

aus gleich dicken Sn- und In-Schichten. Die beobachtete maximale Absenkung der Spt. beträgt nur  $0,06^\circ\text{K}$ . Aus den Kontakten von Supraleitern mit Normalleitern wissen wir, daß die freien Weglängen der Elektronen in beiden Metallen einen Einfluß auf die Größe des Effektes haben. Besonders auffällig ist der Einfluß der freien Weglänge des normalleitenden Metalles. Ein entsprechendes Ergebnis finden wir auch für die gegenseitige Beeinflussung von Supraleitern. Die Spt. der Doppelschicht in Tab. 2 liegt um  $0,6^\circ\text{K}$  unter der Spt. der Sn-Schicht und nur  $0,2^\circ\text{K}$  über der Spt. der In-Schicht. Diese Beobachtung könnte auch die Versuchsergebnisse von VAN GURP<sup>14</sup> erklären. Aus verschiedenen Gründen (hohe Schmelztemperatur, Getterwirkung) tempert eine Aufdampfschicht aus Aluminium nur sehr unvollkommen aus<sup>26</sup>. Daher ist die freie Weglänge der Elektronen in einer solchen Schicht sehr klein. Für die relativ dicken Schichten aus Sn und In unter dieser Aluminiumschicht ist deshalb eine merkliche Absenkung der Spt. nicht zu erwarten.

### Zusammenfassung

Durch abschreckende Kondensation können Doppelschichten aus Sn/In ohne Legierungscharakter hergestellt werden. Die Erzeugung von Doppelschichten bei Zimmertemperatur ist zumindest für Systeme mit primärer Löslichkeit und intermetallischen Verbindungen problematisch. Kaltverformung kann auch bei Heliumtemperatur zu Diffusion und Legierungsbildung führen. Es wird kein anomales Verhalten in der Kontaktwirkung von Sn und In gefunden. Die gegenseitige Beeinflussung zweier Supraleiter hängt stark von dem Störgrad der Einzelschichten ab. Genauere Messungen über den Einfluß der freien Weglänge und über die Schichtdickenabhängigkeit der Kontaktwirkung zwischen zwei Supraleitern werden folgen.

Die Arbeit ist in dankenswerter Weise durch Mittel der Akademie der Wissenschaften in Göttingen unterstützt worden. Außerdem sind wir der FRAUNHOFER-Gesellschaft für die zur Verfügung gestellten Geräte zu Dank verpflichtet.

## Zur Technik des Abschreckens von Metallen in Helium II

Von H.-H. KUHLMANN und H. SCHULTZ

OSRAM-Studiengesellschaft, Augsburg

(Z. Naturforschg. **19 a**, 586—590 [1964]; eingegangen am 22. Januar 1964)

*Herrn Professor Dr. E. JUSTI zum 60. Geburtstag gewidmet*

A small wire specimen can be heated to high temperatures in liquid Helium II by electric current, and quenched by switching off the current. Experimental details about quenching experiments on tungsten wires ( $0.030\text{ mm } \phi$ ) are given. The quenching speed at  $2500^\circ\text{K}$  amounts to about  $3 \cdot 10^4^\circ\text{K/sec}$ . The temperature, as function of time, was recorded oscillographically during cooling down. This technique is particularly qualified for refractory metals.

Die in Metallen bei hohen Temperaturen gebildeten Leerstellen lassen sich durch schnelles Abkühlen einfrieren<sup>1</sup>. Bei Gold<sup>2</sup> oder Platin<sup>3</sup> ist die Versuchstechnik einfach. Es genügt, den Edelmetalldraht an Luft elektrisch zum Glühen zu bringen und durch Eintauchen in Wasser abzuschrecken. Aus der zu beobachtenden Zunahme des elektrischen Widerstandes, die am besten als Restwiderstandszunahme bei der Temperatur des flüssigen Heliums ermittelt wird, gewinnt man ein Relativmaß für die Zahl der ein-

gefrorenen Fehlstellen. Bei den weniger edlen Metallen stört die Möglichkeit einer Reaktion mit Bestandteilen der umgebenden Atmosphäre. Die Vermeidung von möglichen Fremdstoffeinflüssen erfordert größeren Aufwand. Bei den Versuchen von DOYAMA und KOEHLER<sup>4</sup> sowie von CUDDY und MACHLIN<sup>5</sup> an Silber befand sich die Probe in einem abgeschmolzenen Glaskolben, der reines gasförmiges Helium und ein Ta- oder Ti-Getter enthielt. Im folgenden werden experimentelle Einzelheiten einer

<sup>1</sup> A. SEEGER, Theorie der Gitterfehlstellen, in: Handbuch der Physik VII, 1, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955.

