

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta

**Band:** 43 (1970)

**Heft:** 1

**Artikel:** Supraconductivité et chaleur spécifique d'alliages basés sur Ti<sub>3</sub>Sb

**Autor:** Junod, A. / Heiniger, F. / Muller, J.

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-114156>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 02.04.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# Supraconductivité et chaleur spécifique d'alliages basés sur $Ti_3Sb$

par **A. Junod, F. Heiniger, J. Muller et P. Spitzli**

Institut de Physique de la matière condensée, Université de Genève, 1211 Genève

(8 VIII 69)

*Abstract.* The superconducting transition temperature, Debye temperature and the normal electronic specific heat have been investigated in the quasi-binary alloys with A 15-type structure belonging to the systems Ti-Nb-Sb and Ti-V-Sb. Superconductivity has been discovered in single-phased, off-stoichiometric  $Nb_{\sim 4}Sb$ . The change of the transition temperature as a function of annealing conditions and order in  $Ti_3Sb$  appears to be due to variations of the band structure.

## Introduction

Le présent travail fait partie d'un programme dont le but est la détermination des propriétés électroniques d'un plus grand nombre de composés de structure A 15 afin de dégager les facteurs essentiels influençant la température de transition supraconductrice. Plus particulièrement, il s'impose de connaître à la fois les variations de la température critique  $T_c$  et celles caractéristiques de la structure de bande en fonction de la composition des alliages et des traitements thermiques, voire du degré d'ordre cristallin.

Nous rapportons ici les mesures de la chaleur spécifique à basse température et de la transition supraconductrice dans la phase A 15 des systèmes Ti-Nb-Sb et Ti-V-Sb. Au préalable, les systèmes binaires Ti-Sb et Nb-Sb ont été étudiés pour des concentrations voisines de celles de la phase de structure A 15. De plus, quelques essais ont porté sur la substitution de Zr dans  $Ti_3Sb$  et de As, Se et Te dans le même composé.

## Méthode expérimentale

Tous les alliages ont été fondus dans un four à arc sous atmosphère d'argon. La pureté des éléments utilisés est de 99,9% pour le Ti, 99,85% pour le Nb, 99,7% pour le V et de 99,999% pour le Sb. La composition a été calculée en assumant que seul l'antimoine s'évapore au cours de la fusion; l'analyse chimique d'un échantillon  $Nb_{83}Sb_{17}$  a confirmé en gros la validité de cette hypothèse. La transition supraconductrice et la structure, par rayons X, ont été observées directement après la fusion. Ensuite, ces mesures ont été répétées après un traitement thermique, la plupart des échantillons étant recuits à 850°C pendant 5 jours dans des éprouvettes de quartz évacuées et scellées. Les constantes réticulaires ont été déterminées sur des

diagrammes de poudres donnés par une caméra du type Guinier. La transition supraconductrice a été observée en mesurant la perméabilité effective dans un champ de l'ordre de 1 Gauss. Finalement, les alliages sélectionnés pour la mesure de la chaleur spécifique ont été préparés dans les mêmes conditions par quantités d'environ 0,2 mole, l'expérience étant effectuée dans un système calorimétrique à contact mécanique [1].

## Alliages binaires

### Binaire $Ti_{1-x}Sb_x$

Pour une concentration de 25% de Sb, la structure est du type A15, en accord avec des résultats antérieurs [2, 3], cependant généralement avec une faible proportion de  $Ti_5Sb_2$  tétragonal [4]. Pour  $x \lesssim 0,2$ , les raies du Ti hexagonal apparaissent dans les diagrammes de poudre, mais la phase A15 reste présente jusqu'à  $x \sim 0,1$ . Le recuit ne modifie pas les phases en présence, mais élève sensiblement la température de transition du  $Ti_3Sb$  (Fig. 1). La transition, observée magnétiquement et dont la largeur est d'environ  $0,1^\circ K$ , ne change pas après un meulage des surfaces effectué sur des échantillons recuits. L'effet de volume est confirmé par l'ampleur de l'anomalie de la chaleur spécifique (Fig. 2); toutefois, la transition calorimétrique s'étale sur un intervalle de température plus grand à l'état recuit. Etant donné que la transition observée magnétiquement apparaît complète à  $6,5^\circ K$ , c'est-à-dire à la limite supérieure de la transition calorimétrique, cet alliage révèle des effets d'écran assez marqués. Nous concluons que les migrations impliquées dans l'augmentation de l'ordre cristallin se font plus facilement à proximité des joints de grains.

