierte Suszeptibilität bei $T=0$, χ_0 , für die Suszeptibilität bei 300 K, χ_{300} , und für die relative Zunahme $s = \frac{\chi_{300} - \chi_0}{\chi_0}$ sind in Tabelle 5.6 angegeben, zusammen mit den Ergebnissen aus Genf. Beide Messungen stimmen sehr gut überein, die geringen Unterschiede sind im wesentlichen auf die Extrapolation zurückzuführen.

Probe	NbN	C7	C5	C4	C9	VN
V-Gehalt	0	0.15	0.4	0.55	0.88	1.0
χ_0	25.1	52.3	87.0		129	139
χ_0 Genf	25.6	54.4	86.6	100	131	144
χ_{300}	30.4	62.4	103		144	155
$s = \frac{\chi_{300} - \chi_0}{\chi_0}$	0.21	0.19	0.17		0.12	0.11

Suszeptibilität in 10^{-6} emu/mol

Tabelle 5.6 : Suszeptibilität der $Nb_x V_{1-x} N$ - Legierungen

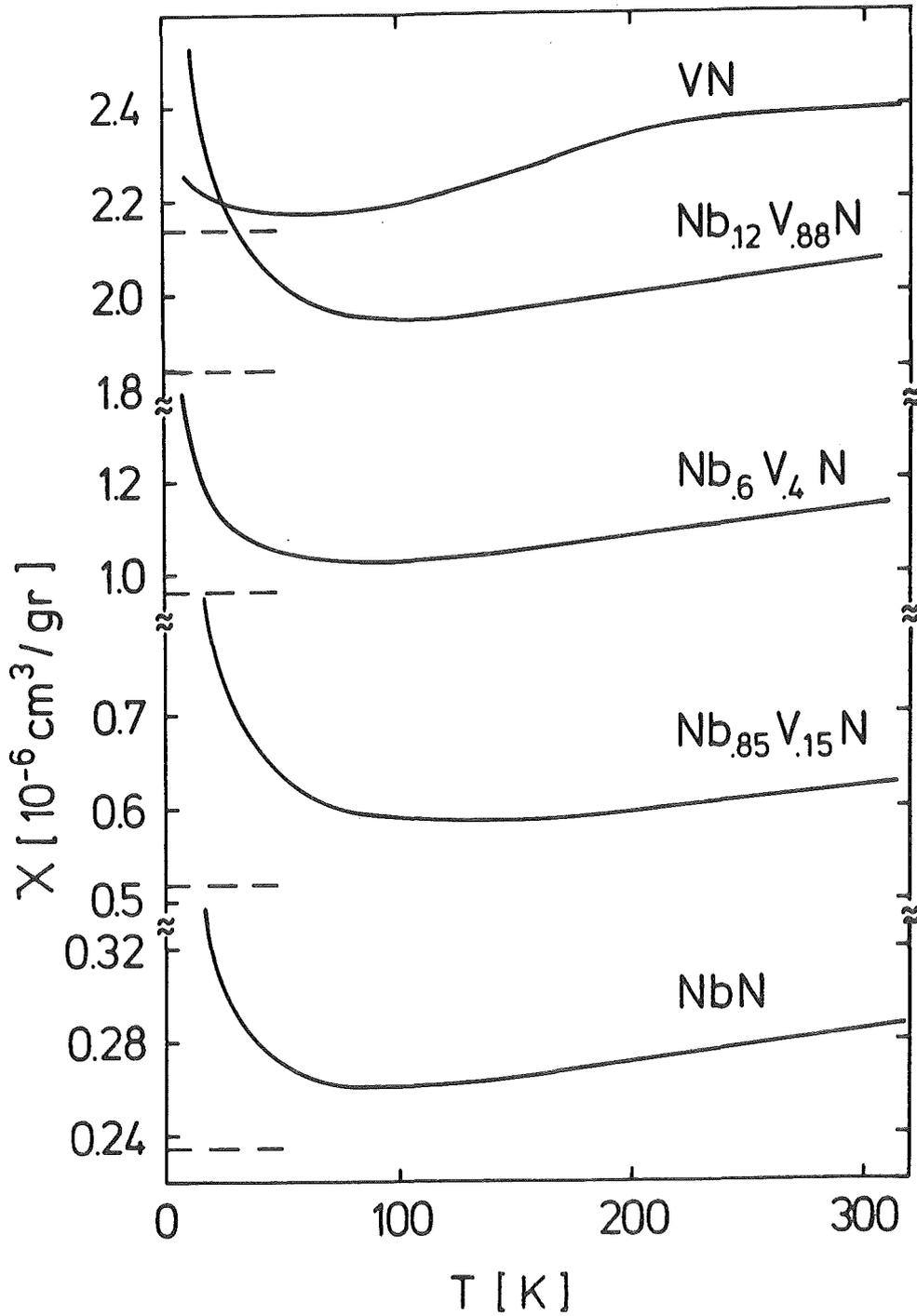


Abb. 5.6 Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Temperatur in den fünf untersuchten Proben
----- extrapolierte Werte für $T=0$

Die Abhängigkeit von der V-Konzentration ist in Abb. 5.7 dargestellt. Die Suszeptibilität nimmt von NbN zu VN stark zu, wobei diese Zunahme auf der Nb-Seite steiler ist als auf der V-Seite.

