

Über das Verhalten von Supraleitern zweiter Art unter Druck

Autor(en): **Fischer, Erich**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **42 (1969)**

Heft 7-8

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-114106>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Über das Verhalten von Supraleitern zweiter Art unter Druck

von **Erich Fischer**

Laboratorium für Festkörperphysik, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

(23. VII. 69)

Zusammenfassung. An Indium mit 14 Atomprozent Thallium und Indium mit 5, 7 und 9 Atomprozent Blei wurde der Ginzburg-Landau-Parameter κ gemessen bei Drucken von einer bis zu ca. 15000 Atmosphären. In allen vier Fällen nimmt κ mit zunehmendem Druck ab. Diese Abnahme lässt sich durch das Druckverhalten des Restwiderstandes und des Temperaturkoeffizienten der elektronischen spezifischen Wärme erklären (Gorkov-Goodmansche Formel: $\kappa = \kappa_0 + C \gamma^{1/2} \varrho_0$).

Im Legierungssystem Indium-Blei wurde die Druckabhängigkeit der kritischen Temperatur als Funktion der Konzentration bestimmt. Es zeigen sich beträchtliche Abweichungen gegenüber dem Druckverhalten von T_c im reinen Indium.

I. Einleitung

Über das Verhalten von Supraleitern erster Art unter Druck sind verschiedene experimentelle und theoretische Arbeiten publiziert worden [1]. Es ist allgemein bekannt, dass in den meisten Supraleitern sowohl das thermodynamische kritische Feld als auch die Sprungtemperatur mit steigendem Druck abnehmen. (Den Fall, wo sich unter Druck eine Phasenumwandlung vollzieht, wollen wir hier nicht betrachten.)

Das Druckverhalten von verunreinigten Supraleitern und von Supraleitern zweiter Art ist bisher nicht untersucht worden. Die Frage nach dem Einfluss von Zuliegierungen auf die Druckabhängigkeit der kritischen Werte ist noch offen.

Besonderes Interesse verdient der Ginzburg-Landau-Parameter κ . Er wird im wesentlichen bestimmt durch den elektrischen Widerstand des Materials im Normalzustand bei tiefen Temperaturen und durch den Temperaturkoeffizienten der spezifischen Wärme der Elektronen. Dies folgt aus einer Formel, welche von GORKOV [2] abgeleitet und von GOODMAN [3] auf eine Form gebracht worden ist, welche nur experimentell messbare Grössen enthält.

In der vorliegenden Arbeit werden Messungen des Ginzburg-Landau-Parameters unter Druck beschrieben, welche an den Legierungen Indium mit 14 Atomprozent Thallium und Indium mit 5, 7 und 9 Atomprozent Blei ausgeführt worden sind. Bei der Indium-Thallium-Legierung war es möglich, durch Messung der Druckabhängigkeit von ϱ_0 und γ (elektrischer Restwiderstand und Temperaturkoeffizient der elektronischen spezifischen Wärme) die Gültigkeit der Formeln von Gorkov und Goodman nachzuprüfen.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit bringt Resultate über die Druckabhängigkeit der kritischen Temperatur als Funktion der Konzentration im Legierungssystem Indium-Blei. Diese Resultate zeigen, dass dT_c/dp in Legierungen stark von der Konzentration abhängig sein kann.

II. Theorie

Druckabhängigkeit des Ginzburg-Landau-Parameters

Für diese Betrachtung wollen wir von der GOODMANSchen Formel [3] ausgehen, welche den Ginzburg-Landau-Parameter (im folgenden mit G-L-Parameter abgekürzt) κ als Funktion des Restwiderstandes ϱ_0 und des Temperaturkoeffizienten γ der spezifischen Wärme der Elektronen darstellt:

$$\kappa = \kappa_0 + C \gamma^{1/2} \varrho_0 \quad (1)$$

κ_0 ist der G-L-Parameter der reinen Substanz. Nach [4] kann er durch die Beziehung

$$\kappa_0 = (e/h^2 c^2) |dH_c/dT|_{T_c} T_c \lambda_L^2(0) \quad (2)$$

beschrieben werden. e bedeutet hier die Elektronenladung, h das Plancksche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit. $\lambda_L(0)$ ist die Londonsche Eindringtiefe am absoluten Nullpunkt und kann auch durch

$$\lambda_L^2(0) = m c^2 / 4 \pi n e^2 \quad (3)$$

ausgedrückt werden, wo m die Elektronenmasse ist und n die Dichte der Elektronen, welche am absoluten Nullpunkt zur Supraleitung beitragen. Die Formel (2) enthält lauter Grössen, welche sich experimentell bestimmen lassen.

Wie in [5] gezeigt wurde, wird die Formel (1) den experimentellen Resultaten mit guter Genauigkeit gerecht.

Für κ_0 gibt die Literatur Messwerte an, welche für Indium zwischen 0,051 und 0,112 schwanken [6]. In stark verunreinigten Substanzen, wo der G-L-Parameter sehr gross ist, kann κ_0 vernachlässigt werden. In den hier untersuchten Legierungen ist dies nicht zulässig.

Die logarithmische Ableitung der Formel (1) nach dem Volumen ergibt

$$\begin{aligned} d \ln \kappa / d \ln V &= -(\kappa_0 / \kappa) (d \ln \kappa_0 / d \ln V) \\ &+ \{(\kappa - \kappa_0) / \kappa\} (1/2 d \ln \gamma / d \ln V + d \ln \varrho_0 / d \ln V) \end{aligned} \quad (4)$$

κ_0 kann nach Gleichung (2) noch ausgeschrieben werden als

$$\kappa_0 = \text{const.} |dH_c/dT|_{T_c} T_c V \quad (5)$$

wenn man berücksichtigt, dass die Dichte der Leitungselektronen als $n = N/V$ (Gesamtzahl der zur Supraleitung beitragenden Elektronen, dividiert durch das Volumen) geschrieben werden kann.

Für die logarithmische Ableitung von κ_0 nach dem Volumen ergibt sich dann

$$d \ln \kappa_0 / d \ln V = d \ln T_c / d \ln V + 1 + (d/d \ln V) \ln |dH_c/dT|_{T_c} . \quad (6)$$

Nach BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER [13] ist

$$|dH_c/dT|_{T_c} = \text{const.} \gamma^{1/2} . \quad (7)$$

Daraus folgt

$$(d/d \ln V) \ln |dH_c/dT|_{T_c} = (1/2) d \ln \gamma / d \ln V . \quad (8)$$

Somit kann die Formel (4) nun wie folgt geschrieben werden:

$$d \ln \kappa / d \ln V = (\kappa_0 / \kappa) (d \ln T_c / d \ln V + 1 + 1/2 d \ln \gamma / d \ln V) + \{(\kappa - \kappa_0) / \kappa\} (1/2 d \ln \gamma / d \ln V + d \ln \rho_0 / d \ln V) \quad (9)$$

oder

$$d \ln \kappa / d \ln V = (\kappa_0 / \kappa) (d \ln T_c / d \ln V + 1 - d \ln \rho_0 / d \ln V) + 1/2 d \ln \gamma / d \ln V + d \ln \rho_0 / d \ln V . \quad (10)$$

Die Volumenabhängigkeit von κ ist also gegeben durch das Verhalten von T_c , γ und ρ_0 .