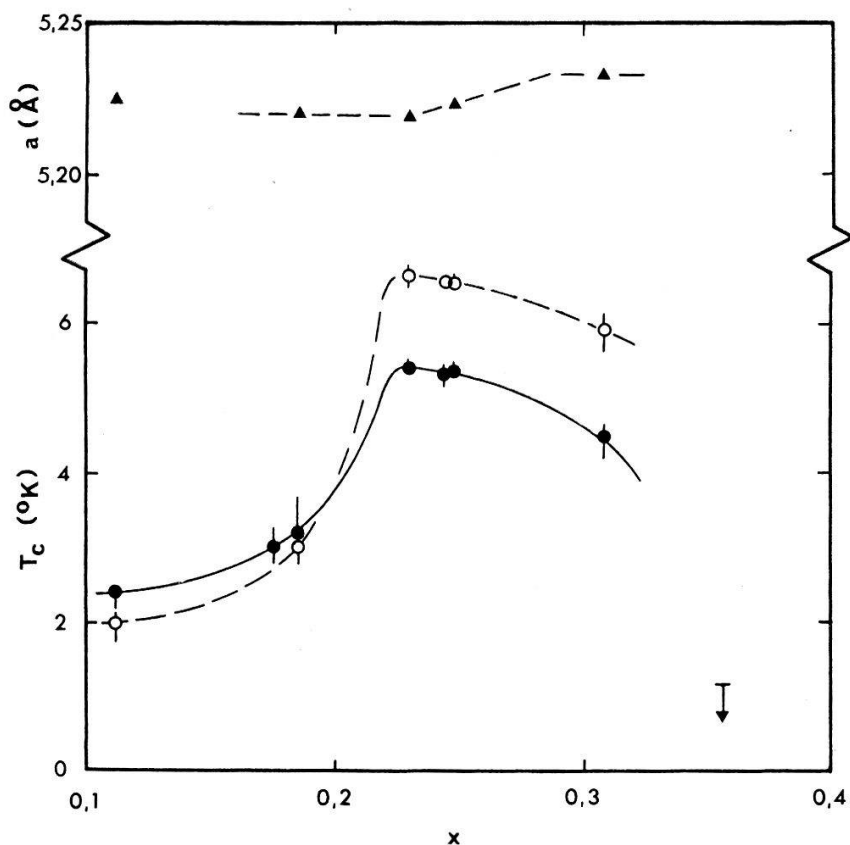


Figure 1  
Température de transition  $T_c$  (● trempé, ○ recuit) et constante réticulaire  $a$  (▲) de la phase A15 dans le binaire  $Ti_{1-x}Sb_x$ .

Binaire  $Nb_{1-x}Sb_x$ 

La préparation de ces échantillons a présenté de sérieuses difficultés dues à l'évaporation excessive de l'antimoine. La concentration  $x$  en Sb est donnée à 10% près. Les alliages dans lesquels  $x \simeq 0,18$  contiennent la phase A15 seule; du côté plus

