

Zur Frage Supraleitung in σ -Phase Nb–Al

A. MÜLLER

Forschungslaboratorium Erlangen der Siemens AG

(Z. Naturforsch. **28 a**, 472–474 [1973]; eingegangen am 30. Dezember 1972)

Superconductivity and σ -Phase Nb–Al

The preparation and the alloy structure of Nb–Al samples containing σ -phase are described. Using single-phase material it is shown that the σ -phase Nb–Al, independent of composition and heat treatment, is not superconducting down to 1.3 K.

Einleitung

Im System Nb–Al kann die supraleitende A15-Phase im thermodynamischen Gleichgewicht mit Nb₂Al vom σ -Typ stehen^{1,2}. Die Frage nach den Supraleiteigenschaften der σ -Phase ergab sich hier bei dem Versuch, die Eigenschaften massiver Proben der A15-Phase durch feste Ausscheidungen zu beeinflussen. σ -Phase Nb–Al ist in einem breiten Konzentrationsintervall beständig². Daten zur tetragonalen Struktur findet man in^{3–5}. Erstmals wurde Nb₂Al 1959 genannt und als Supraleiter mit kritischen Temperaturen T_c zwischen 7 und 12 K beschrieben⁶. Später wurden T_c -Werte im Bereich von weniger als 4 K bis 13,5 K gefunden⁷. Hier interessierte der Zusammenhang von kritischer Temperatur und Zusammensetzung sowie Wärmebehandlung der σ -Phase. Untersucht wurde eine Legierungsreihe zwischen 55 und 73 At.-Proz. Nb, die nach² den σ -Phasenbereich einschließt.

Versuche

Die Proben (ca. 2 g) wurden aus Niob-Draht (99,9%) und Aluminium (99,9999%) nach⁸ gewonnen: Eng gewickelte Niob-Spulen mit Aluminium im Inneren wurden mit Hochfrequenzheizung auf wassergekühlter Kupferunterlage unter Argon als Schutzgas geschmolzen, die Schmelzen durch Abschalten der Hochfrequenzanlage zur raschen Kristallisation gebracht. Die Elemente waren meist vollständig gelöst, wenn dieser Vorgang noch viermal wiederholt wurde. Der Gewichtsverlust, bedingt durch Verdampfen ausschließlich eines Bestandteiles, Aluminium, betrug ungefähr 1%. Die Bruttozusammensetzung der Reguli wurde aus Anfangs- und Endgewicht berechnet.

Für thermodynamisches Gleichgewicht zwischen 1450° und 1550 °C wurden die Proben 8 h geglüht. Sie lagen dabei auf Al₂O₃ unter Argon in einem verschleißbaren Hohlzylinder aus Molybdän. Nach Versuchen verschwindet beim Tempern das anfangs vorhandene Gußgefüge binnen 3 h. Während weiterer 3 h

verändern sich die Mengenanteile der Phasen noch gering. Zum Lagern bei Temperaturen unter 1000 °C wurden die Reguli in Niob-Folien unter Argon aufbewahrt.

Alle Proben wurden metallographisch analysiert. Die Vorbereitung bedarf besonderer Sorgfalt, da σ -Phase beim Schleifen leicht reißt und spaltet. Nach anodischem Oxydieren (5 min, 30 V) in Ammoniaklösung, 15-proz. zeigen die Schiffe durch Interferenz gefärbte Oxidschichten. Zur sicheren Unterscheidung der Phasen werden Oxidschichten in wäßriger Flußsäure, 8-proz. (30 s) teilweise gelöst. Folgende Farben wurden beobachtet: A2 – hellblau, A15 – violettblau, σ – violettrot (Al-arme Phase) bis hellgelb (Al-reich), NbAl₃ – farblos. Das Gefüge rekristallisierter σ -Phase wurde beim Ätzen in einem Gemisch aus 6 Teilen Wasserstoffperoxidlösung, 10-proz. und 4 Teilen Flußsäure, 10-proz. sichtbar.