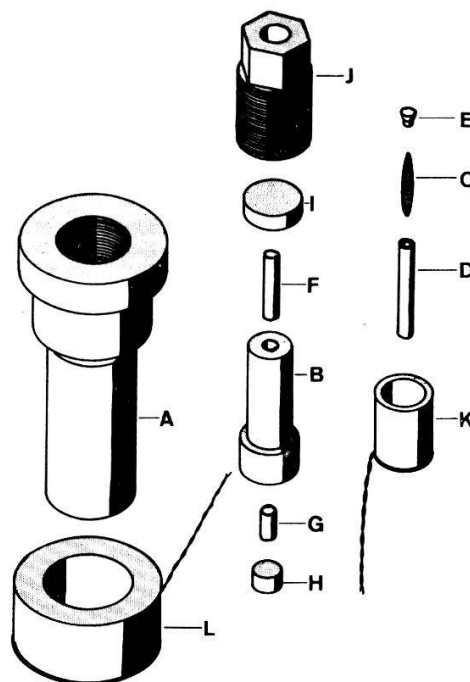
III. Experiment

1. Kritische Felder und Ginzburg-Landau-Parameter

Die kritischen Magnetfelder und der G-L-Parameter als Funktion von Temperatur, Zulegierung und Druck sind aus Magnetisierungsmessungen an schlanken Ellipsoiden gewonnen worden. Die Herstellung der Proben ist in [5] beschrieben. Zur Messung der Magnetisierung wurde eine Methode verwendet, welche eine kontinuierliche Aufzeichnung von $M(H)$ erlaubt, ohne dass die Probe bewegt werden muss. Die Magnetisierung wurde durch Integration einer Pickup-Spannung gemessen, welche durch ein langsam ansteigendes Magnetfeld induziert wird.

2. Erzeugung der hohen Drucke

Zur Messung der Druckabhängigkeit sowohl des G-L-Parameters als auch der Sprungtemperatur wurden Drucke bis zu knapp 20000 Atmosphären erzeugt. Die Einzelteile der verwendeten Druckbombe sind in Figur 1 dargestellt. Im äusseren Hohlzylinder A befindet sich der eigentliche Druckzylinder B. Die Bohrung in B



Figur 1

Einzelteile der Druckbombe. Erläuterungen im Text.

nimmt die Probe C auf. Diese befindet sich in einer Kapsel D aus Hartpolyäthylen, welche mit Paraffinöl gefüllt und mit einem konischen Teflonzapfen E dicht verschlossen ist. Die Bohrung des Druckzylinders B wird von beiden Seiten mit Hartmetallstempeln (F und G) verschlossen. Der untere Stempel wird durch die Scheibe H, der obere durch I festgehalten. Das Ganze wird in den Hohlzylinder A gesteckt und mit der Schraube J fixiert.

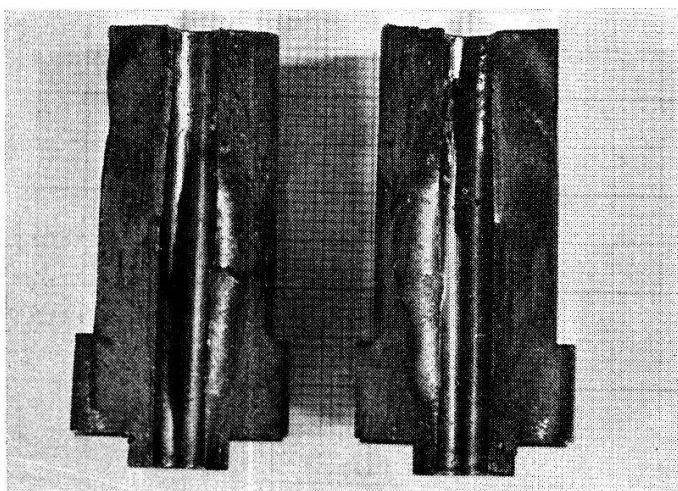
Zum Anlegen des Druckes wird die fertig montierte Apparatur mit dem oberen Rand im Inneren eines Stahlrohres aufgehängt, welches um ein wenig länger ist als die Druckbombe. In die Bohrung der Schraube J wird ein Hartmetallstempel gesteckt. Dieser wird nun durch eine hydraulische Presse mit der gewünschten Kraft nach unten gepresst. Der angelegte Druck überträgt sich über das Paraffinöl hydrostatisch auf die Probe und kann durch Anziehen von J festgehalten werden. Die konische Form des Teflonzapfens sorgt dafür, dass beim Anlegen von Druck kein Öl aus der Kapsel ausfliessen kann. Bei sauberem Arbeiten kann der Druck über Tage oder sogar Wochen erhalten bleiben.

Die Pickupspule K (Windungsfläche: ca. 4 m^2 bei 20000 Windungen) umfasst den Druckzylinder B und ist damit so nahe an der Probe wie möglich, ohne selbst dem hohen Druck ausgesetzt zu sein. Die Kompensationsspule L (gleiche Windungsfläche wie K, aber nur etwa 3000 Windungen) ist konzentrisch zur Pickupspule angeordnet. Sie wird auf den Hohlzylinder A gesteckt. Alle Teile ausser den Hartmetallstempeln und der Kapsel mit der Probe bestehen aus Beryllium-Kupfer (Berylco 25). Bei geeigneter Wärmebehandlung vereinigt dieses Material in sich die Eigenschaften grosser Zähigkeit und magnetischer Neutralität.

Weit höhere Drucke lassen sich bei Verwendung von rostfreiem Stahl erzielen. Leider wird aber dieses Material durch die mechanische Beanspruchung schwach ferromagnetisch. Das verunmöglicht empfindliche magnetische Messungen.

Der Druckzylinder B ist derjenige Teil der Apparatur, welcher die grössten Kräfte aushalten muss. Seine Festigkeit legt den höchsten erreichbaren Druck fest.

Figur 2 zeigt einen Zylinder, welcher der Beanspruchung von 5 Tonnen oder etwa 25000 Atmosphären nicht standgehalten hat.



Figur 2

Durch zu hohen Druck gesprengter Druckzylinder B (siehe Figur 1).

