

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta  
**Band:** 28 (1955)  
**Heft:** I

**Artikel:** Änderung des Schubmoduls von Zinn beim Übergang vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand  
**Autor:** Grassmann, P. / Olsen, J.L.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-112598>

#### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

#### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

#### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 16.01.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# Änderung des Schubmoduls von Zinn beim Übergang vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand

von P. Grassmann und J. L. Olsen

Institut für Kalorische Apparate und Kältetechnik,  
Eidg. Technische Hochschule, Zürich.

(9. XII. 1954).

*Inhaltsangabe.* Mit einer statischen Methode, bei der die Verdrehung eines Lichtzeigers um  $10^{-8}$  Radiant nachgewiesen werden kann, wird der Unterschied  $\Delta G$  im Schubmodul  $G$  von normalleitendem und supraleitendem polykristallinem Zinn gemessen. Die Supraleitung wird dabei durch Anlegen entsprechend starker Magnetfelder zerstört. Die Ergebnisse können im Temperaturbereich zwischen dem Sprungpunkt  $T = T_c = 3,73^\circ$  K und  $1,7^\circ$  K durch die Gleichung

$$\Delta G/G = 3,5 \cdot 10^{-6} [1 - (T/T_c)^4]$$

dargestellt werden.

## 1. Einleitung.

Erst vor wenigen Jahren ist es LASAREW und SUDOVSTOV<sup>1)</sup> gelungen eine kleine Volumendifferenz zwischen den normal- und supraleitenden Zuständen eines Supraleiters nachzuweisen. Über eine damit verbundene Änderung in den elastischen Konstanten liegen aber bis jetzt noch keine eindeutigen Ergebnisse vor, obwohl mehrere Autoren über erfolglose Versuche berichtet haben. DE HAAS und KINOSHITA<sup>2)</sup> stellten fest, dass der Schubmodul beim Aufheben der Supraleitung durch ein Magnetfeld auf  $1/10000$  konstant bleibt, und aus Messungen mit Ultraschall von SQUIRE<sup>3)</sup>, BÖMMEL und OLSEN<sup>4)</sup> und BÖMMEL<sup>5)</sup> folgt, dass eine eventuelle Änderung des Dehnungsmoduls kleiner als  $10^{-5}$  sein muss. Andererseits wurde schon 1925 von SIZOO und ONNES<sup>6)</sup> und von DE HAAS, SIZOO und ONNES<sup>7)</sup> eine Druckabhängigkeit des kritischen Feldes nachgewiesen. Diese Ergebnisse konnten jetzt von KAN, SUDOVSTOV und LASAREW<sup>8)</sup><sup>9)</sup> und anderen Autoren<sup>10)</sup><sup>11)</sup><sup>12)</sup> bestätigt werden. Besonders zuverlässige Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit dieses Effektes wurden von GRENIER, SPÖNDLIN und SQUIRE<sup>13)</sup> veröffentlicht.

Aus thermodynamischen Gründen muss diese Abhängigkeit des kritischen Feldes vom Druck auch eine Änderung der Kompressibilität zur Folge haben. Einfache Überlegungen<sup>14)</sup> führen nämlich für allseitigen Druck zu den Beziehungen:

$$\frac{V_n - V_s}{V_n} = \frac{H_c}{4\pi} \cdot \frac{\partial H_c}{\partial p} \quad (1)$$

und

$$\frac{1}{V_n} \left( \frac{\partial V_n}{\partial p} - \frac{\partial V_s}{\partial p} \right) = \frac{1}{4\pi} \left( \frac{\partial H_c}{\partial p} \right)_T^2 + \frac{H_c}{4\pi} \left( \frac{\partial^2 H_c}{\partial p^2} \right)_T. \quad (2)$$

Dabei sind  $V_n$  und  $V_s$  die Volumina im normalleitenden und supraleitenden Zustand,  $p$  der Druck und  $H_c$  das kritische Feld. Aus den oben erwähnten Messungen kann zwar  $\partial H_c / \partial p$  entnommen werden, nicht aber  $\partial^2 H_c / \partial p^2$ , denn hierfür ist die Genauigkeit der Versuche nicht gross genug. Tatsächlich wird Gleichung (1) durch die Ergebnisse von LASAREW und SUDOVSTOV<sup>1)</sup> an Zinn weitgehend bestätigt. Dagegen ist es nicht möglich, die Änderung des Kompressibilitätskoeffizienten nach Gleichung (2) zu berechnen, denn dies würde die Kenntnis von  $\partial^2 H_c / \partial p^2$  voraussetzen.

