

tion an den {100}-Flächen einen doppelt so großen Widerstandseffekt haben wie eine Reaktion an den beiden anderen Flächen. Beim Ordnungsvorgang werden zuerst die instabileren Flächen {100} abnehmen, an denen der größere Widerstandseffekt bei der Adsorption des Sauerstoffs zu erwarten ist. Auch die Adsorptionsgeschwindigkeit²⁰ von Sauerstoff ist an den {100}-Flächen 10- bis 20mal größer als an den {111}-Flächen.

Nach Literaturangaben²¹ ist die Dichte der „slow states“ bedeutend geringer (10^{11} bis 10^{12} pro cm^2) als die der „TAMM-Zustände“ (10^{15} pro cm^2). Die Emission der Photoelektronen sollte daher in über-

wiegendem Maße auch nach der Sauerstoffadsorption von den TAMM-Zuständen aus erfolgen. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß auch die mit Sauerstoff belegten Filme – wie die unbelegten – zwei Austrittspotentiale Φ_1 und Φ_2 aufweisen und daß deren Differenz $\Delta\Phi$ (Tab. 1) im wesentlichen unabhängig von der Belegung ist. Die auftretenden Streuungen bei Φ_2 und damit bei $\Delta\Phi$ sind auf die Schwierigkeiten der Bestimmung von Φ_2 zurückzuführen³.

Die Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie.

²⁰ R. E. SCHLIER u. H. E. FARNSWORTH, J. Chem. Phys. **30**, 917 [1959].

²¹ H. STATZ, G. A. DE MARS, L. DAVIS JR. u. A. ADAMS JR., Phys. Rev. **101**, 1272 [1956].

Der Einfluß von Druck auf die Supraleitung von Rhenium

Von J. L. OLSEN, K. ANDRES, H. MEIER und H. DE SALABERRY

Aus dem Institut für kalorische Apparate und Kältetechnik,
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

(Z. Naturforschg. **18 a**, 125–129 [1963]; eingegangen am 13. Dezember 1962)

Herrn Professor Dr. KLAUS CLUSIUS zum 60. Geburtstag gewidmet

Der Einfluß von Druck p auf die Sprungtemperatur T_c von Rhenium wurde gemessen. Man erhält $\partial T_c / \partial p = -1,7 \pm 0,9 \cdot 10^{-12}$ Grad $\text{dyn}^{-1} \text{cm}^2$. Dieses Resultat zusammen mit den Messungen von ANDRES über den Wärmeausdehnungskoeffizienten von Rhenium zwischen 0 und 10 °K wird benützt, um $\partial H_c / \partial p$ als Funktion der Temperatur zu berechnen. Wir finden

$$(\partial H_c / \partial p) = -[2,7 + 1,3 (T/T_c)^2] \cdot 10^{-10} \text{ Gauss dyn}^{-1} \text{cm}^2.$$

Resultate über die Druckkoeffizienten der Sprungtemperatur in supraleitenden Elementen werden zusammengefaßt. Es wird gezeigt, daß sie eine Bestätigung des Unterschiedes zwischen den Mechanismen der Supraleitung in Übergangs- und Nicht-Übergangsmetallen geben.

CLUSIUS hat vor mehr als 30 Jahren auf den Zusammenhang zwischen Supraleitung und Atomvolumen hingewiesen. Das bekannte Diagramm, worin CLUSIUS¹ die Lage der Supraleiter in der Atomvolumen-Atomgewichtsebene aufzeichnete und womit er zeigen konnte, daß nur die Elemente, deren atomare Volumina in gewissen Grenzen lagen, supraleitend sind, ist für mehr als eine Generation von Tieftemperaturphysikern ein Ansporn zur Untersuchung des Einflusses des Atomvolumens auf die Sprungtemperatur von Supraleitern geblieben.

Zur Zeit sind Messungen des Einflusses des Atomvolumens auf die supraleitenden Eigenschaften eines

Metalles von besonderem Interesse, weil sie den kürzlich von GEBALLE, MATTHIAS, HULL und CORENZWIT² entdeckten Unterschied zwischen Supraleitung in Übergangsmetallen und in Nicht-Übergangsmetallen bestätigten. Das von diesen Autoren beobachtete Fehlen eines Isotopeneffektes in der Supraleitung von Ruthenium² und Osmium³, sowie der anomale Isotopeneffekt in Molybdän⁴ weisen darauf hin, daß die Elektron-Phonon-Wechselwirkung, die normalerweise als Ursache der Supraleitung in Nicht-Übergangsmetallen betrachtet wird, in diesen Metallen entweder fehlt oder stark verändert ist. Der Mechanismus der Supraleitung in Übergangsmetallen ist

¹ K. CLUSIUS, Z. Elektrochem. **38**, 312 [1932].