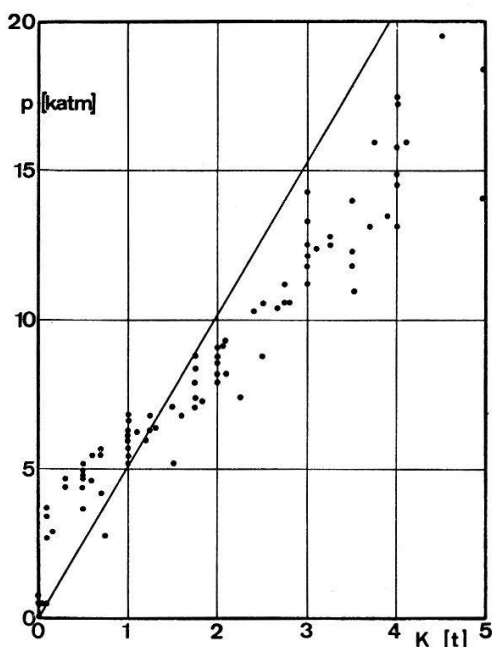
3. Druckeichung

Da die Querschnittsfläche der Hartmetallstempel und die Druckkraft der hydraulischen Presse bekannt sind, ist es scheinbar möglich, durch Berechnung den Druck zu ermitteln, welchem die Probe ausgesetzt ist.

Diese Methode ist unzureichend. Die verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten von Druckbombe, Polyäthylenkapsel, Paraffinöl und Probe haben eine beträchtliche Veränderung des Druckes beim Abkühlen zur Folge. Auch geht durch Reibung zwischen den Hartmetallstempeln und der Bohrung des Druckzylinders etwas Druck verloren.

Deshalb ist es notwendig, den verbleibenden Druck bei der Arbeitstemperatur durch direkte Messung festzustellen.

Die Figur 3 zeigt den Zusammenhang zwischen der angelegten Kraft und dem Druck, welcher bei Heliumtemperatur am Ort der Probe gemessen worden ist. Die eingezeichnete Gerade gibt den aus der angelegten Kraft berechneten Druck.



Figur 3

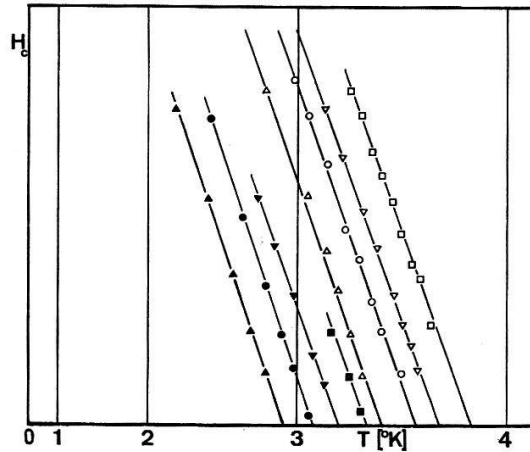
Zusammenhang zwischen angelegter Kraft K und gemessenem Druck p .

Zur direkten Bestimmung des Druckes wurde als Indikator reines Indium verwendet. Für dieses Metall ist die kritische Temperatur als Funktion des Druckes aus der Literatur [7] bekannt.

Die einfachste Methode zur Druckbestimmung wäre, in der Polyäthylenkapsel neben der Probe eine kleine Menge der Eichsubstanz unterzubringen und im Verlaufe des Experimentes ihre Sprungtemperatur festzustellen. Da aber der Platz in der Kapsel zu knapp war, musste ein komplizierterer Weg eingeschlagen werden. Während dem eigentlichen Experiment wurde nur die Erniedrigung in der Sprungtemperatur der Probe gemessen. Ein gesondertes Experiment diente dem Vergleich der Sprungtemperaturen von Legierung und Eichsubstanz. Das Vorgehen in diesem Vergleichsexperiment ist im nächsten Abschnitt beschrieben.

4. Experimentelle Bestimmung der Druckabhängigkeit von T_c

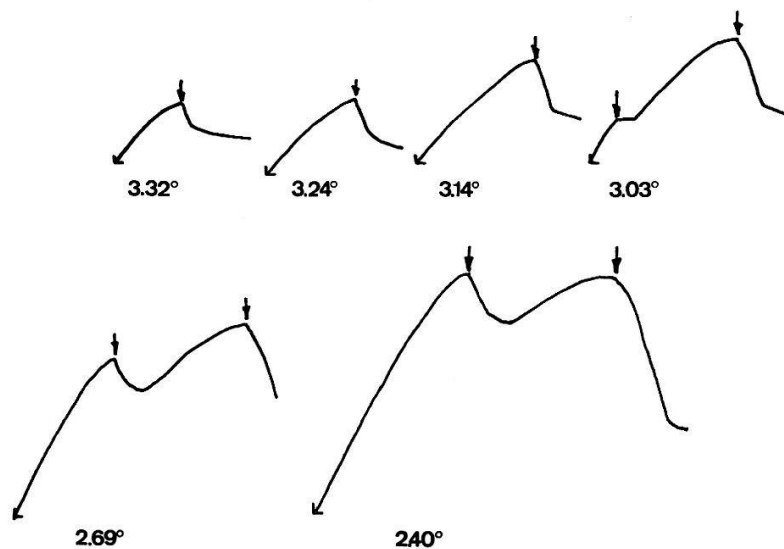
Die Sprungtemperaturen wurden durch Extrapolation der kritischen Felder im $H_c(T^2)$ -Diagramm gewonnen. Wie Figur 4 an den Beispielen von Indium und einer Indium-Legierung unter verschiedenen Drucken zeigt, lassen sich durch lineare Extrapolation gute Ergebnisse erzielen. Die Erfahrung hat gezeigt, dass es innerhalb unserer Messgenauigkeit nicht darauf ankommt, welches kritische Feld (H_{c2} , H_c , H_{c1}) im Diagramm eingesetzt wird, solange Messpunkte bis genügend nahe an die kritische Temperatur heran zur Verfügung stehen. Wie Figur 5 zeigt, ist in den vorliegenden Auswertungen jeweils die Spitze der Magnetisierungskurve als «kritisches Feld» eingesetzt worden.



Figur 4

Indium (volle Signaturen) und Indium-Blei (leere Signaturen). Demonstration der T_c -Bestimmung durch Extrapolation.

Zur Ausführung dieses Experimentes wurde genau die gleiche Anordnung verwendet wie für die Magnetisierungsmessungen. Nur traten an die Stelle der einzelnen Probe zwei gleichgrosse Zylinder: die Legierung und die Eichsubstanz.



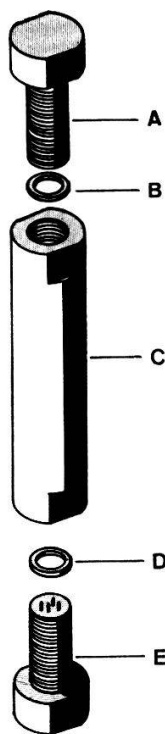
Figur 5

Überlagerte Magnetisierungskurven von Indium und Indium-Blei bei verschiedenen Temperaturen. Die Pfeile zeigen auf die Stellen, welche als kritische Felder eingesetzt worden sind.

Wie Figur 5 zeigt, erscheint bei langsamem stufenweisem Abkühlen zuerst die Magnetisierungskurve der Substanz mit der höheren Sprungtemperatur. Bei tieferen Temperaturen überlagern sich die Magnetisierungskurven beider Substanzen.

