

Zur Frage der Supraleitfähigkeit von Störstellen-Halbleitern (PbS)

Von E. JUSTI und HERMANN SCHULTZ

Aus dem Institut für technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforschg. **8a**, 149—155 [1953]; eingegangen am 29. November 1952)

Aufgedampfte PbS-Schichten mit S-Überschuß oder geringem Pb-Überschuß zeigen keine Supraleitung, sondern einen mit sinkender Temperatur schließlich beschleunigten Widerstandsanstieg bis zum Isolator. Dagegen beobachtet man bei höheren Pb-Überschüssen durchweg Supraleitung, beginnend mit einem zunächst steilen Widerstandsabfall bei 7,26° abs., — der Pb-Sprungtemperatur —, der auf das Vorhandensein kleiner Ausscheidungen metallischen Bleis zurückgeführt wird. Daran schließt sich ein mehr oder weniger breites T -Intervall, in dem der restliche Ohmsche Widerstand allmählich auf null abnimmt. Die Diskussion dieses Sprungkurveinteils in Abhängigkeit von der Belastungsstärke auf Grund der v. Laueschen phänomenologischen Theorie macht es zumindest wahrscheinlich, daß dieser Übergang zur völligen Supraleitfähigkeit nicht durchgehenden dünnen Fäden von metallischem Pb zuzuschreiben ist, sondern dem PbS selbst mit einer Trägerkonzentration von 10^{20} — 10^{21} Elektronen/cm³. Eine solche Trägerkonzentration entspricht gerade dem Erwartungswert der Heisenberg-Koppeschen Supraleitungstheorie. Vom Standpunkt der Bornschen Theorie dagegen ist die Supraleitung des PbS unverständlich. Eine weitere Deutungsmöglichkeit wäre diejenige supraleitender Kontakte zwischen den Pb-Inseln, für welche Möglichkeit theoretisch noch nicht verständliche Beobachtungen von W. Meißner und E. Justi angeführt werden. — Insofern kann die Frage, ob auch Halbleiter wie PbS supraleitfähig werden können, noch nicht als sicher positiv entschieden angesehen werden.

1. Problemstellung

Die elektrische Supraleitfähigkeit wurde bisher an reinen Metallen, Legierungen, intermetallischen Verbindungen und an metallisch leitenden Verbindungen zwischen Metallen und Metalloiden (z. B. CuS und NbN) beobachtet. Eine bisher ungeklärte Frage ist es, ob außerdem Stoffe, die im modernen Sinne als Halbleiter, insbesondere als Störstellenhalbleiter und speziell als entartete Störstellenhalbleiter anzusprechen sind, die Erscheinung der Supraleitung zeigen können.

H. Hintenberger und E. Justi haben diese Frage schon 1942 — auf eine Anregung von W. Schottky hin — am PbS zu untersuchen begonnen, wobei sich Hintenberger auf seine experimentellen Erfahrungen bei seinen bekannten Untersuchungen stützen konnte, in denen er am PbS erstmals den Typus des amphoteren Halbleiters verifiziert¹. Diese Messungen, die schon 1942 wesentliche Ergebnisse gebracht hatten, wurden durch die Zerstörung des Kälte-Laboratoriums der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt unterbrochen.

Durch die neueren theoretischen Arbeiten von Heisenberg² und von Born³ haben diese früher begonnenen Untersuchungen an PbS an Interesse noch gewonnen. Nach Heisenberg sollte eine Supraleitfähigkeit bei PbS-Proben hoher Störstellenkonzentration sehr wohl möglich sein, nach der Theorie von Born dagegen nicht, wie insbesondere eine theoretische Analyse von W. Schottky zeigt.

In der vorliegenden Arbeit werden diese Messungen erneut aufgenommen, vervollständigt und im Lichte der seither fortgeschrittenen Theorie des Leitungsmechanismus diskutiert.

Gegenüber den bisher bekannten mehr orientierenden Messungen, liegt das Schwergewicht der hier mitgeteilten Untersuchungen auf der Genauigkeit und Vollständigkeit der Widerstandsmessungen an einer größeren Zahl von Proben, deren Störstellengehalt (Blei- oder Schwefelüberschuß) systematisch variiert worden war.

Während der Durchführung der Messungen erschienen einige kurze Mitteilungen zur Supraleitfähigkeit von PbS von Darby, Hatton, Rollin⁴, Hatton, Rollin, Seymour⁵ und R. P. Hud-

¹ H. Hintenberger, Z. Physik **119**, 1 [1942].

² H. Koppe, Ergebn. exakt. Naturwiss. **23**, 283 [1950].