Die kritische Temperatur T_c des Übergangs zur Supraleitung wurde an den gepulverten Proben induktiv bestimmt.

Ergebnisse

Kennzeichnende Daten der Legierungen mit 55 bis 73 At.-Proz. Niob sind in Tab. 1 aufgeführt. Die Gefüge ungetemperter Proben aus dem gesamten Konzentrationsbereich zeigen die Abbildungen 1 bis 3*. Der Gefügebau kann übereinstimmend mit dem Phasendiagramm² erklärt werden. Schmelze Nb_{70,0}Al_{30,0} bildet beim Kristallisieren zunächst A15-Phase, die beim Abkühlen in feinteiliges Gemisch von A15- und σ -Phase zerfällt, Abbildung 1. Nb_{63,5}Al_{36,5}, innerhalb des Homogenitätsbereiches der σ -Phase, scheidet zu Beginn der Kristallisation A15-Dendriten aus, die beim Abkühlen Zweiphasenbereiche A15 – σ bilden. Der Rest der Schmelze erstarrt zu inhomogener σ -Phase. Auf Abb. 2 erscheint Nb-reiche σ -Phase dunkel, Al-reiche, zuletzt kristallisierte, hell. Nb_{58,5}Al_{41,5}, Abb. 3, enthält keine A15-Phase mehr. Die Kristallisation beginnt mit Nb-rei-

* Abbildungen 1 bis 4 auf Tafel S. 472 a.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.



Abb. 1. $\text{Nb}_{70.0}\text{Al}_{30.0}$, ungetempert; Phasengemisch A15 (dunkel) — σ (hell), entstanden beim Abkühlen primär kristallisierter A15-Phase; 500-mal.

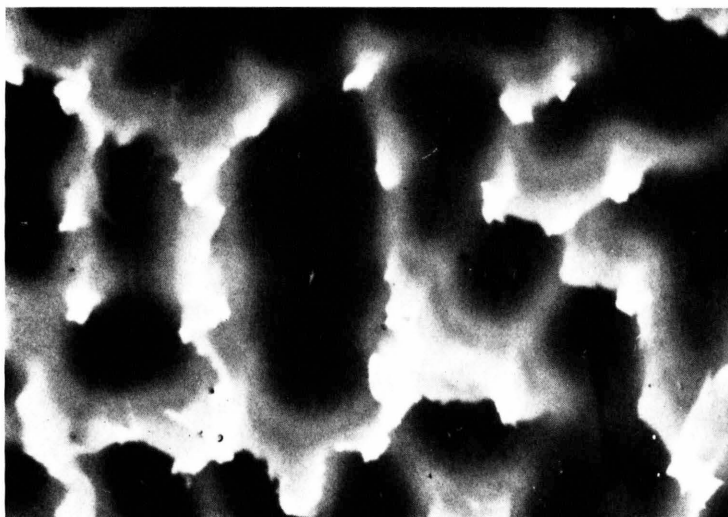


Abb. 2. $\text{Nb}_{63.5}\text{Al}_{36.5}$, nach raschem Erstarren (Bild in Kristallisationsrichtung); Zweiphasenbereiche A15- σ , umgeben von inhomogener σ -Phase; 500-mal.