5. Experimentelle Bestimmung des Restwiderstands unter Druck

Diese Messung wurde an einem dünnen Draht nach der Strom-Spannungsmethode ausgeführt. Weil dafür vier elektrische Anschlüsse nötig waren, konnte zur Erzeugung des Druckes nicht die unter (III.2) beschriebene Druckbombe verwendet werden. An ihre Stelle trat eine Eisbombe. Diese bestand in unserem Experiment, wie aus Figur 6 ersichtlich ist, aus einem dickwandigen Hohlzylinder aus Beryllium-Kupfer, welcher von oben und von unten mit je einer Schraube verschlossen werden kann. Zwei weiche Aluminiumringe dienten als Dichtungen.



Figur 6

Eisbombe. A, E Verschlußschrauben, B, D Dichtungsringe, C Druckzylinder.

Die untere Schraube enthält vier axiale Bohrungen mit den elektrischen Zuführungen.

Die Wirkungsweise der Eisbombe beruht auf der Tatsache, dass Wasser sich beim Erstarren ausdehnt. Dieses Prinzip zur Druckerzeugung ist erstmals von LAZAREV und KAN [8] beschrieben worden. Es können damit Drucke bis zu etwa 2000 Atmosphären erreicht werden.

Die Widerstandsmessung wurde sowohl mit als auch ohne Druck bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs und im flüssigen Helium vorgenommen. Der angelegte Druck wurde auch hier aus der Erniedrigung der Sprungtemperatur bestimmt.

Kontrollmessungen vor und nach dem Experiment bei Zimmertemperatur sollten bestätigen, dass die Probe sich nicht durch das Abkühlen und durch das erstarrende Wasser irreversibel deformiert hatte.

Was im Experiment gemessen wird, ist nicht die Änderung des spezifischen Widerstandes unter Druck, sondern diejenige des totalen elektrischen Widerstandes, in welche auch Änderungen der Probendimensionen eingehen.

Bei isotroper Kompression gilt $l \propto V^{1/3}$ und $F \propto V^{2/3}$, wenn V das Volumen, l die Länge und F die Querschnittsfläche des Drahtes bedeuten. Man kann damit für die logarithmische Ableitung des elektrischen Widerstandes R nach dem Volumen schreiben

$$d \ln R / d \ln V = d \ln \rho / d \ln V - 1/3. \quad (11)$$

Die Änderung des elektrischen Widerstandes unter Druck muss also in zwei Teile zerlegt werden: ein Teil kommt von der Änderung des spezifischen Widerstandes ρ , verursacht durch mikroskopische Vorgänge, der andere Teil von einer Änderung der Probengeometrie.

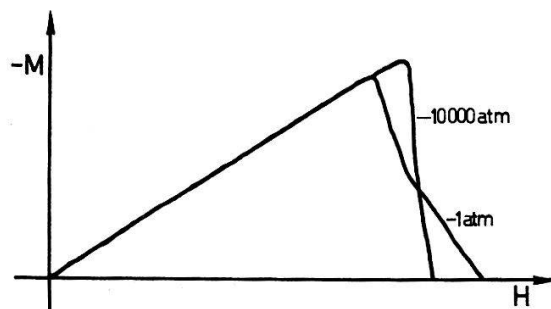
IV. Resultate

1. Der Ginzburg-Landau-Parameter

Figur 7 zeigt zwei Magnetisierungskurven, die am gleichen Material unter verschiedenem Druck aufgenommen worden sind. Die Verschiedenheit der κ -Werte ist deutlich sichtbar. Um eine Täuschung durch die Temperaturabhängigkeit von κ auszuschalten, sind zwei Kurven ausgewählt worden, die etwa bei der gleichen relativen Temperatur T/T_c aufgenommen worden sind. Zur Verdeutlichung des Effektes sind die beiden Kurven einander in ihren Maßstäben angepasst worden.

Die Figuren 8, 9, 10 zeigen die Resultate am Beispiel von Indium mit 7 Atomprozent Blei. In diesen Diagrammen sind $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3^*$ [5] als Funktion der Temperatur dargestellt mit dem Druck als Parameter.

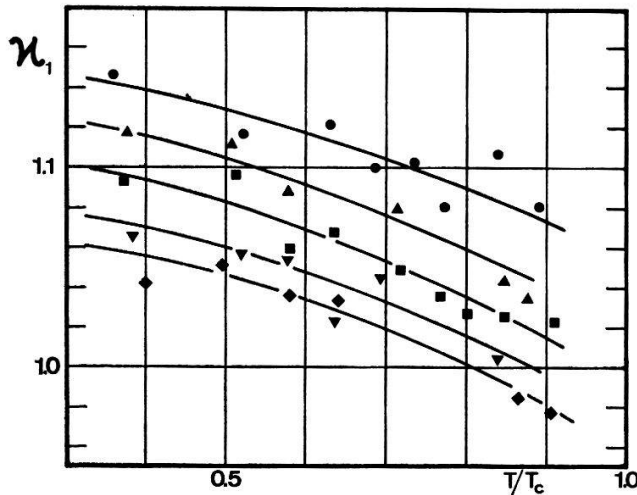
Als nächster Schritt wurden aus diesen Darstellungen die κ -Werte bei zwei willkürlich gewählten Temperaturen herausgegriffen, nämlich bei $0,5 T_c$ und bei $0,8 T_c$. Daraus ergibt sich eine Darstellung des G-L-Parameters als Funktion des Druckes bei diesen zwei relativen Temperaturen (Figur 11). Durch die Messpunkte wurden mit Hilfe eines Ausgleichsprogramms Geraden gezogen. Da die Abweichungen in den Steigungen von Temperatur zu Temperatur innerhalb einer Legierung klein sind, wurde für das Schlussresultat der Mittelwert genommen. Um von der Druckabhängigkeit auf die Volumenabhängigkeit zu schliessen, muss durch die Kompressibilität des



Figur 7

Zwei Magnetisierungskurven, gemessen an Indium mit 14 Atomprozent Thallium bei ca. $0,6 T_c$. Die eine Kurve ist bei Atmosphärendruck, die andere bei etwa 10000 Atmosphären aufgenommen worden.

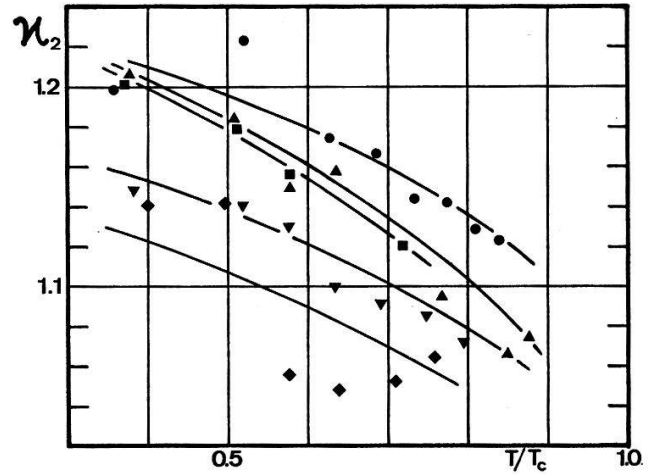
Materials dividiert werden. In unserer Arbeit wurde für die Kompressibilität der Literaturwert für reines Indium [9] ($2,16 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ dyn}^{-1}$) bei tiefen Temperaturen verwendet.