² T. H. GEBALLE, B. T. MATTHIAS, G. W. HULL u. E. CORENZWIT, Phys. Rev. Letters **6**, 275 [1961].

³ T. H. GEBALLE u. B. T. MATTHIAS, IBM J. Research Develop. **6**, 256 [1962].

⁴ T. H. GEBALLE u. B. T. MATTHIAS, Proc. 8th Int. Conf. Low Temp. Physics, 1962.



somit grundsätzlich verschieden von dem der Nicht-Übergangsmetalle, unter denen ja in Quecksilber, Zinn, Blei, Thallium⁵, Zink² und Cadmium⁶ ein normaler Isotopeneffekt gefunden worden ist.

Die Sprungtemperatur T_c eines Supraleiters, worin die Supraleitung durch eine Elektron-Phonon-Wechselwirkung hervorgerufen wird, wird nach der Theorie von BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER⁷ durch folgende Gleichung⁸ gegeben:

$$T_c = 0,85 \Theta_D \exp[-1/N(0)V], \quad (1)$$

wobei Θ_D die DEBYE-Temperatur, $N(0)$ die Zustandsdichte der Elektronen an der FERMI-Grenze und V die Stärke der Elektron-Phonon-Wechselwirkung sind.

Diese Gleichung, mit T_c proportional zu Θ_D , führt zu einem Isotopeneffekt, da Θ umgekehrt proportional zur Quadratwurzel aus der Isotopenmasse M ist. Somit wird $T_c \propto M^{-1/2}$.

Wird Gl. (1) als gültig angenommen, so kann man daraus eine Volumenabhängigkeit von T_c berechnen. Durch einfache Differenzierung nach dem Volumen v finden wir

$$\frac{\partial \ln T_c / \Theta}{\partial \ln v} = \ln \frac{0,85 \Theta}{T_c} \cdot \frac{\partial \ln N(0)V}{\partial \ln v}. \quad (2)$$

Leider ist bis jetzt keine theoretische Abschätzung der Größe $\partial \ln N(0)V / \partial \ln v$ durchgeführt worden. ROHRER⁹ hat aber als erster gezeigt, daß die Messungen der Volumenabhängigkeit der kritischen Temperatur in Nicht-Übergangsmetallen durch (2) dargestellt werden können, wenn angenommen wird, daß

$$\frac{\partial \ln N(0)V}{\partial \ln v} = C,$$

wo C eine Konstante von der Größenordnung 2 ist. Obwohl Gl. (2) das Verhalten von den Nicht-Übergangsmetallen dann recht gut wiedergibt, ist dies – wie auch ROHRER⁹ gezeigt hat – für das Verhalten der Übergangsmetalle nicht der Fall¹⁰. Es scheint also, als ob entweder Gl. (1) und damit Gl. (2) oder die Annahme $\partial \ln N(0)V / \partial \ln v = 2$ falsch ist.

Aus diesen Gründen haben wir es für nützlich gehalten, Werte für $\partial T_c / \partial p$ – woraus man

$\partial \ln T_c / \partial \ln v$ berechnen kann – zu sammeln und selber zu messen. Als Teil dieses Projektes haben wir $\partial T_c / \partial p$ in Rhenium gemessen, und in dieser Arbeit möchten wir diese Resultate besprechen.

Experimentelle Methoden

Polykristalline Proben von Rhenium mit weniger als 0,01% Verunreinigung und einem Restwiderstandsverhältnis von $\rho/\rho_{273} = 0,006$ wurden in Stabform von Chase Brass Company geliefert. Proben von einer Länge von 2 cm und einem Durchmesser von 0,25 cm wurden in Messingbehältern montiert, worin durch das Gefrieren von Wasser Drücke von ca. 2000 Atm. erzeugt werden konnten^{11,12}. Der Übergang supraleitend – normal wurde durch eine Wechselstrommeßmethode beobachtet und die effektive Suszeptibilitätsänderung der Proben als Funktion der Temperatur wurde mit Hilfe eines Koordinatenschreibers registriert. Das dazu benützte Wechselfeld hatte eine Amplitude von 0,3 Gauss und eine Frequenz von 80 Hz. Das Erdfeld wurde für diese Messungen nicht kompensiert. Als Temperaturfühler diente ein Allen-Bradley-Kohlewiderstand. Um den Einfluß von Druck zu beobachten, wurden jeweils zwei Proben im Kryostaten montiert und deren Übergänge abwechselungsweise untersucht. Dabei waren entweder beide Proben ohne Druck oder eine Probe unter Druck und die andere ohne Druck. Abb. 1 zeigt die so erhaltenen Übergangskurven.

