

seriger Lösung zu adsorbieren oder eine so angefärbte Folie feucht oder warm ca. 4-fach zu recken und dann ihre Absorption nacheinander in parallel und senkrecht zur Reckrichtung polarisiertem Licht zu messen^{6, 7}. Es ergibt sich, daß längliche Molekeln zu ca. 90% mit ihrer Längsrichtung parallel zur Reckrichtung in der Folie liegen. Kühlt man eine solche Folie in einer Tieftemperaturküvette (Beschreibung siehe³), so kann man — ebenso wie in eingefrorener Lösung — T_0 anreichern und, da auch die angeregten Molekeln orientiert bleiben, die Richtung der T-T-Übergänge mit polarisiertem Licht messen. (In der Folie ist tiefe Temperatur nicht unbedingt erforderlich, da hier die Stoßzahl wesentlich geringer als in Lösung ist.)

Die Messungen wurden mit einem ZEISS-Spektralphotometer PMQ II ausgeführt. Die Tieftemperaturküvette stand vor dem Eintrittsspalt. Das Meßlicht wurde mit Polarisationsfolien von E. Käsemann, Oberaudorf, vorpolarisiert. Für $\lambda = 300 - 700$ nm verwendeten wir die Type W 54/Ks-MIK, für $700 - 1500$ nm die Type HR 2. Sie waren vorher mit einem GLAN-Prisma geprüft worden. Die gereckten PVA-Folien waren auch ohne Farbstoff bei $1,1 \mu$ deutlich dichroitisch; dies drückt sich in den Extinktionswerten für T-T-Übergänge aus (s. unten).

⁶ z. B. W. HANLE, H. KLEINPOPPEN u. A. SCHARMANN, Z. Naturforsch. **13a**, 64 [1958].

⁷ J. KERN u. F. DÖRR, Z. Naturforsch. **16a**, 363 [1961].

Zur Anregung verwendeten wir eine Hg-Lampe HBO 200 an Gleichstrom; mit der Filterkombination CuSO_4 -Lösung, UG 11, GG 3 und BG 17 lag die größte Intensität bei 366 nm. Die Erregung durch das Meßlicht ist vernachlässigbar. Ähnliche Messungen wurden auch mit dem registrierenden ZEISS-Spektralphotometer RPQ 20 A nach geeignetem Umbau (Umkehr des Strahlenganges) in einer Spezialküvette⁹ ausgeführt.

Meßbeispiele⁹ (ausgeführt am PMQ II): 3,6-Diaminoacridinkation (=Proflavinkation) auf PVA, $T = \text{ca. } 100^\circ \text{K}$.

Ohne Erregung: $\lambda(S_0 - S_1) = 468$ nm; $E_{\parallel} = \text{Extinktion für elektrischen Vektor parallel Reckrichtung} = 1,5$; $E_{\perp} \approx 0$.

Mit Erregung: $\lambda(T_0 - T_1) = 1100$ nm, ca. 45% auf T_0 ; $E_{\parallel} = 0,45$; $E_{\perp} = 1,3$.

Der Winkel zwischen dem $S_0 - S_1$ - und dem $T_0 - T_1$ -Übergangsschwingungsebene ergab sich aus mehreren Messungen zu $86 \pm 5^\circ$. Da aus theoretischen Gründen⁸ $S_0 - S_1$ in der Längsrichtung der Molekel polarisiert ist, schließen wir daraus, daß der $T_0 - T_1$ -Übergang in der kurzen Molekelachse oder senkrecht zur Molekelebene polarisiert ist. Weitere Ergebnisse siehe Anm.⁹.

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für sachliche und personelle (J. KERN und J. THIES) Hilfe.

⁸ W. HUBER, H. KUHN u. W. HUBER, Helv. Chim. Acta **36**, 1597 [1953].

⁹ V. ZANKER u. J. THIES, Z. phys. Chem., N.F., im Druck.

