

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta  
**Band:** 33 (1960)  
**Heft:** VI-VII  
  
**Artikel:** Druck- und Volumeneffekte in der Supraleitung  
**Autor:** Rohrer, Heinrich  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-113090>

### **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:** 17.01.2026

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

## Druck- und Volumeneffekte in der Supraleitung

von **Heinrich Rohrer**

Institut für kalorische Apparate und Kältetechnik, ETH, Zürich

*Abstract.* The change of length of Sn-, Pb-, Tl-, Ta-, La- and V-polycrystals and In- and Hg-single crystals at the superconducting transition have been measured with an optical lever system down to 1.4° K. From this, the change of the critical magnetic field under pressure and the volume dependence both of the critical temperature,  $T_c$ , and of the density of levels at the Fermi surface,  $N$ , have been calculated:

|   | In  | Sn  | Pb  | Hg  | Tl   | Al | Cd   | Ta | V    | La   |
|---|-----|-----|-----|-----|------|----|------|----|------|------|
| $\frac{v}{T_c} \frac{\partial T_c}{\partial v}$ | 5.2 | 6.6 | 3.1 | 3.0 | -1.5 | 17 | 24.5 | 3  | -3.5 | -0.5 |
| $\frac{v}{N} \frac{\partial N}{\partial v}$     | 1.0 | 2.7 | 3   | 10  | 3.4  | 8  | -9   | 6  | -0.6 | -3.4 |

Where  $v$  is the volume.

The volume dependence of the density of levels is found normal for In, Sn, Pb, Ta, V, and La, but extremely large for Hg, Cd and Al. A qualitative explanation is given for the extraordinary behaviour of these latter three superconductors.

Further we found that the volume dependence of the total electron-electron-interaction of the Bardeen-Cooper-Schrieffer-theory is the same for nearly all superconductors.

### I. Einleitung

An der Phasengrenze normal-supraleitend ändert sich, wie viele andere Grössen, auch das Volumen des Supraleiters. Diese Volumenänderung ist durch eine einfache Beziehung mit dem Druckkoeffizienten des kritischen Magnetfeldes,  $\partial H_c / \partial p$ , verknüpft. Direkte Bestimmungen von  $\partial H_c / \partial p$  und  $\partial T_c / \partial p$  – Messung der Änderung des kritischen Magnetfeldes und der kritischen Temperatur eines Supraleiters unter Druck – wurden von verschiedenen Autoren durchgeführt<sup>1-10</sup>). Mit dieser direkten Methode erhält man die Änderung der kritischen Temperatur mit dem Druck für Aluminium, Indium, Zinn, Thallium und Tantal recht gut; Messungen des Druckkoeffizienten des kritischen Magnetfeldes weisen dagegen beträchtliche Fehler auf und ergeben in vielen Fällen höchstens qualitative Resultate. Wir haben deshalb versucht, mit einer Weiterentwicklung einer Apparatur, die OLSEN<sup>11</sup>) zur Bestimmung der Änderung des Schubmoduls beim Übergang normal-supraleitend anwandte, die Volumen-

änderung beim Übergang normal-supraleitend zu messen. Wir erhielten so Werte von  $\partial H_c / \partial p$ , die in den meisten Fällen wesentlich genauer sind, als die mit der direkten Methode bestimmten. Es wurden folgende Supraleiter untersucht: Pb, Sn, Tl, Ta, V, La, sowie Einkristalle von In und Hg.

Aus der Temperaturabhängigkeit des Druckkoeffizienten des kritischen Magnetfeldes lässt sich die Änderung der kritischen Temperatur,  $T_c$ , des kritischen Magnetfeldes bei  $T = 0^\circ \text{K}$ ,  $H_0$ , und des Koeffizienten der spezifischen Wärme des Elektronengases pro Mol im normalleitenden Zustande,  $\gamma$ , bei einer Änderung des Volumens des Supraleiters berechnen. Das ergibt uns einerseits den Einfluss einer Volumenänderung auf die Supraleitung und damit auch auf die Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Metall. Andererseits ist die Änderung von  $T_c$  mit dem Druck beziehungsweise mit dem Volumen eine der wenigen Größen, an denen Anisotropieeffekte der Supraleitung studiert werden können.

## II. Thermodynamik

Die Beziehung zwischen der Volumenänderung des Supraleiters an der Phasengrenze normal-supraleitend und der Änderung des kritischen Magnetfeldes mit dem Druck lässt sich auf einfache Weise mit Hilfe der Thermodynamik herleiten. Nach der üblichen Behandlung der Phasenübergänge erhält man für einen Einkristall<sup>12)13)</sup>

$$\frac{l_{n\theta} - l_{s\theta}}{l_{s\theta}} = \frac{1}{4\pi} H_c (\partial H_c / \partial p_\theta) + \frac{1}{8\pi} H_c^2 \frac{1}{l_{s\theta}} (\partial l_{s\theta} / \partial p_\theta) \quad (1)$$

$l_{n\theta}$  und  $l_{s\theta}$  bedeuten dabei die Länge des Supraleiters im normalen beziehungsweise supraleitenden Zustand in einer Richtung, die um den Winkel  $\theta$  zu einer je nach dem Kristallsystem noch zu wählenden Achse geneigt ist.  $p_\theta$  ist ein einseitiger Druck (Druckspannung) in Richtung  $\theta$ . Bei allen untersuchten Supraleitern ist der zweite Term auf der rechten Seite von Gleichung (1) klein – bei Ta ist der Beitrag im Maximum 6% von  $\Delta l/l$ , bei den weichen Supraleitern immer weniger als 2% – und kann daher vernachlässigt werden. Somit darf man in guter Näherung setzen

$$\frac{l_{n\theta} - l_{s\theta}}{l_{s\theta}} \approx \frac{1}{4\pi} H_c (\partial H_c / \partial p_\theta). \quad (1')$$

Aus der Temperaturabhängigkeit von  $\partial H_c / \partial p_\theta$  kann nun die Änderung von  $T_c$ , der kritischen Temperatur, von  $H_0$ , dem kritischen Feld am absoluten Nullpunkt, und von  $\gamma^*$ , der spezifischen Elektronenwärme pro Volumeneinheit im normalleitenden Zustande, mit dem Druck berechnet werden. Ist das kritische Feld gegeben durch  $H_c = H_0 f(t)$  ( $t$  bedeutet die reduzierte Temperatur  $T/T_c$ ), so erhält man mit Hilfe der Beziehung<sup>14)</sup>

$$\gamma^* T_c^2 = \frac{1}{4\pi} H_0^2 (\partial^2 f(t) / \partial t^2)_{t=0} \equiv \frac{1}{4\pi} H_0^2 f''(0) \quad (2)$$

durch Ableiten des kritischen Feldes nach dem Druck  $p_\theta$

$$\frac{1}{H_0} (\partial H_c / \partial p_\theta) = \frac{1}{2\gamma^*} (\partial \gamma^* / \partial p_\theta) \cdot f(t) - \frac{1}{T_c} (\partial T_c / \partial p_\theta) (f(t) - t f'(t)) + A. \quad (3)$$

In der Grösse  $A$  ist die Änderung von  $f(t)$  mit dem Druck enthalten. Sehr genaue Messungen des Druckeffektes des kritischen Magnetfeldes an Blei von Mapother zeigen\*), dass  $f(t)$  durch den Druck nicht – oder mindestens viel weniger als  $\gamma^*$  und  $T_c$  – beeinflusst wird. Dies ist auch sehr plausibel, da sich  $\gamma^*$  und  $T_c$  von Supraleiter zu Supraleiter viel stärker ändern als  $f(t)$ .

Uns interessieren vor allem die Änderungen von  $\gamma$ ,  $T_c$  und  $H_0$  mit dem Volumen des Supraleiters (Volumeneffekt). Für die spätere Interpretation der Resultate ist es günstig, diese Änderungen mit dem Volumen durch dimensionslose Grössen auszudrücken. Diese lassen sich aus den Druckkoeffizienten folgendermassen herleiten:

$$h_\theta = \frac{\partial \log H_0}{\partial \log v} = \frac{1}{H_0} (\partial H_0 / \partial p_\theta) \cdot v (\partial p_\theta / \partial v) \quad (4a)$$

$$s_\theta = \frac{\partial \log T_c}{\partial \log v} = - \frac{1}{T_c} \frac{(\partial H_c / \partial p_\theta)_{T=T_c}}{(\partial H_c / \partial T)_{T=T_c}} \cdot v (\partial p_\theta / \partial v) \quad (4b)$$

$$g_\theta = \frac{\partial \log \gamma}{\partial \log v} = \frac{\partial \log N}{\partial \log v} \quad (4c)$$

$$g_\theta^* = \frac{\partial \log \gamma^*}{\partial \log v} = \frac{\partial \log N^*}{\partial \log v} = 2 (h_\theta - s_\theta) = g_\theta - 1. \quad (4c^*)$$

Dabei bedeuten  $[v(\partial p_\theta / \partial v)]^{-1}$  die durch  $p_\theta$  verursachte relative Volumenänderung,  $N$  und  $N^*$  die Zustandsdichte an der Fermigrenze pro Energie und Mol beziehungsweise pro Energie und Volumen und  $\gamma$  die Elektronenwärme pro Mol.

Die Gleichungen (4) geben die relativen Änderungen von  $T_c$ ,  $H_0$  und  $\gamma$  bezüglich sehr komplizierter Deformationen des Kristallgitters an. Um besser überblicken zu können, was bei einer Änderung des Volumens mit  $T_c$ ,  $H_0$  und  $\gamma$  tatsächlich geschieht, sollten die Volumenänderungen möglichst einfach sein. Die einfachsten Deformationen sind einseitige (lineare) Dehnungen. Der zu einer solch einseitigen Dehnung gehörende Spannungszustand sei durch die Druckkomponenten  $p_i$  charakterisiert. Man erhält für die Änderung von  $H_c$  unter diesem Spannungszustand

$$\Delta H_c = \sum_i (\partial H_c / \partial p_i) p_i \quad i = 1, \dots, 6. \quad (5)$$

Damit können wir einen zu  $h_\theta$  analogen Ausdruck bilden

$$h'_\theta = \frac{\partial \log H_0}{\partial \log v'} = \frac{v}{H_0} \frac{\sum (\partial H_0 / \partial p_i) p_i}{\Delta v'_\theta} \quad (4a')$$

\*) Private Mitteilung.

$\Delta v'_\theta$  bedeutet dabei die mit der einseitigen Dehnung in Richtung  $\theta$  verbundene Volumenänderung. Gleiche Ausdrücke lassen sich für  $s'_\theta$  und  $g'_\theta$  angeben. Im folgenden sollen daher die Bemerkungen für  $h'_\theta$  auch für  $s'_\theta$  und  $g'_\theta$  gelten.