Bei dieser Sachlage schien es uns wünschenswert, die Änderung der elastischen Konstanten beim Übergang zur Supraleitung zu untersuchen, zumal dadurch auch ein weiterer Einblick in das, was sich beim Eintritt der Supraleitung abspielt, zu erwarten war. Wie von einem von uns bereits kurz berichtet<sup>15)</sup>, gelang es dabei auch tatsächlich eine Änderung des Schubmoduls nachzuweisen. Inzwischen wurde uns ein Bericht von LANDAUER<sup>16)</sup> über Messungen mit Ultraschall an Zinn bekannt. Gegenüber unseren Ergebnissen, die durch die Formel

$$\Delta G/G = 3,5 [1 - (T/T_c)^4] \times 10^{-6}$$

beschrieben werden können, und also bei der Sprungtemperatur  $T_c$  verschwinden, findet Landauer bei  $T_c$  eine Schubmoduldifferenz  $\Delta G/G$  von ca.  $7 \times 10^{-6}$ . Diese Differenz steigt bis auf etwa  $36 \times 10^{-6}$  bei  $3^\circ$  K. Da unsere Beobachtungen offensichtlich nicht mit denen von Landauer in Übereinstimmung gebracht werden können, dürfte eine detaillierte Beschreibung der Messmethode wertvoll sein.

## 2. Die Apparatur.

Durch die früheren Versuche war bereits eine obere Grenze für den nachzuweisenden Effekt gegeben. Ferner liefert auch Gleichung (2) eine Abschätzung für die Größenordnung, denn ihr erster Term würde eine Änderung des Schubmoduls von rund  $1/200\,000$  ergeben. Es wäre zwar möglich gewesen, wie Landauer, mit einer Schwin-

gungsmethode mit scharfer Resonanzspitze zu arbeiten, jedoch haben wir eine statische Methode vorgezogen. Ihr Prinzip ist durch Fig. 1 gegeben. Die bei *A* mit reinem Zinn eingelötete Zinnprobe *P* ist oben mit einem Neusilberstab *N* verbunden, der den Spiegel *Sp* trägt und seinerseits am Phosphorbronzedraht *D*, der sich auf Raumtemperatur befindet, aufgehängt ist. Durch Verdrehen des Torsionskopfes *T* wird sowohl der Probestab wie der Phosphorbronzedraht torquiert, wobei die Drehung des Spiegels durch das Verhältnis der Schubmodule von Probe und Phosphorbronzedraht bestimmt ist. Eine kleine Änderung des Schubmoduls der Zinnprobe verursacht also eine Drehung des von dem Spiegel reflektierten Lichtstrahls.

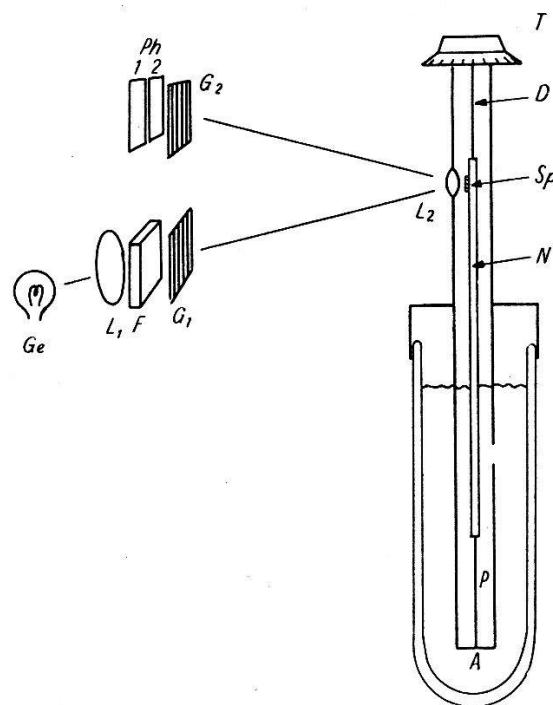


Fig. 1.  
Die Apparatur.