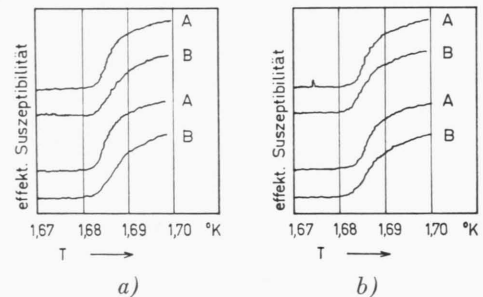


Abb. 1. Supraleitende Übergangskurven von zwei Rhenium-Proben A und B. a) Beide Proben ohne Druck, b) Probe A ohne Druck, Probe B unter 1700 Atmosphären.

Der Druck in den Eisbomben wurde durch Untersuchungen der Übergangstemperatur kleiner Indiumproben, die mit den Rhenium-Proben im Druckgefäß montiert waren, gemessen. Die Druckabhängigkeit der kritischen Temperatur und des kritischen Feldes von

⁵ Siehe E. A. LYNTON, Superconductivity, Methuen, London 1962, S. 75.

⁶ J. L. OLSEN, Cryogenics **2**, 356 [1962].

⁷ J. BARDEEN, L. N. COOPER u. J. R. SCHRIEFFER, Phys. Rev. **108**, 1175 [1957].

⁸ D. PINES, Phys. Rev. **109**, 280 [1958].

⁹ H. ROHRER, Helv. Phys. Acta **33**, 675 [1960].

¹⁰ K. ANDRES, J. L. OLSEN u. H. ROHRER, IBM J. Research Develop. **6**, 84 [1962].

¹¹ B. G. LAZAREW u. L. S. KAN, J. Phys. USSR **8**, 193 [1944].

¹² D. GROSS u. J. L. OLSEN, Cryogenics **1**, 91 [1960].

Indium in der Nähe der Sprungtemperatur ist aus den Messungen von ROHRER¹³ gut bekannt. Die beobachteten Drücke waren sehr gut reproduzierbar und betrugen etwa 1700 Atmosphären.

Ergänzend zu diesen Messungen ohne Außenfeld als Funktion der Temperatur wurde, um den Einfluß von Druck auf das kritische Feld als Funktion der Temperatur zu ermitteln, bei verschiedenen Temperaturen unterhalb der Sprungtemperatur eine Reihe von Übergangskurven als Funktion des Magnetfeldes untersucht. Leider stellte es sich heraus, daß bei den Rhenium-Proben, wie auch in früheren Arbeiten mit anderen Übergangsmetallproben, das so beobachtete $\partial H_c/\partial p$ nur schlecht reproduzierbar war. Für eine zuverlässigere Abschätzung von $\partial H_c/\partial p$ haben wir deshalb die Messungen von ANDRES¹⁴ über den Wärmeausdehnungskoeffizienten von Rhenium im Tieftemperaturgebiet benutzt. Die für diese Messungen verwendete Meßmethode wurde an einem anderen Ort ausführlich beschrieben¹⁵.

Resultate

Abb. 1 zeigt typische Übergangskurven, aus denen der Unterschied zwischen den kritischen Temperaturen $T_c(A)$ und $T_c(B)$ der Proben A und B gefunden wurde. Aus etwa je 10 Kurvenpaaren erhalten wir:

a) Ohne Druck:

$$T_c(A) - T_c(B) = (0,0003 \pm 0,0003)^\circ \text{K.}$$

b) Mit Probe B unter einem Druck von 1700 Atmosphären:

$$T_c(A) - T_c(B) = (0,0031 \pm 0,0009)^\circ \text{K.}$$

Daraus folgt

$$\partial T_c/\partial p = (-1,7 \pm 0,9) \cdot 10^{-12} \text{ Grad dyn}^{-1} \text{ cm}^2.$$

Die logarithmische Ableitung von T_c nach dem Volumen kann somit berechnet werden und ist:

$$\partial \ln T_c/\partial \ln v = 3,4 \pm 1,7.$$

Für diese Berechnung haben wir angenommen, daß das Kompressibilitätsmodul der Probe $\kappa = 34 \cdot 10^{11} \text{ dyn cm}^{-2}$ ist.