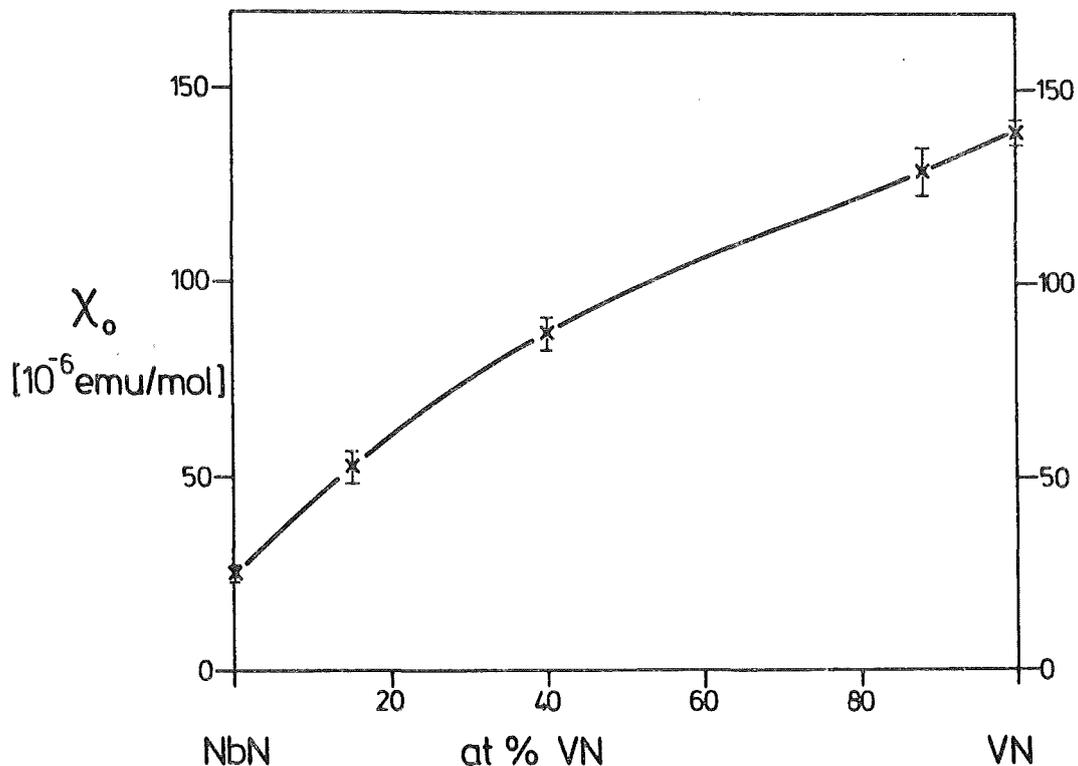


Abb. 5.7 Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Zusammensetzung

Die Literaturangaben /26//38/ für NbN liegen etwas höher (30 - 31 emu/mol) als unser Ergebnis, was sicherlich darauf zurückzuführen ist, daß wir den Einfluß der Verunreinigungen besser korrigiert haben. Für VN gab es bisher zwei Messungen mit sehr unterschiedlichen Ergebnissen: Costa /20/ mit 130 emu/mol und Ajami und Mac Crone /21/ mit 256 emu/mol. Der sehr hohe Wert von /21/ ist nach unserer Meinung auf magnetische Verunreinigungen der Proben zurückzuführen. Dieser Punkt sei zwar untersucht worden, aber die Messungen wurden bei zu niedrigen Feldern (max. 10.5 kG) und zu hohen Temperaturen (77 K) durchgeführt. Ein ferromagnetischer Anteil der Magnetisierung wurde nur bei Proben mit

mehr als 100 ppm Verunreinigungen (spektrographisch gemessen) beobachtet. Unsere eigenen Ergebnisse zeigen jedoch einen ferromagnetischen Anteil für wesentlich kleinere Verunreinigungsmengen. Ein zweiter Punkt, der diese Erklärung stützt, ist die Suszeptibilität der VN-Probe, an der die Phononenzustandsdichte gemessen wurde. Diese Probe, käufliches, nachgetempertes VN, hat etwa zehnmal mehr ferromagnetische Verunreinigungen als die Probe, die wir für unsere Messungen benützt haben. Sie zeigt eine deutlich höhere Suszeptibilität von 185 emu/mol, obwohl diese auch als χ_M/H in Feldern von 60 kG gemessen wurde.

5.3.2 Analyse der Suszeptibilität

Die Suszeptibilität von Metallen kann unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung in einen Spin- und einen Bahn-Anteil aufgegliedert werden.

$$\chi = \chi_p + \chi_o$$

Der Anteil, auf den die Spinfluktuationen einen Einfluß haben, und der deshalb in dieser Arbeit besonders interessiert, ist die Paulische Spinsuszeptibilität χ_p . Sie wird durch die Ausrichtung der Spins der Elektronen, die an der Fermi-Kante liegen, verursacht und ist deshalb proportional zur Bandstrukturzustandsdichte an der Fermi-Kante. Die Spinfluktuationen führen zu einer Erhöhung dieser Suszeptibilität. Um die Paulische Spinsuszeptibilität zu bestimmen, muß von der gemessenen Gesamtsuszeptibilität der Bahnanteil abgezogen werden. Dieser Bahnanteil wird in der Regel in drei Terme zerlegt: Der erste ist der Langevin-Diamagnetismus der Elektronen. Der zweite Teil ist der orbitale, paramagnetische Anteil der Valenzelektronen. Der dritte Term ist der Landau-Diamagnetismus der Valenzelektronen.

Leider ließ sich bislang dieser Bahnanteil weder experimentell trennen, noch zuverlässig berechnen. Eibler und Neckel haben versucht, mit ihren Bandstrukturdaten die Gesamtsuszeptibilität für eine Reihe von Hartstoffen zu berechnen /39/. Sie haben allerdings weder den Stoner-Faktor noch den Landau-Diamagnetismus berücksichtigt. Ihre Ergebnisse sind für die meisten der berechneten Verbindungen

höher als die experimentellen Werte.

Wenn die Größe der Spinsuszeptibilität sich nicht feststellen läßt, kann man zumindest versuchen, die Abhängigkeit von der V-Konzentration zu untersuchen. Der Langevin-Diamagnetismus ist proportional zum Erwartungswert des Quadrats des Radius der Elektronenbahn. Dieser wird sicherlich von NbN zu VN fast linear abnehmen. Der orbitale Paramagnetismus und der Landau-Diamagnetismus sind mit der Bandstruktur der Elektronen verknüpft. Die Untersuchung der Gitterdynamik führte zu dem Ergebnis, daß die Form der Fermi-Fläche im NbN-VN-System erhalten bleibt. Dann sollten diese beiden Anteile sich auch nicht drastisch ändern. Wahrscheinlich ist also der starke Anstieg in der Suszeptibilität auf den Spinanteil zurückzuführen. Dies wird am Ende der Arbeit mit einem einfachen Modell noch genauer untersucht.

6 Einfluß der Spinfluktuationen auf die Supraleitung

6.1 Einleitung

Rietschel et al haben die Übergangstemperaturen in den supraleitenden Zustand für eine Reihe von Hartstoffen berechnet /40/. Die elektronischen Eigenschaften wurden mit einer selbstkonsistenten Cluster-Rechnung ermittelt, die Phononenfrequenzen und -polarisationen mit dem Zweischalenmodell von Weber berechnet, das an Ergebnisse inelastischer Neutronenstreuung angepaßt wurde. Aus diesen Daten wurde die Eliashberg-Funktion $\alpha^2 F(\omega)$ und die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante λ bestimmt. Die Übergangstemperatur ergibt sich dann durch die Lösung der linearisierten Eliashberg-Gleichung.

Die Unterschiede zwischen diesen berechneten Übergangstemperaturen und den experimentellen Werten können auf Fehler in der Elektron-Phonon-Kopplungskonstante zurückgeführt werden, die außer in VN kleiner als 20% sind. In VN mußte λ um mehr als den Faktor 2 herabgesetzt werden, um die Übereinstimmung zu erzwingen. Glötzel et al /41/ kamen zu demselben Ergebnis. In /40/ wird diese Diskrepanz auf die Existenz von Spinfluktuationen in VN, die T_c erniedrigen, zurückgeführt.

Diese Spinfluktuationen beruhen auf der Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen. Aufgrund des Pauli-Prinzips ist der mittlere Abstand zwischen Elektronen mit parallelem Spin größer als zwischen Elektronen mit entgegengesetztem Spin, wodurch die Energie der Coulomb-Abstoßung herabgesetzt wird. Daraus folgt eine bevorzugte Parallelstellung der Spins, die einerseits die Spinsuszeptibilität erhöht, andererseits die Übergangstemperatur erniedrigt.