<sup>2</sup> J. E. BAUERLE u. J. S. KOEHLER, Phys. Rev. **107**, 1493 [1957].

<sup>3</sup> F. J. BRADSHAW u. S. PEARSON, Phil. Mag. **1**, 812 [1956].

<sup>4</sup> M. DOYAMA u. J. S. KOEHLER, Phys. Rev. **127**, 21 [1962].

<sup>5</sup> L. J. CUDDY u. E. S. MACHLIN, Phil. Mag. **7**, 745 [1962].



von RINDERER und SCHULTZ<sup>6</sup> angegebenen Abschrecktechnik geschildert, die sich besonders für fremdstoffempfindliche Metalle eignet.

### *Abschrecken in He II*

Wie RINDERER und HAENSELER<sup>7</sup> gezeigt haben, ist es möglich, einen dünnen Pt-Draht (0,015 mm  $\phi$ ) in flüssigem Helium II durch elektrischen Stromdurchgang zum Glühen zu bringen. Um den Draht bildet sich dabei eine dünne Schicht von gasförmigem Helium. So entstand der Gedanke, einen im Helium II glühenden Draht durch Abschalten des Heizstromes abzuschrecken<sup>6</sup>. Da Helium II in gewissem Sinne als ein „Suprawärmeleiter“ bezeichnet werden kann, waren hohe Abschreckgeschwindigkeiten zu erwarten. Da die Umgebung des Drahtes auf tiefer Temperatur bleibt ( $T < 2,19^\circ\text{K}$ ) und der Dampfdruck aller in Frage kommenden Verunreinigungen bei dieser Temperatur vernachlässigbar ist, sollten sehr saubere Bedingungen vorliegen. Außerdem ist es als ein Vorzug zu werten, daß das Helium II-Bad ruhig bleibt und sich infolge der hohen Wärmeleitfähigkeit keine Siedebblasen bilden. Die Möglichkeit, den Widerstand im Helium II-Bad unmittelbar anschließend an den Abschreckvorgang zu messen, gestattet es, in schneller Folge eine größere Zahl von Messungen durchzuführen.

Bei der Anwendung dieser Methode für sehr hochschmelzende Metalle, wie W, Mo, Ta, Nb, ist sofort klar, daß man nur mit kurzen, dünnen Metalldrähten arbeiten kann. Da eine Wärmezufuhr von 1 Watt einen Heliumverbrauch von ungefähr 1 Liter pro Stunde bedeutet, ist man auf einen Leistungsumsatz von einigen Watt beschränkt. Für die Widerstandsmessung sind Potentialdrähte an der Probe erforderlich. Die Wärmeableitung durch die Potentialdrähte darf die Temperaturverteilung der glühenden Drahtprobe nicht merklich beeinflussen. Die Potentialdrähte müssen also wesentlich dünner als die Probe sein. Bei unseren Versuchen mit Wolfram-Drähten von 0,030 mm  $\phi$  störten Potentialdrähte von 0,015 mm  $\phi$  die Temperaturverteilung noch merkbar, solche von 0,010 mm  $\phi$  dagegen nicht. Bei dickeren Proben und tieferen Glühtemperaturen gewinnt die Wärmeabfuhr durch metallische Leitung zu den Probenenden hin an Bedeutung und verhindert die