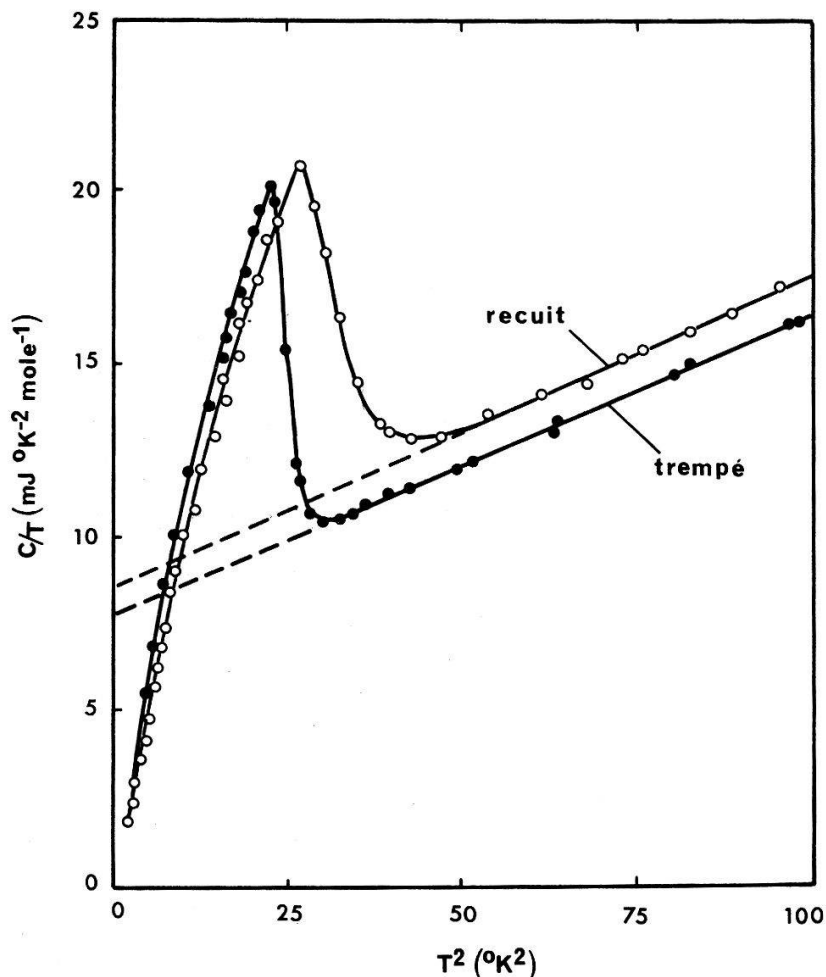


Figure 2  
Chaleur spécifique  $C(T)$  de  $Ti_{0.75}Sb_{0.25}$  avant et après le recuit.

riche en Sb, une phase non identifiée apparaît progressivement alors que dans l'échantillon  $Nb_{0.91}Sb_{0.09}$ , la phase A2 du Nb est visible aux rayons X, ce qui explique sa transition supraconductrice très large autour de 6°K. Les recuits à 850, 950 et 1300°C sont pratiquement sans effet sur  $T_c$  dans ce système. En ce qui concerne la phase A15 « $Nb_3Sb$ », seuls des essais infructueux de détection de la supraconductivité ont été rapportés jusqu'à présent [5, 6]. Selon la présente étude (Fig. 3), il est clairement établi qu'un excès de Nb est requis pour faire apparaître la supraconductivité dans la phase A15. Une explication de la suppression de la supraconductivité pour les concentrations approchant la stoechiométrie ne nous semble pas être évidente, quoiqu'une occupation partielle des sites du niobium par des atomes d'antimoine puisse en être responsable. D'autre part, un effet de proximité dû à la dispersion de la seconde phase présente dans  $Nb_3Sb$  est également possible. Vu ces complications d'ordre structural, le modèle de bandes de Bachner, Goodenough et Gatos [7], selon lequel  $Nb_3Sb$  serait caractérisé par une absence d'états  $d$  à la surface de Fermi, doit être considéré avec prudence.