Um eine plastische Verformung der Probe zu verhindern, durfte sie nicht um mehr als  $1/20$  Radian torquiert werden. Da entsprechend unseren obigen Abschätzungen eine Änderung von maximal  $1/200\,000$  zu erwarten war, müsste also eine Winkeländerung von weniger als  $1/(4 \cdot 10^6)$  messbar sein. Tatsächlich gelang es jedoch nach der von R. V. JONES<sup>17)</sup> angegebenen Methode die verwertbare Empfindlichkeit auf  $10^{-8}$  Radian zu steigern und damit eine Änderung  $\Delta G$  des Schubmoduls  $G$  von  $\Delta G = 2 \cdot 10^{-6} G$  mit einer Genauigkeit von  $\pm 10\%$  zu messen. Das Licht der Glühlampe *Gl* (Fig. 1) wird durch die Kondensorlinse *L*<sub>1</sub> auf den Spiegel *Sp* konzentriert. Das Gitter *G*<sub>1</sub> wird durch die Linse *L*<sub>2</sub> auf das vor den Photozellen *Ph*<sub>1</sub>

und  $Ph_2$  befindliche Gitter abgebildet. Die Anordnung der Gitter ist dabei derart, dass eine Drehung des Spiegels in einer bestimmten Richtung den Lichteinfall auf die eine Photozelle vergrössert, auf die andere Photozelle vermindert. Durch eine Kompensationsschaltung wurden Spannungsschwankungen der Lichtquelle zum grössten Teil eliminiert und der Totalstrom bis auf die Grössenordnung der zu messenden Stromänderung reduziert. Der Lichtweg wurde sehr sorgfältig gegen Luftströmungen geschützt. Ferner wurde das Lampengehäuse durch fliessendes Wasser mit konstantem Druck gekühlt und die Wärmestrahlung der bei 6 V betriebenen 8-V-Glühlampe (40 W) durch ein 6 mm dickes Wärmefilter  $F$  absorbiert. Bei 10 cm Abstand zwischen Spiegel und Photozelle beträgt die Änderung des Photostroms je  $10^{-7}$  Bogengrad  $6 \times 10^{-10}$  A. Durch einen Galvanometerverstärker nach MACDONALD<sup>18)</sup> wurden die beim Übergang normalleitend-supraleitend auftretenden Stromänderungen so weit verstärkt, dass sie Ausschläge von 1–10 cm auf der Skala ergaben. Zur Grobeinstellung ist die Photozelle um etwa 2 cm seitwärts verschiebbar, während zur Feineinstellung eine federnde Befestigung<sup>19)</sup> des unteren Gitters  $G_1$  diente, die eine Einstellung auf  $10^{-4}$  mm ermöglichte.

Da unser Apparat etwas leichter einstellbar sein musste als der von JONES, konnten wir nicht ganz die von JONES angegebene Stabilität von  $10^{-9}$  Radian erreichen. Bei festem Spiegel werden die Störungen bei uns von der Grössenordnung  $5 \cdot 10^{-9}$  Radian.

### 3. Durchführung der Messungen.

Die Proben von je 9 cm Länge wurden aus chemisch reinem Zinn in der gewünschten Grösse gegossen, und ohne weitere Bearbeitung benutzt (vgl. die folgende Tabelle).

Probe	Durchmesser mm	Spezifischer Widerstand bei $20^\circ C \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$	Restwiderstand %
Sn 11	1,18	10,9	0,68
Sn 12	1,52	12,3	0,67
Sn 13	2,27	11,3	0,75
Sn 14	2,27	10,3	0,65

Zur Vernichtung der Supraleitung diente ein longitudinales, über die Probenlänge auf 0,2% konstantes Magnetfeld. Die durch den Meissnereffekt bedingten Kräfte waren so gross, dass beim Einschal-

ten eines gerade unterhalb des kritischen Feldes liegenden Magnetfeldes Ausschläge eintraten, die rund 5mal grösser waren als die zu messenden Ausschläge. Deshalb wurde ausgehend vom Magnetfeld Null immer ein Feld, das grösser war als das kritische eingeschaltet. Zur Vermeidung von Fehlern auf Grund von ferromagnetischen Verunreinigungen wurde immer dasselbe Feld, auch bei Kontrollmessungen oberhalb des Sprungpunktes gebraucht. Auch musste gewöhnliches Lötzinn bei den kalten Teilen der Apparatur vollständig vermieden werden, da es auf Grund seines hohen kritischen Feldes grosse falsche Effekte vortäuschen kann.

