

Präparation und Supraleitungseigenschaften von Niobnitrid sowie Niobnitrid mit Titan-, Zirkon- und Tantalzusatz*

G. HORN und E. SAUR

Institut für Angewandte Physik der Universität Gießen

Eingegangen am 13. November 1967

Preparation and Superconductive Properties of Niobium Nitride and Niobium Nitride with Admixtures of Titanium, Zirconium and Tantalum

A description of preparation for samples of niobium nitride without and with admixtures of titanium, zirconium and tantalum by diffusion of nitrogen under pressure into niobium wires without and with admixtures of titanium, zirconium and tantalum respectively, is given. For samples of pure niobium nitride with different compositions the influence of the nitrogen content on the transition temperature to superconductivity has been investigated with the result of a transition temperature not exceeding 16.5 °K even for the stoichiometric composition NbN. This is in contrary to other authors. For diffusion wires of the systems (Nb—Ti) N_x , (Nb—Zr) N_x and (Nb—Ta) N_x the critical temperature, lattice parameter and nitrogen content as a function of the admixture of titanium, zirconium and tantalum respectively, are given. For the first time the magnetisation curve of niobium nitride has been measured showing the behaviour of type II superconductors. Concerning the kinetics of formation of niobium nitride by diffusion the nitrogen content is increasing for constant nitrogen pressure with raising temperature of diffusion, but is decreasing in the high temperature region.

I. Einleitung

Seit der Entdeckung der Supraleitung von Niobnitrid durch JUSTI u. Mitarb.¹ sind die Supraleitungseigenschaften dieser Verbindung wiederholt untersucht worden. Zur Herstellung der für diese Untersuchungen benutzten Proben sind von den verschiedenen Autoren grundsätzlich zwei Verfahren angewandt worden, nämlich das Verfahren der Diffusion von Stickstoff in metallisches Niob, und das Verfahren der Herstellung von Sinterblöckchen aus bereits fertig vorliegendem Niobnitridpulver (PESSALL et al.²). Zum erstgenannten Diffusionsverfahren sind mehrere Varianten beschrieben worden: einmal die Diffusion von Stickstoff in

* Auszugsweise vorgetragen bei der Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regionalverband Bayern, FA für tiefe Temperaturen, in Augsburg am 28. April 1967.

¹ ASCHERMANN, G., E. FRIEDRICH, E. JUSTI u. J. KRAMER: Physik. Z. **42**, 349 (1941).

² PESSALL, N., C. K. JONES, H. A. JOHANSEN, and J. K. HULM: Appl. Phys. **7**, 38 (1965).

loses Niobmetallpulver (BRAUER et al.³), zum anderen die Diffusion von Stickstoff in Niobpulver-Preßlinge (JUSTI et al.¹, GEBALLE et al.⁴), und ferner die Diffusion von Stickstoff in kompaktes metallisches Niob (RÖGENER⁵, BRAUER et al.³, HECHLER et al.⁶).

Die in vorliegender Arbeit untersuchten Proben sind nach dem von RÖGENER⁵ bzw. HECHLER et al.⁶ beschriebenen Verfahren durch Wechselstrombeheizung dünner Niobdrähte in Stickstoff unter Druck hergestellt worden. Nur für wenige Proben zum Studium reaktionskinetischer Fragen ist die Nitrierung durch Gleichstrombeheizung der Drähte durchgeführt worden. Die Herstellungsbedingungen für die einzelnen Proben werden bei der Mitteilung der Ergebnisse genannt.

An so präparierten Proben soll die Frage der Abhängigkeit der Sprungtemperatur vom Stickstoffgehalt der Proben, sowie der Einfluß von Titan, Zirkon und Tantal als Zusatz im Ausgangsmaterial auf die Eigenschaften der Nitride untersucht werden. Ferner soll die bisher nicht bekannte, für die Feststellung des Supraleitungstyps entscheidende Magnetisierungskurve von Niobnitrid aufgenommen und die Reaktionskinetik der Niobnitrid-Bildung durch Diffusion von Stickstoff in Niob an einigen Proben mit extremen Herstellungsbedingungen untersucht werden.