Ausbildung einer genügend langen gleichmäßigen Glühzone. Infolgedessen existiert für ein gegebenes Material eine tiefste Temperatur, bis zu der herab der Draht hinreichend gleichmäßig glüht. Diese Temperatur ist um so niedriger, je dünner der Draht ist. Bei Wolframdrähten von 0,030 mm  $\phi$  lag diese tiefste Temperatur gleichmäßigen Glühens bei ca.  $1500^\circ\text{C}$ . Unterhalb  $1000^\circ\text{C}$  ließ sich kein stationärer Glühzustand aufrechterhalten, da mit sinkender Temperatur bei vorgegebenem Strom die Leistungsaufnahme der Probe entsprechend ihrem sinkenden Widerstand abnimmt, die Wärmeabfuhr durch metallische Leitung dagegen zunimmt. Aus dem gleichen Grunde gelingt es nicht, die auf der Temperatur des flüssigen Helium befindliche Probe mit derselben Stromstärke aufzuheizen, mit der die glühende Probe auf hoher Temperatur gehalten werden kann. Zwei Verfahren ermöglichen es, die Probe auf hohe Temperaturen zu bringen:

#### 1. Anlegen einer konstanten Spannung.

Die kalte Probe wird an eine Spannung gelegt, die dem Spannungsabfall an der heißen Probe gleichkommt. Durch die kalte Probe fließt daher ein relativ großer Strom, dessen Größe praktisch nur durch den Widerstand der Zuleitungen bestimmt ist. Er wärmt sich die Probe, so erfolgt durch den mit der Temperatur ansteigenden Widerstand eine Begrenzung des Stromes. Die Möglichkeit einer örtlichen Überhitzung bis zum Durchbrennen der Probe läßt sich bei dieser Methode insbesondere dann nicht mit Sicherheit vermeiden, wenn sich die Probe im flüssigen Helium II befindet.

#### 2. Aufheizen durch einen Impuls.

Durch die kalte Probe wird ein konstanter Strom geschickt, der seiner Größe nach ausreichte, die heiße Probe glühend zu halten. Der Impuls von einer Kondensatorentladung heizt dann die Probe auf, und der vorgegebene Strom hält die Probe glühend. Auf diese Weise kann man auch eine im flüssigen Helium II befindliche Probe ohne Schwierigkeit zum Glühen bringen.

Die Vorversuche zeigten, daß ein dünner Wolframdraht (0,030 mm  $\phi$ ), der in einem He-Kryostaten etwa 1–2 cm oberhalb des Helium II-Spiegels auf  $2500^\circ\text{C}$  erhitzt wurde, beim Eintauchen in das flüssige Helium II seine Temperatur kaum ändert.

<sup>6</sup> L. RINDERER u. H. SCHULTZ, Physics Letters **8**, 14 [1964].

<sup>7</sup> L. RINDERER u. F. HAENSELER, in: Proc. 10. Int. Congress of Refrigeration, Copenhagen 1959, Pergamon Press, London 1960, S. 243.

Die gleichmäßige Glühzone zieht sich lediglich ein wenig zur Mitte zusammen, da die kühlende Wirkung der Stromzuführungen stärker wird. Die Wärmeabfuhr ist für den im Helium II glühenden Draht also nicht wesentlich größer als im Gasraum dicht oberhalb des Helium II-Spiegels. Die Wärme wird dabei vorwiegend durch Strahlung abgeführt. Aus dieser Beobachtung war zu schließen, daß die Anfangsabkühlgeschwindigkeiten im Helium II und im Gasraum dicht oberhalb des Flüssigkeitsspiegels ungefähr gleich sein sollten. Die noch zu besprechenden Messungen der Abkühlgeschwindigkeit haben dies bestätigt. Der Versuch, bei einem He-Dampfdruck von etwa 760 Torr zu arbeiten und dadurch die Versuchstechnik zu vereinfachen, mißlang. Auftretende Konvektionsströme im Helium-Gas verhierten ein gleichmäßiges Glühen der Probe.