Die stichhaltigste Kontrolle besteht aber im Nachweis, dass der beobachtete Ausschlag von der Torsion der Probe linear abhängt. Fig. 2 gibt solche bei 2° K durchgeführte Kontrollmessungen für

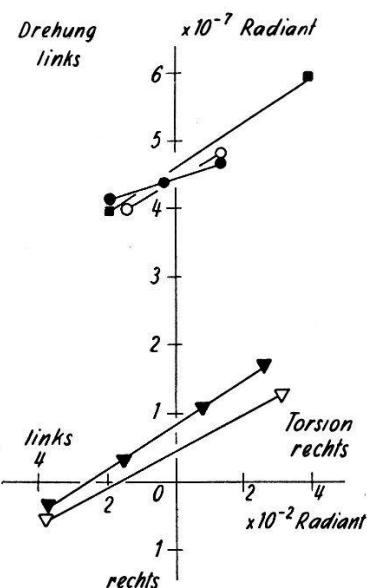


Fig. 2.

Drehung des Spiegels bei Zerstörung der Supraleitung in Abhängigkeit von der Torsionsspannung. Die Ausschläge sind auf unendlich dünnen Phosphorbronzedraht umgerechnet. Messungen von derselben Messreihe sind durch eine Linie verbunden.

▼▼ Sn 12      ■ Sn 13      ○○○ Sn 14.

verschiedene Proben wieder. Besonders für Probe Nr. 12, bei der 4 Messungen zur Verfügung stehen, ergibt sich ein durchaus befriedigender linearer Verlauf. Auch die Messpunkte der anderen Proben ergeben Gerade mit gleicher Neigung, die freilich nicht alle durch den Nullpunkt gehen. Dies röhrt wahrscheinlich von inneren Spannungen her. Diese scheinen sich oft für dieselbe Probe schon bei wiederholtem Heliumüberheben stark zu ändern, obwohl die Temperatur der Probe nicht über 10° K ansteigt. Es dürfte aber wenig

wahrscheinlich sein, dass die Ausschläge auf die sehr kleinen Volumenänderungen zurückzuführen sind.

Fig. 3 gibt die Temperaturabhängigkeit des Ausschlages wieder. Im allgemeinen wurde bei konstanter Torsion jedoch bei variabler Temperatur der Ausschlag beim Ein- und Ausschalten desselben Magnetfeldes gemessen, dann bei konstanter tiefer Temperatur die Abhängigkeit des Ausschlages von der Torsion verfolgt, wobei aus der Neigung der sich ergebenden Geraden die absolute Grösse des

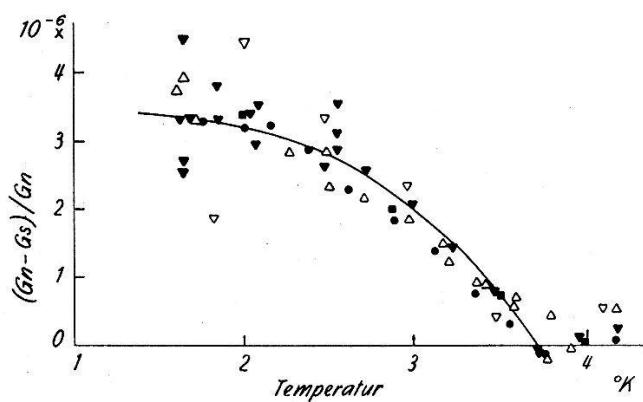


Fig. 3.

Temperaturabhängigkeit der Änderung des Schubmodells bei Zerstörung der Supraleitung.

△ Sn 11    ▽ Sn 12    □ Sn 13    ● Sn 14

Die mit △ ▽ □ ● markierten Punkte stammen von ungeeichten Messreihen.