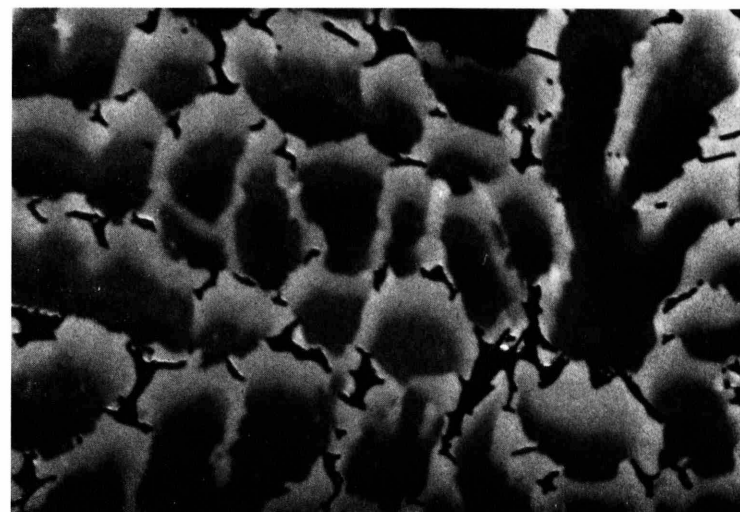


Abb. 3. $\text{Nb}_{58.5}\text{Al}_{41.5}$ nach raschem Erstarren; zellular kristallisierte, inhomogene σ -Phase (grau bis weiß) sowie Eutektikum (schwarz) $\sigma\text{-NbAl}_3$; 500-mal.

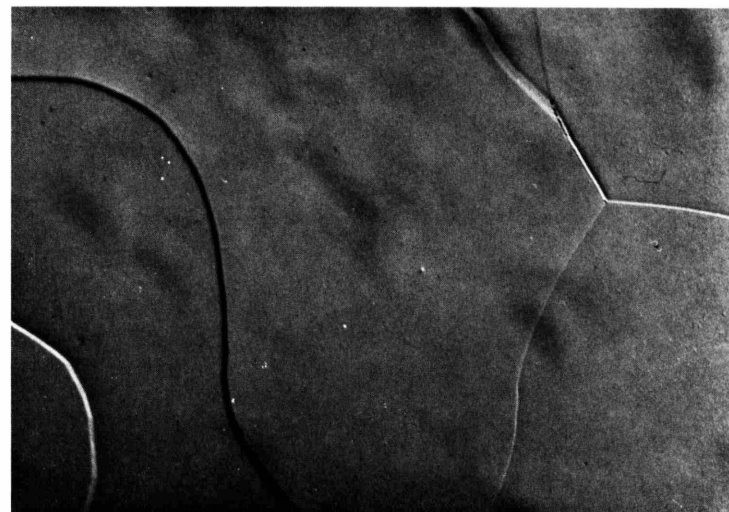


Abb. 4. $\text{Nb}_{58.5}\text{Al}_{41.5}$ nach 8 h bei 1500 °C; rekristallisierte, homogene σ -Phase; 500-mal.

Tab. 1. Nb—Al-Legierungen; Zusammensetzung, Wärmebehandlung, Phasen und kritische Temperaturen.

Zusammensetzung, At.-% Nb Al		Wärmebehandlung	Phasen (Vol.-%)	Übergang zur Supraleitung, K		
				Beginn	Mitte	geprüft bis
72,9	27,1	—	A2, A15, σ	17,6	17,2	
70,4	29,6	—	A15, σ	17,5	16,7	
		6 h, 1550 °C	A15 (30), σ	16,7	16,5	
66,5	33,5	—	A15, σ	17,5	16,5	1,3
		8 h, 1550 °C	A15 (3), σ	—	*	1,3
63,5	36,5	—	A15, σ	—	—	4,6
		8 h, 1500 °C	A15 (1), σ	—	*	1,3
60,5	39,5	—	σ , NbAl ₃	—	—	
		8 h, 1500 °C	σ	—	—	
58,5	41,5	—	σ , NbAl ₃	—	—	4,6
		8 h, 1500 °C	σ	—	—	6
54,8	45,2	—	σ , NbAl ₃	—	—	1,3
		8 h, 1450 °C	σ , NbAl ₃ (5)	—	—	1,3

* Anteile kleiner 5% der Proben werden bei 16,5 K supraleitend.

cher σ -Phase und endet mit dem Eutektikum σ -NbAl₃, im Bild schwarz, umgeben von heller, Al-reicher σ -Phase. Nach 8 h bei 1500 °C liegt homogene, rekristallisierte σ -Phase vor, Abbildung 4.