Die Erhöhung der Suszeptibilität wird im Rahmen der Stoner-Theorie durch den Stoner-Faktor S beschrieben /42/.

$$\chi_p = S \cdot 2 \mu_B^2 N(0) \quad S = \frac{1}{1 - N(0)I}$$

μ_B ist das Bohrsche Magneton

$N(0)$ ist die Bandstrukturzustandsdichte an der Fermi-Kante

I ist das Korrelations- und Austauschpotential

Wenn $N(0)I$ gleich eins wird, wird das System ferromagnetisch. Aber schon bei viel kleineren Werten von $N(0)I$ führt diese Wechselwirkung zu den Korrelationen zwischen den Spins, die mit Paramagnonen oder Spinfluktuationen bezeichnet werden.

Die Spinfluktuationen führen zu einem Aufbrechen der Cooper-Paare und damit zu einer Herabsetzung der Übergangstemperatur. Die Stärke dieser Kopplung wird durch die Spinfluktuation-Kopplungskonstante λ_{sp} beschrieben. Außerdem wird die spezifische Wärme der Elektronen erhöht /42/.

$$\gamma = \frac{2}{3} \pi^2 k_B^2 (\lambda + \lambda + \lambda_{sp}) N(0)$$

Theoretische Berechnungen ließen sich bisher nur für VN und NbN durchführen. Selbst dort ist bei der Berechnung von λ_{sp} eine gewisse Freiheit vorhanden, da die Reichweite des Potentials I nicht bekannt ist. Durch Vergleich der berechneten und der experimentellen thermodynamischen Eigenschaften des supraleitenden Zustands kann das theoretische Modell für VN und NbN aber festgelegt werden.

6.2 Thermodynamische Eigenschaften des supraleitenden Zustands

Zu den thermodynamischen Eigenschaften, die wir untersuchen wollen, gehören das thermodynamische kritische Feld $H_c(T)$, die Abweichungsfunktion $D(t=T/T_c)$, der Sprung in der spezifischen Wärme ΔC beim Übergang und der lineare Koeffizient γ der spezifischen Wärme der Elektronen.

Das thermodynamische kritische Feld $H_c(T)$ ist ein Maß für die Differenz der freien Energie zwischen normal- und supraleitendem Zustand. Es entspricht dem Feld, in dem ein Supraleiter erster Art normalleitend wird.

$$F_N - F_S = \frac{V}{8\pi} H_c^2(T)$$

V ist das Molvolumen

$H_c(T)$ kann aus der spezifischen Wärme C ermittelt werden.

$$\text{Aus } C = T \frac{\partial S}{\partial T} \quad \text{und} \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

erhält man $C_N - C_S = -\frac{TV}{8\pi} \frac{\partial^2}{\partial T^2} (H_c^2(T))$. S ist die Entropie.

Die Bestimmung von $H_c(T)$ aus der spezifischen Wärme ist, insbesondere für Supraleiter zweiter Art, in der Regel einfacher und genauer als die direkte Bestimmung durch

Magnetisierungsmessungen. Die Abhängigkeit des thermodynamischen kritischen Feldes von der Temperatur wird annähernd durch eine Parabel beschrieben. Die Abweichungen von dieser Parabel werden durch die Abweichungsfunktion $D(t)$ dargestellt.

$$D(t) = \frac{H_c(t)}{H_{co}} - (1-t^2) \quad t=T/T_c$$

$$H_{co} = H_c(0)$$

Die vier Größen H_{co} , $D(t)$, ΔC und γ sind eng miteinander verknüpft. (siehe z.B. /29/)

$$H_{co}^2 = 2\pi\gamma T_c^2 / (1-\alpha)$$

$$\Delta C = 2\gamma T_c (\lambda+\beta)^2 / (1-\alpha)$$

dabei ist

$$\alpha = \left. \frac{\partial D(t)}{\partial (t^2)} \right|_{t=0}$$

$$\beta = \left. \frac{-\partial D(t)}{\partial (t^2)} \right|_{t=1}$$

Spinfluktuationen in NbN und VN

Um den Einfluß der Spinfluktuationen in VN und NbN festzulegen, wurden die thermodynamischen Eigenschaften des supraleitenden Zustands für verschiedene Modelle berechnet /43//44/ und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen.

Im Modell I wurde angenommen, daß die Unterschiede zwischen berechnetem und experimentellem T_c , die in /40/ beobachtet wurden, auf Fehlern in der Berechnung von $\alpha^2 F(\omega)$ beruhen, und diese Funktion solange verkleinert, bis das experimentelle T_c erreicht war.

Im Modell II wurden die Spinfluktuationen berücksichtigt, und die experimentellen Übergangstemperaturen durch Anpassen der Reichweite des Austauschpotentials I erreicht.

Für VN wurde noch ein Modell III untersucht, in dem die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung und der Spinfluktuationen gleichzeitig geändert wurden, um möglichst alle thermodynamischen Daten gut anzupassen.

Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind zusammen mit den experimentellen Daten in Tabelle 6.1 angegeben. In NbN sind die Unterschiede zwischen beiden Modellen nicht sehr bedeutend. Der Einfluß der Spinfluktuationen ist gering, was

man aufgrund der geringen Suszeptibilität auch erwartet hatte. Das Modell I, in dem die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante λ auf 1.00 reduziert wurde, stimmt besser mit den experimentellen Daten überein.

Bei VN ist der Unterschied in γ und ΔC zwischen Modell I und Modell II fast ein Faktor 2. Die experimentellen Ergebnisse sprechen eindeutig für die Existenz von Spinfluktuationen. Die Übereinstimmung wird hier allerdings auch besser, wenn die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante λ auf 1.31 und die Spinfluktuation-Kopplungskonstante auf 0.35 reduziert werden.

Modell	γ [$\frac{\text{mJ}}{\text{K}^2 \text{mol}}$]	ΔC [$\frac{\text{mJ}}{\text{K mol}}$]	$H_c(0)$ [Gauss]	$\Delta C/\gamma T_c$	λ	λ_{sp}
NbN _{exp.}	4.17	136	2336	2.10		
NbN _{e-ph} I	4.12	130	2300	2.03	1.00	
NbN _{SF} II	4.88	158	2509	2.08	1.23	
VN _{exp.}	9.6	144	2120	1.67		
VN _{e-ph} I	6.4	99	1750	1.72	0.72	0.0
VN _{SF} II	11.5	179	2360	1.75	1.54	0.55
VN _{mix} III	9.9	154	2180	1.74	1.31	0.35

Tabelle 6.1: Thermodynamische Eigenschaften des supraleitenden Zustands
Vergleich Theorie und Experiment

Die Abweichungsfunktion $D(t)$ wurde mit den experimentellen Kurven in Abb. 6.1 für VN und Abb. 6.2 für NbN verglichen. Um den Bereich zu zeigen, in dem diese Funktion liegen kann, wurde die Abweichungsfunktion für Vanadium und für Blei ebenfalls in diesen Abbildungen eingetragen.