II. Zum Einfluß des Stickstoffgehaltes von Niobnitrid-Diffusionsdrähten auf die Supraleitungseigenschaften

GEBALLE et al.⁴ haben gefunden, daß die Sprungtemperatur von Niobnitrid mit wachsendem Stickstoffgehalt ansteigt und haben vermutet, daß sie für die stöchiometrische Zusammensetzung $NbN_{1,0}$ den extrapolierten Wert von etwa 18 °K als Maximum erreicht. Da die früheren Ergebnisse von RÖGENER⁵ dieser Extrapolation widersprechen, erscheinen Untersuchungen zur Frage der Abhängigkeit der Sprungtemperatur von Niobnitrid vom Stickstoffgehalt erneut von Bedeutung.

Die benutzte Präparationsmethode erlaubt die Bestimmung des Stickstoffgehaltes durch ein einfaches Verfahren, das schon RÖGENER⁵ beschrieben und benutzt hat. Es beruht auf der Bestimmung der Massenzunahme des Niobdrahtes beim Einbau des Stickstoffs während des Diffusionsvorganges durch Wägungen. Die durch Nitrierung bedingte Verlängerung des Drahtes um etwa 5% wird dabei durch zwei eingeritzte Strichmarken ermittelt und bei der Auswertung berücksichtigt. Bei dem von KERN et al.⁷ beschriebenen Mikroverfahren zur Stickstoffbestim-

³ BRAUER, G., u. R. ESSELBORN: Z. anorg. Chem. **309**, 151 (1961).

⁴ GEBALLE, T. H., B. T. MATTHIAS, J. P. REMEIK, A. M. CLOGSTON, V. B. COMPTON, J. P. MAITA, and H. J. WILLIAMS: Physics **2**, 293 (1967).

⁵ RÖGENER, H.: Z. Physik **132**, 446 (1952).

⁶ HECHLER, K., u. E. SAUR: Z. Physik **205**, 392 (1966).

⁷ KERN, W., u. G. BRAUER: Talanta **11**, 1177 (1964).