³ M. Born u. K. C. Cheng, Nature [London] **161**, 968 [1948]; **161**, 1017 [1948].

⁴ J. Darby, J. Hatton u. B. V. Rollin, Proc. phys. Soc., Sect. A **370**, 1181 [1950].

⁵ J. Hatton, B. V. Rollin u. E. F. Seymour, Proc. phys. Soc., Sect. A. **379**, 667 [1951].



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.

son⁶. Hinsichtlich Vollständigkeit und Gründlichkeit der Diskussion boten sie indessen keinen Anlaß, diese begonnene Arbeit nicht weiterzuführen.

Die Ergebnisse dieser Autoren werden zum Schluß mit den eigenen Messungen verglichen und diskutiert werden.

2. Leitungseigenschaften von PbS und ältere Supraleitungsuntersuchungen

PbS ist mit geringen Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung als amphoterer Störstellenhalbleiter anzusehen, wobei *Schwefel-*

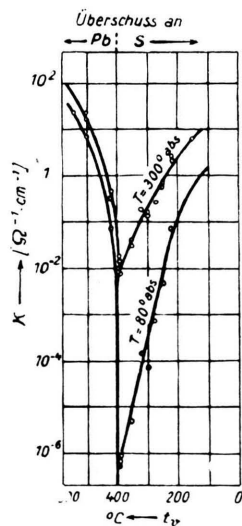


Abb. 1. Spezif. Leitfähigkeit von PbS als Funktion des Pb-Überschusses (links) oder Schwefelüberschusses (rechts). Durch Tempern im Hochvakuum wird aus der ursprünglich überschweifelten Schicht Schwefel ausgetrieben. Als Abszisse sind die Temperungstemperaturen aufgetragen.

überschuß *Mangel*leitung, *Blei*überschuß dageg. *Überschuß*leitung hervorruft. Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von PbS-Aufdampfschichten als Funktion des Blei- oder Schwefelüberschusses. Das scharfe Minimum der Leitfähigkeit ist einer PbS-Probe von annähernd stöchiometrischer Zusammensetzung zuzuordnen¹.

Das Energiebändermodell für PbS mit Pb-Störstellen ist in Abb. 2 angedeutet. Der Abstand zwischen dem obersten voll besetzten Band und dem darüber liegenden leeren Band ist nach neueren Arbeiten von Putley und Arthur⁷ 1,2 eV. Das beim PbS zu beobachtende metallische Verhalten wird einer sehr großen Störstellenkonzentration zugeschrieben, so daß die Entartungskonzentration der Leitungselektronen überschritten wird. Metallisches Verhalten wird nur bei Bleiüberschuß, nicht aber bei Schwefelüberschuß beobachtet.

⁶ R. P. Hudson, Proc. physic. Soc., Sect. A. **380**, 751 [1951].

⁷ E. H. Putley u. J. B. Arthur, Proc. physic. Soc., Sect. B **379**, 616 [1951].

Ältere Supraleitungsmessungen an PbS von McLennan⁸ und von Meißner⁹ sowie eine eigene Messung sind in Abb. 3 zusammengestellt. Bei der Probe PbS 1 von Meißner zeigte sich eine sprunghafte Abnahme des Widerstandes bei 7,3° abs., ohne daß der Widerstand bei weiterer Temperatursen-

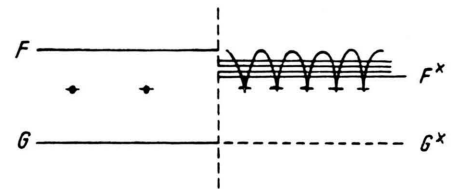


Abb. 2. Energiebändermodell des PbS nach W. Schottky; linke Hälfte: geringe Pb-Störstellendichte bei $T \rightarrow 0^{\circ}$, rechte Hälfte: große Pb-Störstellendichte bei $T \rightarrow 0^{\circ}$.

kung ganz auf Null herunterging [s. Abb. 3, PbS 1 (M)]. Da eine andere Probe von Meißner [PbS 3 (M) in Abb. 3] diesen Sprung nicht zeigte, führte Meißner das Verhalten seiner Probe 1 auf durchgehende Fäden von metallischem Blei zurück, da Blei bei 7,26° abs. supraleitend wird.