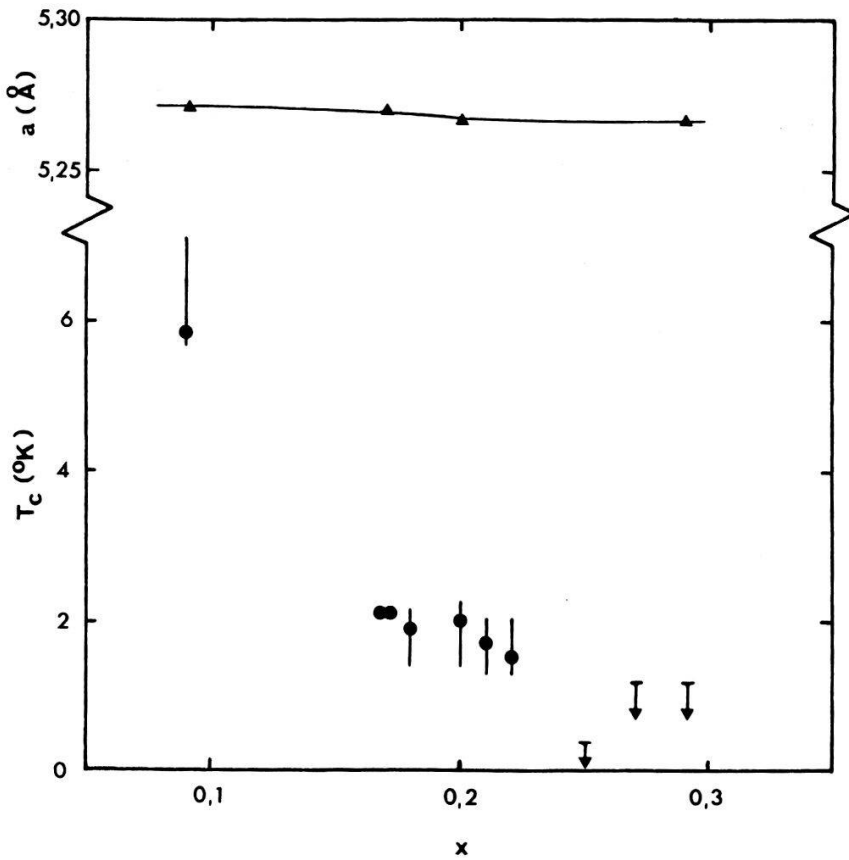


Figure 3  
Température de transition (●) et constante réticulaire (▲) de la phase A15 dans le binaire  $\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x$ .

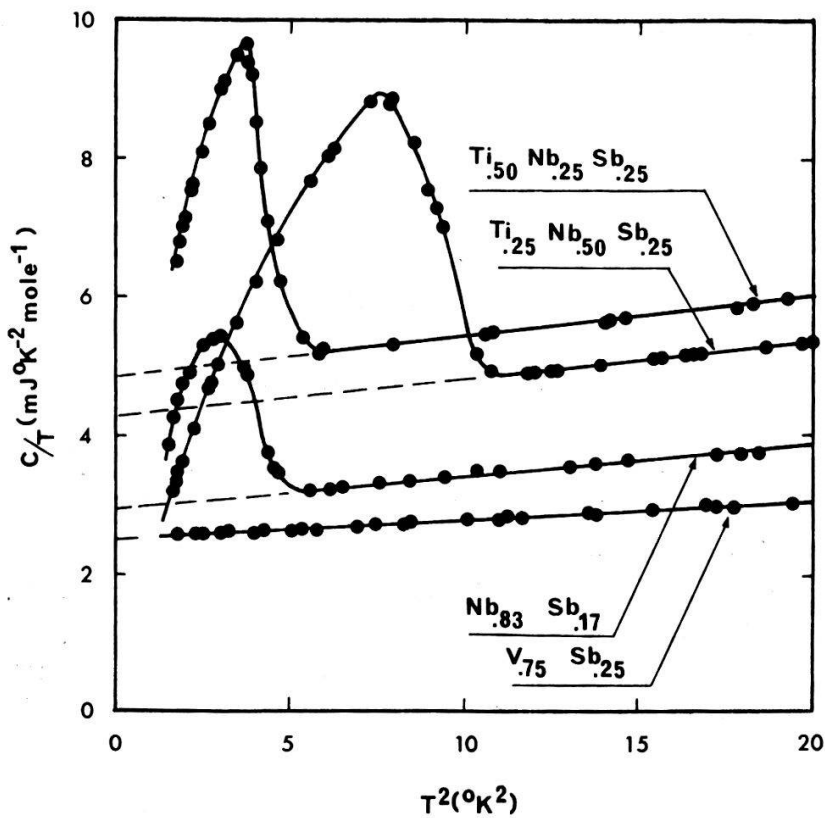


Figure 4  
Chaleur spécifique  $C(T)$  d'alliages de structure A15 Ti-Nb-Sb et  $\text{V}_{.75}\text{Sb}_{.25}$ .