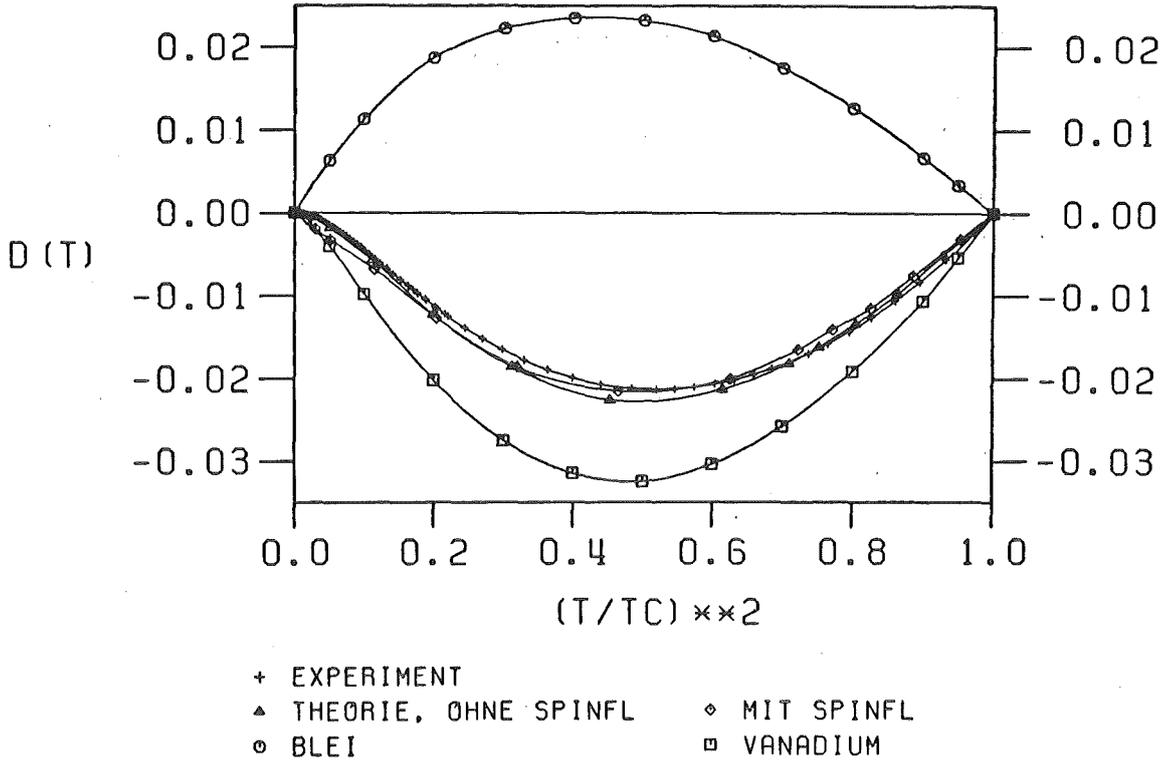


Abb. 6.1 Abweichungsfunktion von VN

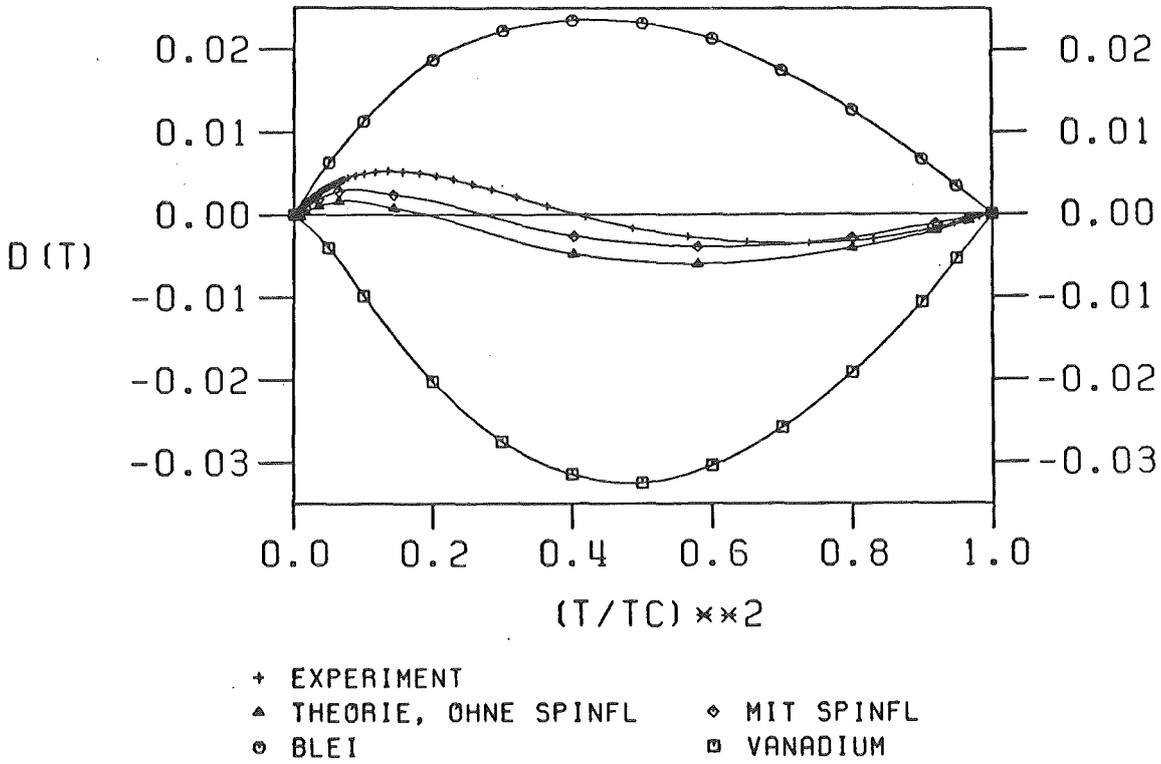


Abb. 6.2 Abweichungsfunktion von NbN

$D(t)$ hängt im wesentlichen von der Form von $\alpha^2 F(\omega)$, und nicht von der absoluten Größe dieser Funktion ab. Deshalb ist der Unterschied für $D(t)$ zwischen Modell I und Modell II sehr gering. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist erstaunlich gut und zeigt, daß die verschiedenen Näherungen, die bei der Berechnung von $\alpha^2 F(\omega)$ gemacht werden, offensichtlich keine größeren Fehler zur Folge haben. Andere Autoren kamen zu sehr ähnlichen Ergebnissen bezüglich der Elektron-Phonon-Kopplungskonstante λ . Glötzel et al /41/ erhielten mit einer mikroskopischen Rechnung für NbN $\lambda = 0.96$ und für VN $\lambda = 1.37$, Papaconstantopoulos mit der Allen-Dynes-Formel für NbN $\lambda = 0.93$ /45/.