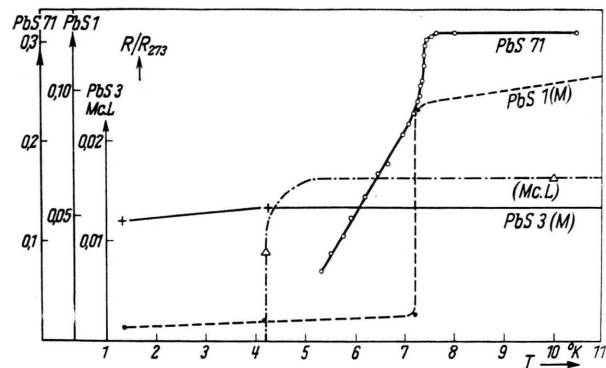


Abb. 3. Ältere Messungen an PbS von McLennan (McL.) und von W. Meißner (PbS 1 u. PbS 3) sowie eine eigene neue Kurve (PbS 71).

3. Experimentelles

Für die Untersuchungen wurden PbS-Aufdampfschichten benutzt, wie sie Hintenberger¹ mit Erfolg bei seinen Untersuchungen über die amphotere Halbleitung des PbS angewandt hatte. Der Vorzug der Aufdampfschichten liegt darin, daß man

⁸ J. C. McLennan, J. F. Allen u. J. O. Wilhelm, Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. III **24**, 53 [1930].

⁹ W. Meißner, H. Franz u. H. Westerhoff, Ann. Physik **17**, 593 [1933].

sehr bequem und sehr wirksam den Störstellengehalt der Probe beeinflussen kann. Durch Tempern in Schwefeldampf läßt sich Schwefel in die Schicht einbauen, durch Tempern im Hochvakuum wird je nach Höhe der Temperungstemperatur (s. Abb. 1) Schwefel ausgetrieben. Mit dieser Technik war es zum erstenmal gelungen, nicht nur Proben mit systematisch veränderlichem Störstellengehalt, sondern auch Proben von annähernd stöchiometrischer Zusammensetzung herzustellen. Wie das scharfe Minimum der Leitfähigkeit in Abb. 1 zeigt, kann bei diesen Präparaten eine große Homogenität nicht angezweifelt werden, andernfalls wäre das ungewöhnlich scharfe Leitfähigkeitsminimum zu einer schwachen Mulde verwischt. Aus diesem Grunde wurde den Aufdampfschichten der Vorzug vor geschmolzenen oder gesinterten Proben gegeben, wie sie vor der Erkenntnis des Begriffes eines „Störstellenhalbleiters“ u. a. Mc Lennan und Meißner benutzt hatten.

Für diese Entscheidung sprach auch die Überlegung, daß in einem kompakten Präparat mit seinem unvergleichlich größeren Querschnitt die statistische Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von durchgehenden Bleifäden unverhältnismäßig größer ist. Andererseits wurde die PbS-Schichtdicke nicht so klein gewählt, daß das Material der Unterlage die elektrischen Eigenschaften wesentlich modifizieren konnte.

Bezüglich der Einzelheiten der Probenherstellung sei auf die Veröffentlichung¹ hingewiesen. Das PbS wurde, wie dort näher ausgeführt ist, von einer Pt-Spirale aus auf die innere Wand eines Glasröhrchens gedampft; nach dem Temperungsprozeß, durch den der gewünschte Blei- oder Schwefelüberschuß hergestellt worden war, wurde das Röhrchen abgezogen. Die Glasröhrchen ($l = 10$ cm, $\varnothing = 0,7$ cm) enthielten 4 Pt-Einschmelzungen als Strom- und Potentialzuführungen für die Messung des elektrischen Widerstandes. Von einem Tempern der Proben vor der Messung, wie es bei Metallen zur Beseitigung von mechanischen Spannungen üblich ist, wurde abgesehen, da die Gefahr besteht, daß durch ein weiteres zusätzliches Tempern Schwefel aus der Schicht ausgetrieben wird, so daß der Störstellengehalt der Proben verändert wird.

Für die Messungen bei tiefen Temperaturen im Bereich von $5-10^0$ abs. wurde eine Desorptionsapparatur nach Justi¹⁰ benutzt. Die Versuchsanord-

nung war als Glasapparatur ausgeführt (s. Abb. 4). Die Probe befindet sich in einem kleinen Vakuummantelgefäß das mit etwa 10 g gut ausgeheizter Adsorptionskohle (AK II, IG-Farben) gefüllt wird. Mit sublimierendem Wasserstoff wird bis auf etwa 10^0 abs. vorgekühlt, wobei die Kohle etwa 7 l gasförmiges Helium adsorbiert. Nach der Evakuierung des Vakuummantels ließ sich bei der Desorption eine Temperatur von etwa 5^0 abs. erreichen. Durch gute thermische Isolation gelang es, den Wiederanstieg der Temperatur von 5 auf 10^0 abs. auf einen Zeitraum von 2 Stdn. auszudehnen, so daß Zeit genug vorhanden war, genaue Widerstandsmessungen mit dem Dießelhorst-Kompensator auszuführen. Für einige Meßpunkte wurde die Belastungsstromstärke im Verhältnis 1:10 verändert, um in bekannter Weise das Auftreten von dünnen supraleitenden Kurzschlußfäden zu erkennen, deren Sprungtemperatur über ihr zirkuläres Magnetfeld empfindlich von der Belastungsstromstärke abhängt.