Unter der Annahme, daß das kritische Feld H_0 am absoluten Nullpunkt 200 Gauss ist, und mit Hilfe einer parabolischen kritischen Feldkurve können wir $(\partial H_c/\partial p)_{T_c}$ berechnen und finden

$$(\partial H_c/\partial p)_{T_c} = (4 \pm 2) \cdot 10^{-10} \text{ Gauss dyn}^{-1} \text{ cm}^2.$$

Dieses Resultat stimmt mit unseren direkten Messungen von $(\partial H_c/\partial p)_{T_c}$ überein. Wie oben erwähnt,

können wir leider bei tieferen Temperaturen unseren Messungen von $\partial H_c/\partial p$ nur wenig Zutrauen schenken.

Um solche Werte zu berechnen, können wir jedoch die Ausdehnungskoeffizient-Messungen von ANDRES benutzen. Bei tiefen Temperaturen enthält der Ausdehnungskoeffizient einen linearen Term, der durch die Druckabhängigkeit der Elektronenentropie geliefert wird. Dieser lineare Term ist

$$(\partial v/\partial T)_{\text{Elektron}} = -T(\partial \gamma/\partial p), \quad (3)$$

wo γT die spezifische Wärme pro Mol der Elektronen ist. Wir haben früher¹⁶ gezeigt, daß $\partial H_c/\partial p$ bei Temperaturen kleiner als T_c gegeben ist durch

$$\frac{\partial H_c}{\partial p} = [f(t) - t f'(t)] \frac{\partial H_0}{\partial p} + \frac{1}{2} H_0 t f'(t) \left[\frac{1}{\gamma} \frac{\partial \gamma}{\partial p} - \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} \right]. \quad (4)$$

Dabei ist $f(t) = H_c/H_0$, $t = T/T_c$, und wir nehmen an, daß $f(t)$ nicht vom Volumen abhängig ist. Wir haben somit einen Zusammenhang zwischen $\partial H_c/\partial p$ und $\partial \gamma/\partial p$. Nehmen wir an, daß $f(t) = (1 - t^2)$, dann finden wir:

$$(\partial H_c/\partial p)_T = -[2,7 + 1,3(T/T_c)^2] \cdot 10^{-10} \text{ Gauss dyn}^{-1} \text{ cm}^2.$$

Diskussion

Die hier berichteten Resultate für Rhenium bilden einen Teil unserer allgemeinen Untersuchungen über $\partial T_c/\partial p$. Wie wir in der Einführung gezeigt haben, ist $\partial \ln(T_c/\Theta)/\partial \ln v$ für die Nicht-Übergangsmetalle proportional zu $\ln(\Theta/T_c)$. In Abb. 2 zeigen wir eine Zusammenstellung der uns bis jetzt bekannten Werte dieser Parameter für verschiedene Metalle. Es ist klar, daß ein Unterschied besteht zwischen den Übergangsmetallen und den Nicht-Übergangsmetallen.

Wir müssen darauf hinweisen, daß $\partial T_c/\partial v$ oder $\partial \ln T_c/\partial \ln v$ nur für die kubischen Metalle einen eindeutigen Wert besitzt. Für anisotrope Metalle existieren mehrere Werte für $\partial T_c/\partial v$, je nachdem, ob eine Dilatation in einer Richtung allein betrachtet wird oder eine uniforme isotrope Kompression oder Ausdehnung untersucht wird, oder ob die Probe einfach einem hydrostatischen Druck ausgesetzt wird.

¹³ H. ROHRER, Phil. Mag. [4] 47, 1207 [1959].

¹⁴ K. ANDRES, Proc. 8th Int. Conf. Low Temp. Physics, 1962.

¹⁵ K. ANDRES, Cryogenics 2, 93 [1961].

¹⁶ J. L. OLSEN u. H. ROHRER, Helv. Phys. Acta 33, 872 [1960].

Im letzten Fall ist nämlich die Volumenänderung keineswegs isotrop.