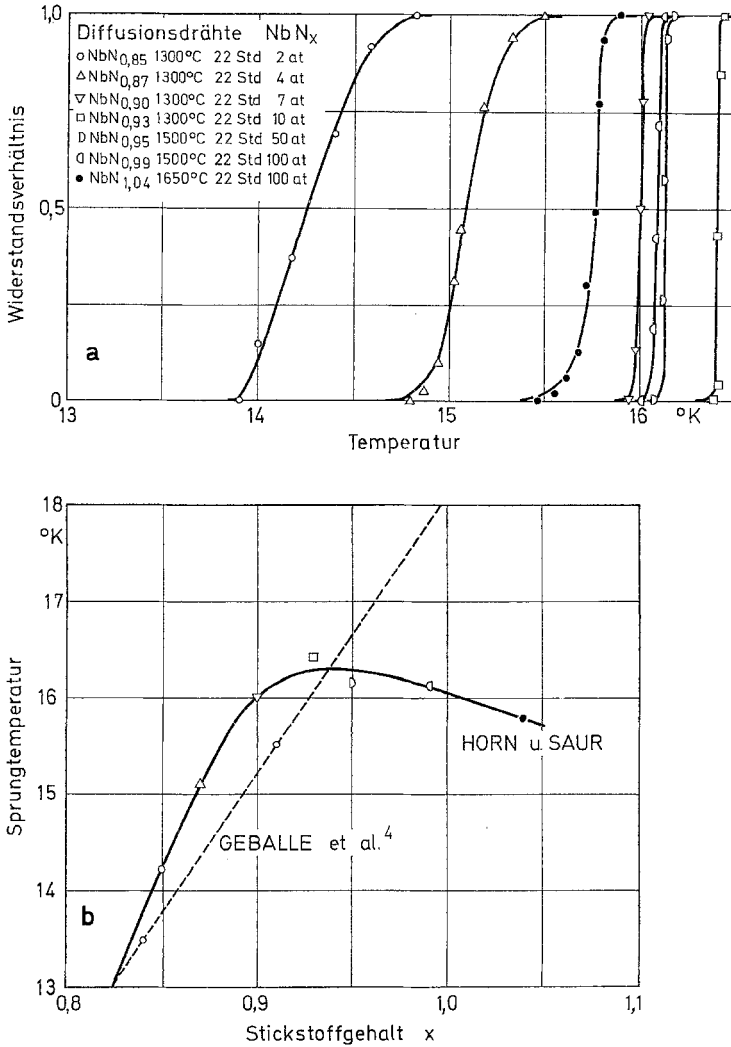


Fig. 1 a u. b. Übergangskurven und Sprungtemperaturen von Diffusionsdrähten NbN_x mit 0,5 mm Durchmesser in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt x

mung wird der Stickstoff durch Erhitzen aus der gepulverten Niobnitridprobe ausgetrieben und volumetrisch gemessen. Versuche an einer Reihe von Niobnitrid-Diffusionsdrähten haben gezeigt, daß beide Verfahren* zu übereinstimmenden Werten für den Stickstoffgehalt führen.

* Wir danken Herrn Prof. Dr. G. BRAUER (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Freiburg) für die Durchführung einer Analysenreihe nach seinem Verfahren.

Die Ergebnisse einer Versuchsreihe über den Einfluß des Stickstoffgehaltes auf die Supraleitungseigenschaften von Niobnitrid-Diffusionsdrähten sind in Fig. 1 a dargestellt. Sie zeigt, daß die Übergangskurven verschiedener Proben NbN_x mit steigendem Stickstoffgehalt x bis zum Wert $x=0,93$ bei abnehmenden Übergangsbreiten zu höheren Temperaturen rücken. Bei weiterer Annäherung an die stöchiometrische Zusammensetzung $\text{NbN}_{1,0}$ nehmen die Übergangstemperaturen bei zunehmenden Übergangsbreiten wieder ab. In Fig. 1 b sind die Sprungtemperaturen

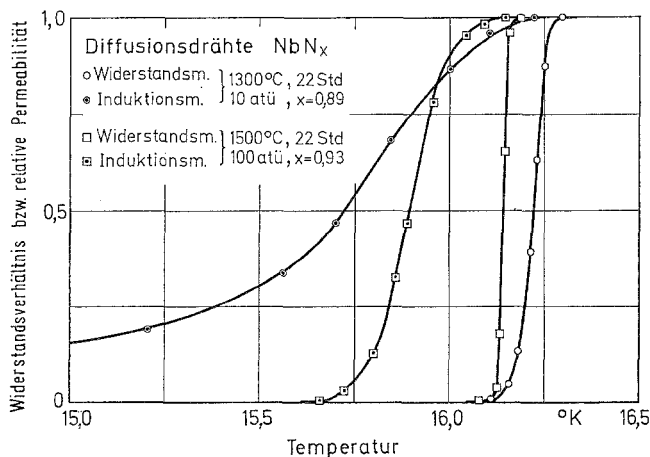


Fig. 2. Übergangskurven aus Widerstands- und Induktionsmessungen an Bündeln von 80 Diffusionsdrähten NbN_x mit je 0,72 mm Durchmesser und zwei verschiedenen Herstellungsbedingungen

dieser Proben in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt zusammen mit den Meßergebnissen von GEBALLE et al.⁴ an Sinterproben eingetragen. Nach den Meßergebnissen an Niobnitrid-Diffusionsdrähten liegen auch für hohe Stickstoffgehalte die Übergangstemperaturen unter 16,5 °K. Die von GEBALLE et al.⁴ durchgeführte lineare Extrapolation der Sprungtemperaturen bis zum Stickstoffgehalt $x=1,0$ erscheint danach nicht gerechtfertigt.