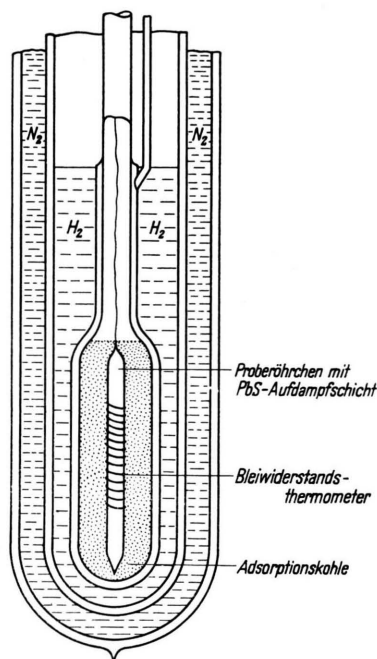


Abb. 4. Schnitt durch die Desorptions-Apparatur.

Zur Temperaturmessung von $7,26^0-10^0$ abs. diente ein Bleiwiderstandsthermometer, das bifilar auf das Proberöhrchen aufgewickelt war, für Temperaturen von $5^0-7,26^0$ abs. wurde die Suszeptibilitätsänderung eines paramagnetischen Salzes (Eisenammonalaun) als Temperaturindikator benutzt.

¹⁰ E. Justi, Z. Physik 87, 293 [1933].

Die Suszeptibilitätsänderungen wurden durch Gegeninduktionsmessungen mittels einer empfindlichen Wechselstrombrücke bestimmt. Für einige Übersichtsmessungen wurde auch ein kleines Gas-thermometer benutzt.

4. Zusammenstellung der Meßergebnisse

PbS-Proben mit Schwefelüberschuß oder mit sehr kleinem Pb-Überschuß zeigen Halbleiterverhalten. Ihr Widerstand steigt mit sinkender Temperatur stark an; sie werden bei tiefsten Temperaturen zum Isolator. Bis 1,3° abs. tritt keine Andeutung von Supraleitfähigkeit auf. Bei den Proben mit stärkerem Pb-Überschuß zeigt sich Supraleitfähigkeit. Für diese Proben sind die Meßergebnisse in den folgenden Kurven und Diagrammen zusammengestellt. Abb. 5 zeigt die Temperaturabhängigkeit des

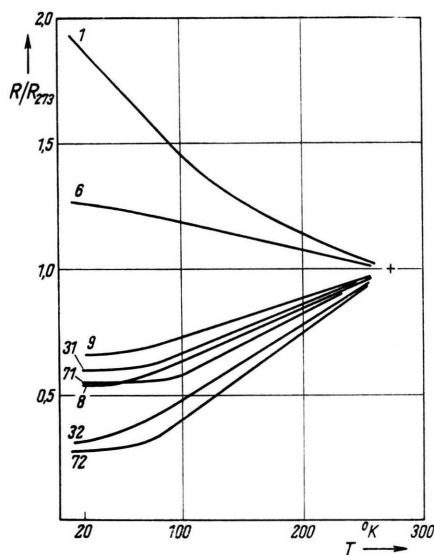


Abb. 5. Widerstandsverhältnis R/R_{273} verschieden stark überbleiter PbS-Proben als Funktion der absoluten Temperatur zwischen 10°—273° abs.

Widerstandes zwischen 10° abs. und 273° abs. Da die Absolutwerte der Widerstände von Probe zu Probe verschieden sind, wurden nicht diese, sondern das Verhältnis R/R_{273} aufgetragen. Bei Probe 1 und 6 steigt der Widerstand mit sinkender Temperatur; diese Proben nähern sich also dem Halbleiterverhalten. Alle anderen Proben zeigen metallisches Verhalten. Der metallische Temperaturkoeffizient nimmt in der Reihenfolge der Proben 9; 31; 71; 8; 32; 72; zu. In der folgenden Abb. 6 ist der Widerstandsverlauf im Temperaturbereich von 5—10° abs.

angegeben. Um wieder für alle Proben einen einheitlichen Maßstab zu haben, ist ebenfalls nicht der Absolutwert des Widerstandes aufgetragen, sondern R/R_{10} , das Verhältnis zum Widerstand kurz vor dem Beginn der Sprungkurve. Abb. 7 zeigt eine Messung, bei der der Widerstandsverlauf bei einer Probe im Gebiet des flüssigen Heliums bis zum vollstän-