6.3 Modell für die elektronischen und supraleitenden Eigenschaften im NbN-VN-System

Die Grundlage der theoretischen Analyse der Supraleitung in NbN und VN im letzten Paragraphen war eine zuverlässige Berechnung der Elektronenzustände. In den Mischnitriden, in denen die Metallgitterplätze statistisch von Nb- oder V-Atomen besetzt sind, ist eine solche Berechnung schwieriger und wurde bislang noch nicht durchgeführt. Wir untersuchen deshalb die Supraleitung im NbN-VN-System mit einem einfachen Modell, das an den beiden Randpunkten NbN und VN verankert ist.

Für diese Analyse ist eine einfache Beziehung zwischen den Kopplungskonstanten λ und λ_{sp} , der Debye-Abschneidefrequenz Θ_D und der Übergangstemperatur notwendig. Jensen und Andres /46/ geben eine erste Näherung für die exakte Lösung der Eliashberg-Gleichung an.

$$T_c \approx a \Theta_D \cdot \exp\left(-\frac{1 + \lambda + \lambda_{sp}}{\lambda - \lambda_{sp} - \mu^*}\right) \quad (1)$$

μ^* ist das Coulomb-Pseudopotential

Diese Beziehung wurde anhand der exakten Lösungen der Eliashberg-Gleichung für VN /44//43/ für unterschiedlich starke Kopplungen überprüft. Die Übergangstemperaturen, die diesen exakten Lösungen entsprechen, sind in Tabelle 6.2, Spalte E angegeben, die Übergangstemperaturen, die mit Beziehung (1) ermittelt wurden, in Spalte A. Der Parameter a wurde aus der Übergangstemperatur von VN ohne Spinfluktuationen ($\lambda = 0.72$; $T_c = 9$ K) ermittelt: $a = 0.46$. Die Beziehung (1) unterschätzt die Übergangstemperatur für hohe λ und überschätzt den Einfluß der Spinfluktuationen. Dies wurde schon von Allen und Dynes /47/ festgestellt. Eine bessere Übereinstimmung konnte nur mit dem zusätzlichen Term $b\lambda^3$ im Nenner erreicht werden.

$$T_c = a \Theta_D \cdot \exp\left(-\frac{1 + \lambda + \lambda_{sp}}{\lambda + b\lambda^3 - \lambda_{sp} - \mu^*}\right) \quad (2)$$

Der Term $b\lambda^3$ hat keine tiefere physikalische Bedeutung. Er ist nur die Folge davon, daß die Übergangstemperatur von stark-koppelnden Supraleitern nicht mit einer einfachen, allgemein gültigen Formel berechnet werden kann. Die Koeffizienten a und b wurden so gewählt, daß für alle fünf Kopplungsstärken eine

möglichst gute Übereinstimmung zwischen exakter Lösung und Gleichung (2) entstand. Mit $a=0.41$ und $b=0.07$ wird der Einfluß von λ und λ_{sp} auf die Übergangstemperatur in VN (Tabelle 6.2 Spalte B) sehr gut beschrieben.

λ	λ_{sp}	T_c E	T_c A	T_c B
0.72	0	9	9	9
1.31	0	26	23	26
1.54	0	32	27	32
1.31	0.35	9	6.7	9.8
1.54	0.55	9	4.6	9

Übergangstemperaturen in K

Tabelle 6.2 : Ergebnisse der verschiedenen Berechnungsmethoden der Übergangstemperatur

Das Coulomb-Pseudopotential μ^* hängt von der Zustandsdichte an der Fermi-Kante ab.

$$\frac{1}{\mu^*} = \frac{1}{N(0) \cdot V_c} + \ln \frac{\epsilon_F}{\omega_D}$$

ϵ_F : Fermi-Energie ≈ 3 eV

ω_D : maximale Phononenfrequenz ≈ 60 meV

V_c : gemittelttes Coulomb Matrixelement

μ^* wurde für VN auf 0.13 festgelegt und damit V_c ermittelt. Für die anderen Nitride wurde μ^* aus der Zustandsdichte an der Fermi-Kante bei festgehaltenem V_c berechnet. μ^* erweist sich als eine langsam verändernde Funktion und liegt zwischen 0.13 (VN) und 0.093 (NbN).

In der Arbeit von Jensen und Andres /46/ ist auch eine einfache Beziehung zwischen λ_{sp} und dem Stones-Faktor S angegeben.

$$\lambda_{sp} = c \left(1 - \frac{1}{S}\right) \ln S$$

Für reines Vanadium erhält man mit $S=2.1$ und $\lambda=0.27$ /42/ $c=0.7$, für VN mit $S=2.9$ und $\lambda=0.35$ /43/ $c=0.5$. Wir benützen den Mittelwert $c=0.6$.

Mit diesen Beziehungen kann jetzt der Einfluß der Spinfluktuationen auf die Supraleitung und die Suszeptibilität im NbN-VN-System untersucht werden. In unserem Modell nehmen wir an, daß $N(0)$ und λ linear von NbN zu VN ansteigen. Dann ist λ_{sp} durch die experimentell ermittelten Übergangstemperaturen und Debye-Abschneidefrequenzen festgelegt. Der lineare Koeffizient der elektronischen spezifischen Wärme γ ergibt sich aus $N(0)$, λ und λ_{sp} ; die Paulische Spinsuszeptibilität und der Stoner-Faktor aus $N(0)$ und λ_{sp} .

Die Eingangsdaten und die Ergebnisse dieses Modells sind in Tabelle 6.3 zusammengestellt. Die Abhängigkeit von λ_{sp} und S von der Konzentration sind in Abb. 6.3 dargestellt. Geht man von NbN aus, steigen λ und der Stoner-Faktor S mit zunehmendem V-Gehalt stark an, um bei $Nb_{0.5}V_{0.5}N$ ein Maximum zu erreichen.