Figur 8

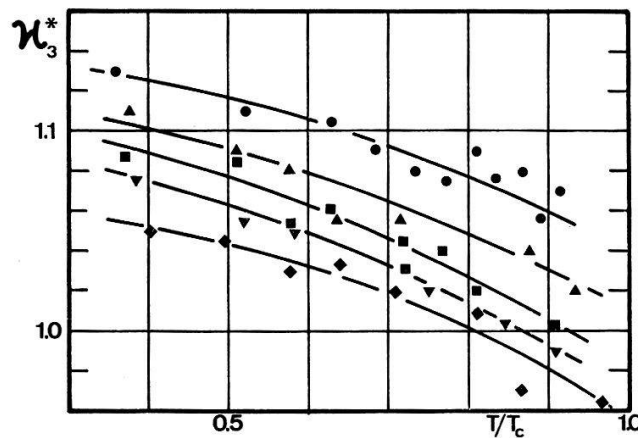
κ_1 als Funktion der Temperatur für In-7%Pb.

● 0 atm, ▲ 5000 atm, ■ 5300 atm,
▼ 8800 atm, ◆ 12200 atm.



Figur 9

κ_2 als Funktion der Temperatur für In-7%Pb.
Signaturen gleich wie in Figur 8.



Figur 10

κ_3^* als Funktion der Temperatur für In-7%Pb. Signaturen gleich wie in Figur 8.

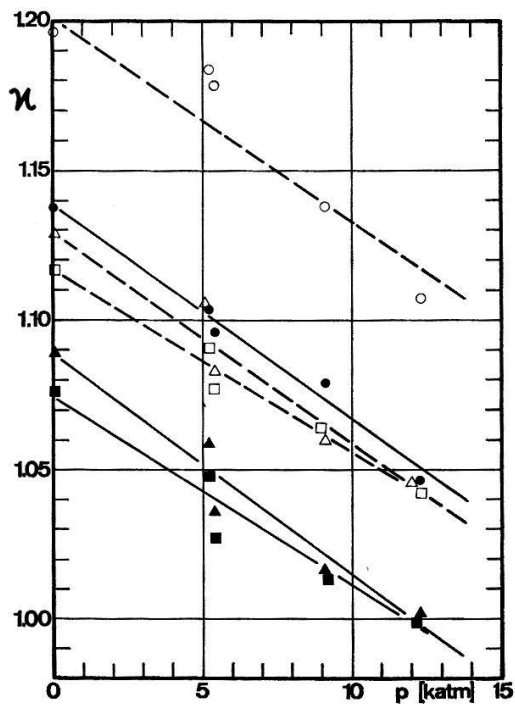
2. Druckabhängigkeit von γ

Die Druckabhängigkeit des Temperaturkoeffizienten der Elektronenwärme wurde mit Hilfe der Formel

$$\gamma \propto H_{co}^2 / T_c^2 \quad (12)$$

bestimmt [10]. In Figur 12 sind die experimentellen H_c -Werte für In-14%Tl als Funktion von T^2 aufgezeichnet, mit dem Druck als Parameter. Durch lineare Extrapolation können daraus $H_{co}(p)$ und $T_c(p)$ bestimmt werden. Das daraus folgende γ – bezogen auf γ bei Atmosphärendruck – ist in Figur 13 als Funktion des Druckes aufgezeichnet.

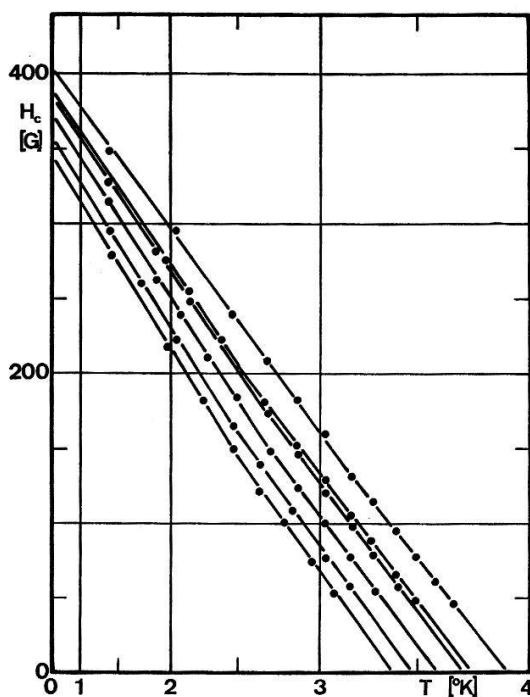
Nur zwei der vier untersuchten Legierungen haben für die kritischen Felder Ergebnisse geliefert, welche genügend genau waren für eine sinnvolle Bestimmung von $d \ln \gamma / d \ln V$.



Figur 11

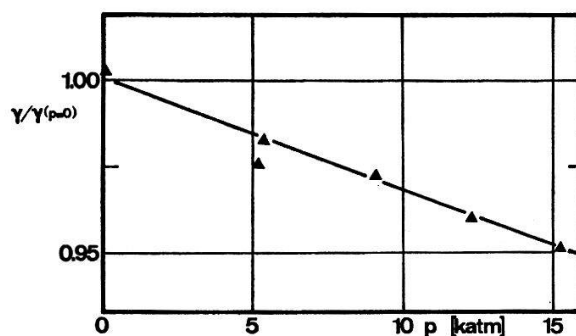
Ginzburg-Landau-Parameter als Funktion des Druckes für In-7%Pb. Gestrichelte Geraden und leere Signaturen: $T = 0,5 T_c$; ausgezogene Geraden und volle Signaturen: $T = 0,8 T_c$.

▲ κ_1 , ● κ_2 , ■ κ_3^* .



Figur 12

H_c als Funktion von T^2 für In-14%Tl bei 6 verschiedenen Drucken.



Figur 13

$\gamma/\gamma(p=0)$ als Funktion des Druckes in In-14%Tl.

Der zuverlässigste Literaturwert für reines Indium beträgt $d \ln \gamma / d \ln V = 2,2 \pm 0,4$ [11], deckt sich also gut mit unseren Messergebnissen. Der theoretisch aus einem Modell freier Elektronen abgeschätzte Wert von $2/3$ hingegen liegt um einiges zu tief.