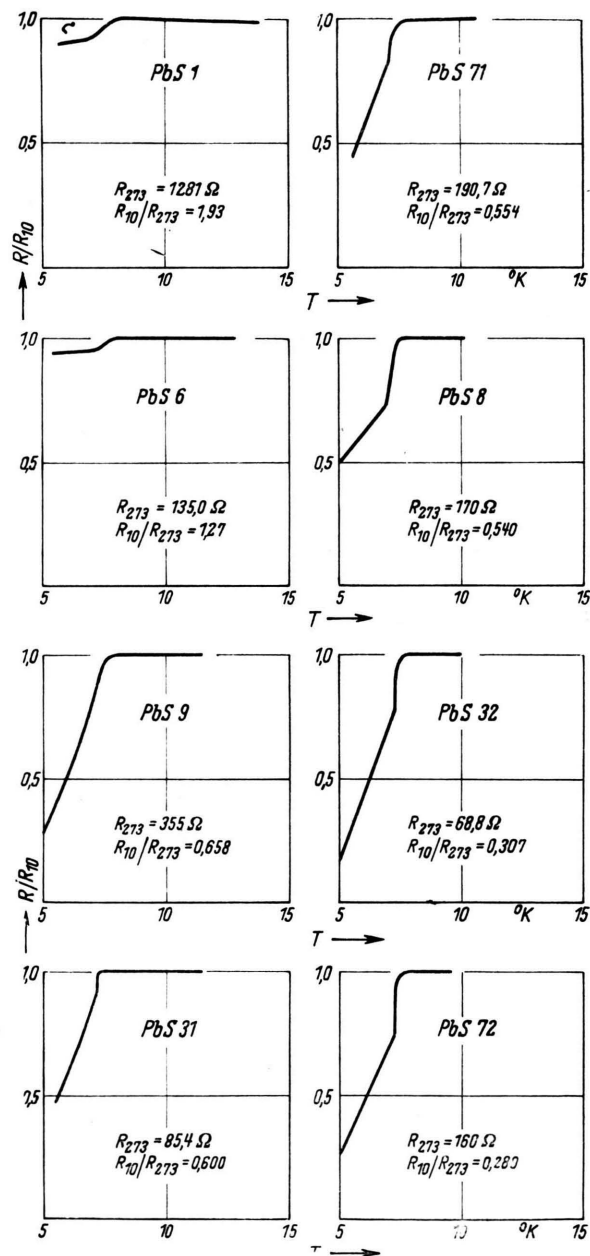


Abb. 6. Sprungkurven 8 verschiedener PbS-Präparate im Temperaturbereich von 5°—10° abs. Ordinate: Widerstandsverhältnis R/R_{10} , Abszisse: Temperatur.

digen Verschwinden bei etwa 2° abs. gemessen worden ist. Bei einigen Proben wurde versucht, den Widerstand auch oberhalb Zimmertemperatur, etwa bei 100°C und 150°C , zu messen. Dabei zeigte es sich, daß schon eine Erwärmung auf 100°C eine irreversible Änderung des Widerstandes hervorrief.

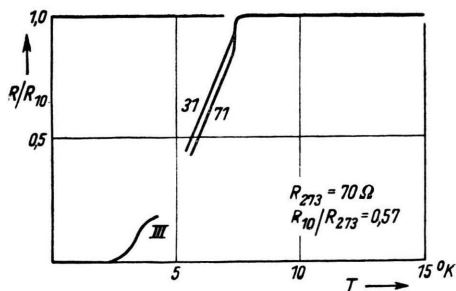


Abb. 7. Widerstandsverhältnis R/R_{10} von PbS III im Temperaturbereich von $2-4,2^{\circ}$ abs. nach älteren Messungen von Justi; ebenso von PbS 31 und PbS 71 nach neuen eigenen Messungen zwischen 5° und 15° abs. Abszisse: T° abs.

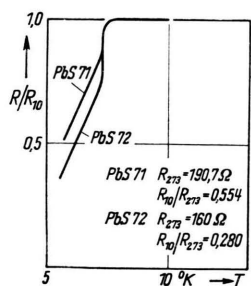


Abb. 8. Einfluß des Temperns auf die Form der Sprungkurve; PbS 71 wurde $\frac{1}{2}$ Stde. auf 100°C gehalten und zeigte dann die mit PbS 72 bezeichnete Sprungkurve. Ordinate: Widerstandsverhältnis R/R_{10} , Abszisse: T° abs.

einmal in ein besonderes Diagramm zusammengefaßt (Abb. 8).