## Alliages ternaires

Nous avons constaté que les systèmes  $(\text{Ti}_3\text{Sb})_{1-x}(\text{Nb}_{\sim 4}\text{Sb})_x$  et  $(\text{Ti}_3\text{Sb})_{1-x}(\text{V}_3\text{Sb})_x$  forment des séries de solutions solides ininterrompues dans la phase de structure A15. Les résultats des diverses mesures calorimétriques et magnétiques sont résumés dans les Figures 4 à 6. Dans le cas du système  $\text{Ti}_3\text{Sb}-\text{Nb}_{\sim 4}\text{Sb}$ , il nous semble intéressant qu'un minimum et un maximum relatif de la température de transition soient observés approximativement pour les concentrations de 1/3 et de 2/3. Cependant, aucun indice d'une déformation tétragonale de la maille – qui devrait résulter d'un effet d'ordre pour ces fractions d'atomes des éléments de transition – n'a pu être trouvé dans les diagrammes de rayons X. Il reste évidemment la possibilité d'un certain ordre à courte distance dans les trois directions des arêtes de la maille.

La chaleur spécifique de tous les alliages prévus à cet effet a pu être analysée à l'état normal selon la loi  $C/T = \gamma + \alpha T^2$ , avec une température de Debye constante

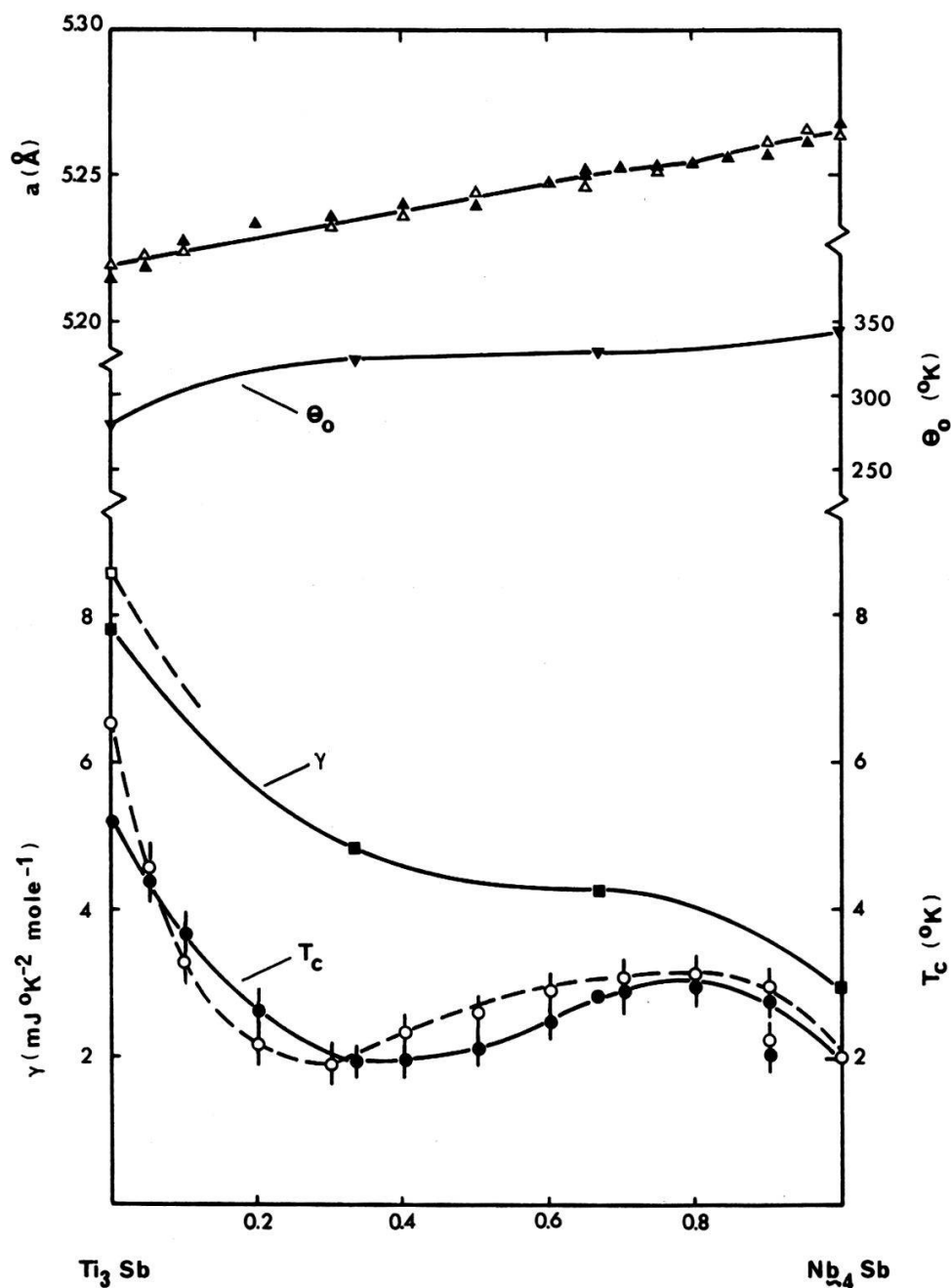


Figure 5  
Température de transition  $T_c$  ( $\bullet$  trempé,  $\circ$  recuit), constante réticulaire  $a$  ( $\blacktriangle$ ), température de Debye  $\theta_0$  ( $\blacktriangledown$ ) et coefficient de chaleur spécifique électronique  $\gamma$  ( $\blacksquare$ ) d'alliages  $(\text{Ti}_3\text{Sb})_{1-x}(\text{Nb}_{\sim 4}\text{Sb})_x$ .

dans le domaine de mesure. Dans le cas de  $\text{Ti}_3\text{Sb}$  (trempé et recuit), l'extrapolation linéaire de  $C/T = f(T^2)$  au-dessous de  $T_c$  a pu être éprouvée en vérifiant que l'entropie  $\gamma T_0 + \alpha T_0^3/3$  est en accord avec les mesures à l'état supraconducteur, avec  $T_0 \simeq T_c$ . Ainsi qu'il ressort de la Figure 5, la variation du coefficient de chaleur spécifique électronique reflète qualitativement celle de la température de transition.

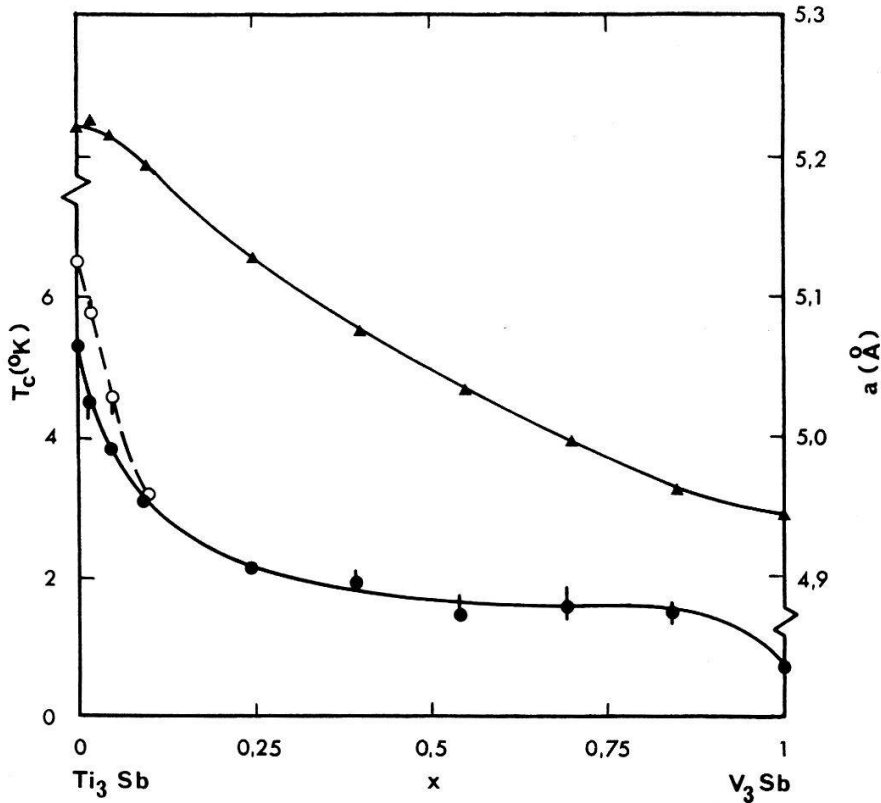


Figure 6  
Température de transition  $T_c$  (● trempé, ○ recuit) et constante réticulaire  $a$  (▲) dans le système  $(\text{Ti}_3\text{Sb})_{1-x}(\text{V}_3\text{Sb})_x$ .