Die Ergebnisse lauten:

	$d \ln \gamma / d \ln V$	$-d \ln \gamma / d p$
In-14%Tl	$1,9 \pm 0,4$	$4,1 \pm 0,8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ dyn}^{-1}$
In-7%Pb	$1,8 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ dyn}^{-1}$

3. Druckabhängigkeit des Restwiderstandes in In-14%Tl

Da uns eine Theorie für die Druckabhängigkeit des Restwiderstandes fehlt, müssen wir uns ganz auf den experimentell bestimmten Wert verlassen.

Der Einfluss von Druck auf den elektrischen Widerstand wurde nur an einer Legierung gemessen. Bei einem Druck von 1400 atm. konnte bei $4,2^\circ \text{K}$ eine Erniedrigung des elektrischen Widerstandes von

$$\Delta R/R|_{1400 \text{ atm.}} = -4,1 \pm 1,0 \cdot 10^{-3}$$

festgestellt werden. Unter der Annahme, der Widerstand verlaufe linear mit dem Druck, ergibt sich daraus

$$d \ln R / d p = -3,0 \pm 0,7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ dyn}^{-1}.$$

Wie oben gezeigt wurde, setzt sich diese Widerstandsänderung zusammen aus der gesuchten Änderung des spezifischen Widerstandes ρ und einem Anteil, welcher von der Veränderung der Geometrie unter Druck herrührt.

Wir erhalten

$$d \ln \rho / d p = -3,7 \pm 0,7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ dyn}^{-1}$$

für die Druckabhängigkeit und

$$d \ln \rho / d \ln V = 1,7 \pm 0,3$$

wenn zur Umrechnung die Kompressibilität des reinen Indiums eingesetzt wird.

Genau genommen wurde in diesem Experiment nicht der Restwiderstand, sondern der elektrische Widerstand bei der endlichen Temperatur von $4,2^\circ \text{K}$ gemessen. Es

muss daher überprüft werden, ob die Druckabhängigkeit des verbleibenden thermischen Widerstandsanteils noch in Rechnung gezogen werden muss. Da der thermische Beitrag zum elektrischen Widerstand bei tiefen Temperaturen in guter Näherung mit $(T/\theta_D)^5$ verläuft (θ_D ist die Debye-Temperatur), ist zu erwarten, dass die Druckabhängigkeit der Debye-Temperatur [12] stark ins Gewicht fällt. Eine Abschätzung zeigt aber, dass dieser Beitrag zur Widerstandsänderung unter Druck etwa tausendmal kleiner ist als der gemessene Effekt. Er kann vernachlässigt werden.

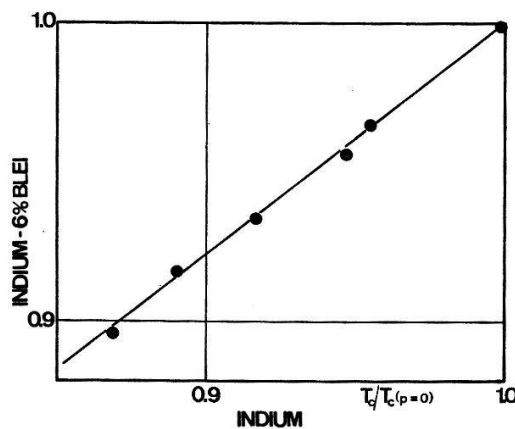
4. Druckabhängigkeit der kritischen Temperatur

Dieses Experiment ist anfänglich lediglich als Hilfsmittel zur Druckbestimmung ausgeführt worden.

Eine erste Messung wurde an Indium mit 14 Atomprozent Thallium gemacht. Sie ergab für dT_c/dp innerhalb der Messgenauigkeit denselben Wert wie für reines Indium.

Ein Experiment an Indium mit 9% Blei zeigte, dass die Druckabhängigkeit der Sprungtemperatur in der Legierung wesentlich von derjenigen der reinen Substanz abweichen kann. Deshalb haben wir am Legierungssystem Indium-Blei eine ganze Messreihe ausgeführt. Es wurden Legierungen in der Indium-Phase untersucht bis zu einer Konzentration von zehn Prozent.

In der Figur 14 ist die kritische Temperatur von Indium mit 6% Blei – normiert auf den T_c -Wert bei Atmosphärendruck – gegen die normierte kritische Temperatur von reinem Indium beim entsprechenden Druck aufgetragen.



Figur 14

Relative Änderung der kritischen Temperatur unter Druck für Indium mit 6 Atomprozent Blei im Vergleich zum reinen Indium.

Bei gleicher Druckabhängigkeit der Sprungtemperatur in beiden Substanzen müsste sich eine Gerade unter 45° ergeben. Dies ist weder in der gegebenen Darstellung der Fall, noch in einer Darstellung, wo die absoluten Temperaturänderungen aufgetragen sind.

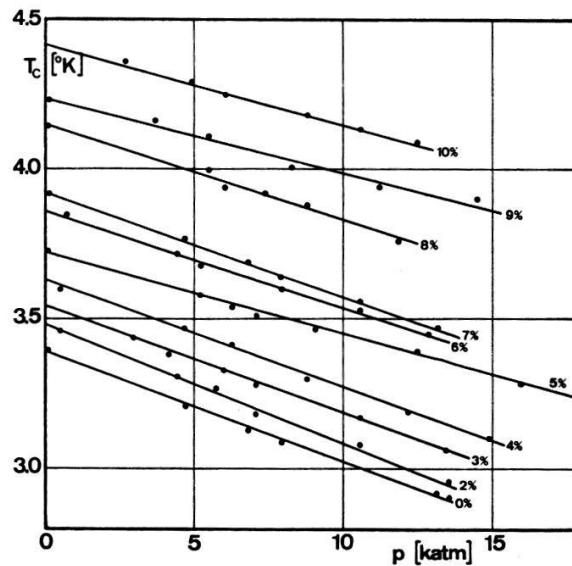
Aus der Sprungpunktserniedrigung der Eichsubstanz wurde der Druck ausgerechnet nach der Formel von JENNINGS und SWENSON [7], welche heisst

$$T_c(p)|_{In} = 3,403 - 4,36 \cdot 10^{-5} p + 5,2 \cdot 10^{-10} p^2 \quad (13)$$

p muss in Atmosphären eingesetzt werden. Diese empirische Formel ist aus Messergebnissen bis zu 10000 Atmosphären bestimmt worden. BUCKEL und GEY [14] haben aber gezeigt, dass die Formel bis zu weit höheren Drucken angewendet werden darf. Bei unseren Drucken von höchstens 20000 Atmosphären kann die Formel bedenkenlos verwendet werden.