Bei Probe 31 wurde auch der Einfluß eines homogenen longitudinalen Magnetfeldes im Bereich von $5-7^{\circ}$ abs. für einige Meßpunkte ermittelt. In Abb. 9 ist die Erhöhung des Widerstandes durch Feldstärken, die für Blei überkritisch sind, angegeben. Die kritischen Feldstärken für Blei als Funktion der Temperatur sind durch eine eingezeichnete Leiter angegeben.

5. Diskussion der Meßergebnisse

Die mitgeteilten Untersuchungen zeigen, daß reines, stöchiometrisch zusammengesetztes PbS sowie PbS mit Schwefelüberschuß sicher nicht supraleitend werden. Supraleitung tritt dagegen bei PbS-Proben mit Pb-Überschuß und metallischem Lei-

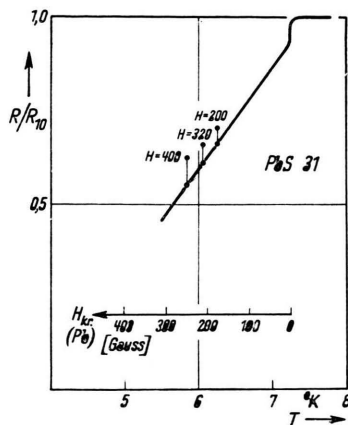


Abb. 9. Einfluß eines longitudinalen äußeren Magnetfeldes H (Gauß) auf den Widerstand von PbS 31 im Sprunggebiet. Ordinate: R/R_{10} , Abszisse: T° abs. zwischen 4° und 8° abs. Als Nomogramm dargestellt ferner das kritische Magnetfeld von PbS als Funktion von T° abs.

tungscharakter auf. Die Sprungkurven zeigen die über mehrere Temperaturgrade verlaufende breite Form, wie sie bei Legierungen und chemischen Verbindungen häufiger beobachtet werden. Der Widerstandsabfall beginnt bei etwa $7,3^{\circ}$ abs., bei einem Teil der Proben mit einem fast un stetigen Abfall um 10 bis 30%. Da dieser erste Widerstandssprung bei der Sprungtemperatur des reinen Bleies ($7,26^{\circ}$ abs.) auftritt, ist zu vermuten, daß diese Proben nicht nur atomare Bleistörstellen, sondern auch kleine Bleikriställchen enthalten, die bei $7,26^{\circ}$ supraleitend werden.

An diesen ersten sprunghaften Abfall schließt sich eine breite, kontinuierliche Übergangskurve an. Erst bei etwa 2° abs. wird der Widerstand unmeßbar sein. Wir haben nun möglichst genau die Frage untersucht, ob dieser breite Teil der Übergangskurve etwa auf die Wirkung von dünnen Bleifäden zurückzuführen ist, bei denen die Sprungtemperatur durch eine hohe Stromdichte nach tieferen Temperaturen hin verschoben ist; ähnliche Fälle sind häufiger beobachtet worden.

Beim Auftreten dünner supraleitender Kurzschlußfäden muß die Sprungkurve eine starke Abhängigkeit von der Belastungsstromstärke zeigen.

Denn nach der Silsbeeschen Hypothese kommt die Aufhebung der Supraleitfähigkeit durch den Belastungsstrom dadurch zustande, daß das Magnetfeld an der Oberfläche eines zylindrischen Drahtes

$$H = \frac{0.2 \cdot J}{r} \text{ [Gauß]}$$

den kritischen Wert H_k überschreitet. Für sehr dünne Stromfäden genügen schon verhältnismäßig kleine Ströme, um eine merkliche Verschiebung der Sprungtemperatur hervorzurufen. Für den Grenzfall extrem dünner Supraleiter, d. h. wenn die Dicke des Leiters klein gegen die „Eindringtiefe“ des Suprastromes ist, gilt allerdings die obengenannte Beziehung (Silsbeesche Hypothese) nicht mehr. Wie v. Laue¹¹ gezeigt hat, folgt für diesen Fall aus der phänomenologischen Supraleitungstheorie, daß die kritische Strombelastung wesentlich kleiner ist, als nach der Silsbeeschen Hypothese zu erwarten ist. Die Sprungtemperatur extrem dünner supraleitender Fäden ($2r < 10^{-5}$ cm) sollte aber ebenfalls empfindlich auf Änderungen des Belastungsstromes reagieren. Wir haben daher für eine Reihe von Meßpunkten die Belastungsstromstärke im Verhältnis 1:10 verändert. In Abb. 10 ist ein Teil der Sprung-