Bei einer Deformation in einer bestimmten Richtung treten im zugehörigen Spannungszustand auch Schubspannungen auf. Ihr Einfluss auf das kritische Feld ist bis jetzt leider nur im Falle des polykristallinen Zinn von OLSEN<sup>10)</sup> gemessen worden. Dürfen aber die  $p_i$  in Gleichung (5) nur Druck- oder Zugspannungen sein, so kann  $\Delta H_c$  einzig für einseitige Dehnungen längs einer Achse angegeben werden. Das beschränkt die Kenntnis der Anisotropie von  $h'_\theta$  auf die drei Werte in den Achsenrichtungen. Man hat dabei aber den Vorteil, in  $h'_\theta$  die Anisotropie des Volumeneffektes allein zu erhalten, während in  $h_\theta$  auch die Anisotropie der elastischen Konstanten enthalten ist. Da die von uns untersuchten Einkristalle alle eine mehrzählige Symmetrieachse besitzen, genügt es,  $h'_\theta$  parallel und senkrecht zu dieser Achse anzugeben ( $h'_\parallel$  und  $h'_\perp$ ). Die relative Änderung von  $H_0$  bezüglich gleicher Dehnungen in drei zueinander senkrechten Richtungen (gleichmässige Deformation) ist dann  $h' = h'_\parallel + 2 h'_\perp$ . In Tabelle I sind für Indium, Zinn und Quecksilber die für Dehnungen parallel und senkrecht zur Symmetrieachse ( $\Delta v_\parallel/v = \Delta v_\perp/v = \Delta v/v = 1$ ) notwendigen Drucke angegeben. Dabei bedeuten  $p_\parallel$ ,  $p_{\perp 1}$  und  $p_{\perp 2}$  einseitige Drucke parallel und senkrecht zur Symmetrieachse;  $p_{\perp 1}$  ist senkrecht zu  $p_{\perp 2}$ .  $\Delta v_\parallel$  ist die Volumenänderung bei einer Dehnung des Kristalls in Richtung der Symmetrieachse,  $\Delta v_{\perp 1}$  in Richtung  $p_{\perp 1}$  und  $\Delta v = 1/3 (\Delta v_\parallel + \Delta v_{\perp 1} + \Delta v_{\perp 2})$ . Die elastischen Konstanten bei Zimmertemperatur wurden für Indium einer Arbeit von WINDER und SMITH<sup>15)</sup> entnommen, für Zinn und Quecksilber wurden die Messungen von BRIDGMAN<sup>16</sup> und GRÜNEISEN<sup>17)</sup> benutzt.

Tabelle I  
Spannungszustände für einseitige und allseitig gleichmässige Dehnungen

|                            | In            |               |               | Sn            |               |               | Hg            |               |               |
|----------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|                            | $p_\parallel$ | $p_{\perp 1}$ | $p_{\perp 2}$ | $p_\parallel$ | $p_{\perp 1}$ | $p_{\perp 2}$ | $p_\parallel$ | $p_{\perp 1}$ | $p_{\perp 2}$ |
| $\Delta v_\parallel/v = 1$ | 4,17          | 3,78          | 3,78          | 9,7           | 2,9           | 2,9           | 5,0           | 3,0           | 3,0           |
| $\Delta v_{\perp 1}/v = 1$ | 3,70          | 4,10          | 3,60          | 3,28          | 8,92          | 5,70          | 3,2           | 3,6           | 3,2           |
| $\Delta v/v = 1$           | 3,9           | 4,0           | 4,0           | 5,0           | 5,9           | 5,9           | 3,8           | 3,1           | 3,1           |

$p_\parallel$ ,  $p_{\perp 1}$  und  $p_{\perp 2}$  sind in  $10^{11}$  dyn cm<sup>-2</sup> angegeben.

Um nach Gleichung (5)  $h'$ ,  $h'_\parallel$  und  $h'_\perp$  zu berechnen, müssen die Druckkoeffizienten des kritischen Magnetfeldes für Drucke senkrecht und parallel zur Symmetrieachse bekannt sein. Man erhält sie leicht aus  $\partial H_c / \partial p_\theta$  für zwei verschiedene, aber sonst beliebige Richtungen  $\theta^1$  und  $\theta^2$ :

$$(\partial H_c / \partial p_{\theta^i}) = (\partial H_c / \partial p_{\parallel}) \cos^2 \theta^i + (\partial H_c / \partial p_{\perp}) \sin^2 \theta^i \quad i = 1, 2 \quad (6)$$

$\theta^i$  bedeutet dabei den Winkel zwischen  $p_{\theta^i}$  und der Symmetrieachse.

Der Druckkoeffizient des kritischen Magnetfeldes für hydrostatischen Druck ist nach Gleichung (5) gegeben durch

$$(\partial H_c / \partial p) = (\partial H_c / \partial p_{\parallel}) + 2 (\partial H_c / \partial p_{\perp}). \quad (7)$$

Für die Volumenänderung eines Einkristalls beim Übergang normal-supraleitend erhält man damit eine zu Gleichung (1) analoge Beziehung:

$$\frac{\Delta v}{v_s} = \frac{\Delta l_{\parallel}}{l_{\parallel}} + 2 \frac{\Delta l_{\perp}}{l_{\perp}} = \frac{1}{4\pi} H_c (\partial H_c / \partial p). \quad (8)$$

In einem Polykristall aus nicht-kubischem Material treten beim Übergang normal-supraleitend an den Grenzflächen der einzelnen Kristallite Schubspannungen auf. Nimmt man an, dass sich im Mittel der Einfluss dieser Schubspannungen auf die Volumenänderungen aufhebt, so gilt Gleichung (8) ebenfalls für einen Polykristall. Seine Längenänderung beim Übergang normal-supraleitend ist dann  $\Delta l / l = 1/3 (\Delta v / v)$ .

### III. Experiment

Zur Messung der sehr kleinen Längenänderungen des Supraleiters beim Übergang normal-supraleitend wurden verschiedene Methoden angewendet. KAN, LASAREW und SUDOVSTOV<sup>18)</sup> bestimmten an Zinn  $\Delta l$  mit Hilfe der Durchbiegung eines Bimetallstreifens, dessen eine Komponente der Supraleiter war. CODY<sup>13)</sup> änderte mit  $\Delta l$  den Plattenabstand eines Kondensators und bestimmte die Verschiebung der Resonanzfrequenz eines Schwingkreises. Dasselbe Verfahren wurde übrigens auch mit Erfolg von SURANGE und DHEER<sup>19)</sup> zur Messung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Blei bei tiefen Temperaturen benützt. Die von uns verwendete Methode versuchte schon sehr früh McLENNAN<sup>20)</sup> erfolglos zur Bestimmung von  $\Delta l$  bei Blei. Sie ist im folgenden Abschnitt beschrieben.

#### 1. Apparatur

*Prinzip.* Die Längenänderungen der Proben (2–100 Å) werden auf mechanischem Wege in eine Drehbewegung umgewandelt, die sich durch Ablenkung eines Lichtstrahls messen lässt.

*Anordnung.* Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung der Apparatur. Die Probe befindet sich mit dem Transformationssystem (Umwandlung der Längenänderung in eine Drehbewegung) im flüssigen Helium, dessen Temperatur durch Abpumpen im Bereiche von 1,3° K bis 4,2° K verändert werden konnte. Der Drehstab überträgt die Drehbewegung in den «Zimmertemperaturteil» der Apparatur, in dem die Winkeländerung des

Stabes gemessen wird. Eine Magnetspule um das Aussendewar erzeugt das zur Zerstörung der Supraleitung nötige Magnetfeld. Die Inhomogenität des Feldes im Bereich der Probe war kleiner als  $1\text{‰}$ , ausser bei

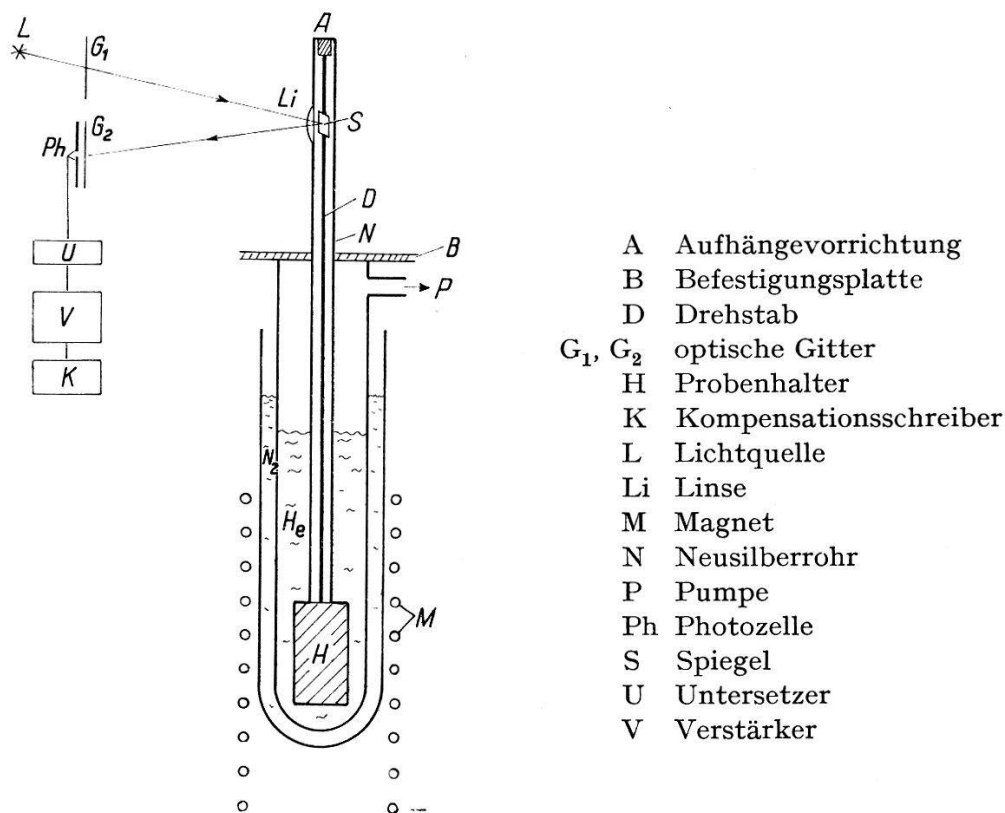


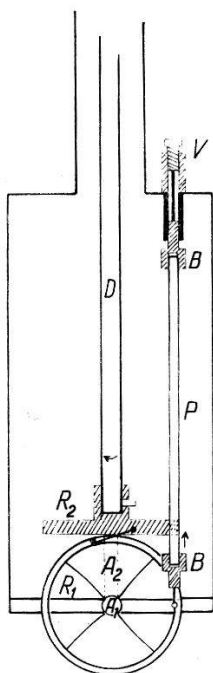
Fig. 1  
Apparatur

dem für harte Supraleiter verwendeten Magneten. Hier kamen Felder von der Grössenordnung von 2000 Oersted zur Anwendung, deren Inhomogenität etwa  $1\text{‰}$  betrug.