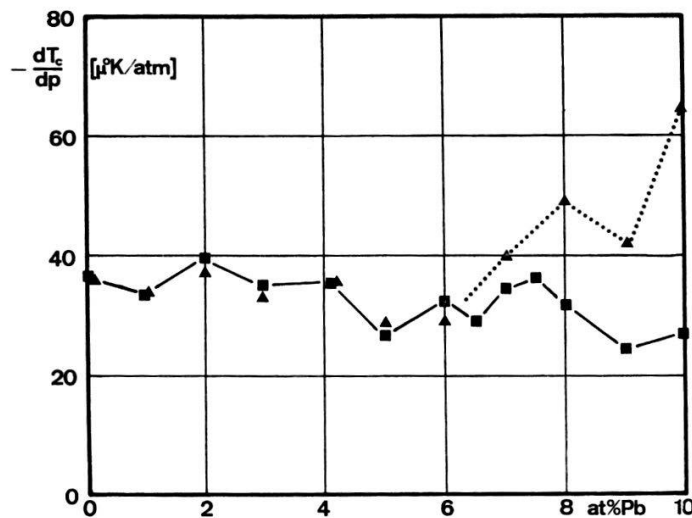
Figur 15 zeigt die Ergebnisse für die ganze Versuchsreihe.

Durch die Messpunkte sind mit Hilfe eines Ausgleichsprogrammes¹⁾ sowohl Geraden als auch Kurven zweiten Grades gelegt worden. Die Approximation durch Geraden hat sich in den meisten Fällen als besser erwiesen. Deshalb sind in der Figur Geraden eingezeichnet. Ihre Steigungen geben die gesuchten Werte von dT_c/dp . Diese



Figur 15

Kritische Temperatur als Funktion des Druckes im System Indium-Blei.



Figur 16

Druckabhängigkeit der kritischen Temperatur im System Indium-Blei. — und ■ direkte Messungen dieser Arbeit; ···· und ▲ Ergebnisse aus Magnetostruktionsmessungen von BRÄNDLI [15].

¹⁾ Dieses Programm ist von G. BRÄNDLI in Algol-Sprache aufgestellt worden.

sind in der Figur 16 als Funktion der Legierungskonzentration dargestellt (untere Kurve).

Da konsequenterweise auch der Verlauf für die Eichsubstanz in Figur 15 durch eine Gerade dargestellt worden ist, liegt der Wert dT_c/dp für reines Indium in der Figur etwas tiefer als der durch Formel (13) gegebene Wert.

Die Dreiecksfiguren und die punktierte Kurve in Figur 16 geben Vergleichswerte, welche BRÄNDLI [15] aus Magnetostruktionsmessungen an den gleichen Legierungen gewonnen hat. Bis zu Konzentrationen von 6% stimmen die Resultate gut überein. Bei höheren Zulegerungen zeigen sich beträchtliche Abweichungen.

V. Diskussion

1. Ginzburg-Landau-Parameter

In der folgenden Tabelle sind die experimentellen Resultate für die vier untersuchten Legierungen zusammengestellt.

Für die Legierung In-14%Tl sind alle Grössen, welche in der Gleichung (10) vorkommen, experimentell bestimmt worden. Die Grösse κ_0 für das reine Indium wurde aus der Literatur [6] entnommen. Sie ist in der vorhergehenden Arbeit [5] bestätigt worden. Die Gleichung (10) mit den zugehörigen experimentellen Werten für Indium mit 14 Atomprozent Thallium lautet

$$d \ln \kappa / d \ln V = (\kappa_0 / \kappa) (d \ln T_c / d \ln V + 1 - d \ln \rho_0 / d \ln V) + 1/2 d \ln \gamma / d \ln V + d \ln \rho_0 / d \ln V$$

linke Seite der Gleichung: $2,6 \pm 0,5$

rechte Seite der Gleichung:

$$0,1 (5,7 \pm 0,6 + 1 - 1,7 \pm 0,3) + (1,0 \pm 0,2) + (1,7 \pm 0,3) = 3,2 \pm 0,6 .$$

κ beträgt in der betrachteten Legierung 0,82 bei $T = T_c$ und Atmosphärendruck. Für κ_0 setzen wir $0,082 \pm 0,03$ ein, was ziemlich genau einem Mittelwert aus den Literaturwerten entspricht. Daraus ergibt sich für κ_0/κ der Wert 0,1.

Die Übereinstimmung zwischen den beiden Seiten der Gleichung ist gut.

BRÄNDLI [16] hat aus Magnetostruktionsmessungen die Druckabhängigkeit des G-L-Parameters indirekt bestimmt. Seine Werte sind zumindest von der gleichen Grössenordnung wie die direkt bestimmten.

Was im vorliegenden Experiment gemessen wurde, ist nicht die Volumen-, sondern die Druckabhängigkeit von κ , ρ_0 , T_c und γ . Zur Umrechnung muss durch die Kompressibilität dividiert werden. Wir haben dafür den Tieftemperaturwert der Kompressibilität von reinem Indium eingesetzt [9]²⁾. Eine grobe experimentelle Bestimmung an Indium-Legierungen, die in Zusammenarbeit mit BRÄNDLI durchgeführt worden ist [17], zeigt, dass die Kompressibilität der Legierungen kaum stark von derjenigen der Grundsubstanz abweicht.

Die gute Übereinstimmung der beiden Seiten von Gleichung (10) bei Einsetzen der experimentellen Daten beweist, dass auch für Druckeffekte die Formel von

²⁾ Dieser ist von ANDERSON [9] aus Messungen an Einkristallen [19] für den polykristallinen Fall umgerechnet worden.

Tabelle

Legierung	$\kappa(T_c)$	$d \ln \kappa / dp$	$d \ln \gamma / dp$	$d \ln \rho / dp$	$d \ln T_c / dp$
In-14%Tl	0,82	$-5,6 \pm 1,0 \cdot 10^{-12}$	$-4,1 \pm 0,8 \cdot 10^{-12}$	$-3,7 \pm 0,7 \cdot 10^{-12}$	$-13 \cdot 10^{-12}$
In-5%Pb	0,78	$-4,0 \pm 1,0 \cdot 10^{-12}$	—	—	$-7,4 \pm 0,4 \cdot 10^{-12}$
In-7%Pb	1,06	$-6,6 \pm 0,6 \cdot 10^{-12}$	$-3,9 \pm 0,4 \cdot 10^{-12}$	—	$-9,0 \pm 0,5 \cdot 10^{-12}$
In-9%Pb	1,15	$-6,7 \pm 0,6 \cdot 10^{-12}$	—	—	$-6,0 \pm 1,0 \cdot 10^{-12}$

 p in c.g.s.-Einheiten

Legierung	$d \ln \kappa / d \ln V$	$d \ln \gamma / d \ln V$	$d \ln \rho / d \ln V$	$d \ln T_c / d \ln V$
In-14%Tl	$2,6 \pm 0,5$	$1,9 \pm 0,4$	$1,7 \pm 0,3$	5,7
In-5%Pb	$1,9 \pm 0,5$	—	—	$3,4 \pm 0,2$
In-7%Pb	$3,1 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,2$	—	$4,2 \pm 0,2$
In-9%Pb	$3,1 \pm 0,3$	—	—	$2,7 \pm 0,5$

GOODMAN [3] (Formel (1) dieser Arbeit) eine gute Beschreibung des G-L-Parameters liefert.