Bestimmung der Energielücke des supraleitenden Tantals mit Hilfe des Tunneleffektes

VON ISOLDE DIETRICH

Forschungslaboratorium der Siemens & Halske AG., München
(Z. Naturforsch. **17a**, 94—96 [1962]; eingegangen am 29. Dezember 1961)

Die direkte Bestimmung der Energielücke im supraleitenden Zustand und Aussagen über die Besetzungsdichte in der Randzone sind seit kurzem durch Untersuchungen des Tunneleffektes an Supraleitern ermöglicht. In Abb. 1 ist das Energieschema für zwei durch eine dünne isolierende Schicht getrennte Supraleiter gezeigt. Für die Besetzungsdichte des Leitungsbandes ist wie bei FRANZ¹ am Zonenrand ein Maximum eingezeichnet. Die aus dem Schema abgeleitete Strom-Spannungs-Charakteristik ist in Abb. 2 skizziert, wobei für das folgende vor allem der steile Stromanstieg zu beachten ist, der auftritt, sobald die angelegte Spannung $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$ der halben Summe der Energielücke beider Metalle entspricht.

¹ W. FRANZ, Z. Naturforsch. **16a**, 436 [1961].

² J. GIAEVER u. K. MEGERLE, Phys. Rev. **122**, 1101 [1961].

³ J. GIAEVER, Phys. Rev., Letters **5**, 464 [1960].

Untersuchungen über den Tunneleffekt an Supraleitern wurden bisher an Aufdampfschichten von Al, In, Sn und Pb durchgeführt²⁻⁵, außerdem an massivem

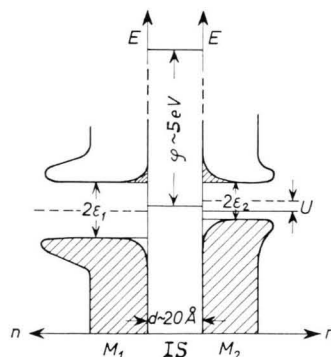


Abb. 1. Energieschema für den Tunneleffekt. — — — FERMI-Kante, 2ε Breite der verbotenen Zone, φ Austrittsarbeit, n Besetzungsdichte des Leitungsbandes, $///$ gefülltes Band, M 1 Metall 1, M 2 Metall 2, IS Isolierschicht.

⁴ J. NICOL, S. SHAPIRO u. P. H. SMITH, Phys. Rev., Letters **5**, 461 [1960].

⁵ J. L. MILES u. H. O. McMAHON, J. Appl. Phys. **32**, 1176 [1961].



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.

Niob⁶. Bei allen Versuchen fand man mehr oder weniger deutlich die schematisch in Abb. 2 gezeichnete Charakteristik. GIAEVER und MEGERLE erwähnen in einer ausführlichen Arbeit², daß auch mit dem Supraleiter

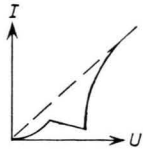


Abb. 2. Schema der Strom-Spannungs-Charakteristik.

Tantal Versuche zur Bestimmung der verbotenen Zone angestellt worden sind, die aber zu keinem Ergebnis führten, d. h. keinerlei Abhängigkeit des Widerstandes von der Spannung bzw. der Stromstärke zeigten. Vor einigen Jahren war der Übergangswiderstand an Tantalkontakten im Supraleitungsgebiet des Tantals untersucht worden⁷, wobei bei kleinen Strömen Supraleitung durch die Kontaktstelle gefunden wurde. Zur Klärung dieser Widersprüche wurde massives Tantal als Versuchsmaterial gewählt. Weitere Gesichtspunkte für die Wahl von Tantal waren, daß bei massivem Material weniger Störstellen vorhanden sind, daß bei diesem Material noch keine Messungen über die Breite der Energielücke vorliegen und daß das Übergangsmetall Tantal zur gleichen Metallgruppe gehört wie Ruthenium, bei dem MATTHIAS und Mitarbeiter⁸ keinen Isotopeneffekt gefunden haben.