*Mechanischer Teil.* An die Aufhängevorrichtung und das Transformationssystem müssen vor allem zwei Forderungen gestellt werden. Erstens dürfen sie Vibrationen der Apparatur (hervorgerufen durch das Sieden des Heliums und des flüssigen Stickstoffs sowie durch Gebäudeerschütterung) nicht in Drehbewegungsschwankungen des Drehstabes umwandeln. Zweitens sollen sie aber Drehbewegungen möglichst kraftlos übertragen, damit nichts von der zu messenden Längenänderung in einer Torsion des Drehstabes und einer Dehnung der Probe verloren geht. Mit der getroffenen Lösung konnte diesen beiden entgegengesetzten Forderungen weitgehend Genüge geleistet werden.

Fig. 2 zeigt den Probenhalter mit Transformationssystem. Dieses besteht im wesentlichen aus zwei zueinander senkrechten Rädchen mit biegsamen Speichen und starren Achsen. Als Speichenmaterial wurde

0,3 mm dickes Phosphorbronzeblech verwendet. Die Massen in den Rädchen sind radialsymmetrisch verteilt, so dass Erschütterungen des Probenhalters nur in geringem Masse in Drehbewegungsschwankungen des Drehstabes umgewandelt werden. Da der 80 cm lange Drehstab wegen



- |                            |                    |
|----------------------------|--------------------|
| $A_1$ fixe Achse für $R_1$ | P Probe            |
| $A_2$ fixe Achse für $R_2$ | $R_1, R_2$ Rädchen |
| B Probenbefestigungen      | V Vorspannung      |
| D Drehstab                 |                    |

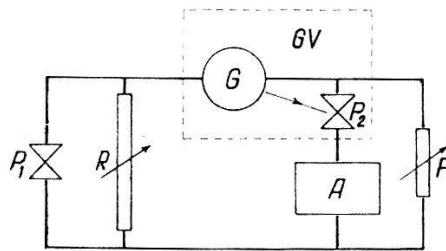
Fig. 2

Probenhalter mit Transformationssystem

des Wärmetransportes ins Heliumbad nicht beliebig steif gemacht werden kann, muss seine Aufhängevorrichtung möglichst weich gegenüber Drehbewegungen sein. Deshalb verwendeten wir hier ein Federsystem nach JONES<sup>21)</sup>, das viel weniger steif gegenüber Verdrehungen ist als ein Rädchensystem, leider aber Erschütterungen viel besser überträgt.

*Elektrischer Teil.* Fig. 3 zeigt eine Skizze des elektrischen Teils. Die Ablenkung des Lichtstrahls durch den am Drehstab befestigten Spiegel wird mit der Differentialphotozelle  $P_1$  gemessen; durch Einschalten zweier optischer Gitter in den Lichtweg kann die Empfindlichkeit beträchtlich erhöht werden. Die Spannung am Widerstand  $R$  wird mit einem Galvanometer-Verstärker nach MACDONALD<sup>22)</sup> verstärkt. Der Widerstand  $R$  und der Rückkopplungswiderstand  $F$  dienen als Unter-setzer bei der Eichung. Als Anzeiginstrument  $A$  wurde ein Kompensationsschreiber verwendet.

*Eichung.* Um den Absolutwert der Längenänderungen zu bestimmen, wurden diese jeweils mit einem Eichausschlag verglichen, den man durch



- |    |                         |                                  |             |
|----|-------------------------|----------------------------------|-------------|
| A  | Anzeige-Instrument      | $P_1, P_2$                       | Photozellen |
| F  | Rückkopplung            | ( $P_1$ entspricht Ph in Fig. 1) |             |
| G  | Galvanometer            | R                                | Widerstand  |
| GV | Galvanometer-Verstärker |                                  |             |

Fig. 3

## Elektrischer Teil der Apparatur

Verschieben eines der beiden optischen Gitter um einen Betrag von  $\frac{1}{100}$  mm erhält. Die diesem Eichausschlag entsprechende Längenänderung kann entweder aus der Geometrie der Apparatur oder experimentell aus der bekannten thermischen Ausdehnung der Probe bei Zimmertemperatur bestimmt werden. Bei der zweiten Methode muss man zur Elimination der thermischen Ausdehnung des Probenhalters die Messung an verschiedenen Proben durchführen. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messungen war gut, so dass die einem bestimmten Ausschlag entsprechende Längenänderung mit einer Genauigkeit von 5% angegeben werden kann.

*Störeffekte.* Bei unsern Messungen traten vor allem zwei Störeffekte auf: Erschütterungen der Apparatur und ein Drift bei der Registrierung der Messungen. Fig. 4 zeigt solche registrierte Längenänderungen einer Indium-Einkristall-Probe bei  $2,17^\circ \text{K}$ . Die kurzzeitigen Schwankungen – verursacht durch die Vibrationen der Apparatur – konnten unter günstigen Bedingungen (Ruhe im Gebäude) sehr klein gemacht werden. Sie entsprechen Längenänderungen von weniger als  $2 \text{ \AA}$ . Dabei zeigte es sich als vorteilhaft, an Stelle der flüssigen Luft im Aussendewar flüssigen

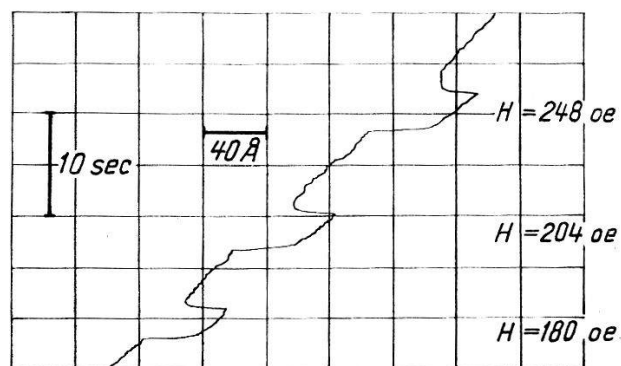


Fig. 4

Registrierte Längenänderungen einer Indium-Probe bei  $2,17^\circ \text{K}$

Stickstoff zu verwenden; damit konnten die Schwankungen beträchtlich herabgesetzt werden. Für den auftretenden Drift ist eine nicht stationäre Temperaturverteilung im «Zimmertemperaturteil» der Apparatur verantwortlich. Eine Temperaturerhöhung der den Abstand zwischen Gitter und Spiegel fixierenden Grundplatte um  $1^{\circ}\text{C}$  bewirkte so eine Verlängerung des Lichtweges, die einer Längenänderung der Probe von  $2000 \text{ \AA}$  entspricht. Ein vollständiger Temperatúrausgleich nach dem Abpumpen des Heliums würde aber zu lange Wartezeiten zwischen den einzelnen Messungen erfordern (mehrere Stunden), so dass ein kleiner Drift geduldet werden musste.

## 2. Proben

*Polykristalle.* Die polykristallinen Proben von Blei, Indium, Zinn und Thallium wurden durch Abschrecken des flüssigen Metalls hergestellt. Dabei zeigte es sich, dass die einzelnen Kristallite im Polykristall nicht immer über alle Richtungen verteilt orientiert waren. Die Längenänderung beim Übergang normal-supraleitend eines Polykristalls mit einer derart bevorzugten Orientierung ist nach der in Abschnitt II (S. 679) gemachten Annahme gleich der Längenänderung eines Einkristalls in einer Richtung, in welcher dieser den gleichen elektrischen Widerstand besitzt wie der Polykristall.

Verschiedene bevorzugte Orientierungen wiesen die Zinn- und Thalliumproben auf. Bei Thallium ist die Anisotropie des elektrischen Widerstandes nicht bekannt, so dass die den Polykristallen entsprechenden Orientierungen eines Einkristalls nicht bestimmt werden konnten. Für Zinn haben wir nur die Längenänderung einer einzigen Probe untersucht, da hier ausgedehnte Messungen des Druckeffektes des kritischen Magnetfeldes von GRENIER<sup>8)</sup> vorliegen. Die Messung des elektrischen Widerstandes ergab  $\rho_{293^{\circ}\text{K}} = 1,04 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ . Das entspricht in einem Einkristall einem Widerstand in einer um  $67^{\circ}$  zur tetragonalen Achse geneigten Richtung. Bei Indium zeigte keine der drei untersuchten Proben eine bevorzugte Orientierung.

Mit Ausnahme der hexagonalen Phase des Lanthans besitzen alle harten Supraleiter kubische Struktur. Eine bevorzugte Orientierung der Kristallite spielt deshalb für den Druckeffekt des kritischen Magnetfeldes keine Rolle.

Bei Tantal hängt die Breite des magnetischen Überganges normal-supraleitend stark von der Vorbearbeitung des Materials ab<sup>23)</sup>. Zwei Proben (JOHNSON, MATTHEW & Co.; FANSTEEL) wiesen einen sehr breiten magnetischen Übergang auf und zeigten fast keinen Meissnereffekt. Bei der dritten Probe (BUDNIK) war der magnetische Übergang sehr scharf. Die Messung der Sprungkurve ergab ein  $T_c$  von  $4,38^{\circ}\text{K}$ , wogegen

reinstes Material eine kritische Temperatur von  $4,48^\circ\text{K}$  haben sollte\*). Für Vanadium wurden zwei sehr reine Proben von MÜLLER<sup>24)</sup> untersucht.

Bei Lanthan existieren zwei supraleitende Phasen, eine kubisch flächenzentrierte (f. c. c.) mit einer Sprungtemperatur von  $5,9^\circ\text{K}$  und eine hexagonale (h. c. p.) mit  $T_c = 4,8^\circ\text{K}$ <sup>25)26)</sup>. Durch Tempern kann die hexagonale Phase zum Verschwinden gebracht werden, während es bis jetzt nicht gelang, rein hexagonales Material herzustellen<sup>25)</sup>. Das von uns untersuchte La I mit  $T_c = 4,25^\circ\text{K}$  und  $H_0 = 1550$  Oersted stellt ein Gemisch der beiden Phasen dar, La II mit  $T_c = 4,55^\circ\text{K}$  und  $H_0 = 1720$  Oersted (erhalten durch dreitägiges Tempern bei  $600^\circ\text{C}$ ) besitzt vorwiegend kubische Struktur. Die relativ tiefen Sprungpunkte erklären sich aus dem bekannten Legierungseffekt bei Lanthan mit andern Seltenen Erden. Danach genügen ganz kleine Verunreinigungen um die kritische Temperatur beträchtlich zu erniedrigen<sup>27)</sup>.

*Einkristalle.* Die Indium-Einkristalle wurden mit der gewöhnlichen Zonenschmelzmethode hergestellt. Zur Bestimmung der Kristallorientierung diente einerseits ein optisches Goniometer und andererseits die Anisotropie des elektrischen Widerstandes. Letztere ist jedoch sehr klein ( $\varrho_{\perp}/\varrho_{\parallel} = 1,05$ ) und gibt nur eine rohe Abschätzung der Orientierung. Sie ist aber wegen der kleinen Abweichung der tetragonalen Struktur von der kubischen ( $c/a = 1,09$ ) nützlich zur Bestimmung der tetragonalen Achse.