Zur Prüfung der Homogenität der Proben sind induktive Messungen der Übergangskurven sowie Röntgenstrukturuntersuchungen durchgeführt worden. Die induktiven Messungen (s. Fig. 2) ergeben für die bei 1300 °C und 10 atü präparierten Diffusionsdrähte eine sehr breite Übergangskurve, während der Übergang der bei 1500 °C und 100 atü hergestellten Drähte wesentlich steiler ist. Dies ist ein sicheres Zeichen für einen inhomogenen Aufbau der zuerst genannten Proben nach Zusammensetzung und Supraleitungseigenschaften im Vergleich zu den bei

höheren Bedingungen hergestellten Proben. Zu demselben Ergebnis führen Röntgenuntersuchungen, wonach die bei höheren Bedingungen präparierten Diffusionsdrähte über den gesamten Querschnitt eine einheitliche kubische Struktur besitzen, wogegen die erstgenannten Proben diese Struktur nur in der äußeren Schicht, im Kern jedoch eine stickstoffärmere Phase aufweisen. Die aus Widerstandsmessungen ermittelten Übergangskurven entsprechen bei Berücksichtigung der unterschiedlichen Durchmesser der Ausgangsmaterialien den in Fig. 1 a gezeigten.

III. Eigenschaften von Niobnitrid-Diffusionsdrähten mit Titan-, Zirkon- und Tantalzusätzen

Diffusionsdrähte der Systeme $(\text{Nb}-\text{Ti})\text{N}_x$ und $(\text{Nb}-\text{Zr})\text{N}_x$ sind schon von HECHLER et al.^{6,8} hergestellt und auf ihre Supraleitungseigenschaften untersucht worden. Hier wird zusätzlich das System $(\text{Nb}-\text{Ta})\text{N}_x$ hinzugenommen. Für Diffusionsdrähte dieser drei Systeme mit den einheitlichen Herstellungsbedingungen 1300 °C, 22 Std, 10 atü wird mit dem bereits beschriebenen Wägeverfahren der Stickstoffgehalt x in Abhängigkeit vom Anteil der Zusatzelemente bestimmt. Ferner wird aus Röntgenuntersuchungen die Gitterkonstante der Diffusionsdrähte ermittelt.

a) *Niobnitrid-Diffusionsdrähte mit Titanzusatz.* Die Übergangskurven titanhaltiger Proben sind in Fig. 3a dargestellt. Die Sprungtemperatur steigt mit wachsendem Titanzusatz im Ausgangsmaterial zunächst an und sinkt von etwa 50 At-% Ti an wieder ab. Für sehr hohe Titanzusätze werden sehr niedrige Sprungtemperaturen beobachtet. Proben mit geringem Titanzusatz haben die steilsten Übergangskurven. Die Sprungtemperaturen und Stickstoffgehalte sind zusammen mit den Gitterkonstanten in Fig. 3b als Funktion des Titanzusatzes wiedergegeben. Zum Vergleich sind die an entsprechenden Sinterproben gemessenen Sprungtemperaturen von PESSALL et al.⁹ und MATTHIAS et al.¹⁰ sowie Gitterkonstanten von DUWEZ et al.¹¹ eingetragen. Während die Sprungtemperatur mit steigendem Titanzusatz zu einem flachen Maximum (17,6 °K bei etwa 45 At-% Ti) ansteigt und danach steil abfällt, nimmt die Gitterkonstante bei fast konstantem Stickstoffgehalt über den gesamten Bereich ab.

b) *Niobnitrid-Diffusionsdrähte mit Zirkonzusatz.* In ähnlicher Weise sind in Fig. 4 die Meßergebnisse für Proben des Systems $(\text{Nb}-\text{Zr})\text{N}_x$ zusammengestellt und mit an Sinterproben gemessenen Werten für

⁸ HECHLER, K., E. SAUR u. H. WIZGALL: Z. Physik **205**, 400 (1967).

⁹ PESSALL, N., and J.K. HULM: Physics **2**, 311 (1966).

¹⁰ MATTHIAS, B. T., and J.K. HULM: Phys. Rev. **87**, 799 (1952).

¹¹ DUWEZ, P., and F. ODELL: J. Electrochem. Soc. **97**, 299 (1950).