Um die Quellen unserer in Abb. 2 gezeigten Daten anzugeben, haben wir in Tab. 1 die zur Zeit am zuverlässigsten erscheinenden Daten von verschiedenen Autoren über den Einfluß von Atomvolumen auf die Supraleitung zusammengestellt. Die Resultate sind zum Teil aus Messungen unter hydrostatischem Druck, zum Teil aus Messungen im uniaxialen Zug und zum Teil aus Volumenänderungen zwischen dem normalen und supraleitenden Zustand ausgewertet worden. In der gleichen Tabelle geben wir auch die zur Zeit am zuverlässigsten erscheinenden Werte von $\partial \ln \gamma / \partial \ln v = \gamma_e$ an. Die zur Auswertung der Resultate notwendigen Werte von κ , H_0 , $f'(1)$, T_c , θ_D und GRÜNEISEN-Parameter γ_G sind auch zusammengestellt. Zum Teil müssen sie als sehr unzuverlässig betrachtet werden.

Der in Abb. 2 hervortretende Unterschied zwischen Übergangsmetallen und Nicht-Übergangsmetallen kann bedeuten, daß C für die Übergangsmetalle

einen anderen Wert hat als für die Nicht-Übergangsmetalle. Andererseits ist es auch möglich, daß das Fehlen einer Phononen-Wechselwirkung es notwendig macht, daß in Gl. (1) irgend ein anderer Parameter als Θ eingesetzt werden muß oder daß diese Relation ihre Gültigkeit ganz verliert.

Zur Zeit fehlt eine einfache Relation, die man statt Gl. (1) verwenden darf für die Metalle, worin die Supraleitung nicht oder nur in reduziertem Maße durch eine Phononen-Wechselwirkung hervorgerufen wird. GARLAND¹⁷ hat kürzlich in einer theoretischen Arbeit die Möglichkeit untersucht, Supraleitung in Metallen mit einer ungefüllten inneren Schale durch eine Elektron-Elektron-Wechselwirkung zu erklären. Nach seinem Modell verschwindet der Isotopeneffekt wenigstens teilweise, und der von uns gefundene Unterschied in den Druckeffekten zwischen Metallen mit gefüllter und ungefüllter innerer Schale wird von ihm auch theoretisch erwartet.

Im Diagramm in Abb. 2 fallen zwei Substanzen stark aus der Reihe der anderen. Die eine dieser

Metall	$(\partial H_c / \partial p)_T$ Gauß dyn ⁻¹ cm ² · 10 ⁹	$\frac{\partial \ln (T_c / \theta)}{\partial \ln v}$	γ_e	κ dyn cm ⁻² · 10 ⁻¹¹	H_0 Gauß	$f'(1)$	T_c °K	θ_D °K	γ_G
Nb	-1,2 ± 0,3 ¹⁹ D	1,5	1,5 ± 0,2 ¹⁹	17,4	1960	2	9,1	252	1,0
Pb	-9,33 ± 0,15 ²⁰ A	5,3	1,7 ± 0,2 ²⁶	4,88	803	2,12	7,18	105	2,6
La*	-7,8 ± 2,5 ²⁸ D	1,8	0,6 ± 0,8 ²⁸	2,4	900	2	5,9	142	0,8
V	2,0 ± 0,2 ¹⁹ D	-0,6	1,65 ± 0,1 ¹⁹	15,7	1080	1,92	5,30	400	0,9
Ta	-0,91 ± 0,03 ²¹ A	3	1,3 ± 0,1 ¹⁹	19,9	830	1,9	4,37	255	1,8
α Hg	-5,7 ± 0,5 ⁹ C	5	10 ± 2 ⁹	3,7	411	2	4,15	69	2,2
β Hg	-8,7 ± 0,3 ²² A	7,5	8,6 ± 0,3 ²²	4,4	340	2	3,97	93	2 ?
Sn	-6,48 ± 0,14 ²³ A	9,1	1,7 ± 0,3 ²⁷	6,05	309	1,85	3,73	195	2,14
In	-6,8 ± 0,3 ¹³ C	8,0	1,0 ¹³	4,05	269	1,83	3,37	109	2,35
Tl	3,1 ± 0,15 ⁺²³ A	0	-4,0 ± 2 ²³	2,82	162	1,95	2,38	100	2,73
Re	0,4 ± 0,2 ²⁴ A	5,8	3,5 ± 0,4 ¹⁴	34	201	2	1,70	417	2,4
Al	-4,8 ± 0,4 ¹² A	20	1,7 ± 0,2 ¹⁵	7,3	99	2	1,20	418	2,65
Zn	-1,8 ± 0,5 ¹² A	12	7 ± 4 ¹²	5,9	53	2	0,93	235	2,0
Cd	-2,34 ± 0,4 ¹² A	19	0,5 ± 1,0 ¹⁴	4,12	28	2	0,54	188	2,19
Ru	0,8 ± 0,4 ²⁵ A	-16		28	60	2	0,49	400	2 ?