Dans le système  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)_3\text{Sb}$ , la phase A15 disparaît entre  $x = 0,2$  et  $x = 0,25$ , surtout au profit de la phase tétragonale  $\text{Ti}_5\text{Sb}_2$ , dans laquelle le Zr est partiellement soluble. La constante réticulaire de la phase A15 augmente à raison de  $3 \cdot 10^{-4}$  Å par pourcent de Zr jusqu'à  $x \sim 0,25$  à l'état trempé, tandis qu'elle varie très peu à l'état recuit. Dans les deux cas, la température de transition décroît. D'autre part, des essais de substitution de As, Se ou Te à l'antimoine dans  $\text{Ti}_3\text{Sb}$  n'ont donné aucun résultat. Les changements de la constante réticulaire sont trop faibles pour pouvoir indiquer une limite de solubilité. De surcroît, on n'observe qu'une faible diminution de la température de transition par l'addition de quelques pourcents de As ou de Te, tandis qu'elle ne subit apparemment pas de modification dans le cas du Se.

## Conclusions

A titre d'essai, nous présentons dans les dernières colonnes de la table 1 des valeurs du paramètre de couplage électrons-phonons,  $\lambda$ , et de la densité d'états caractéristique de la structure de bande,  $N_{b,s}(0)$ , en utilisant les expressions de McMillan [9]. Cette analyse est liée à la supposition que le couplage électrons-phonons représente l'interaction dominante et qu'un modèle à une bande est essentiellement adéquat. De plus,

Table

Paramètres caractéristiques d'alliages binaires et quasi-binaires de structure A15, ainsi que de Ti, Nb et V [9] à titre de comparaison. Pour le coefficient  $\gamma$  de la chaleur spécifique électronique, «1 mole» se rapporte à la quantité définie par la masse atomique moyenne.

	$a$ [Å]	$\gamma$ [mJ/°K <sup>2</sup> mole]	$\theta_0$ [°K]	$\overline{T}_c(\text{cal.})$ [°K]	$\overline{T}_c(\text{magn.})$ [°K]	$\lambda$ ( $\mu^* = 0.13$ )	$N_{b_s}(0)$ ( $\mu^* = 0.13$ ) [eV · atome] <sup>-1</sup>
Ti <sub>0.75</sub> Sb <sub>0.25</sub>	5,225 ± 0,005	7,85 ± 0,1	282 ± 5	5,0	5,3	0,66	1,00
Ti <sub>0.75</sub> Sb <sub>0.25</sub> recuit	5,220 ± 0,005	8,60 ± 0,1	279 ± 5	5,7	6,5	0,71	1,07
Ti <sub>0.50</sub> Nb <sub>0.25</sub> Sb <sub>0.25</sub>	5,240 ± 0,005	4,85 ± 0,1	325 ± 5	2,05	1,95	0,50	0,69
Ti <sub>0.25</sub> Nb <sub>0.50</sub> Sb <sub>0.25</sub>	5,253 ± 0,005	4,30 ± 0,1	330 ± 10	3,05	3,05	0,55	0,58
Nb <sub>0.83</sub> Sb <sub>0.17</sub>	5,265 ± 0,005	2,95 ± 0,05	345 ± 5	2,0	1,95	0,49	0,42
V <sub>0.75</sub> Sb <sub>0.25</sub>	4,945 ± 0,005	2,50 ± 0,05	400 ± 5	<1	0,8 <sup>8</sup> )	0,42	0,37
Ti		3,32	425		0,39	0,38	0,51
Nb		7,8	277		9,4	0,82	0,91
V		9,9	399		5,30	0,60	1,31