#### Technik für das Abschrecken von Wolfram

Für die Abschreckversuche an Drähten aus zonengeschmolzenem Wolfram<sup>8</sup> hat sich die folgende experimentelle Anordnung bewährt: Abb. 1 zeigt schematisch die Probe in ihrer Halterung. Vier Nickeldrähte von 0,2 mm  $\phi$  sind fest mit einer Quarzschale verbunden. Die äußeren Nickeldrähte dienen als Stromzuführungen, die Probe von 0,030 mm  $\phi$

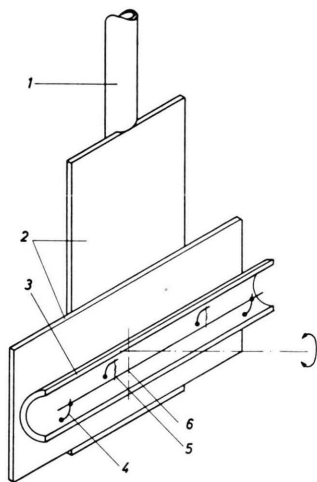


Abb. 1. Probenhalter. 1 Neusilberrohr, 2 Teflonplatten, 3 Quarzschale, 4 Stromzuführung aus Nickeldraht, 5 Potentialdraht: Wolframdraht, 0,010 mm  $\phi$ , 6 Probe: Wolframdraht, 0,030 mm  $\phi$ . Das Gestänge zum Senkrechtstellen der Probe ist nicht mitgezeichnet.

<sup>8</sup> Für die Überlassung von zonengeschmolzenem Wolfram danken wir Mr. H. G. SELL, Westinghouse Lamp Division.

und etwa 45 mm Länge ist auf ihnen angeschweißt. Die inneren Nickeldrähte tragen die Potentialdrähte aus Wolframdraht von etwa 0,010 mm  $\phi$ . Die Potentialdrähte sind an die Probe angeknüpft. Beim ersten Aufheizen der Probe auf ca. 2500 °C sintern die Potentialdrähte unverrückbar an der Probe fest. Die Quarzschale mit der montierten Probe befindet sich leicht demontierbar auf einer Teflonplatte, die drehbar auf einer weiteren Teflonplatte sitzt. Ein dünnwandiges Neusilberrohr trägt die ganze Anordnung. In diesem Neusilberrohr sitzt axial verschiebbar ein weiteres Neusilberrohr. Durch Verschieben des inneren Neusilberrohres wird der Probenhalter um 90° gedreht, dadurch kann die Probe zum Einsetzen in den Kryostaten senkrecht gestellt werden. Der He-Kryostat (vgl. Abb. 2)<sup>9</sup> ist aus Hartglas gefertigt und blieb unverspiegelt. Das

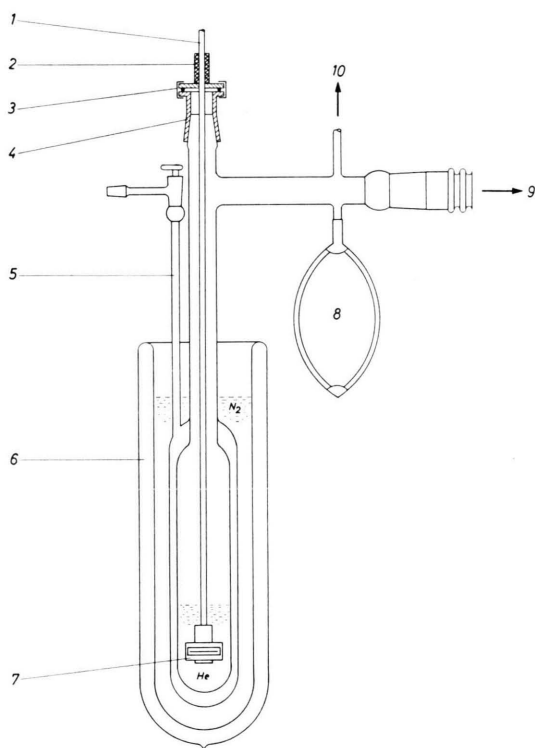


Abb. 2. Kryostat zum Arbeiten in flüssigem Helium, mit Probenhalterung für Abschreckversuche. 1 Neusilberrohr, in Gummidichtung 2 axial verschiebbar, 2 Gummidichtung, 3 Kleinflanschverbindung, 4 Metallflansch, 5 Vakuummantel, 6 äußeres DEWAR-Gefäß, 7 Probenhalter, 8 Gummiblase, 9 Pumpen, 10 Manometer.