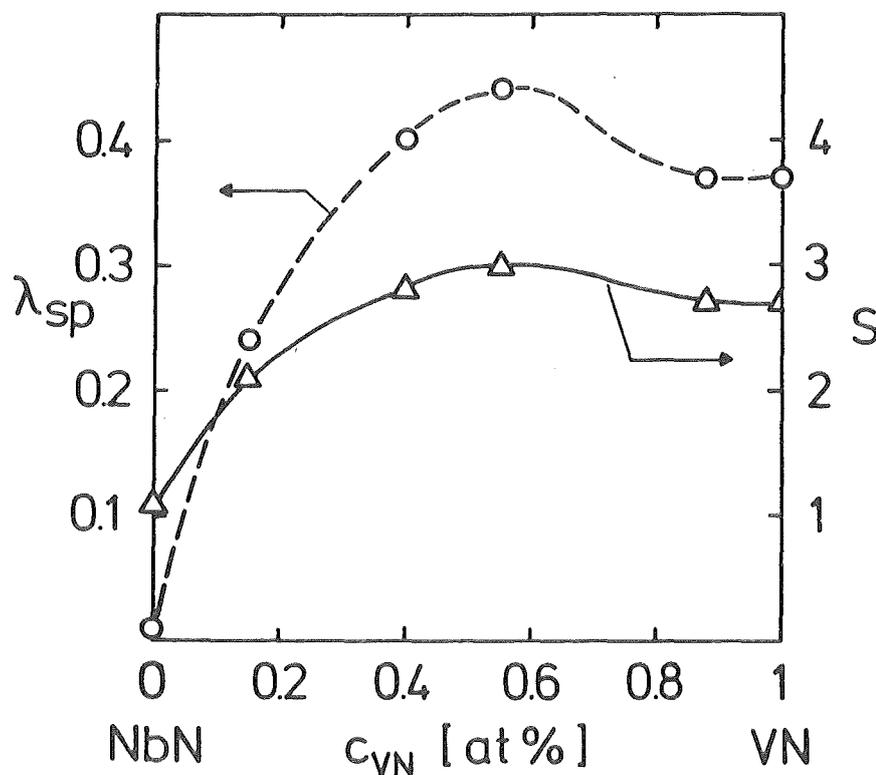


Abb. 6.3
Abhängigkeit von λ_{sp} und S von der Konzentration im NbN-VN-Modell

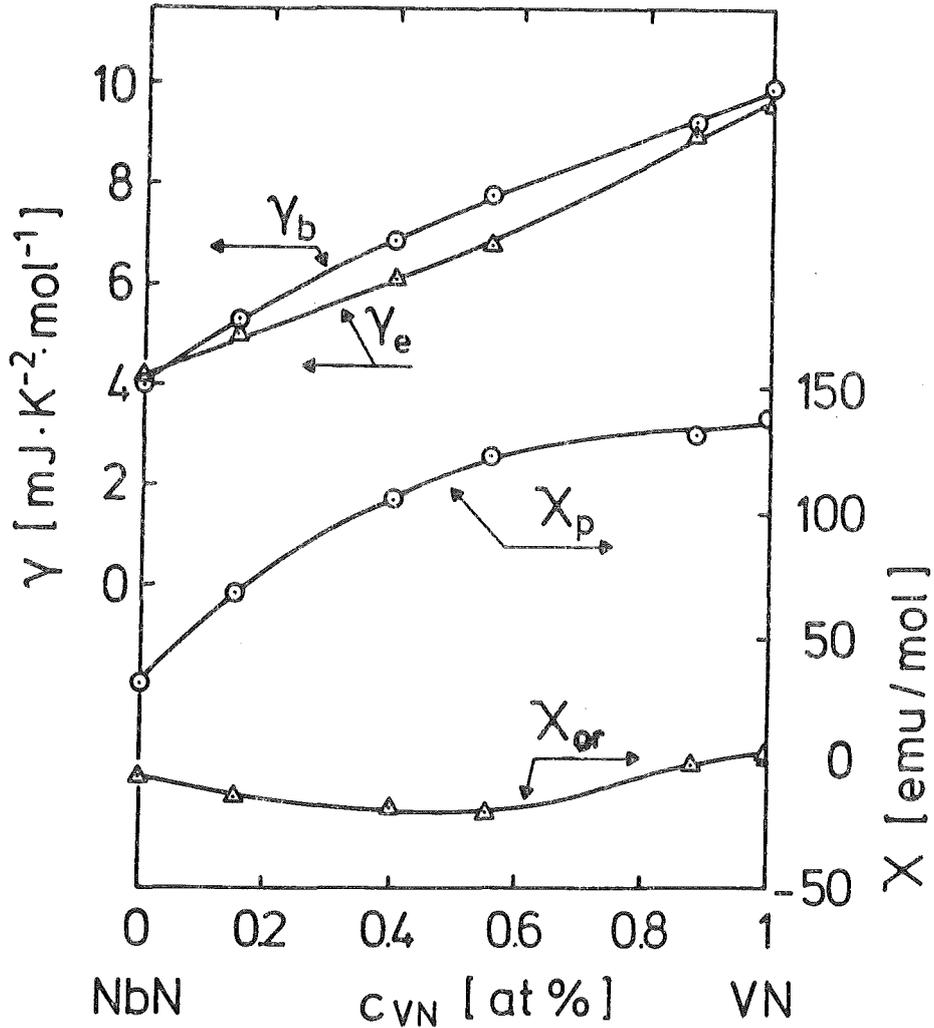


Abb. 6.4 Vergleich zwischen experimentellem γ_e und berechnetem γ_b , linearen Koeffizienten der spezifischen Wärme
 Abhängigkeit der Spinsuszeptibilität X_p und der Bahnsuszeptibilität X_{or} von der Zusammensetzung im NbN-VN-Modell

Die Paulische Spinsuszeptibilität (Abb. 6.4) nimmt bei kleinen V-Konzentrationen aufgrund des Anstiegs des Stoner-Faktors schnell zu. Bei höheren V-Konzentrationen wird der Rückgang des Stoner-Faktors durch die Zunahme der Elektronenzustandsdichte kompensiert, so daß die Suszeptibilität auch dort anwächst. Der Unterschied zwischen der gemessenen Gesamtsuszeptibilität und der berechneten Spinsuszeptibilität kann als Bahnanteil X_{or} (Abb. 6.4) aufgefaßt werden. Er ändert sich gleichmäßig mit der Konzentration.

Probe	$N(0)$ [1/(eV sp at)]	μ^*	λ	θ_{-2} K	T_c [K]	λ_{sp}	γ_{ber} [mJ/(K ² .mol)]	γ_{exp} [mJ/(K ² .mol)]	S	χ_{ber} [emu/mol]	χ_{or} [emu/mol]
NbN	0.44	0.094	1.00	316	16	0.01	4.1	4.2	1.1	31	-6
Nb _{.85} V _{.15} N	0.49	0.100	1.05	319	7	0.24	5.3	5.04	2.1	67	-14
Nb _{.60} V _{.40} N	0.58	0.110	1.12	337	3.8	0.40	6.9	6.12	2.8	105	-18
Nb _{.45} V _{.55} N	0.63	0.116	1.17	344	3.7	0.44	7.8	8.84	3.0	122	-21
Nb _{.12} V _{.88} N	0.75	0.127	1.27	347	7.8	0.37	9.3	9.0	2.7	131	-1
VN	0.79	0.130	1.31	360	9.0	0.37	9.9	9.6	2.7	141	3

Tabelle 6.3 : Eingabedaten und Ergebnisse des NbN-VN-Modells

Das bedeutet, daß der starke Anstieg der Gesamtsuszeptibilität bei geringen V-Konzentrationen vollständig durch das Einsetzen der Spinfluktuationen erklärt werden kann.