Das Quecksilber wurde in flüssigem Zustande auf die in Figur 5 skizzierte Art in die Apparatur eingebaut. Es befindet sich dabei in einem

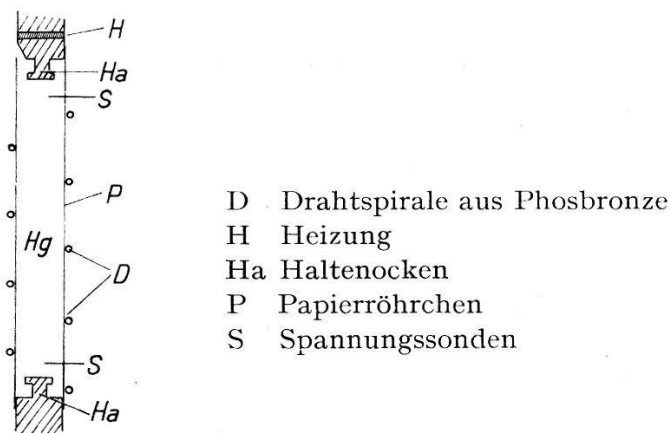


Fig. 5  
Quecksilberprobe

Papierröhrchen, das mit einer Drahtspirale aus Phosphorbronze verstärkt ist. So erhält man bei Zimmertemperatur eine genügende Steifheit, die aber bei Heliumtemperatur im Vergleich zum festen Quecksilber nicht mehr in Betracht fällt. Die beiden Haltenocken gewährleisteten einen guten

\*) Private Mitteilung.

mechanischen Kontakt zwischen Probe und Probenhalter. Beim langsamen Vorkühlen der Apparatur mit flüssigem Stickstoff bildeten sich die Einkristalle, deren Orientierung wir durch Messung des elektrischen Widerstandes ( $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel} = 1,32$ ) bestimmten. Zwei der so erhaltenen Proben ergaben einen Widerstand von  $\rho_{\parallel}$  beziehungsweise  $\rho_{\perp}$ , waren also wirkliche Einkristalle. Das lässt vermuten, dass auch die übrigen Proben Einkristalle sind.

*Kritische Felder.* Zur Berechnung des Druckkoeffizienten des kritischen Magnetfeldes aus der Längenänderung des Supraleiters beim Übergang normal-supraleitend muss  $H_c$  bekannt sein (Gleichung (1)). Für Supraleiter mit scharfem magnetischem Übergang kann  $H_c$  aus dem Einsatzzpunkt von  $\Delta l$  bei den Längenänderungsmessungen abgelesen werden (Fig. 6). Für unscharfe Übergänge wurden die Feldkurven mit der Induktionsmethode von SHOENBERG<sup>28)</sup> gemessen\*). Als  $H_c$  wurde dabei jeweils das Feld beim ersten Eindringen angenommen.  $H_0$ ,  $T_c$  und  $f'(1)$  sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II  
Kritische Daten der untersuchten Supraleiter

|            | In   | Sn    | Pb    | Hg   | Tl    | Al   | Cd   | Ta I | Ta II | V    | La I | La II |
|------------|------|-------|-------|------|-------|------|------|------|-------|------|------|-------|
| $T_c$ (°K) | 3,37 | 3,73  | 7,18  | 4,15 | 2,38  | 1,30 | 0,54 | 4,38 | 4,37  | 5,30 | 4,25 | 4,55  |
| $H_0$ (Oe) | 269  | 304,5 | 802,6 | 426  | 170,7 | 98,5 | 28,5 | 848  | 743   | 1080 | 1550 | 1720  |
| $-f'(1)$   | 1,83 | 1,85  | 2,12  | 2,0  | 1,95  | 1,85 | 2,0  | 1,80 | 2,0   | 1,92 | 2,0  | 2,0   |

### 3. Feldabhängigkeit der Längenänderungen

Bei einem idealen magnetischen Übergang normal-supraleitend sollte die Längenänderung für  $H = H_c$  sprunghaft von null auf dem Betrag  $\Delta l$  anwachsen. Die Experimente zeigen, dass dies keineswegs immer der Fall ist. Ein idealer Übergang wurde einzig bei Tantal von Budnik, Quecksilber, Thallium, polykristallinen Indium und Zinn und den dünnen Bleiprobe ( $\varnothing < 3$  mm) beobachtet.

Fig. 6 gibt einen Überblick über die verschiedenen auftretenden Abweichungen.  $\Delta l$  ist dabei die dem gemessenen Ausschlag entsprechende Längenänderung in willkürlichen Einheiten und  $\Delta l^*$  die jeweils für Gleichung (1) verwendete. Kurve A zeigt den Idealfall. Bei Blei und Indium tritt wohl ein Sprung in  $\Delta l$  auf, das Verhalten in unter- oder überkritischen Feldern entspricht aber nicht diesem Idealfall. Die Abweichung für die Bleiprobe (Kurve B) kommt nur in unterkritischen Feldern vor ( $\Delta l \sim H^2$ ) und steht daher sicher mit der Supraleitfähigkeit der Probe in Zusammenhang. Es wurde an anderer Stelle versucht, diese Feldabhän-

\*) Herrn GYGAX sei für die Überlassung der Apparatur herzlich gedankt.

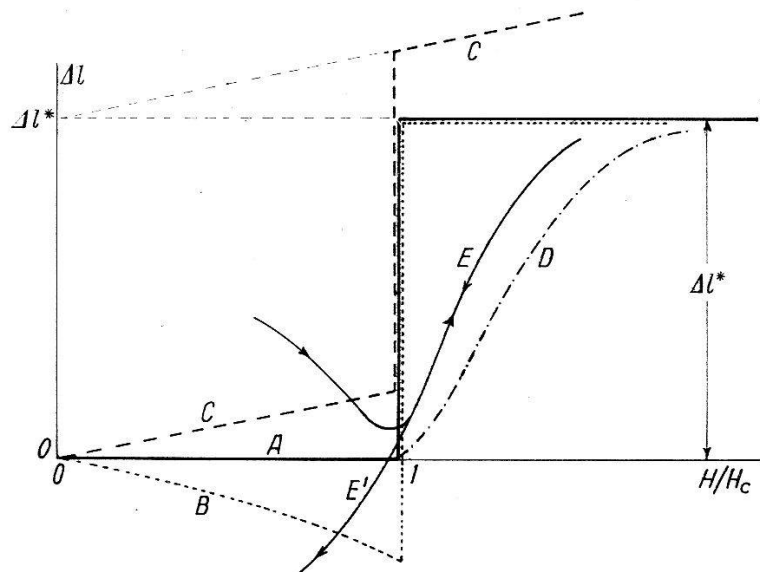


Fig. 6  
Feldabhängigkeit der Längenänderungen

gigkeit von  $\Delta l$  mit Hilfe des Magnetostraktionseffektes zu erklären, was nur unvollständig gelang<sup>33</sup>). Für Indium (Kurve C) zeigte  $\Delta l$  den gleichen linearen Anstieg in unter- und überkritischen Feldern. Der Grund dafür sind wahrscheinlich Kräfte von Feldinhomogenitäten auf die relativ stark paramagnetischen (oder eventuell ferromagnetische Verunreinigungen enthaltenden) Probenbefestigungen aus Messing.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den harten Supraleitern (Kurven D und E), bei denen der Übergang normal-supraleitend unscharf ist. Lanthan (Kurve D) zeigt ausser dem stetigen Anwachsen von  $\Delta l$  für  $H > H_c$  – wie das der breite magnetische Übergang erwarten lässt – keine Besonderheiten. Bei Vanadium dagegen (Kurven E und E') ist das Verhalten in unterkritischen Feldern recht merkwürdig. Für  $H < H_c$  und ohne eingefrorenes Feld ist  $\Delta l$  positiv, verschwindet bei  $H = H_c$  weitgehend und wächst für  $H > H_c$  auf dem Betrag  $\Delta l^*$  an. Verkleinert man das Feld, so nimmt  $\Delta l$  ab, geht ungefähr bei  $H_c$  durch null und wird dann negativ. Ein ähnlicher Effekt wurde auch bei Ta I beobachtet, jedoch nicht in Lanthan, wo das eingefrorene Feld höchstens 25% betrug. Dies liesse sich mit Kräften von Feldinhomogenitäten auf die Probe erklären, wobei die Suszeptibilität der Probe nach aussen zuerst negativ, nachher – der eingefrorenen Feldern wegen – positiv erscheint.

Die Feldabhängigkeit von  $\Delta l$  wurde nur bei Indium, wo  $\Delta l$  keine Sättigung mit dem Felde zeigt, bei jeder Messung bestimmt. In den andern Fällen genügte es,  $\Delta l$  in einem Felde, das grösser als das kritische war – bei den harten Supraleitern ungefähr dreimal so gross – zu messen. Die Proben, die eingefrorene Magnetfelder aufwiesen, wurden nach jeder Messung über die kritische Temperatur erwärmt.

In Fig. 7 ist zum Vergleich  $\Delta l$  und der Anteil an normalleitendem Material,  $V_n/V$ , von La I bei 3,11° K gegenüber dem angelegten Magnetfeld aufgezeichnet.  $V_n/V$  wurde aus der gemessenen Magnetisierung berechnet. Die beiden Kurven sollten natürlich zusammenfallen. Die Verschiebung lässt sich wie folgt erklären: Bei dem untersuchten Lanthan

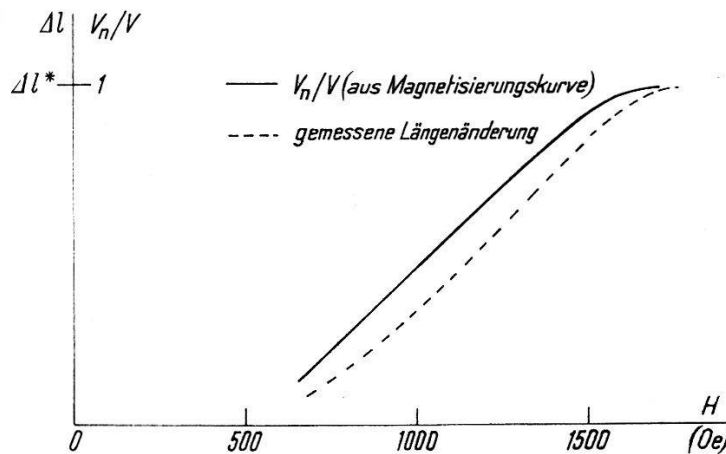


Fig. 7

dringt bedeutend mehr Feld ein, wenn die Probe Erschütterungen ausgesetzt ist. Diese sind aber bei der Messung der Magnetisierung mit der verwendeten Induktionsmethode unvermeidlich. Für ein bestimmtes Magnetfeld ist daher ein grösserer Teil des Lanthans normalleitend als bei der Messung der Längenänderung, wo die Probe praktisch vibrationsfrei ist.

#### 4. Bestimmung von $g$ , $h$ und $s$

Die durch Gleichung (4) definierten Grössen  $g_\theta$ ,  $h_\theta$  und  $s_\theta$  können im Prinzip aus dem bei zwei verschiedenen Temperaturen bestimmten  $\partial H_c / \partial p_\theta$  mit Hilfe von Gleichung (3) berechnet werden. Dabei müssen aber sowohl  $f(t)$  als auch  $f'(t)$  für die betreffenden Temperaturen sehr genau bekannt sein. Dies ist leider nicht bei allen Supraleitern der Fall. Werden aber  $g_\theta$ ,  $h_\theta$  und  $s_\theta$  direkt aus den Definitionsgleichungen bestimmt, so braucht man von  $f(t)$  lediglich  $f'(1)$  zu kennen. Um die für diese Methode notwendigen Werte von  $\partial H_c / \partial p_\theta$  bei  $T = T_c$  und  $T = 0^\circ \text{K}$  zu erhalten, wurde ein Näherungsverfahren angewendet.