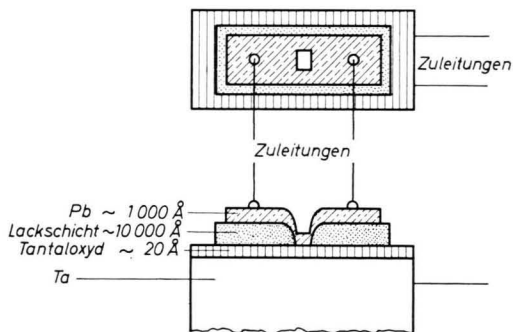


Abb. 3. Aufbau der Probe für Tunneleffektmessungen.

Zur Messung wurde eine Probe in Sandwichform hergestellt (Abb. 3), wozu das massive Tantalblech vorher geätzt und elektrolytisch poliert war. Als Isolationschicht diente für kleinere Oberflächenwiderstände die an Luft gebildete natürliche Oxydhaut, für höhere Oberflächenwiderstände erfolgte noch zusätzlich anodische Oxydation. Als zweiter Supraleiter wurde eine Bleischicht aufgedampft.

Typische Strom-Spannungs-Charakteristiken zeigt Abb. 4. Bei Temperaturen oberhalb des Sprungpunktes des Tantals (hier 4,30 °K, diese Probe war nicht besonders rein) erhält man einen glatten Kurvenverlauf,

wie er allgemein für den Fall Supraleiter gegen Normalleiter gefunden worden ist. Bei 4,29 °K ist bei 1,2 mV, der Spannung, die der halben Breite der verbotenen Zone des Bleis entspricht, ein Knick zu sehen. Eine weitere kleine Erniedrigung der Temperatur auf 4,22 °K bewirkt bereits einen deutlichen Sprung in der Charakteristik. Mit sinkender Temperatur wird der Spannungssprung größer, allerdings werden auch die Übergänge mehr und mehr abgerundet. Bei noch tieferen Temperaturen verschwindet der Spannungssprung, nur mehr drei Kurvenzweige sind deutlich zu unterscheiden.

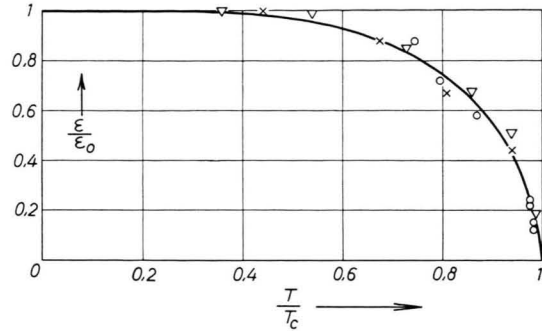


Abb. 4. Strom-Spannungs-Charakteristiken einer Ta-Ta₂O₃-Pb-Probe. —x— 4,49 °K; ······ 4,29 °K; ---Δ--- 4,22 °K; —□— 3,74 °K; —◇— 1,6 °K.

Wenn man annimmt, daß der Rand der verbotenen Zone näherungsweise mit der größten Besetzungsdichte zusammenfällt, dann liefert die steilste Stelle der Strom-Spannungs-Charakteristik jeweils den Wert $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$. Da $2\varepsilon_1$, die Breite der verbotenen Zone von Blei, aus Messungen von GIAEVER² und anderen Autoren⁹ bekannt ist, kann $2\varepsilon_2$, die Breite der verbotenen Zone bei Tantal, bestimmt werden. Abb. 5 zeigt die Temperaturabhängigkeit der verbotenen Zone von Tantal, wobei die T-Skala auf die Sprungtemperatur und die Energieskala auf die Breite der verbotenen Zone am absoluten Nullpunkt normiert ist. Es sind Meßpunkte mehrerer Proben aufgetragen, die mit der ausgezogenen, nach der BARDEEN, COOPER, SCHRIEFFERSchen (BCS)-Theorie berechneten Kurve nahezu zusammenfallen.