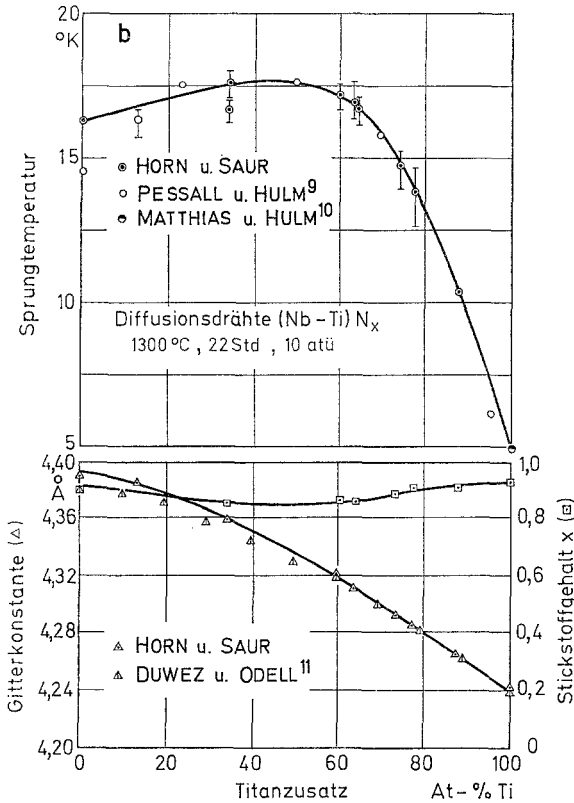
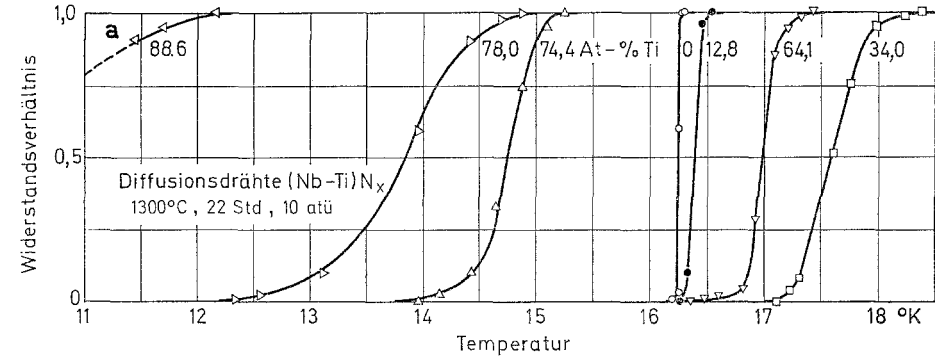


Fig. 3a u. b. Übergangskurven, Sprungtemperaturen, Gitterkonstanten und Stickstoffgehalte von Diffusionsdrähten des Systems $(\text{Nb-Ti})\text{N}_x$ mit den Durchmessern: 0,25 mm für 64,1 At-% Ti, 0,30 mm für 88,6 At-% Ti, 0,42 mm für 78,0 und 60,5 At-% Ti, 0,50 mm für 0, 12,8, 34,0, 74,4 und 100 At-%Ti

Sprungtemperaturen von TOOTH et al.¹² sowie für Gitterkonstanten von TOOTH et al.¹² und DUWEZ et al.¹¹ verglichen. Mit steigendem Zirkonzusatz nimmt die Sprungtemperatur bei zunehmender Übergangsbreite

¹² TOOTH, L. E., C. M. YEN, L. G. ROSNER, and D. E. ANDERSON: J. Phys. Chem. Solids 27, 1815 (1966).