Aus den Anteilen von A15-Phase sowie von NbAl₃, Tab. 1, erhält man die Grenzen des σ -Bereiches bei ca. 1500 °C zwischen 66,5 und 70,4 At.-Proz. Nb sowie zwischen 58,5 und 54,8 At.-Proz. Nb. Reste (1 bzw. 3 Vol.-Proz.) von A15-Phase zweier getemperter Legierungen werden dabei vernachlässigt. Es scheint, daß hier geringe Mengen von Nb₃Al aus der Schmelze segregierten und deshalb der Homogenisierung beim Glühen entzogen wurden. Das Konzentrationsintervall der σ -Phase deckt sich ungenau mit dem in ² angegebenen. Nach Tab. 1 ist der Homogenitätsbereich im Al-reichen Teil weiter ausgedehnt.

Supraleitung wird nur in Proben gefunden, die auch A15-Phase enthalten. Dabei entspricht bei wenig A15-Phase die Menge ungefähr der gemessenen Induktionsänderung beim Übergang zur Supraleitung. Alle Legierungen, die nur aus σ -Phase oder aus σ -Phase und NbAl₃ bestehen, sind bis 1,3 K, der

unteren Grenze des untersuchten Temperaturbereiches, normalleitend. Das Ergebnis ist unabhängig von inhomogener Zusammensetzung der σ -Phase. Auch durch Tempern unterhalb 1000 °C zur Erhöhung der Gitterordnung ist es nicht möglich, homogene σ -Phase als Supraleiter zu erhalten. Die Tab. 2 belegt diese Aussage.

Schlußbemerkung

Die in der Literatur^{6,7} beschriebenen, supraleitenden Nb-Al-Legierungen mit Bruttozusammensetzungen bei Nb₂Al waren, soweit zu erkennen, nicht durch Glühen in thermodynamisches Gleichgewicht gebracht worden. Es ist anzunehmen, daß die Proben neben inhomogener σ -Phase noch eine oder mehrere der anderen Nb—Al-Phasen (A2, A15, NbAl₃) enthielten. Entscheidend für die Anzahl und Menge der Phasen sind die Bruttozusammensetzung der Proben und die einzelnen Schritte der Herstellung. Die beobachtete Supraleitung sollte auf A15- und A2-Phase zurückgeführt werden. Der weite Temperaturbereich von 4 bis 13,5 K, in dem T_c -Werte gefunden wurden, kann durch Zusammensetzung und Wärmebehandlung der beiden Phasen bedingt sein. Für A15-Phase im Konzentrationsbereich von 75 bis 79 At.-Proz. Nb wurden abhängig von Zusammensetzung und Wärmebehandlung kritische Temperaturen zwischen 14,5 und 18,8 K gemessen⁸.

Für Mitarbeit und wertvolle Unterstützung danke ich herzlich Frl. M. HOFFMANN (Metallographie), Herrn A. FINK (Präparation), Herrn W. HEINZEL und Herrn B. SAUVAGEOT (T_c -Messung).

Tab. 2. Zusammensetzung und tiefste Temperaturen zur Prüfung auf Supraleitung von Nb—Al-Legierungen nach Lagern bei 700° und 900 °C.

Wärmebehandlung nach 8 h bei 1500 °C	keine Supraleitung bis zur tiefsten Prüftemperatur, K				
250 h, 900 °C	1,3	3,7	4,7	1,3	
250 h, 700 °C	1,3	5	4,7	1,3	
	66,5	63,0	60,5	54,8	Nb, At.-%

- ¹ V. V. BARON u. E. M. SAVITSKIY, Zh. Neorgan. Khim. **6**, 182 [1961].
- ² CH. E. LUNDIN u. A. S. YAMAMOTO, Trans. AIME **236**, 863 [1966].
- ³ C. R. MCKINSEY u. G. M. FAULRING, Acta Cryst. **12**, 701 [1959].
- ⁴ P. J. BROWN u. J. B. FORSYTH, Acta Cryst. **14**, 362 [1961].
- ⁵ K. P. GUPTA, Trans. AIME **221**, 1047 [1961].
- ⁶ E. CORENZWIT, J. Phys. Chem. Sol. **9**, 93 [1959].
- ⁷ J. JOHNSTON, University of California, Berkeley; Lawrence Rad. Lab. UCRL-11390 (1964).
- ⁸ A. MÜLLER, Z. Naturforsch. **25 a**, 1659 [1970].