Da in unseren Legierungen der G-L-Parameter monoton mit dem Druck abgenommen hat, können wir erwarten, dass ein solcher Typ-II-Supraleiter bei genügend hohem Druck in einen Supraleiter erster Art verwandelt wird. PALMY [18] hat darauf hingewiesen, dass in gewissen Substanzen auch der umgekehrte Fall eintreten kann. Dies ist dann wahrscheinlich, wenn im betreffenden Material (das ein hohes κ_0 und einen kleinen Restwiderstand haben soll) die Sprungtemperatur mit zunehmendem Druck ansteigt. Dieses Anwachsen des G-L-Parameters unter Druck ist jedoch noch nicht nachgewiesen worden.

2. Kritische Temperatur

In der Darstellung von dT_c/dp gegen die Konzentration (Figur 16) fallen zwei Dinge auf: erstens der Zickzackverlauf, welcher sowohl in den direkten Messungen dieser Arbeit als auch in den Vergleichswerten von Brändli vorhanden ist und zweitens die starke Abweichung von Brändlis Resultaten oberhalb etwa 6 Prozent Blei.

Beides konnte bis jetzt nicht erklärt werden.

Zur Erklärung des Zickzackverlaufes in dT_c/dp wäre es wichtig zu wissen, ob schon im Verlauf von T_c selbst gegen die Konzentration etwas Ähnliches vorhanden ist. Die Darstellung unserer T_c -Messwerte und derjenigen von BRÄNDLI lässt nichts derartiges erkennen. Nur durch wesentlich grössere Messgenauigkeit könnte diese Frage beantwortet werden. Zur Erklärung der Abweichung oberhalb 6% ist es wichtig, die wesentlichen Unterschiede zwischen den beiden Messmethoden zu erkennen:

Die direkte Messmethode der vorliegenden Arbeit gibt Resultate für T_c bei Drucken von einer Atmosphäre bis zu über 15000 Atmosphären. Die Messpunkte im $T_c(p)$ -Diagramm werden durch eine Gerade approximiert. Ihre Steigung wird als mittlere Druckabhängigkeit der Sprungtemperatur ins Schlussresultat eingesetzt. Man misst also eine über ein breites Druckintervall gemittelte Steigung unter der Annahme, der Verlauf weiche nicht stark von einer Geraden ab. Eine von der mittleren Steigung abweichende Anfangssteigung würde nicht erkannt.

Bei der Magnetostruktionsmethode auf der andern Seite wird kein Druck angelegt ausser einem kleinen Felddruck, welcher vernachlässigbar klein ist. Man misst hier also eher eine Anfangssteigung. Gemessen wird im Magnetostruktionsexperiment die Druckabhängigkeit des kritischen Feldes. Sie ergibt sich aus der totalen Magnetostruktion, welche beim Übergang der Probe vom vollkommen supraleitenden in den vollkommen normalleitenden Zustand stattfindet. Auf die Druckabhängigkeit der kritischen Temperatur wird geschlossen durch Zuhilfenahme der kritischen Feldkurve $H_c(T)$. Dabei müssen über deren Verlauf gewisse Voraussetzungen gemacht werden, welche sich nicht ohne weiteres überprüfen lassen (die Krümmung der Kurve am absoluten Nullpunkt wird als unabhängig vom Druck vorausgesetzt). Es müsste untersucht werden, ob diese Annahme oberhalb einer bestimmten Konzentration nicht mehr gerechtfertigt ist.

Ich möchte an dieser Stelle allen denen danken, welche zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonderer Dank gebührt meinem Chef, Herrn Prof. Dr.

J. L. OLSEN, der mir mit Ideen und Unterstützung stets beigestanden ist und mir ein selbständiges und freies Arbeiten ermöglicht hat.

C. PALMY hat mich in die Geheimnisse der hohen Drucke eingeweiht. G. BRÄNDLI hat an einigen meiner Legierungen Magnetostruktionsmessungen ausgeführt und mir Legierungen und Resultate stets bereitwillig zur Verfügung gestellt. Er hat mir auch bei der Niederschrift dieser Arbeit mit Ratschlägen und Diskussionen viel geholfen.

Herr A. VOGELSANGER hat beim Bau meiner Apparaturen stets prompt und zuverlässig mitgeholfen. Dank Herrn W. WERNLI war immer genügend flüssiges Helium und flüssiger Stickstoff vorhanden.

Die Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds finanziert.

Literatur

- [1] Review-Artikel: M. LEVY and J. L. OLSEN in: *Physics of High Pressures and the Condensed Phase* (ed. by A. van Itterbeek), p. 525ff. (1965); R. I. BOUGHTON, J. L. OLSEN, C. PALMY in Gorter: *Progress in Low Temperature Physics*, Bd. VI (North Holland Publishing Company, Amsterdam) (erscheint ca. Ende 1969).
- [2] L. P. GORKOV, Soviet Phys. J.E.T.P. 37/10, 998 (1960).
- [3] B. B. GOODMAN, I.B.M. J. Res. Devel. 6, 63 (1962).
- [4] E. A. LYNTON, *Hochschultaschenbücher*, Bd. 74*, 63 (1966).
- [5] E. FISCHER, Helv. phys. Acta 42, 1003 (1969); E. FISCHER, J. L. OLSEN, H. P. VIELI, Phys. Lett. 25A, 261 (1967).
- [6] E. A. LYNTON, *Hochschultaschenbücher*, Bd. 74*, 65 (1966).
- [7] L. D. JENNINGS and C. A. SWENSON, Phys. Rev. 112, 31 (1958).
- [8] B. G. LAZAREV and L. S. KAN, J.E.T.P. USSR 14, 439 (1944).
- [9] O. L. ANDERSON in: *Physical Acoustics*, ed. by Warren P. Mason, Vol. III, Part B (Academic Press, New York and London 1965).
- [10] J. M. LOCK, A. B. PIPPARD, D. SHOENBERG, Proc. Camb. Phil. Soc. 47, 811 (1951).
- [11] J. G. COLLINS, J. A. COWAN, G. K. WHITE, Cryogenics 7, 219 (1967).
- [12] C. KITTEL, *Introduction to Solid State Physics*, 3rd edition, p. 182ff. (1967).
- [13] J. BARDEEN, L. N. COOPER, J. R. SCHRIEFFER, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- [14] W. BUCKEL und W. GEY, Z. Phys. 176, 336 (1963).
- [15] G. BRÄNDLI, private Mitteilung; G. BRÄNDLI, F. D. ENCK, E. FISCHER, R. GRIESEN, Proceedings of the LT XI, Vol. 2, p. 969 (1968).
- [16] G. BRÄNDLI, F. D. ENCK, E. FISCHER, J. L. OLSEN, Helv. phys. Acta 41, 706 (1968).
- [17] Nicht publiziert.
- [18] C. PALMY, private Mitteilung.
- [19] D. R. WINDER and C. S. SMITH, Phys. Chem. Solids 4, 128 (1958).