* Hauptsächlich kubisch flächenzentrierte Phase.

+ bei niederen Drucken.

Tab. 1. A=hydrostatischer Druck, B=einachsiger Zug, C=Volumenänderung beim Übergang supraleitend—normal, D=thermische Expansion.

¹⁷ J. W. GARLAND, Proc. 8th Int. Conf. Low Temp. Physics, 1962.

¹⁸ L. D. JENNINGS u. C. A. SWENSON, Phys. Rev. **112**, 31 [1958].

¹⁹ G. K. WHITE, Cryogenics **3**, 292 [1962].

²⁰ M. GARFINKEL u. D. E. MAPOTHER, Phys. Rev. **122**, 459 [1961].

²¹ C. H. HINRICKS u. C. A. SWENSON, Phys. Rev. **123**, 1106 [1961].

²² J. E. SCHIRBER u. C. A. SWENSON, Phys. Rev. Letters **7**, 516 [1959].

²³ M. D. FISKE, J. Phys. Chem. Solids **2**, 191 [1957].

²⁴ Diese Arbeit.

²⁵ J. L. OLSEN, unveröffentlicht.

²⁶ G. K. WHITE, Phil. Mag. **7**, 291 [1962].

²⁷ C. GRENIER, C. R. Acad. Sci., Paris **240**, 2302 [1955].

²⁸ K. ANDRES, unveröffentlicht.

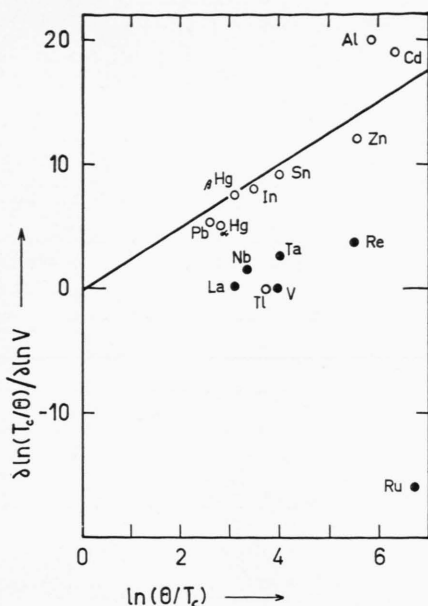


Abb. 2. $\partial \ln(T_c/\theta_D)/\partial \ln v$ für verschiedene Supraleiter aufgetragen gegen $\ln(\theta_D/T_c)$.

● Übergangsmetalle; ○ andere Metalle.

Die eingezeichnete Gerade entspricht der Beziehung $\partial \ln(T_c/\theta_D)/\partial \ln v = 2,5 \ln(\theta_D/T_c) + 2,5 \ln 0,85$.

Substanzen ist Thallium, das ein Nicht-Übergangsmetall ist. In diesem Metall ist der Druckeffekt außerordentlich anisotrop und $\partial H_c/\partial p$ hat ein verschiedenes Vorzeichen, je nachdem, ob man einen uniaxialen Druck parallel oder senkrecht zur Hauptachse anlegt¹⁸. Weiter wechselt $\partial T_c/\partial p$ das Vorzeichen bei einem Druck von ca. 1000 Atmosphären. Wir glauben, daß der vom kleinen hydrostatischen Druck abgeschätzte Wert für $\partial T_c/\partial v$ nicht als eindeutig betrachtet werden kann. Das zweite, scheinbar abweichende Metall ist Ruthenium, wo unsere früheren Messungen zu einem $\partial \ln T_c/\partial \ln v$ von ca. $-1,6$ geführt haben. Die an zwei Proben dieses Metalles durchgeführten Messungen sind sehr gut reproduzierbar, doch muß man die Möglichkeit in Betracht ziehen, daß Messungen an anderen Proben zu einem verschiedenen Resultat führen würden.

Wir möchten dem Direktor des Institutes für kalorische Apparate und Kältetechnik, Herrn Professor Dr. P. GRASSMANN, für sein Interesse und seine Unterstützung herzlich danken. Diese Arbeiten wurden finanziell durch einen Kredit aus dem Schweizerischen Arbeitsbeschaffungsfonds des Bundes unterstützt.