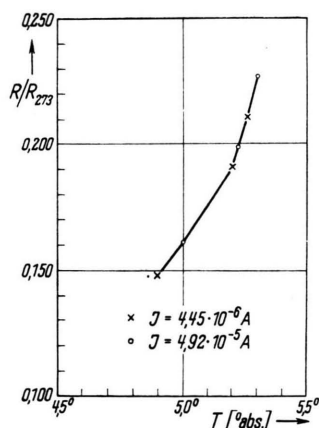


Abb. 10. Sprungkurve von PbS 9 bei verschiedenen Belastungsstromstärken; (x) $I = 4,45 \cdot 10^{-6}$ Amp., (o) $I = 4,92 \cdot 10^{-5}$ Amp.; Ordinate: R/R_{273} , Abszisse: T° abs. zwischen 4,5 und 5,5°.

kurve von PbS 9 stark vergrößert dargestellt. Die durch Kreise dargestellten Meßpunkte sind bei einem Belastungsstrom von $J = 4,9 \cdot 10^{-5}$ Amp. aufgenommen, die durch Kreuze dargestellten Meß-

punkte bei einer rund 10mal kleineren Stromstärke von $J = 4,5 \cdot 10^{-6}$ Amp. Die bei verschiedenen Belastungsstromstärken aufgenommenen Meßpunkte liegen praktisch auf dem gleichen Kurvenzug. Dagegen bewirken äußere magnetische Längsfelder bis zu 400 Gauß eine durchaus meßbare Verschiebung der Sprungkurve (Abb. 10). Die breite Form der Sprungkurve ist also zweifellos nicht auf die Wirkung des Belastungsstromes zurückzuführen und damit erscheint es mindestens als sehr unwahrscheinlich, daß dünne Bleifäden den breiten Ast der Sprungkurve verursacht haben¹².

Eine Sprungkurve, wie sie etwa PbS 9 zeigt, läßt sich demnach als Supraleitfähigkeit von PbS mit bestimmtem Störstellengehalt deuten. Der bei einigen Proben bei 7,3° abs. auftretende Sprung könnte dann als zusätzliche Überlagerung durch den Einfluß kleiner Blei-Inseln angesehen werden. Für diese Deutung spricht, daß der Widerstand bei Heliumtemperaturen unmeßbar klein wird, was bei einzelnen Blei-Inseln oder nicht durchgehenden Fäden nach dem gegenwärtigen Stand der Theorie nicht zu erwarten ist.

Daß die Supraleitung nur bei Bleisulfidproben mit bestimmtem Störstellengehalt auftritt, könnte man mit den Vorstellungen der Heisenbergschen Supraleitungstheorie verstehen. Danach soll für das Zustandekommen der Supraleitfähigkeit die Coulombsche Wechselwirkung der Elektronen maßgeblich sein, und es ergibt sich eine gewisse günstigste Elektronenkonzentration für den Eintritt der Supraleitfähigkeit, die etwa bei 1/10 bis 1/100 der Gitterpunktzahl liegt, was einer Elektronenkonzentration von etwa 10^{20} bis 10^{21} (1/cm³) entspricht.

Andererseits würde eine Supraleitfähigkeit von PbS bestimmter Störstellenkonzentration gegen die Bornsche Supraleitungstheorie sprechen. In dieser entsteht der Supraleitungseffekt durch die Überlappung zweier Brillouin-Zonen, was beim PbS nicht der Fall ist.

Die Frage der Supraleitfähigkeit von PbS ist in jüngster Zeit mehrfach diskutiert worden. So fand Hudson mit Hilfe von Gegeninduktionsmessungen (Meißner-Effekt) bei einigen Proben Spureneffekte in der Gegend des Bleisprungpunktes; diese Proben zeigten röntgenographisch auch Spuren von metallischem Blei. Hatton, Rollin u. Seymour⁵

¹¹ M. v. Laue, Theorie der Supraleitfähigkeit, Springer-Verlag 2. Aufl. 1949.

¹² Betreffend eine genauere Diskussion auch unter Berücksichtigung einer sehr kleinen mit der Eindring-

tiefe vergleichbaren Dicke der Pb- bzw. Stromfäden vgl. die Dissertation von Hermann Schultz, Braunschweig 1952.

untersuchten zwei natürliche Bleiglanzproben, die Mangleitung (also Schwefelüberschuß) zeigten und nicht supraleitend wurden. In einer vorangegangenen Untersuchung hatten diese Autoren an PbS, PbSe, PbTe Supraleitung bei etwa 5° abs. gefunden. Sie schlossen sich jedoch der Meinung von R. P. Hudson an, daß die Supraleitung ihrer Proben durch Blei vorgetäuscht worden sei¹³.