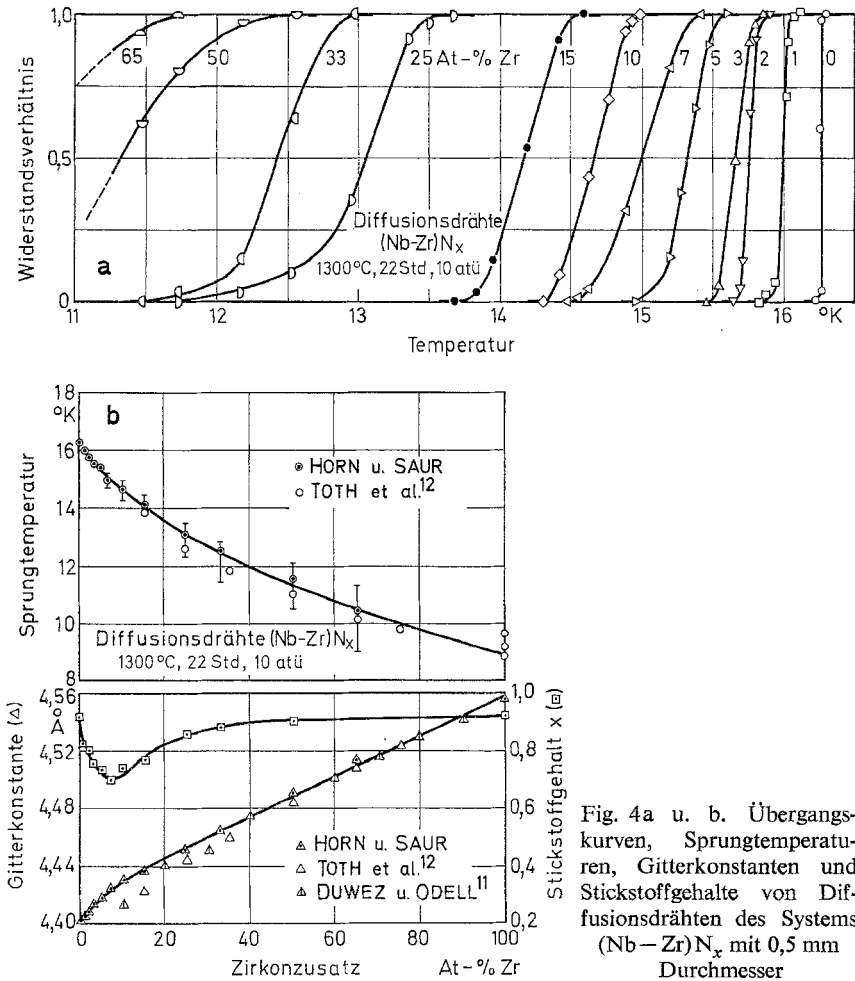


Fig. 4a u. b. Übergangskurven, Sprungtemperaturen, Gitterkonstanten und Stickstoffgehalte von Diffusionsdrähten des Systems (Nb-Zr) N_x mit 0,5 mm Durchmesser

monoton ab, während die Gitterkonstante in gleicher Weise ansteigt. Der Stickstoffgehalt durchläuft bei einem Zirkonzusatz von etwa 7 At-% ein ausgeprägtes Minimum.

c) *Niobnitrid-Diffusionsdrähte mit Tantalzusatz.* Die in Fig. 5 dargestellten Meßergebnisse an tantalhaltigen Proben zeigen bei nahezu konstantem Stickstoffgehalt mit steigendem Tantalzusatz wiederum eine gleichmäßige Abnahme der Sprungtemperatur, jedoch einen sehr steilen Abfall der Gitterkonstanten. Proben mit geringem Tantalzusatz zeigen auch in diesem System die steilsten Übergänge zur Supraleitung.