les coefficients numériques dans l'expression de  $T_c$  proviennent d'un spectre de phonons particulier [9]. Si l'on admet pour le calcul une correction moyenne  $\mu^* = 0,13$  pour le couplage de Coulomb, on note dans le cas des alliages contenant du titane des valeurs de  $\lambda$  nettement inférieures à celles d'alliages à base de niobium pour des densités d'états correspondantes [10]. Ces différences pourraient s'expliquer au moins partiellement si l'on tenait compte d'une variation de  $\mu^*$  [11]. En effet, pour prendre l'exemple de Ti<sub>3</sub>Sb, une augmentation de  $\mu^*$  d'environ un tiers porterait  $\lambda$  de 0,71 à 0,83, en réduisant en même temps  $N_{b_s}(0)$  de quelque 7%.

Finalement, une conclusion s'impose au sujet de l'influence du traitement thermique sur la température de transition. Il est hors de doute que ce traitement affecte les paramètres d'ordre de la structure A15 [12]. La question est alors de savoir par quel mécanisme un ordre diminué réduit la température de transition. Enz et Quattropani [13] ont montré qu'en l'absence de processus Umklapp, l'existence d'un moment limite des phonons,  $q_M$ , peut diminuer l'espace de phase disponible pour la diffusion des paires de Cooper et par conséquent la bande interdite du supraconducteur. Dans le cas isotrope, cette limitation deviendrait effective si  $q_M < 2 k_F$ ,  $k_F$  étant le rayon de la sphère de Fermi. D'autre part, nous constatons dans le cas de Ti<sub>3</sub>Sb que les paramètres  $\lambda$  et  $N_{b_s}(0)$  varient, en fonction du traitement thermique, selon une relation suggérée par la comparaison des différents matériaux. Plus précisément, les valeurs de  $\lambda$  et  $N_{b_s}(0)$  pour Ti<sub>3</sub>Sb trempé résultent d'une interpolation de celles du Ti et du Ti<sub>3</sub>Sb recuit. Les résultats que nous avons obtenus dans le système Nb<sub>3</sub>(Pt, Au) [10] permettent une interprétation semblable. On peut donc conclure que l'influence du degré d'ordre sur la température de transition s'explique par le biais de la structure de bande et que l'effet traité par Enz et Quattropani est probablement inopérant dans ces composés A15.

Ce travail a été effectué avec le soutien du Fonds National Suisse et de la Commission fédérale pour l'encouragement de la recherche scientifique.



## BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. MUHEIM et J. MULLER, *Phys. kondens. Mat.* **2**, 367 (1964).
- [2] B. T. MATTHIAS, V. B. COMPTON et E. CORENZWIT, *J. Phys. Chem. Sol.* **19**, 130 (1961).
- [3] A. KJEKSHUS, F. GRONVOLD et J. THØRNBJØRNSSEN, *Acta Chem. Scand.* **16**, 1493 (1962).
- [4] H. AUER-WELSBACH, H. NOWOTNY et A. KOHL, *Monatsh. Chem.* **89**, 155 (1958).
- [5] E. A. WOOD, V. B. COMPTON, B. T. MATTHIAS et E. CORENZWIT, *Acta cryst.* **11**, 606 (1958).
- [6] F. ROTHWARF, J. A. SCHMITZ, C. C. DICKSON, R. C. THIEL, H. BOLLER et E. PARTHÉ, *Phys. Rev.* **152**, 341 (1966).
- [7] F. J. BACHNER, J. B. GOODENOUGH et H. C. GATOS, *J. Phys. Chem. Sol.* **28**, 889 (1967).
- [8] B. T. MATTHIAS, T. H. GEBALLE et V. B. COMPTON, *Rev. mod. Phys.* **35**, 1 (1963).
- [9] W. L. McMILLAN, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968).
- [10] P. SPITZLI, R. FLÜCKIGER, F. HEINIGER et J. MULLER, *Phys. Lett.* **30A**, 170 (1969).
- [11] E. BUCHER, J. MULLER, J. L. OLSEN et C. PALMY, *Phys. Lett.* **15**, 303 (1965).
- [12] E. C. VAN REUTH et R. M. WATERSTRAT, *Acta cryst.* **B24**, 186 (1968).
- [13] C. P. ENZ et A. QUATTROPANI, *Helv. phys. Acta* **41**, 54 (1968).