<sup>9</sup> Derartige Glaskryostaten lernten die Verfasser während ihrer Tätigkeit im Institut von Herrn Prof. E. JUSTI kennen.

äußere N<sub>2</sub>-DEWAR-Gefäß ist bis auf einen Sichtstreifen von 10 mm Breite verspiegelt. Zum Abpumpen des Heliumdampfes dienen eine Drehkolbenpumpe von 30 m<sup>3</sup>/h und eine Rootspumpe von 90 m<sup>3</sup>/h Saugleistung. Die Temperatur der glühenden Probe wird aus ihrem durch Strom-Spannungs-Messung gefundenen Widerstand mit Hilfe der Tabellen von JONES und LANGMUIR<sup>10</sup> bestimmt. Die Restwiderstandsmessung im flüssigen Helium II erfolgt mit dem DIESELHORST-Kompensator.

Eine Glühbehandlung der montierten Probe vor den Abschreckversuchen beseitigt die auf Verformung zurückgehenden inneren Spannungen und entfernt leicht verdampfbare Verunreinigungen. Hierzu wird die Probe oberhalb des Helium II-Spiegels bei einem He-Dampfdruck von ca. 3 Torr durch Stromdurchgang erhitzt, einige Minuten auf Glühtemperatur gehalten und dann durch schrittweises Herabsetzen des Stromes langsam abgekühlt. Zur Beseitigung der inneren Spannungen genügt es, die Probe auf eine Temperatur über der Rekrystallisationstemperatur zu bringen. Zur Entfernung der verdampfbaren Verunreinigungen wäre eine möglichst hohe Temperatur vorteilhaft, jedoch ist wegen der dann stark einsetzenden Verdampfung des Wolframs eine Temperatur oberhalb 2800 °C unzweckmäßig. Die Wirkung der Glühbehandlung kann durch eine anschließende Restwiderstandsmessung kontrolliert werden. Diese Glühbehandlung ist mehrfach zu wiederholen, bis der Restwiderstand hinreichend konstant ist.

Abschreckversuche wurden im Helium II und im Helium-Gas dicht über dem Helium II-Spiegel durchgeführt<sup>11</sup>. Dazu wurde die Probe zum Glühen gebracht, 1 Minute auf der gewünschten Temperatur gehalten, durch Abschalten des Stromes abgeschreckt und ihre Restwiderstandszunahme im Helium II gemessen. So wurde zum Beispiel für eine Probe mit einem Eispunktwiderstand von 1,5450 Ω und einem Restwiderstand bei 1,6 °K von 1,790 mΩ eine Widerstandszunahme auf 2,264 mΩ infolge des Abschreckens von 2530 °C beobachtet. Zwischen zwei Abschreckversuchen erfolgte jeweils eine Zwischenglühung von 1 Minute bei 2000 °C mit anschließender langsamer Abkühlung, um den ursprünglichen Restwiderstand wiederherzustellen. Es zeigte sich, daß auch bei sorgfältiger Versuchsführung stets klei-

nerer Schwankungen im Restwiderstand nach der Zwischenglühung auftraten. Die dadurch bedingte Unsicherheit in der Ermittlung der Restwiderstandszunahme bestimmt neben der Unsicherheit in der Ermittlung der Glühtemperatur die Genauigkeit der Ergebnisse.