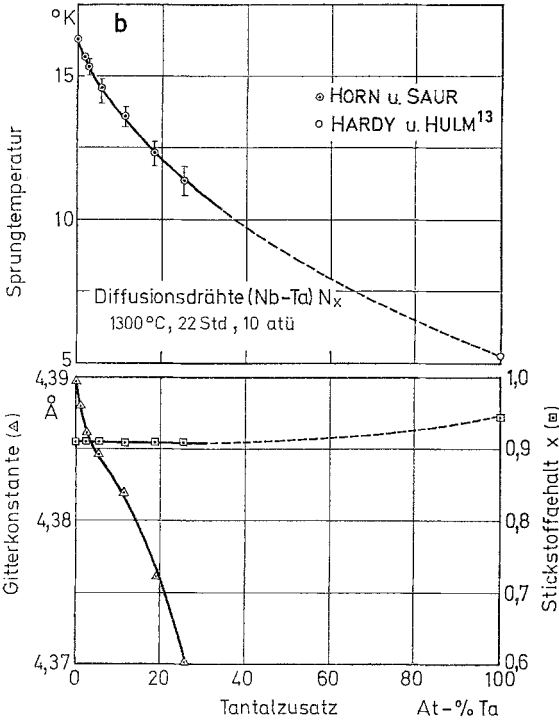
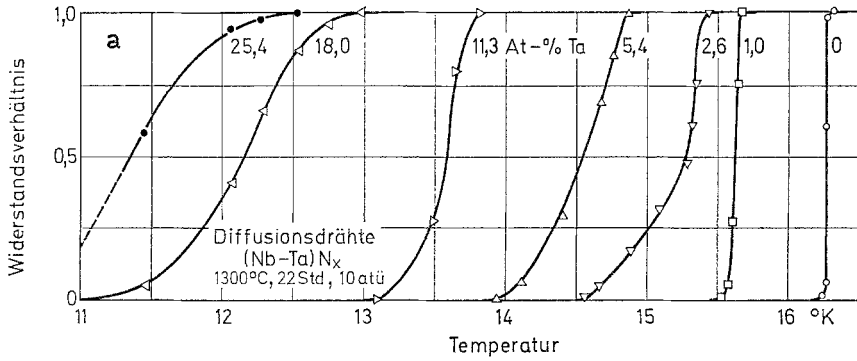


Fig. 5a u. b. Übergangskurven, Sprungtemperaturen, Gitterkonstanten und Stickstoffgehalte von Diffusionsdrähten des Systems (Nb—Ta)_x mit 0,5mm Durchmesser

IV. Magnetisierungsmessungen an Niobnitrid-Diffusionsdrähten

Die Magnetisierungskurve eines Supraleiters ermöglicht eine Entscheidung über seinen Supraleitungstyp und ergibt den Wert der unteren kritischen Feldstärke. Solche Messungen sind an einem Bündel von 40 Niobnitrid-Diffusionsdrähten einheitlicher Herstellungsbedingungen

¹³ HARDY, G.F., and J.K. HULM: Phys. Rev. **93**, 1004 (1954).

bei 15,8 °K durchgeführt worden. Die erhaltene Magnetisierungskurve ist in Fig. 6 dargestellt. Sie zeigt den typischen Verlauf einer Magnetisierungskurve für einen Supraleiter 2. Art mit geringer Hysterese. Die untere kritische Feldstärke hat bei der Meßtemperatur den Wert 8 Oe.

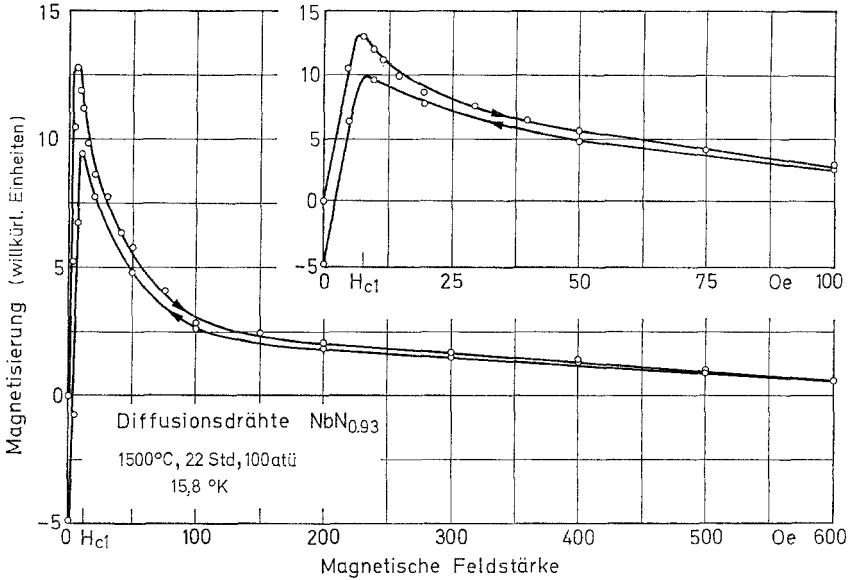


Fig. 6. Magnetisierungskurve eines Bündels von 40 Diffusionsdrähten $\text{NbN}_{0,93}$ mit je 0,72 mm Durchmesser bei 15,8 °K