Das kritische Feld hängt in erster Näherung quadratisch von der Temperatur ab. Dann ist nach Gleichung (3)  $\partial H_c / \partial p_\theta$  eine lineare Funktion von  $t^2$  und kann leicht auf  $T = T_c$  und  $T = 0^\circ \text{K}$  extrapoliert werden. Ein Iterationsverfahren bei Indium und Blei, wo  $f(t)$  sehr genau bekannt ist, zeigte, dass der durch die quadratische Näherung von  $f(t)$  verursachte Fehler der extrapolierten Druckkoeffizienten des kritischen Magnetfeldes klein war.

#### IV. Resultate

In Fig. 8 sind die gemessenen (für Aluminium und Cadmium aus den Druckmessungen von OLSEN<sup>34</sup>) beziehungsweise ALEXSEEVSKII und GAIDUKOV<sup>31</sup>) berechneten) Volumenänderungen beim Übergang normal-supraleitend für alle untersuchten Supraleiter als Funktion der Temperatur dargestellt. In der Nähe von  $T_c$  und des absoluten Nullpunktes wurden die Volumenänderungen aus der Extrapolation von  $\partial H_c/\partial p$  berechnet

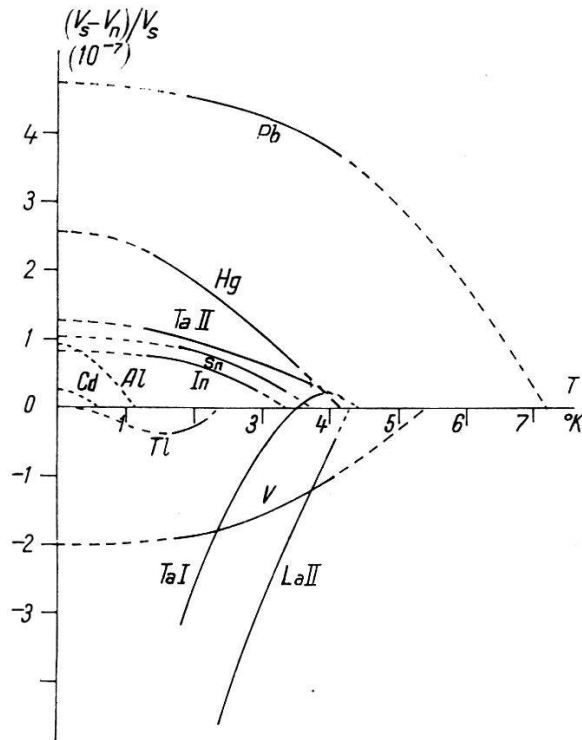


Fig. 8

Temperaturabhängigkeit der Volumenänderung  
beim Übergang normal-supraleitend

(diese Teile der Kurven sind gestrichelt gezeichnet). Bei den weichen Supraleitern ist das Volumen im normalleitenden Zustand im allgemeinen kleiner als im supraleitenden (Ausnahme: Tl). Bei den Übergangsmetallen Tantal, Vanadium und Lanthan besitzt die normalleitende Phase das grössere Volumen (Ausnahme: TaI bei  $T > 3,5^\circ \text{K}$  und TaII). Die Tabellen III und IV geben eine Zusammenstellung der Werte von  $g$ ,  $h$  und  $s$ . Ein Teil der Resultate wurde bereits in früheren Arbeiten veröffentlicht<sup>33) 35-41</sup>).

#### *Temperaturabhängigkeit und Anisotropie von $\partial H_c/\partial p_\theta$*

*Polykristalle weicher Supraleiter.* Fig. 9 zeigt den Temperaturverlauf des Druckkoeffizienten des kritischen Magnetfeldes der weichen Supraleiter in polykristallinem Zustand. Vergleichsweise sind die Resultate an Aluminium von OLSEN und Cadmium von ALEXSEEVSKII angegeben. Die

Tabelle III  
Einfluss von hydrostatischem Druck auf  $H_c$ ,  $\gamma$ ,  $H_0$  und  $T_c$

|  |                        | In  | Sn  | Pb   | Hg   | Tl   | Al  | Cd   | TaI | TaII | V    | La   |
|--|------------------------|-----|-----|------|------|------|-----|------|-----|------|------|------|
| $-\partial H_c / \partial p$<br>( $10^{-9}$ Oe dyn $^{-1}$ cm $^2$ ) | $T = 0^\circ \text{K}$ | 3,6 | 4,5 | 6,3  | 7,8  | 0    | 3,1 | 1,3  | -7  | 2,1  | -2,7 | -5,6 |
|  | $T = T_c$              | 6,6 | 7,2 | 11,1 | 5,7  | -1,8 | 4,8 | 3,2  | 4   | 2,1  | -4,1 | -1,2 |
|  | $g$                    | 1   | 1,8 | 1,8  | 10,5 | 4,3  | 8   | -9   | -44 | 5,9  | -0,6 | -3,4 |
|  | $h$                    | 5,4 | 6,6 | 3,2  | 8,3  | 0    | 21  | 19,5 | -17 | 5,9  | -3,8 | -2,2 |
|  | $s$                    | 5,4 | 6,9 | 2,8  | 3,0  | -1,6 | 17  | 24,5 | 5   | 3,0  | -3,5 | -0,5 |

Tabelle IV

|  | In          |         |           | Sn          |         |        | Hg          |         |        |
|--|-------------|---------|-----------|-------------|---------|--------|-------------|---------|--------|
|  | $\parallel$ | $\perp$ | $\sim^*)$ | $\parallel$ | $\perp$ | $\sim$ | $\parallel$ | $\perp$ | $\sim$ |
| $T = 0^\circ \text{K}$<br>$-\partial H_c / \partial p_\theta$ ( $10^{-9}$ Oe dyn $^{-1}$ cm $^2$ ) | 3,4         | 0,1     | 3,6       | 3,8         | 0,2     | 4,4    | 0,9         | 3,4     | 7,7    |
| $T = T_c$  | 6,2         | 0,2     | 6,6       | 6,5         | 0,3     | 7,1    | 3,9         | 0,9     | 5,7    |
| $g_\theta$   | 0,1         | 0       | 0         | 2,1         | 0,1     | 0,8    | -22,8       | 14      | 10,6   |
| $g'_\theta$  | 0,1         | 0       | 0         | 2,8         | 1,2     | 1,7    | 9,7         | 11      | 10     |
| $h_\theta$   | 20          | 0,5     | 5,4       | 18,3        | 1,0     | 6,6    | 9,8         | 8,9     | 8,3    |
| $h'_\theta$  | 5,3         | 5,0     | 5,1       | 12,3        | 5,0     | 6,7    | 8,0         | 8,5     | 8,6    |
| $s_\theta$   | 20          | 0,5     | 5,4       | 19          | 1,0     | 6,9    | 21          | 1,0     | 3,0    |
| $s'_\theta$  | 5,3         | 5,0     | 5,1       | 13,2        | 5,6     | 7,5    | 4,1         | 3,0     | 3,4    |

\*)  $\sim$  bedeutet hydrostatischen Druck oder sinngemäss gleichmässige Deformation.

in erster Näherung geforderte quadratische Temperaturabhängigkeit von  $\partial H_c / \partial p$  ist überall innerhalb der Fehlergrenzen erfüllt. Für Zinn und Quecksilber ist  $\partial H_c / \partial p$  von einem Einkristall unter hydrostatischem Druck aufgetragen.

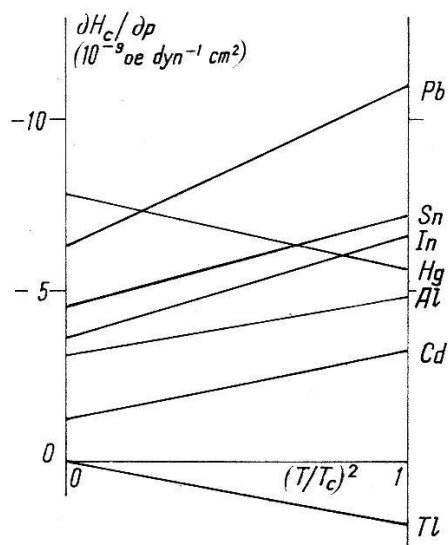


Fig. 9

Temperaturabhängigkeit von  $\partial H_c / \partial p$  von Polykristallen weicher Supraleiter

Bei Blei kann  $\partial H_c/\partial p$  nur in einem kleinen Bereich der reduzierten Temperatur  $t$  erhalten werden ( $T_c = 7,18^\circ\text{K}$ ). Die Extrapolation auf  $T = T_c$  wird daher mit einem ziemlich grossen Fehler verbunden sein. Ähnliches gilt für Thallium mit einer kritischen Temperatur von  $2,37^\circ\text{K}$ . Hier wird die Extrapolation auf  $T = 0^\circ\text{K}$  fraglich.

Indium, Zinn und Blei zeigen bezüglich  $\partial H_c/\partial p$  ein ähnliches Verhalten. Dies kommt auch in den kleinen Werten für  $g$  in Tabelle III zum Ausdruck. Eine zweite Gruppe bilden Quecksilber und Aluminium. Hier wird der Druckkoeffizient des kritischen Magnetfeldes im Gegensatz zu den drei eben erwähnten Supraleitern mit abnehmender Temperatur grösser; damit erhält man für  $g$  sehr grosse Werte. Thallium und Cadmium – beide mit hexagonaler (h. c. p.) Struktur – können in keiner der beiden Gruppen untergebracht werden: bei Thallium ist  $\partial H_c/\partial p$  positiv, bei Cadmium ist  $g$  negativ.