Die berechnete spezifische Wärme ist im mittleren Konzentrationsbereich etwas größer als die experimentellen Werte. Wahrscheinlich steigen also $N(0)$ oder λ auf der Nb-Seite etwas weniger an. Insgesamt beschreibt dieses grobe Modell die untersuchten Eigenschaften aber sehr gut. Es zeigt deutlich, daß die Abnahme der Übergangstemperatur auf das Auftreten der Spinfluktuationen zurückgeführt werden kann. Die Tatsache, daß die Annahmen dieses Modells an den beiden Randpunkten festgelegt sind, macht sie vertrauenswürdig, zumindest in qualitativer Hinsicht.

Ein Problem dieses Modells liegt im Verhalten des Stoner-Faktors. Zwischen S und der Zustandsdichte $N(0)$ besteht die einfache Beziehung
$$S = \frac{1}{1 - N(0)I}$$

Das Korrelations- und Austauschpotential I ändert sich in den reinen Hartstoffen nur wenig /39/. Wenn I und $N(0)$ gleichmäßig von NbN zu VN ansteigen, nimmt S auch gleichmäßig zu. Dies ist aber im Widerspruch zu den Ergebnissen unseres Modells, wo auf der Nb-Seite $N(0)$ langsam, S jedoch stark ansteigt. Dieser Widerspruch kann nur dadurch gelöst werden, daß auch I bei kleinen V-Konzentrationen sehr stark ansteigt.

Dieser Anstieg von I und das Maximum des Stoner-Faktors im mittleren Konzentrationsbereich beruhen vielleicht auf dem Zusammenspiel eines Volumeneffektes und der Tendenz des Vanadiums zum Ferromagnetismus. Werden im NbN die Nb-Atome durch V-Atome ersetzt, haben diese zunächst ein wesentlich größeres Volumen zur Verfügung als im reinen VN. Die Wellenfunktionen der Elektronen überlappen dann weniger mit denen der benachbarten Atome und dehnen sich räumlich weniger aus. Damit nimmt die Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen und das Potential I zu. Bei höheren V-Konzentrationen nimmt dieser Effekt ab, dafür treten die Eigenschaften des V-Atoms, darunter auch sein höheres Austausch- und Korrelationspotential, stärker hervor. Eine starke Zunahme des Stoner-Faktors, wenn das V-Atom mehr Volumen zur Verfügung hat, wird auch im System VC_x und TiN_x

beobachtet. Die Suszeptibilität steigt mit abnehmendem Kohlenstoff- oder Stickstoffgehalt x stark an, obwohl die Zustandsdichte in erster Näherung konstant bleibt /38/. Diese Eigenschaft wird nur bei den 3d-, nicht bei den 4d-Übergangsmetallen beobachtet. Dies ist ein weiterer Hinweis auf den Zusammenhang von Spinfluktuationen und Band-Ferromagnetismus.

Um das Minimum der Übergangstemperatur im NbN-VN-System ohne Spinfluktuationen zu erklären, muß die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante auf 0.53 für $\text{Nb}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{N}$ reduziert werden. Aus der spezifischen Wärme der Elektronen ergibt sich dann eine wesentlich höhere Zustandsdichte an der Fermi-Kante: $1.2 (\text{eV sp at})^{-1}$ für das VN. Es ist dann aber völlig unverständlich, daß beim Übergang von NbN zu VN die Zustandsdichte an der Fermi-Kante stark anwächst, die Phononen-Anomalien ausgeprägter werden, und die Elektron-Phonon-Kopplung trotzdem um den Faktor 2 abnimmt.

Im Nb-V-System wird auch ein Minimum in der Übergangstemperatur im mittleren Konzentrationsbereich beobachtet. Rapp und Crafoord /48/ haben dieses Minimum untersucht und auf Spinfluktuationen zurückgeführt. In diesem System steigt auf der Nb-Seite die Suszeptibilität mit zunehmender V-Konzentration ebenfalls stark an, obwohl die Zustandsdichte an der Fermi-Kante fast konstant bleibt.

7 Zusammenfassung

Im NbN-VN-System nimmt die Übergangstemperatur in den supraleitenden Zustand T_c im mittleren Konzentrationsbereich stark ab und hat dort ein ausgeprägtes Minimum. Wir haben stöchiometrische Proben dieser Nitride hergestellt und auf Zusammensetzung und Struktur untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß dieses Minimum nicht auf Verunreinigungen, Leerstellen oder Gitterdefekte zurückzuführen ist, sondern eine charakteristische Eigenschaft dieses Systems ist. Um diese Abnahme von T_c analysieren zu können, wurde die spezifische Wärme und die magnetische Suszeptibilität gemessen, und die Gitterdynamik mit inelastischer Neutronenstreuung untersucht.

Die Gitterdynamik ändert sich nur wenig beim Übergang von NbN zu VN. Die Frequenz der optischen Phononen und die elastischen Konstanten, die beide von Kräften kurzer Reichweite zwischen nächsten Nachbarn bestimmt werden, bleiben konstant. Die Anomalien in den akustischen Phononenzweigen, die mit der Form der Fermi-Fläche korreliert sind, werden etwas ausgeprägter. Die mittlere Phononenfrequenz, nach Korrektur des Einflusses der Metallmasse, nimmt deshalb mit steigender V-Konzentration etwas ab. Dies ist ein starker Hinweis darauf, daß die Form der Fermi-Fläche erhalten bleibt, und die Zustandsdichte an der Fermi-Kante von Nb zu V gleichmäßig zunimmt. Das wird durch die spezifische Wärme der Elektronen, die fast linear mit der V-Konzentration steigt, bestätigt. Die magnetische Suszeptibilität nimmt von NbN zu VN erst etwas stärker, ab $Nb_{0,5}V_{0,5}N$ langsamer zu.

In NbN und VN wurden die thermodynamischen Eigenschaften des supraleitenden Zustands, also das thermodynamische kritische Feld H_{c0} , die Abweichungsfunktion $D(t)$, der lineare Koeffizient in der spezifischen Wärme γ und der Sprung ΔC bei T_c , untersucht und mit Ergebnissen aus theoretischen Berechnungen verglichen. Damit wurde der Einfluß der Spinfluktuationen auf die Übergangstemperatur in dem theoretischen Modell festgelegt. Dieser Einfluß kann in den Rechnungen nicht explizit ermittelt werden. Die beste Übereinstimmung zwischen berechneten

thermodynamischen Daten und Experiment ergab sich für NbN ohne Berücksichtigung von Spinfluktuationen. Dagegen errechnet sich für VN eine Spinfluktuationskopplungskonstante von $\lambda_p = 0.35$ und eine Phononenkopplungskonstante von $\lambda = 1.31$. Die Übereinstimmung in der Abweichungsfunktion $D(t)$ war sehr gut.

Der Einfluß der Spinfluktuationen auf die Supraleitung und auf die Spinsuszeptibilität im NbN-VN-System wurde mit einem einfachen Modell, das an den beiden Randpunkten NbN und VN verankert war, untersucht. Dieses Modell zeigt, daß die Abnahme in der Übergangstemperatur T_c und der Anstieg der Suszeptibilität beide durch das Auftreten von Spinfluktuationen erklärt werden können.