Auch bei den von uns untersuchten Präparaten müssen wir das Auftreten von Blei-Inseln annehmen, jedoch läßt sich der ganze Verlauf der Sprungkurven nicht durch Bleiinseln oder Bleifäden deuten. Wie wir es ausführlich diskutiert haben, spricht vieles dafür, daß PbS-Proben geeigneter Störstellenkonzentration echte Supraleitung zeigen.

Die einzige weitere Deutung, die wir für möglich und sogar wahrscheinlich halten, bestände darin, daß sich zwischen einzelnen Blei-Inseln supraleitende Kontaktstellen bilden. Es ist bekannt, daß ein Kontakt aus zwei supraleitenden Metallen ebenfalls voll supraleitend werden kann (Holm und Meißner¹⁴), obwohl Kontakte aus zwei sich berührenden Metallen stets mit dünnen Gashäuten, wenn nicht gar mit echten Oxyd- oder Sulfidschichten bedeckt sind. Nach unveröffentlichten Beobachtungen von Justi zeigen Ringe aus feinkörnigem NbH₃, die sich zwischen den Fingern zerreiben lassen, bei denen also eine ungeheuer große Zahl von Kontaktstellen auftritt, echte Supraleitung und lassen die Erzeugung von Supradauerströmen zu. Meißner berichtete¹⁵, daß auch Bleikontakte mit dicken Oxydschichten supraleitend werden können¹⁶. Auf Grund dieser theoretisch noch nicht verstandenen Beobachtungen, halten wir es auch für denkbar, daß nach einem theoretisch noch nicht verständlichen Mechanismus Supraleitung zwischen den erwähnten Blei-Inseln stattfindet.

6. Zusammenfassung

Im vorangehenden wird über Versuche an aufgedampften PbS-Schichten berichtet, wie sie H. Hin-

tenberger früher zum Nachweis der amphoteren Leitfähigkeit präpariert hat. Genaue und vollständige Widerstandsmessungen zeigen, daß PbS-Präparate von annähernd stöchiometrischer Zusammensetzung und Präparate mit Schwefelüberschuß ebenso wie die von Meißner früher untersuchte stark metallische Probe (großer Bleiüberschuß!) keine Supraleitfähigkeit zeigt.

PbS-Präparate mit einem mäßigen Bleiüberschuß und metallischem Verhalten zeigen Übergangskurven, die deutlich in zwei Teile zerfallen: Bei sinkender Temperatur tritt zunächst bei der Sprungtemperatur des reinen Bleies ein fast unetstetiger Widerstandsabfall von 10–30% ein, an den sich nach tieferen Temperaturen hin ein verlangsamter flacherer Abfall anschließt. Der erste steile Abfall wird in Übereinstimmung mit anderen Autoren dem Auftreten von Blei-Inseln zugeschrieben. Die eingehende Diskussion zeigt, daß die geringe Stromstärkenabhängigkeit des flachen Teiles der Sprungkurve mit der Vorstellung durchgehender dünner Bleifäden quantitativ nicht vereinbar ist, so daß es wahrscheinlich erscheint, daß der untere Teil der Sprungkurve dem PbS-Störstellenhalbleiter von geeigneter Störstellenkonzentration zuzuschreiben ist. Eine zweite Erklärungsmöglichkeit, die auf den zur Zeit theoretisch noch nicht verstandenen Beobachtungen über echte Supraleitfähigkeit von supraleitenden Kontakten mit Oxydbedeckung beruht, läßt es auch als denkbar erscheinen, daß nach einem noch nicht bekannten Mechanismus Supraleitung zwischen den erwähnten Blei-Inseln stattfindet.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat diese Untersuchungen durch Leihgaben und die Gestellung einer technischen Hilfskraft in dankenswerter Weise unterstützt; Herrn Ing. A. Aschenbrenner danken wir für seine Hilfe bei der Wasserstoffverflüssigung und dem Aufbau der Apparatur. Herrn Prof. W. Schottky danken wir für die Anregung zu diesen Versuchen und für interessante theoretische Diskussionen.

¹³ Eingehende mikroskopische Untersuchungen unserer PbS-Schichten, über die in der Dissertation des einen von uns (H. Schultz) haben in der Frage, ob insel- oder fadenförmige Pb-Ausscheidungen vorliegen, keine Entscheidung ergeben können.

¹⁴ R. Holm u. W. Meißner, Z. Physik **74**, 715 [1932].

¹⁵ Vortrag Physiker-Tagung Karlsruhe, Herbst 1951.

¹⁶ Während der Korrektur erschien eine ausführlichere Abhdlg. über Fortsetzung dieser Experimente von I. Dietrich, Z. Physik **133**, 499 [1952].