Auch der Absolutwert für die Breite der verbotenen Zone am Nullpunkt unterscheidet sich nur wenig von $3,5 k T_c$ (k BOLZMANN-Konstante, T_c Sprungtemperatur), dem nach BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER bestimmten theoretischen Wert. Dies Ergebnis ist nicht selbstverständlich wegen der bereits erwähnten Zugehörigkeit des Tantals zur Gruppe der Übergangsmetalle wie Ruthenium.

Es standen Proben verschiedener Reinheit zur Verfügung mit einer Sprungtemperatur von 4,30 bzw. 4,42 °K. Die Breite der verbotenen Zone der Proben entsprach dem jeweiligen Sprungpunkt. Die Form der Strom-Spannungs-Charakteristik war dagegen nicht von

⁶ M. D. SHERRILL u. H. H. EDWARDS, Phys. Rev., Letters **6**, 460 [1961].

⁷ I. DIETRICH, Z. Phys. **133**, 499 [1952].

⁸ T. H. GEBALLE, B. T. MATTHIAS, G. W. HULL JR. u. E. CORENZWIT, Phys. Rev., Letters **6**, 275 [1961].

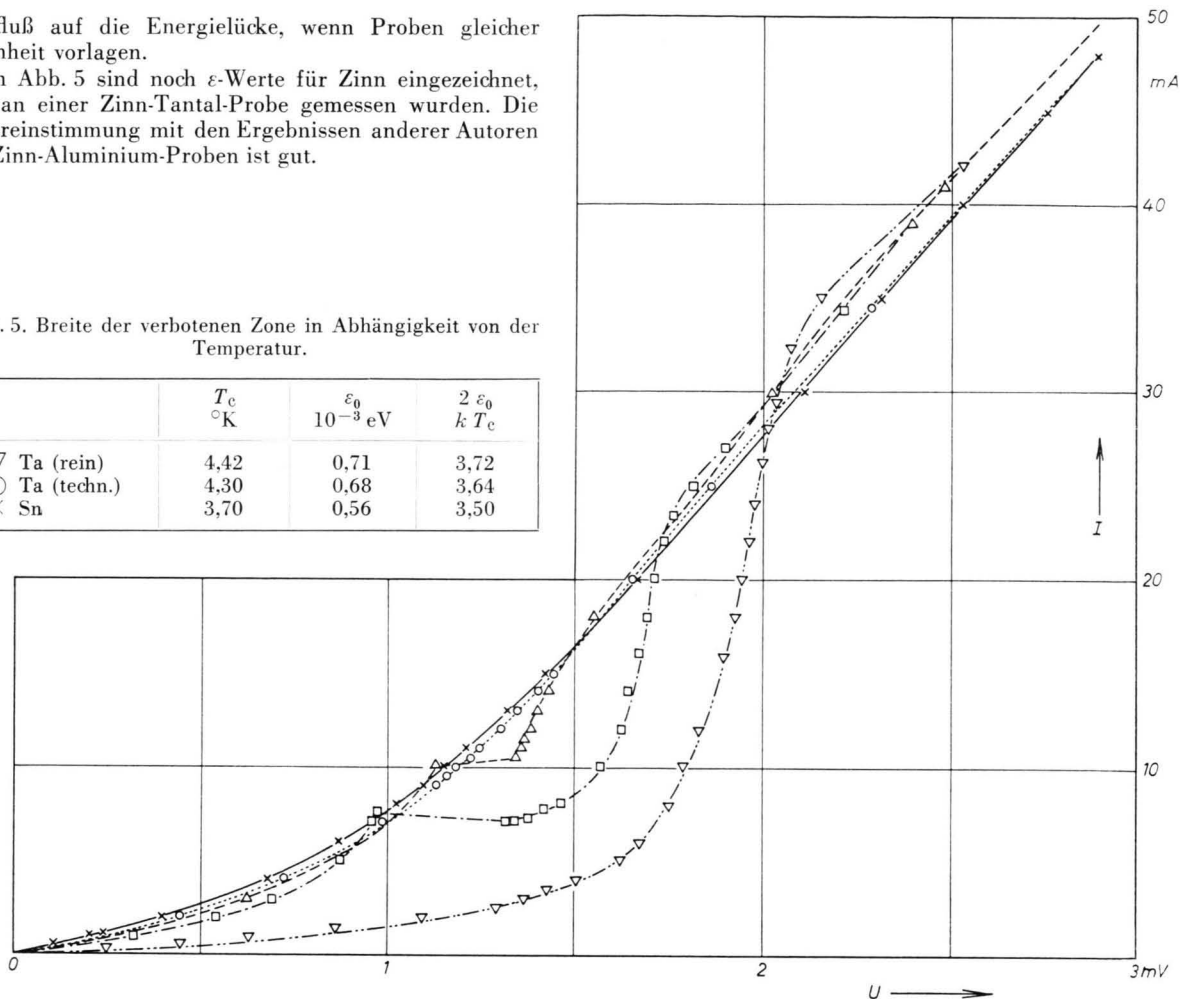
⁹ D. M. GINSBURG u. M. TINKHAM, Phys. Rev. **118**, 990 [1960].