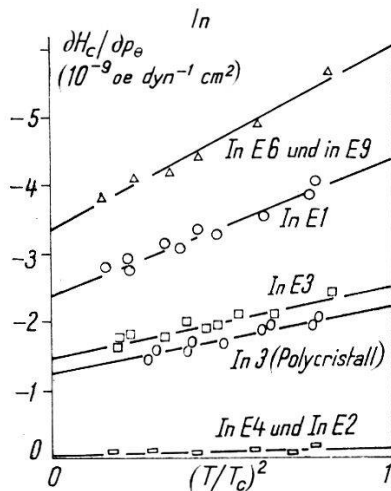


Fig. 10

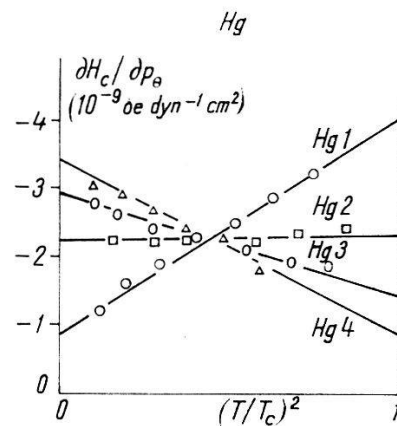


Fig. 11

Temperaturabhängigkeit von  $\partial H_c/\partial p_0$  für verschiedene Kristallorientierungen

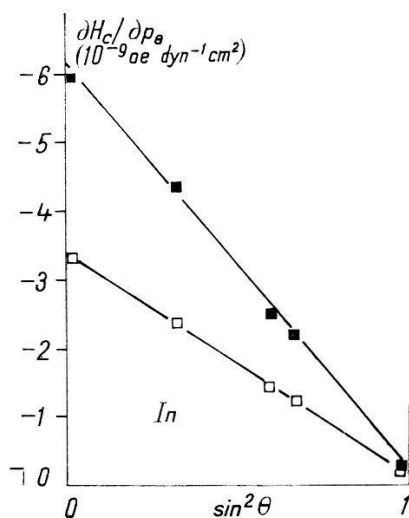


Fig. 12

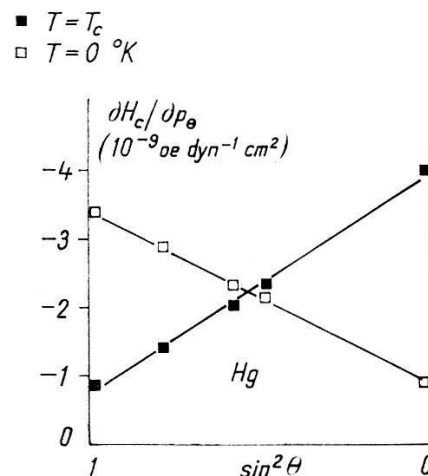


Fig. 13

Winkelabhängigkeit von  $\partial H_c/\partial p_0$

*Einkristalle weicher Supraleiter.* Fig. 10 und 11 stellen die Temperaturabhängigkeit von  $\partial H_c/\partial p_\theta$  der verschiedenen Indium- und Quecksilber-einkristalle dar; Fig. 12 und 13 zeigen die Winkelabhängigkeit von  $\partial H_c/\partial p_\theta$  für  $T = 0^\circ\text{K}$  und  $T = T_c$ . Beide Supraleiter genügen sowohl dem geforderten quadratischen Temperaturverlauf als auch der durch Gleichung (6) verlangten Winkelabhängigkeit des Druckkoeffizienten.

$\partial H_c/\partial p$  von Indium verhält sich im wesentlichen gleich wie das von GRENIER<sup>9)</sup> untersuchte Zinn. Charakteristisch ist für beide das Verschwinden des Druckkoeffizienten des kritischen Magnetfeldes für Drucke senkrecht zur tetragonalen Achse. Die gleiche Anisotropie wie bei  $\partial H_c/\partial p_\theta$  tritt natürlich auch bei den  $h_\theta$  und  $s_\theta$  auf; über diejenige von  $g_\theta$  kann nichts gesagt werden, da der Fehler zu gross ist (auf alle Fälle grösser als eine möglicherweise auftretende Anisotropie). Die Anisotropie von  $h_\theta$  und  $s_\theta$  ist aber nicht durch den Volumeneffekt (Änderung von  $H_0$ ,  $T_c$  und  $\gamma$  mit dem Volumen) selber, sondern durch diejenige der elastischen Konstanten verursacht. Sie verschwindet beim Übergang zu  $g'_\theta$ ,  $h'_\theta$  und  $s'_\theta$  bei Indium vollständig und bei Zinn auf alle Fälle weitgehend (Tabelle IV).

Quecksilber zeigt ein ganz anderes Bild als Zinn und Indium. Die Temperaturabhängigkeit von  $\partial H_c/\partial p_\theta$  ist für Drucke parallel und senkrecht zur Symmetrieachse gänzlich verschieden. Die grosse Anisotropie in den  $g_\theta$ ,  $h_\theta$  und  $s_\theta$  verschwindet auch hier beim Übergang zu den  $g'_\theta$ ,  $h'_\theta$  und  $s'_\theta$ .

Wie bereits erwähnt, waren die Thalliumproben keine eigentlichen Einkristalle. Sie bestanden aus polykristallinem Material mit bevorzugter Orientierung, die nicht absolut, sondern nur durch den Widerstand  $\varrho$  angegeben werden kann. Zwischen  $\varrho(\theta)$  und  $\partial H_c/\partial p_\theta$  besteht ein linearer Zusammenhang, denn für  $\varrho(\theta)$  gilt ebenfalls  $\varrho(\theta) = \varrho_\parallel \cos^2\theta + \varrho_\perp \sin^2\theta$ . In Fig. 14 ist  $\partial H_c/\partial p_\theta$  für  $T = T_c$  gegen  $\varrho$  aufgetragen. Überraschend ist, dass  $\partial H_c/\partial p_\theta$  mit der Kristallorientierung das Vorzeichen wechselt. Nach Untersuchungen von CODY<sup>13)</sup> sollte der Druckkoeffizient für Drucke

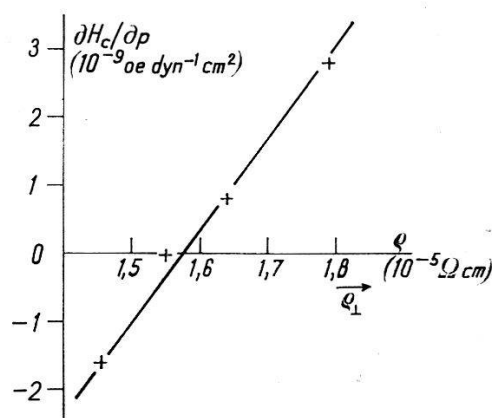


Fig. 14

 $\partial H_c/\partial p$  von Thallium

parallel zur Symmetrieachse negativ sein. Ein Übergang zu  $g'_\theta$ ,  $h'_\theta$  und  $s'_\theta$  ist hier nicht möglich, da sowohl die elastischen Konstanten als auch  $\varrho_\parallel$  und  $\varrho_\perp$  nicht bekannt sind. Es kann deshalb nicht entschieden werden, ob die Anisotropie des Volumeneffektes von  $\gamma$ ,  $T_c$  und  $H_0$  – wie bei Indium, Zinn und Quecksilber – ebenfalls weitgehend verschwindet.

*Harte Supraleiter.* Da die harten Supraleiter alle kubische Struktur (mit Ausnahme der hexagonalen Phase des Lanthans) haben, wurden nur Messungen an Polykristallen durchgeführt (Fig. 15). Der unscharfe magnetische Übergang normal-supraleitend und das Einfrieren der Felder bedingen meist eine wesentlich kleinere Genauigkeit der Ergebnisse als bei den weichen Supraleitern. Ferner sind die Messungen an der gleichen Probe zwar reproduzierbar; misst man aber an verschiedenen Proben, so treten erhebliche Diskrepanzen auf.

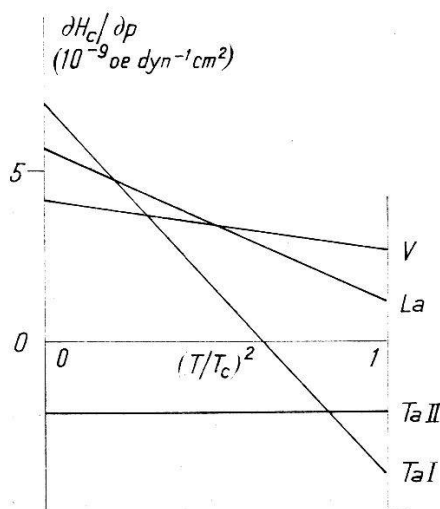


Fig. 15

Temperaturabhängigkeit von  $\partial H_c/\partial p$  der harten Supraleiter

Ta I verhält sich sehr merkwürdig, indem  $\partial H_c/\partial p$  als Funktion der Temperatur das Vorzeichen wechselt. Bei Ta II ist dies nicht mehr der Fall; ebenfalls ist hier der Druckkoeffizient des kritischen Magnetfeldes viel kleiner als bei Ta I. Dieses sehr unterschiedliche Verhalten macht sich vor allem bei den Werten von  $g$  und  $h$  bemerkbar.

Fig. 16 und 17 zeigen die Volumenänderung beim Übergang normal-supraleitend und den Druckkoeffizienten des kritischen Magnetfeldes der beiden untersuchten Lanthanproben. Dabei überrascht, dass der Anteil an hexagonalem Lanthan in La I beim Druckkoeffizienten keine grösseren Abweichungen von der vorwiegend kubische Struktur aufweisenden Probe hervorruft. Die in Fig. 8 und 15 aufgezeichneten Kurven für Lanthan sind diejenigen von La II.

Das Verhalten von Vanadium wurde in einer früheren Arbeit ausführlich beschrieben<sup>39)</sup>.

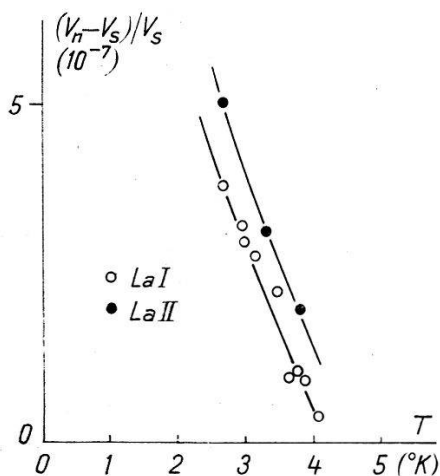


Fig. 16

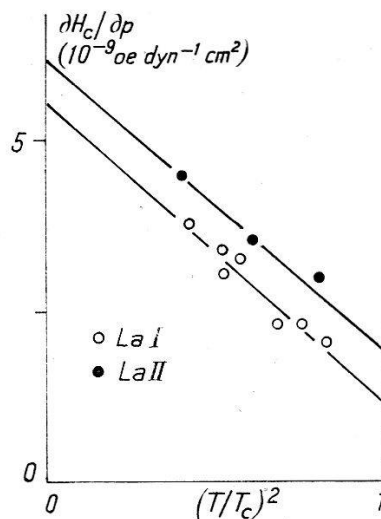


Fig. 17

## 2. Vergleiche mit andern Messungen\*)

In diesem Abschnitt sollen unsere Resultate mit andern Messungen verglichen und damit die wahrscheinlichsten Werte von  $g$  bestimmt werden. Wir dürfen uns dabei auf  $g$  allein beschränken, da die Unterschiede von  $h$  und  $s$  in den verschiedenen Arbeiten meist klein sind. In Tabelle VI sind diese  $g$ -Werte der bis jetzt untersuchten Supraleiter zusammengestellt.

Bei Blei hat neuerdings Mapother\*\*) sehr genaue Werte des Druckkoeffizienten des kritischen Magnetfeldes mit der direkten Methode erhalten. Der Vorteil seiner Messungen liegt darin, dass  $\partial H_c / \partial p$  im ganzen supraleitenden Gebiet gemessen werden kann. Dies macht die Extrapolation auf  $T = T_c$  wesentlich genauer. Er erhält  $(\partial H_c / \partial p)_{T=T_c} = -10^{-8}$ ,  $(\partial H_c / \partial p)_{T=0^\circ K} = -7 \cdot 10^{-9}$  Oersted  $\text{dyn}^{-1} \text{cm}^2$  und  $g = 3$ .