Elastic Constants of Nematic Liquid Crystals

II. Splay (k_{11}) and Bend (k_{33}) Elastic Constants of 4,4'-Di(n-alkoxy)azoxybenzene for $n = 1$ to 6

HANS GRULER

Institut für Angewandte Festkörperphysik der Fraunhofer-Gesellschaft, Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **28 a**, 474—483 [1973]; received 7 December 1972)

In this paper the splay k_{11} and bend k_{33} elastic constants for the homologous series 4,4'-di(n-alkoxy)azoxybenzene (from methyloxy to hexyloxy) were measured as a function of temperature by studying the deformation of the liquid crystal in a magnetic field. The values of these elastic constants (10^{-6} to 10^{-5} dyne) all decrease with increasing temperature. The reduced elastic constants C_{11} and C_{33} which were derived by Saupe and which take into consideration the effect of temperature on the order parameter and on the mole volume should be independent of temperature if there are no changes in short range order.

In the region of the isotropic transition temperature the reduced elastic constants of the homologous series show a general increase with increasing alkoxy chain length. This trend can be explained by the increasing molecular length. There is still a strong alternation superimposed upon this trend, however, which can not be due to the alternation of the anisotropic polarizabilities.

To first approximation, the elastic constant ratios for the homologous series can be summarized on a single universal curve. The temperature behavior of the elastic constants can be divided into four groups, each having its own characteristic short range order structure.

Region IV, which is near the smectic phase transition, is characterized by cybotactic groups which exist in the nematic phase and which have a smectic like structure. C_{33} as well as C_{11} show a very strong increase in this region as the smectic C phase is approached. This abnormal temperature behavior can be explained as a pretransitional effect because in the smectic C phase C_{33} and C_{11} must be quite large because of the planar structure where the molecules are tilted with respect to the plane. In a smectic A phase where the molecules are perpendicular to the plane a pretransitional effect occurs only in C_{33} as Cheung and Meyer have shown.

In region III $C_{33}/C_{11} \sim 1$ and this ratio is temperature independent. This behavior is in agreement with our model calculation if the steric units contain only a few molecules and are approximately spherical and are arranged to form a planar structure.

In region II $C_{33}/C_{11} \sim 2$ and C_{11} and C_{33} are both independent of temperature. The assumptions made for region III are also valid here except that the steric groups in region II are not arranged in a planar configuration. This assumption is in agreement with the model calculation and has been verified through x-ray experiments.

In region I, which borders upon the isotropic phase, C_{11} is nearly independent of temperature whereas C_{33} becomes smaller with increasing temperature. The model calculation shows that C_{33} is more sensitive to structural changes than C_{11} . The abnormal temperature behavior of the mole volume in this region is an indication that changes in the short range order structure are occurring.

I. Introduction

The elastic distortions of liquid crystals have been the subject of many studies. Oseen proposed that the distortional energy density in a liquid crystal could be described by a sum of specific curvature distortions of the local optical axis where every curvature is associated with its own elastic constant¹. Oseen's predictions took on a more practical aspect after Zocher interpreted the distortions

in a nematic liquid crystal as being of a continuous nature, taking place throughout the bulk rather than occurring in swarms². Frank reformulated parts of Oseen's theory and stimulated further interest in the elastic properties of liquid crystals³. Recently, using both a molecular and a phenomenological approach, NEHRING and SAUPE have brought together these earlier studies⁴. JÄHNIG and SCHMIDT⁵ as well as MARTIN, PARODI, and PERSHAN⁶ have given more general consideration to the elastic properties of liquid crystals.

Reprint requests to H. GRULER, Gordon McKay Laboratory, Harvard University, Cambridge, Mass. 02138, USA.