### *Abschreckgeschwindigkeit*

Die Abschreckgeschwindigkeit ist ein wichtiger Versuchsparameter. Sie bestimmt die Grenztemperatur, bis zu der ein Einfrieren des Leerstellengleichgewichtes möglich ist (LOMER<sup>12</sup>). Für hochschmelzende kubisch-raumzentrierte Metalle hat GREGORY<sup>13</sup> notwendige Abschreckgeschwindigkeiten von  $7 \cdot 10^3$  °K/sec bis  $7 \cdot 10^5$  °K/sec abgeschätzt. Die Abschreckgeschwindigkeit bei dem hier beschriebenen Verfahren haben wir durch oszillographische Registrierung des Widerstandes der Probe untersucht. Abb. 3 zeigt die zur Messung der Abschreckgeschwindigkeit benutzte Schaltung. Die Probe bildet zusammen mit den Widerständen  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  eine Brücke. Der in diese Brücke eingespeiste Strom  $J_1$  fließt praktisch ausschließlich durch den Brückenzweig, in dem sich die Probe befindet, und hält diese glühend. In der Brückendiagonale liegt der Eingang des Oszillographen-Verstärkers. Die Brücke wird bei heißer Probe mit  $R_3$  so abgeglichen, daß in der Brückendiagonale keine Spannung auftritt. Zusätzlich wird über die Potentialdrähte der Probe ein kleiner Meßstrom  $J_2$  zugeführt. Durch Variation von  $J_2$  kann sichergestellt werden, daß  $J_2$  den Abschreckvorgang nicht merkbar beeinflusst. Wird der Strom  $J_1$  ausgeschaltet, so liegt der Bruchteil  $(R_1 + R_2)/(R_1 + R_2 + R_3)$  des Spannungsabfalls, den der Meßstrom  $J_2$  an der Probe hervorruft, am Oszillographeneingang. Die Potentialverschiebung um einige Volt am Punkt a infolge des Abschaltens von  $J_1$  triggert den Oszillographen. So gewonnene Abkühlkurven beim Abschrecken in flüssigem Helium II und im Gasraum einige Zentimeter oberhalb des Helium II-Spiegels bringt die Abb. 4. Bei hohen Temperaturen sind die beiden Kurven identisch, hier dürfte die Abkühlung durch die Abstrahlung bestimmt sein. Bei 2200 °C beträgt die Abkühlgeschwindigkeit etwa  $3 \cdot 10^4$  °K pro Sekunde. Für die Temperaturen unter 1500 °C liefert diese Messung nur eine „mittlere Temperatur“ der Probe. Der Draht wird nicht als Ganzes

<sup>10</sup> H. A. JONES u. I. LANGMUIR, General Electric Rev. **30**, 310 [1927].

<sup>11</sup> H. SCHULTZ, Acta Met., zur Veröffentlichung eingereicht.

<sup>12</sup> W. M. LOMER, in: Progr. Metal Phys. **8**, Pergamon Press, London-New York 1959, S. 255.

<sup>13</sup> D. P. GREGORY, Acta Met. **11**, 623 [1963].

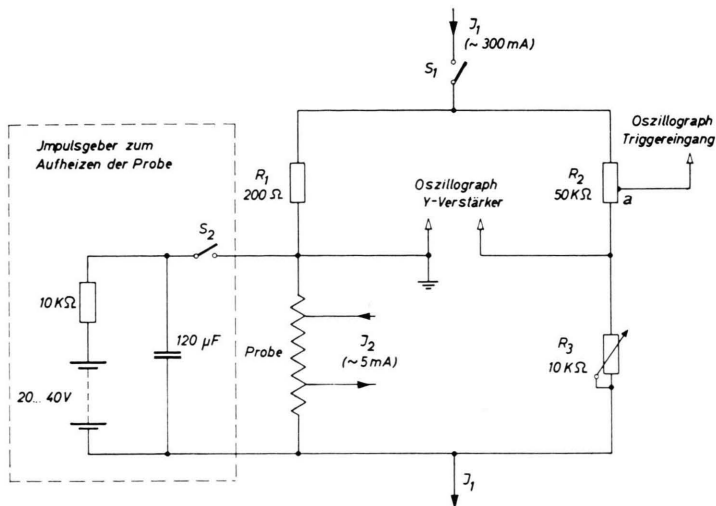


Abb. 3. Schaltung zur Registrierung des Abkühlvorganges.  $J_1$  Heizstrom,  $J_2$  Meßstrom,  $S_1, S_2$  Quecksilberschalter.

kälter, sondern kühlt zusätzlich von den Enden her ab, wie durch Filmaufnahmen des Abkühlvorganges festgestellt wurde. Eine Abkühlkurve für das Abschrecken eines Platindrahtes in Wasser hat JACKSON<sup>14</sup> angegeben. Dort ist die Abkühlgeschwindigkeit bei höherer Temperatur von gleicher Größenordnung wie bei unseren Versuchen in Helium II.