Der Druckkoeffizient des kritischen Magnetfeldes von Indium wurde auch von KAN, LASAREV und SUDOVSTOV<sup>42)</sup> und MUENCH<sup>6)</sup> für Polykristalle sowie von CODY<sup>13)</sup> an einem parallel zur tetragonalen Achse orientierten Einkristall untersucht. Diese Messungen sind in guter Übereinstimmung mit unsern<sup>37)</sup>.

An Quecksilber-Einkristallen wurden direkte Messungen von  $\partial H_c / \partial p_\theta$  von GRENIER<sup>9)</sup> durchgeführt. Die Fehler seiner Messungen sind leider ziemlich gross, da die Einkristalle teilweise durch das Experiment zerstört wurden. Es ist deshalb nicht erstaunlich, dass die Übereinstimmung mit unsern Resultaten – vor allem für  $g$  – nur qualitativ ist. JENNINGS und SWENSON<sup>10)</sup> erhalten für den Druckkoeffizienten der kritischen Temperatur  $-3,6 \cdot 10^{-5} \text{ K/atm}$ . Das ist etwas grösser als der Wert

\*) Vollständige Zusammenstellung siehe J. L. OLSEN und H. ROHRER, *Helv. Phys. Acta* 33, Heft 7 (1960).

\*\*) Private Mitteilung.

–  $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ K/atm}$ , berechnet aus Greniers und unsern Messungen von  $\partial H_c / \partial p$ . Der Grund für diese Unstimmigkeit ist wahrscheinlich der, dass die von JENNINGS und SWENSON benützten Proben keine wirklichen Polykristalle waren<sup>10)</sup>.

Von Thallium wurde vor allem  $\partial T_c / \partial p$  und dessen Druckabhängigkeit in verschiedenen Arbeiten untersucht<sup>4)5)10)13)</sup>. Unsere Messungen von  $\partial H_c / \partial p$  stimmen mit diesen Resultaten überein. Der Vorzeichenwechsel von  $\partial H_c / \partial p$  bei  $T = T_c$  als Funktion der Kristallorientierung wird durch die Arbeit von CODY<sup>13)</sup> bestätigt; er erhält jedoch eine andere Temperaturabhängigkeit des Druckkoeffizienten des kritischen Magnetfeldes. Diese Unterschiede mögen davon herrühren, dass die sehr kleinen Längenänderungen beim Übergang normal-supraleitend in beiden Fällen an der Grenze der Empfindlichkeit der Apparatur lagen.

Bei Tantal hängen die supraleitenden Eigenschaften sehr stark vom Zustand des Materials ab. Dies zeigt sich ebenfalls deutlich beim Druckkoeffizienten des kritischen Magnetfeldes. Ta I (breiter magnetischer Übergang) und Ta II (scharfer Übergang) liefern ganz verschiedene Ergebnisse. Unsere Messungen von Ta I, die  $\partial T_c / \partial p = -1,2 \cdot 10^{-5} \text{ K/atm}$  ergeben, sind in guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen an ähnlichem Material von FISKE<sup>43)</sup> und HATTON<sup>7)</sup>. Sie erhalten  $\partial T_c / \partial p = -1,1 \cdot 10^{-5} \text{ K/atm}$  beziehungsweise  $-1,2 \cdot 10^{-5} \text{ K/atm}$ . Bei Ta II ergeben unsere Messungen einen beträchtlich kleineren Wert für die Änderung der kritischen Temperatur mit dem Druck:  $\partial T_c / \partial p = -0,6 \cdot 10^{-5} \text{ K/atm}$ . JENNINGS und SWENSON<sup>10)</sup> erhielten für eine Probe mit ebenfalls sehr schmalen magnetischen Übergang  $\partial T_c / \partial p = -0,26 \cdot 10^{-5} \text{ K/atm}$ . Die kritische Temperatur dieser Probe war erstaunlich niedrig ( $T_c = 4,30^\circ \text{ K}$ ). Trotz dieser eher schlechten Übereinstimmung mit unsern Messungen erkennt man, dass die kritische Temperatur von Tantal mit schmalen magnetischen Übergang durch einen Druck bedeutend weniger beeinflusst wird.

### 3. Fehler

In Tabelle III und IV sind der Übersicht halber keine Fehlergrenzen angegeben. Die Fehlerquellen wirken sich bei allen untersuchten Supraleitern ungefähr gleich auf  $g$ ,  $h$  und  $s$  aus. Sie sind: Streuung der Messpunkte, Näherung in der Extrapolation von  $\partial H_c / \partial p$ , Unsicherheiten von  $f'(1)$ , Eichung und die verwendeten Elastizitätskonstanten.

Am einfachsten können die relativen Fehler von  $h$  und  $s$  angegeben werden. Es handelt sich dabei nur um eine rohe Abschätzung. Die systematischen Abweichungen (Eichung, Elastizitätskonstanten und zum Teil auch die Näherung in der Extrapolation) verursachen einen relativen Fehler von 10%; die übrigen (Streuung der Messpunkte,  $f'(1)$ ) einen sol-

chen von 2–5%. Ausnahmen davon sind Blei (ungenau Extrapolation), Thallium (sehr kleine Längenänderungen) und Ta I (grosse Streuung der Messpunkte).

Für  $g$  ist es nur sinnvoll, den absoluten Fehler anzugeben, und zwar ist  $\Delta g = 2(\Delta h + \Delta s)$ . Für kleine Werte von  $g$  kommen für diese  $\Delta h$  und  $\Delta s$  die systematischen Fehler nicht in Betracht, da sie sich auf  $h$  und  $g$  gleich auswirken.

Tabelle V gibt eine Zusammenstellung der relativen Fehler von  $h$  und  $s$ .

Tabelle V  
Relative Fehler von  $h$  und  $s$  in Tabelle III und IV in %

|              | In | Sn | Pb | Hg | Tl | Al | Ta I | Ta II | Va | La |
|--------------|----|----|----|----|----|----|------|-------|----|----|
| Systematisch | 10 | 10 | 10 | 20 | 10 | 20 | 10   | 10    | 10 | 10 |
| Zufällig     | 10 | 3  | 3  | 5  | 10 | 20 | 20   | 5     | 5  | 10 |

Tabelle VI  
Mittelwerte von  $g$

|     | In          | Sn            | Pb            | Hg         | Tl          | Al        | Cd         | Ta        | Va             | La     |
|-----|-------------|---------------|---------------|------------|-------------|-----------|------------|-----------|----------------|--------|
| $g$ | $1 \pm 0,5$ | $2,7 \pm 0,5$ | $3,0 \pm 1,0$ | $10 \pm 3$ | $3,3 \pm 1$ | $8 \pm 4$ | $-9 \pm 3$ | $6 \pm 2$ | $-0,6 \pm 0,5$ | $-3,4$ |

### V. Einfluss der Änderung des Atomabstandes auf die Supraleitung

MATTHIAS<sup>44)</sup> erhielt aus dem Vergleich der kritischen Temperaturen verschiedener Supraleiter mit gleicher Valenz und Kristallstruktur aber ungleichem Atomvolumen für die Änderung der kritischen Temperatur mit dem Volumen folgende Regel<sup>44)</sup>:

$$T_c \sim \frac{v^K}{m} \quad 4 < K < 5 \quad (9)$$

$v$  bedeutet dabei das Atomvolumen und  $m$  die Atommasse. Der Exponent  $K$  entspricht unserm  $s$  ( $s = \partial \log T_c / \partial \log v$ ). Gleichung (9) gibt nur eine rohe Abschätzung von  $s$ , da der Isotopeneffekt mit  $T_c \sim m^{-1}$  (an Stelle von  $T_c \sim m^{-1/2}$ ) und der Einfluss der Elektronenkonfiguration auf das periodische Potential gar nicht berücksichtigt wurde. Besonders der zweite Punkt ist der Grund für die schlechte Übereinstimmung von Gleichung (9) mit der experimentell bestimmten Volumenabhängigkeit der kritischen Temperatur. Dies zeigen sehr deutlich die beiden Reihen Ti–Zr–Hf und Ta–V–Nb. Setzt man den Isotopeneffekt in seiner richtigen Form in Gleichung (9) ein, so hängt der Wert von Hf sehr davon ab, mit welchem andern Supraleiter man Hafnium vergleicht. Bei Hf–Ti erhält man

$K = 1, 2$ , während Hf-Zr  $K = 8$  ergibt. Ähnliche Unterschiede treten auch bei der Reihe Ta-V-Nb auf. Hier kann  $K$  sogar das Vorzeichen wechseln.

Nach den neueren Theorien ist die Elektron-Phonon-Wechselwirkung verantwortlich für das Auftreten der Supraleitung. Die Verschiebung von  $T_c$  durch eine Änderung des Volumens des Supraleiters lässt sich damit auf den Einfluss einer Volumenänderung auf die Elektron-Phonon-Wechselwirkung zurückführen. Nach der Bardeen-Cooper-Schrieffer-Theorie der Supraleitung ist die kritische Temperatur gegeben durch<sup>45)</sup>

$$T_c \sim \hbar\omega \cdot \exp\left(-\frac{1}{N V}\right) \quad (10)$$

$\omega$  bedeutet dabei eine charakteristische Phononenfrequenz,  $N$  die Zustandsdichte am absoluten Nullpunkt und  $V$  die für die Supraleitung verantwortliche Elektron-Elektron-Wechselwirkungskonstante. Durch Ableiten von Gleichung (10) nach dem Volumen erhält man

$$s = -c + \frac{1}{N V} (g + \varphi) \quad (11)$$

$c$  ist die Grüneisenkonstante ( $c = -\partial \log \omega / \partial \log v$ ),  $\varphi$  bedeutet die Änderung von  $V$  mit dem Volumen ( $\varphi = \partial \log V / \partial \log v$ ).  $NV$  bestimmt sich aus Gleichung (10), wobei die Wahl der charakteristischen Phononenfrequenz nicht kritisch ist. Für  $\omega$  wurde nach PINES<sup>46)</sup>  $3/5(k\theta/\hbar)$  gewählt\*).

Um nach Gleichung (11) die Änderung der kritischen Temperatur mit dem Volumen zu erhalten, muss noch  $\varphi$  bekannt sein. MOREL<sup>47)</sup> berechnete die Elektron-Elektron-Wechselwirkung und deren Abhängigkeit vom Volumen für verschiedene Supraleiter. Er erhält lediglich für den Coulombterm der Elektron-Elektron-Wechselwirkung eine schwache Abhängigkeit vom Volumen, während sich die Elektron-Phonon-Wechselwirkung als konstant erweist. In Tabelle VII sind die berechneten Werte von  $\varphi$  ( $\varphi_{\text{ber}}$ ) und die damit nach Gleichung (11) bestimmte Änderung der kritischen Temperatur mit dem Volumen ( $\varepsilon_{\text{ber}}$ ) angegeben. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung von  $\varepsilon_{\text{ber}}$  mit den experimentell erhaltenen Werten von  $s$  ( $s_{\text{ex}}$ ) bei Indium, Zinn und Blei befriedigend, bei Quecksilber, Thallium und Aluminium aber schlecht.