Effekts ermittelt werden konnte. Wegen des Kriechens der Probe und der Aufhängevorrichtung dauerte dies oft recht lang, und es war auch nicht bei allen Messreihen möglich, diese Eichung durchzuführen. In diesem Falle konnte dann also nur die Temperaturabhängigkeit, nicht die absolute Grösse des Effekts ermittelt werden. Durch Multiplikation mit einem entsprechenden Korrekturfaktor wurden diese so normalisiert, dass sie für 2° K mit den geeichten Messreihen übereinstimmten, so dass sie zusammen mit den geeichten Messreihen zur Ermittlung des Temperaturgangs herangezogen werden konnten.

#### 4. Diskussion der Ergebnisse.

Wie schon in der Einleitung bemerkt, kann der Unterschied der Kompressibilitäten im supraleitenden und normalleitenden Zustand nicht aus der Druckabhängigkeit des kritischen Feldes berechnet werden, da experimentelle Werte für die Grösse  $\partial^2 H_c / \partial p^2$  fehlen. Eine theoretische Abschätzung scheint deshalb von Interesse zu sein. Um die Rechnung zu vereinfachen, nehmen wir an, dass  $\gamma T$ ,

die spezifische Wärme des Elektronengases, druckunabhängig und daher  $T_c/H_0$  eine Konstante ist<sup>20)</sup>. (Hier bedeutet  $H_0$  das kritische Feld am absoluten Nullpunkt.) Durch Differentiation der Gleichung

$$H_c = H_0 [1 - (T/T_c)^2] \quad (3)$$

folgt dann

$$\frac{\partial H_c}{\partial p} = \frac{\partial H_0}{\partial p} [1 + (T/T_c)^2] \quad (4)$$

und

$$\frac{\partial^2 H_c}{\partial p^2} = \frac{\partial^2 H_0}{\partial p^2} [1 + (T/T_c)^2] - \frac{2}{H_0} \left( \frac{\partial H_0}{\partial p} \right)^2 \left( \frac{T}{T_c} \right)^2. \quad (5)$$

Die Gleichungen (1) und (2) werden dann

$$\frac{1}{V_n} (V_n - V_s) = \frac{H_0}{4\pi} \frac{\partial H_0}{\partial p} [1 - (T/T_c)^4] \quad (6)$$

und

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_n} \left( \frac{\partial V_n}{\partial p} - \frac{\partial V_s}{\partial p} \right) &= \frac{1}{4\pi} \left( \frac{\partial H_0}{\partial p} \right)^2 [1 + 3(T/T_c)^4] \\ &+ \frac{H_0}{4\pi} \left( \frac{\partial^2 H}{\partial p^2} \right) [1 - (T/T_c)^4]. \end{aligned} \quad (7)$$

(4) und (6) sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen<sup>13) 1)</sup>. Gleichung (7) enthält zwei Parameter  $\partial H_0/\partial p$  und  $\partial^2 H_0/\partial p^2$  und ist deshalb schwieriger mit den experimentellen Resultaten zu vergleichen. In der Nähe des Sprungpunkts wird das zweite Glied zu Null. Nimmt man noch zusätzlich an, dass  $\partial^2 H_0/\partial p^2 = 0$ , so ergibt sich theoretisch eine Temperaturabhängigkeit, die ganz verschieden von der von LANDAUER und von uns beobachteten ist. Auch ohne diese Annahme wird in einem Gebiet nahe dem Sprungpunkt eine grössere Kompressibilität und also ein *kleineres* kubisches Kompressibilitätsmodul in normalleitendem wie in supraleitendem Zustand vorausgesagt. Dagegen sind sowohl die von LANDAUER wie auch die von uns beobachteten Module in normalleitendem Zustand *grösser* als in supraleitendem Zustand. Dieser Unterschied zwischen Theorie und Experiment muss wohl darauf zurückgeführt werden, dass der von uns gemessene Schubmodul sicher nicht ohne weiteres mit der thermodynamisch berechneten Kompressibilität zu vergleichen ist. Für die von LANDAUER gemessenen Module spielen auch Unterschiede zwischen adiabatischer und isothermen Messungen eine Rolle.