Das Minimum in der Übergangstemperatur im NbN-VN-System wäre also auf die Tendenz des Vanadiums zum Ferromagnetismus zurückzuführen. Diese Tendenz könnte dadurch verstärkt werden, daß das Vanadium-Atom in der NbN-Matrix zuviel Raum zur Verfügung hat. Die Lokalisierung der Elektronen, und damit die Coulomb-Abstoßung zwischen Elektronen nehmen dann zu. Um dieses Phänomen besser zu verstehen, sind weitere Untersuchungen über das Verhältnis zwischen Suszeptibilität und Zustandsdichte an der Fermi-Kante in V-Verbindungen, z.B. VN_x , VC_x oder VO_x , notwendig.

LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ P.C.P. Bouten, A.R. Miedema,
J. Less-Common Met. , 65 (1979), 217
- /2/ G. Brauer, W.D. Schnell
J. Less-Common Met. , 6 (1964), 326
- /3/ J. Hojo, O. Iwamoto, Y. Maruyama, A. Kato
J. Less-Common Met. , 53 (1977), 265
- /4/ G. Brauer, R. Esselborn
Z. anorg. allg. Chemie, 309 (1961), 151
und G. Brauer, H. Kirner
Z. anorg. allg. Chemie, 328 (1964), 34
- /5/ R.W. Guard, J. Savage, D.G. Swarthout
Trans. TMS-AIME 239 (1967), 643
- /6/ Y.V. Levinsky : Izv. Akad. Nauk. SSSR, 1 (1974), 52
- /7/ E.K. Storms : High Temp. Science, 7 (1975), 103
und E.K. Storms, A.L. Giorgi, E.G. Szklarz
J. Phys. Chem. Solids, 36 (1975), 689
- /8/ E. Fromm, E. Gebhardt : Gase und Kohlenstoff in
Metallen, Springer Verlag (1976)
- /9/ G. Oya, Y. Ondera : J. Appl. Phys. , 47 (1976), 2833
- /10/ H. Hahn : Z. anorg. allg. Chemie, 258 (1949), 58
- /11/ H. Bauer : J. Low. Temp. Physics, 24 (1976), 219
- /12/ R. Kieffer, P. Ettmayer :
High Temp. , High Pres. , 6 (1974), 253
- /13/ W. Reichardt, B. Scheerer, A.N. Christensen, in:
Prog. Rep. Teilinstitut Nukl. Festkörperphysik
KfK 2538 (1977), 11
und M. Müllner, W. Reichardt, A.N. Christensen, in:
ibd. KfK 2881 (1979), 5
- /14/ H.W. Mayer, Kernforschungszentrum Karlsruhe
Private Mitteilung

- /15/ W. Marschall, S.W. Lovesey : Theory of Thermal Neutron Scattering, Oxford, 1971
- /16/ B. Hofmann-Kraeft : KfK 2524 (1977)
Kernforschungszentrum Karlsruhe
- /17/ N. Pessall, R.E. Gold, H.A. Johansen
J. Phys. Chem. Solids, 29 (1968), 19
- /18/ C.M. Yen, L.E. Toth, Y.M. Shy, D.E. Anderson,
L.G. Rosner : J. Appl. Phys. , 38 (1967), 2268
- /19/ W. Abel, J.B. Suck : KfK 2187
Kernforschungszentrum Karlsruhe
- /20/ P. Costa : Thèse, Université de Paris-Orsay, (1968)
- /21/ F.I. Ajami, R.K. MacCrone :
J. Phys. Chem. Solids, 36 (1975), 7
- /22/ V. Oestreich, Kernforschungszentrum Karlsruhe
Private Mitteilung
- /23/ F. Götz : KfK 3224, (1981)
Kernforschungszentrum Karlsruhe
- /24/ M. Pelizzone, Univ. Genf, Private Mitteilung
- /25/ A. Junod, Univ. Genf, Private Mitteilung
- /26/ T.H. Geballe, B.T. Matthias, J.P. Remeika,
A.M. Clogston, V.B. Compton, J.P. Maita, H.J. Williams
Physics 2 (1966), 293
- /27/ L.Y.L. Shen, N.M. Senozan, N.E. Phillips
Phys. Rev. Letters, 14 (1965), 1025
- /28/ R. Radebaugh, P.H. Keesom : Phys. Rev. , 149 (1966), 217
- /29/ R.D. Parks : Superconductivity,
Marcel Dekker, New York (1969)
- /30/ Y. Saito, T. Anayama, Y. Onodera, T. Yamashita,
K. Konenou, Y. Muto, in : Proc. 12th. Intern. Conf.
Low. Temp. Phys. (1970), Academic Press of Japan,
Tokyo (1971), 329

- /31/ W. Weber : Phys. Rev. B, 8 (1973), 5082
- /32/ W. Weber, P. Roedhammer, L. Pintschovius, W. Reichardt,
F. Gompf : Phys. Rev. Lett., 43 (1979), 868
- /33/ M. Gupta, A.J. Freeman: Phys. Rev. Lett., 37 (1976), 364
- /34/ B.M. Klein, L.L. Boyer, D.A. Papaconstantopoulos
Solid State Commun., 20 (1976), 937
- /35/ F. Gompf, W. Reichardt, Kernforschungszentrum Karlsruhe
Private Mitteilung
- /36/ N. Pessall, J.K. Hulm, M.S. Walker : Final Report
AFML-TR-67-168, Westinghouse Research Laboratories (1967)
und J.K. Hulm, M.S. Walker, N. Pessall
Physica, 55 (1971), 60
- /37/ P. Roedhammer, E. Gmelin, W. Weber, J.P. Remeika
Phys. Rev. B, 15 (1977), 711
- /38/ H. Bittner, H. Goretzki, F. Benesovsky, H. Nowotny
Mh. Chem., 94 (1963)
- /39/ R. Eibler, A. Neckel : Mh. Chem., 106 (1975), 77
- /40/ H. Rietschel, H. Winter, W. Reichardt
Phys. Rev. B, 22 (1980), 4284
- /41/ D. Glötzel, R.W. Simpson, H.R. Schober, in: Physics of
Transition Metals, (1980), 567, ed. P. Rhodes
- /42/ N.F. Berk, J.R. Schrieffer
Phys. Rev. Lett., 29 (1972), 801
und J.R. Schrieffer: J. Appl. Phys., 39 (1968), 642
- /43/ H. Rietschel: Phys. Rev. B, 24 (1981), 155
- /44/ H. Rietschel, Kernforschungszentrum Karlsruhe
Private Mitteilung
- /45/ D.A. Papaconstantopoulos, in: Physics of Transition
Metals, (1980), 563, ed. P. Rhodes
- /46/ M.A. Jensen, K. Andres: Phys. Rev., 165 (1968), 545
- /47/ P.B. Allen, R.C. Dynes: Phys. Rev. B, 12 (1975), 905
- /48/ Ö. Rapp, C. Crafoord: Phys. Stat. Sol. (b),
64 (1974), 139