#### Möglichkeiten und Grenzen

Die hier beschriebene Abschrecktechnik mit Hilfe von Helium II eignet sich naturgemäß nicht für Metalle, die sich beim Glühen in einer Helium-Atmosphäre verändern. So ergaben z. B. orientierende Versuche an Platin, daß sich der Restwiderstand durch Glühen in der Helium-Atmosphäre vergrößerte. Ähnliche Beobachtungen sind auch an anderen Stellen gemacht worden<sup>15, 16</sup>. Das Auftreten einer solchen Störung läßt sich jedoch durch die Kontrolle des Restwiderstandes schnell erkennen.

Da sich ein gleichmäßiges Glühen der Probe unterhalb etwa 1200 °C nur mit experimentell schwer zu handhabenden sehr dünnen Drähten erreichen läßt, eignet sich die Methode vorzugsweise für hochschmelzende Metalle.

In der beschriebenen Form ist die Methode nur bei normalleitenden Metallen anwendbar, jedoch

<sup>14</sup> J. J. JACKSON, Acta Met. **11**, 1245 [1963].

<sup>15</sup> W. HEUSE, in: E. v. ANGERER, Technische Kunstgriffe, Vieweg, Braunschweig 1959, S. 349.

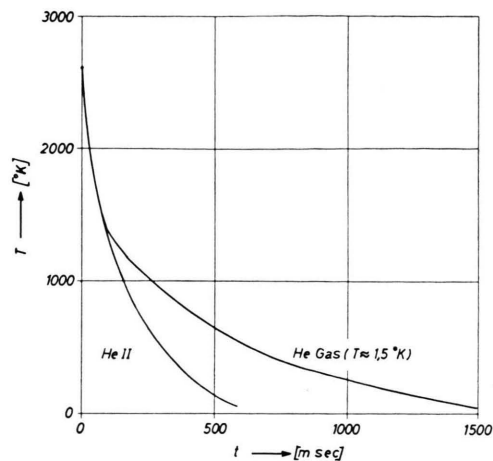


Abb. 4. Verlauf der Abkühlung bei einer Wolframdrahtprobe von 0,030 mm  $\varnothing$ , Anfangstemperatur  $T_0 = 2600$  °K.

sollte sie sich nach entsprechenden Änderungen auch für Supraleiter eignen.

Die Abschreckgeschwindigkeit ist groß genug, um Leerstellen einfrieren zu können, aber auch nicht so hoch, daß das Auftreten von Abschreckspannungen zu befürchten wäre<sup>17</sup>. Da die Anfangsabkühlgeschwindigkeit für das Einfrieren des Leerstellengleichgewichts von größerer Bedeutung ist als der weitere Verlauf der Abkühlung bei tieferen Temperaturen, genügt es zumeist, das Abschrecken im Gasraum einige Zentimeter oberhalb des Helium II-Spiegels durchzuführen. Die Reinheit der Gasatmosphäre ist dann ebenfalls gewährleistet, der Verbrauch an flüssigem Helium ist jedoch erheblich geringer.

Der wesentliche Vorzug der geschilderten Abschrecktechnik liegt in der Möglichkeit, die Versuche in rascher Folge unter sehr reinen Bedingungen durchzuführen und die Versuchsführung durch ständige Überprüfung des Restwiderstandes zu kontrollieren. Damit dürfte eine Technik gegeben sein, die es ermöglicht, auch an den bisher noch kaum untersuchten fremdstoffempfindlichen hochschmelzenden Metallen erfolgreiche Abschreckversuche durchzuführen.

Wir danken Fräulein H. KEMP und Herrn A. WELEK für die Hilfe bei der Vorbereitung und Durchführung der Versuche.

<sup>16</sup> R. SIZMANN, private Mitteilung.

<sup>17</sup> H. G. VAN BUEREN, Imperfections in Solids, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1960, S. 277.