Einfluß auf die Energielücke, wenn Proben gleicher Reinheit vorlagen.

In Abb. 5 sind noch ε -Werte für Zinn eingezeichnet, die an einer Zinn-Tantal-Probe gemessen wurden. Die Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren an Zinn-Aluminium-Proben ist gut.

Abb. 5. Breite der verbotenen Zone in Abhängigkeit von der Temperatur.

	T_c °K	ε_0 10^{-3} eV	$2\varepsilon_0$ kT_c
▽ Ta (rein)	4,42	0,71	3,72
○ Ta (techn.)	4,30	0,68	3,64
× Sn	3,70	0,56	3,50



Absorptionsmessungen an Diphenylverbindungen im Mikrowellenbereich

Von F. HUFNAGEL, G. KLAGES und P. KNOBLOCH

Physikalisches Institut der Universität Mainz

(Z. Naturforsch. 17 a, 96–97 [1962]; eingegangen am 22. Dezember 1961)

Bei Diphenyläther in verdünnter Lösung fand FISCHER¹ im Vergleich zu form- und volumenähnlichen starren Molekülen eine extrem kurze dielektrische Relaxationszeit und vermutete für diesen besonderen Orientierungsmechanismus des molekularen Dipols einen Umklappprozeß oder eine Umorientierung mesomerer Moment-

komponenten². Eine ähnlich kurze Relaxationszeit haben auch Diphenylsulfid und Diphenylselen, wie kürzlich durch Mikrowellenmessungen in der Umgebung des Absorptionsmaximums bestätigt wurde³. Aus den damaligen Messungen an einer Reihe von Diphenylätherderivaten wurde abgeleitet, daß die Voraussetzung für den schnellen Orientierungsmechanismus die Wechselwirkung der beiden einsamen Elektronenpaare des Zentralatoms (O, S, Se) mit den π -Elektronensystemen beider Ringe ist.

Jetzt können neue Meßergebnisse der dielektrischen Absorptionsgröße ε'' bei 0,7; 1,5; 10,1 und 60 cm Wellenlänge an weiteren Diphenylverbindungen in verdünnter Benzollösung bei 20 °C diskutiert werden. Wir be-

¹ E. FISCHER, Z. Naturforsch. 4 a, 707 [1949].

² E. FISCHER, Naturwiss. 7, 153 [1956].

³ F. HUFNAGEL, Z. Naturforsch. 15 a, 723 [1960].