V. Zur Reaktionskinetik der Niobnitrid-Bildung durch Diffusion

Mit der Sprungtemperatur als qualitativem Kriterium für den Stickstoffgehalt können die Ergebnisse von HECHLER et al.⁶ so gedeutet werden, daß der Stickstoffgehalt von Niobnitridproben mit steigender Präparationstemperatur abnimmt, wenn diese bei niedrigem Druck hergestellt werden, während bei Anwendung hoher Präparationsdrucke der Stickstoffgehalt im gleichen Temperaturbereich ansteigt. Diese reaktionskinetische Frage kann durch exakte Messung des Stickstoffgehaltes von Niobnitrid-Diffusionsproben mehr quantitativ untersucht werden.

Einige Vorversuche dazu haben ergeben, daß bei Wechselstrombeheizung die Niobdrähte in der Stickstoffatmosphäre in Schwingung geraten, was eine exakte Durchführung der pyrometrischen Temperaturmessung unmöglich macht. Für die endgültigen Messungen sind daher zwei Serien von Niobnitrid-Diffusionsdrähten bei 2 bzw. 200 at im Temperaturbereich zwischen 1100 und 1800 °C mit Gleichstrombeheizung hergestellt worden. Die Abhängigkeit der Sprungtemperatur und des Stickstoffgehaltes von der Präparationstemperatur für diese Proben ist

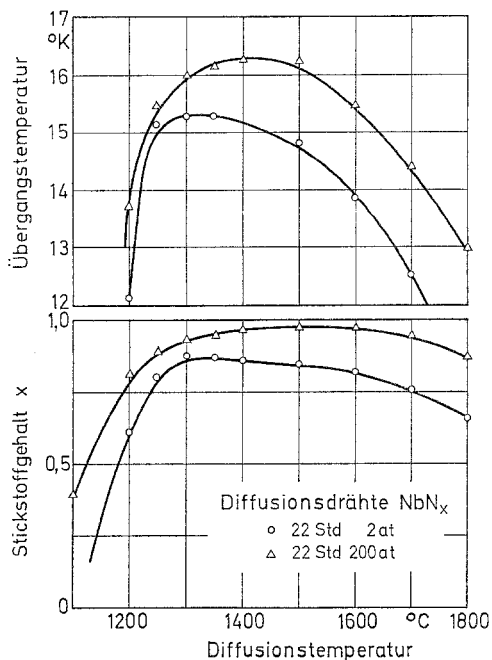


Fig. 7. Sprungtemperatur und Stickstoffgehalt von zwei Serien von Diffusionsdrähten NbN_x mit 0,5 mm Durchmesser in Abhängigkeit von der Diffusionstemperatur

in Fig. 7 dargestellt. Für beide Drücke entspricht der Verlauf der Übergangstemperaturen der Proben mit der Präparationstemperatur qualitativ demjenigen ihrer Stickstoffgehalte: beide steigen mit zunehmender Diffusionstemperatur zunächst steil an, erreichen ein für beide Drücke bei verschiedenen Temperaturen liegendes Maximum, und fallen dann mit weiter zunehmender Diffusionstemperatur wegen überwiegender Zersetzung des Niobnitrids wieder ab. Die quantitative Auswertung dieser Ergebnisse für Fragen der Reaktionskinetik ist erschwert durch den Umstand, daß Niobnitrid in mehreren stabilen Phasen³ existiert und durch die Tatsache, daß die hier untersuchten Proben zumindest im Bereich niedriger Diffusionstemperaturen inhomogen sind mit einem geringeren Stickstoffgehalt im Inneren.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Fraunhofer-Gesellschaft für die Bewilligung von Sach- und Personalmitteln zur Durchführung dieser Untersuchungen.

Prof. Dr. E. SAUR
 Institut für angewandte Physik
 der Universität
 6300 Gießen
 Leihgesterner Weg 106