Ein anderer Zusammenhang lässt sich jedoch aus der Theorie des Gitters ableiten. Es lässt sich nämlich leicht zeigen, dass in einem Gitter mit Zentralkräften eine kleine temperaturabhängige Änderung dieser Kräfte Volumen Schub- und Dehnungsmodul in gleicher Weise beeinflusst. (Dies ist mit dem Grüneisenschen Gesetz<sup>21</sup>), das bei hohen und ganz tiefen Temperaturen<sup>22</sup>) erfüllt ist, in Übereinstimmung.) Sicherlich können die Verhältnisse in einem Metall nicht durch ein so einfaches Modell beschrieben werden, da in unserem Fall besonders auch Verzerrungen der Brillouinzen zu berücksichtigen wären, jedoch kann es wohl als eine erste Näherung herangezogen werden. Nun ergaben die Messungen von LASAREW und SUDOVSTOV<sup>1</sup>), dass die Temperaturabhängigkeit der Volumenänderung dem Faktor  $[1 - (T/T_c)^4]$  proportional ist.

Dementsprechend ist in Fig. 3 die Funktion

$$\Delta G/G = 3,5 \cdot 10^{-6} [1 - (T/T_c)^4] \quad (8)$$

eingezzeichnet, die — wie man sieht — die Messpunkte innerhalb der Messgenauigkeit befriedigend wiedergibt.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, liegt der Widerstand bei Zimmertemperatur etwas über dem für polykristallinem Material. Daraus folgt, dass die hexagonale Achse der Kristallite vorzugsweise parallel zur Achse der Probe orientiert. Die Messungen von GRENIER<sup>23</sup>) über die Druckabhängigkeit machen es aber sehr wahrscheinlich, dass auch der hier gefundene Effekt von der Kristallorientierung abhängig ist, so dass die Konstante in Gleichung (8) möglicherweise nur für das von uns benutzte polykristalline Material gültig ist.

### Literatur.

- <sup>1)</sup> B. G. LASAREW and A. I. SUDOVSTOV, Doklady Akad. Nauk SSSR. **69**, 345 (1949).
- <sup>2)</sup> W. J. DE HAAS und H. KINOSHITA, Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden, Nr. 187b.
- <sup>3)</sup> C. F. SQUIRE, Phys. Rev. **95**, 1126 (1954).
- <sup>4)</sup> H. BÖMMEL und J. L. OLSEN, Phys. Rev. **91**, 1017 (1953).
- <sup>5)</sup> H. BÖMMEL, Phys. Rev. **96**, 220 (1954).
- <sup>6)</sup> G. J. SIZOO und H. K. ONNES, Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden, Nr. 180b (1925).
- <sup>7)</sup> W. J. DE HAAS, G. J. SIZOO und H. K. ONNES, Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden, Nr. 180d (1925).
- <sup>8)</sup> L. S. KAN, A. I. SUDOVSTOV und B. G. LASAREW, J. Exp. Theor. Phys. USSR. **18**, 825 (1948).
- <sup>9)</sup> L. S. KAN, A. I. SUDOVSTOV und B. G. LASAREW, Doklady Akad. Nauk, SSSR. **69**, 173 (1949).
- <sup>10)</sup> C. F. CHESTER und G. O. JONES, Phil. Mag. **44**, 1281 (1953).

- 11) M. GARBER und D. E. MAPOTHER, Phys. Rev. **94**, 1065 (1954).
  - 12) M. D. FISKE, Phys. Rev. **94**, 495 (1954).
  - 13) C. GRENIER, R. SPÖNDLIN und C. SQUIRE, Physica **19**, 833 (1953).
  - 14) D. SHOENBERG, Superconductivity, S. 74ff. (Cambridge 1952).
  - 15) J. L. OLSEN, Nature **175**, 37 (1955).
  - 16) J. K. LANDAUER, Phys. Rev. **96**, 296 (1954).
  - 17) R. V. JONES, Proc. Phys. Soc. B **64**, 469 (1951).
  - 18) D.K.C. MACDONALD, J. Sci. Inst. **24**, 232 (1947).
  - 19) R. V. JONES, J. Sci. Inst. **28**, 38 (1951).
  - 20) D. SHOENBERG, Superconductivity, S. 64. (Cambridge 1952.)
  - 21) E. GRÜNEISEN, Handb. Phys. **10**, 1 (Berlin 1926).
  - 22) D. BIJL und H. PULLAN, Phil. Mag. (7) **45**, 290 (1954).
  - 23) C. GRENIER, C. r. Acad. Sci. (Paris) **238**, 2300 (1954).
-