Weiter sind in Tabelle VII die Werte von  $\varphi$ , die man aus der experimentellen Bestimmung von  $s$  erwartet, angegeben ( $\varphi_{\text{ex}}$ ). Im Gegensatz zum Ergebnis des Morelschen Berechnungsverfahrens muss danach eine beträchtliche Volumenabhängigkeit der Elektron-Elektron-Wechselwirkungskonstanten angenommen werden um die Änderung von  $T_c$  mit dem Volumen zu erklären.

---

\*)  $\theta$  bedeutet die Debye-Temperatur.

Tabelle VII

|                      | In  | Sn   | Pb   | Hg  | Tl   | Al  | Cd   | Ta II | V    | La   |
|----------------------|-----|------|------|-----|------|-----|------|-------|------|------|
| $s_{ex}$             | 5,2 | 6,6  | 3,1  | 3,0 | -1,5 | 17  | 24,5 | 3     | -3,5 | -0,5 |
| $s_{ber}$            | 2,6 | 8,0  | 4,8  | 24  | 9,0  | 50  | —    | —     | —    | —    |
| $\varphi_{ber}$      | 0,1 | 0,1  | 0,1  | 0,2 | 0,1  | 0,5 | —    | —     | —    | —    |
| $\varphi_{ex}$       | 1,3 | -0,3 | -0,7 | -8  | -3   | 5   | 15   | —     | —    | —    |
| $g_{ex}$             | 1,0 | 2,7  | 3    | 10  | 3,3  | 8   | -9   | 6     | -0,6 | -3,4 |
| $(\varphi + g)_{ex}$ | 2,2 | 2,4  | 2,3  | 2,0 | 0,3  | 3   | 6    | 1,5   | -0,5 | 1    |

Bildet man die Summe von  $g$  und  $\varphi$ , so zeigt sich, dass für alle untersuchten weichen Supraleiter mit Ausnahme von Thallium und Cadmium gilt

$$2 \leq \varphi + g = \frac{\partial \log NV}{\partial \log v} \leq 3 \quad (11a)$$

das heisst die Volumenabhängigkeit der totalen Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist nahezu konstant, und zwar ist  $g + \varphi \approx c$  ( $c$  = Grüneisenkonstante). Die Resultate von Thallium und Cadmium würden möglicherweise auch besser mit Gleichung (11 a) übereinstimmen, wenn an Stelle von  $s$  die Werte von  $s'$  in Gleichung (11) eingesetzt werden. Letztere können aber leider für diese beiden Supraleiter nicht berechnet werden. Bei Cadmium kann dazu noch eine bevorzugte Orientierung der einzelnen Kristallite der untersuchten Proben für den Wert von  $s$  eine Rolle spielen.

Bei den harten Supraleitern ist die Änderung der kritischen Temperatur mit dem Volumen verhältnismässig klein oder sogar negativ. Die Volumenabhängigkeit der totalen Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist deshalb viel kleiner als man auf Grund von Gleichung (11a) erwarten würde. Am besten erfüllt noch TaII, das sich in mancher Hinsicht wie ein weicher Supraleiter verhält, die Gleichung (11a).

Sind die supraleitenden Übergangsmetalle durch magnetische Atome verunreinigt, so ist ein Vergleich der Messresultate nicht mehr so einfach. Es tritt dann in der Elektron-Elektron-Wechselwirkung ein zusätzlicher Term, die Austauschwechselwirkung, auf, dessen Einfluss auf die Volumenabhängigkeit von  $T_c$  und  $NV$  ganz beträchtlich sein kann. Nach BALTENSBERGER<sup>52)</sup> gilt für die kritische Temperatur bei einer Konzentration  $n$  von magnetischen Fremdatomen

$$T_c(x) = T_c(0) (1 - 0,88 x) \quad x < 0,9. \quad (12)$$

Die Kopplungskonstante  $K$  ist von der Form  $x = \alpha n N / k T_c(0)$ . Dabei bedeuten  $T_c(0)$  die kritische Temperatur des reinen ( $n = 0$ ) und  $T_c(K)$  diejenige des verunreinigten Metalls.  $\alpha$  enthält Grössen wie Ionenspin, Austauschintegral usw. und ist nur sehr schwach volumenabhängig. Damit erhält man durch Differentiation von Gleichung (12)

$$\frac{T_c(x)}{T_c(0)} = \frac{s(0) - g}{s(x) - g} \quad (13)$$

$s(0)$  und  $s(x)$  bedeuten die logarithmischen Ableitungen von  $T_c(0)$  und  $T_c(x)$  nach dem Volumen. Weiter wurde angenommen, dass  $g$  für das reine und verunreinigte Metall den gleichen Wert besitzt.

Wendet man Gleichung (13) auf die Resultate von Lanthan II an, so erhält man  $s(0) = -1,4$  (gestrichelte Linien in Fig. 18). Damit ergibt sich für die Volumenabhängigkeit der totalen Elektron-Elektron-Wechselwirkung  $\partial \log NV / \partial \log v = 0,6$ . Dieser Wert ist bedeutend kleiner als der von Gleichung (11a) geforderte.

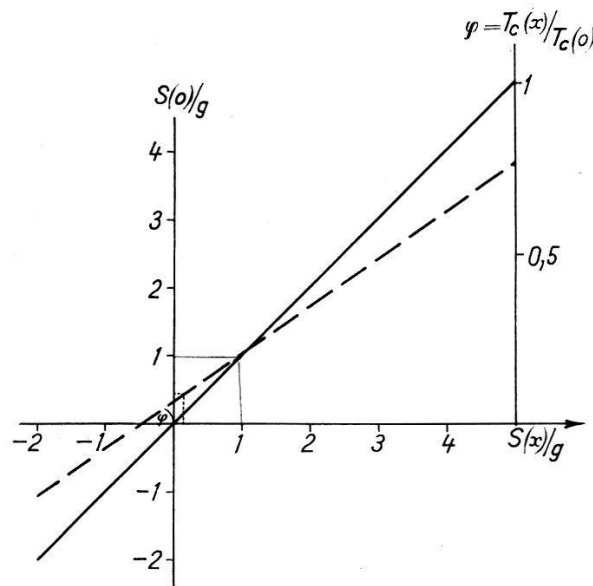


Fig. 18

*Anisotropieeffekte.* Für Indium und Quecksilber erhält man aus dem Experiment nur eine kleine Anisotropie von  $\partial \log NV / \partial \log v$  — bei Indium ist die eine beträchtliche Anisotropie aufweisende Grüneisenkonstante bedeutend kleiner als der fast isotrope Wert von  $s$ , bei Quecksilber ist sowohl  $s$  als auch die Grüneisenkonstante nahezu isotrop. Bei Zinn dagegen wird eine merkliche Anisotropie von  $\partial \log NV / \partial \log v$  auftreten. Sie ist von der gleichen Größenordnung wie diejenige von  $s$  und  $g$ .

## VI. Einfluss der Änderung des Atomabstandes auf die Zustandsdichte

Verkleinert man in einem Metall den Atomabstand, so werden die Bänder der Elektronen im allgemeinen breiter. Als Folge davon verringert sich die Zustandsdichte an der Fermigrenze pro Energie und Mol. Man erwartet deshalb für  $g$  ( $= \partial \log N / \partial \log v$ ) einen positiven Wert. Nach Tabelle VI trifft dies für die weichen Supraleiter mit Ausnahme von Cadmium zu. Bei Quecksilber, Cadmium und Aluminium ist  $g$  aber ungewöhn-

lich gross. Im folgenden soll versucht werden, eine Erklärung für die experimentell bestimmten Werte von  $g$  zu finden. Die Übergangsmetalle werden am Schluss dieses Abschnittes gesondert behandelt.

*Freies Elektronengas:* Nach dem Sommerfeld-Modell des freien Elektronengases erhält man  $g = 2/3$ . Dieses Modell liefert allgemein Werte für die Zustandsdichte an der Fermifläche, die auch im Falle mehrwertiger Metalle in guter Übereinstimmung mit dem Experiment sind. Trotzdem ist natürlich nicht zu erwarten, dass es die Volumenabhängigkeit der Zustandsdichte erklärt. So zeigt sich nach Tabelle VI nur bei Indium eine qualitative Übereinstimmung mit dem Modell des freien Elektronengases, bei den übrigen Supraleitern treten aber grosse Unterschiede auf. Es wird deshalb versucht, mit Hilfe eines Mehrbänder-Modells eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment zu finden.

*Das «Modell der starren Bänder».* Nach dem Modell der starren Bänder («Rigid Band Model») verursacht eine Änderung des Atomabstandes einzig eine Verschiebung der Bandrand- und Fermienergien mit einer gleichzeitigen Dehnung der Brillouinzone (Fig. 19). Der Beitrag einer

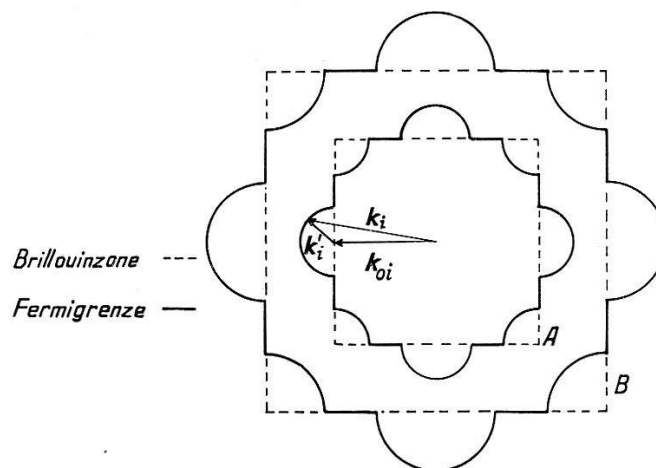


Fig. 19

Modell der starren Bänder

A ursprüngliche Brillouinzone

B Brillouinzone bei Kompression des Kristallgitters

Elektronen- oder Löchertasche («Pocket») zur Zustandsdichte an der Fermigrenze sei  $N_i$ . Dann ist  $N_i V_M \sim V_M |\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_{oi}| = V_M |\mathbf{k}'_i|$ , ( $V_M$  = Molvolumen). Die Änderung von  $N_i$  ist somit gegeben durch

$$\frac{\Delta N_i}{N_i} = \frac{\Delta V_M}{V_M} + \frac{|\Delta \mathbf{k}'_i|}{|\mathbf{k}'_i|} = \frac{\Delta v}{v} + \frac{|\Delta \mathbf{k}_{oi}|}{|\mathbf{k}_{oi}|} = 2/3 \frac{\Delta v}{v}. \quad (14)$$

Für  $|\mathbf{k}_{oi}|$  als Vektor der Zonengrenze gilt  $|\mathbf{k}_{oi}| \sim l^{-1} \sim v^{-1/3}$ . Durch Summation über alle Taschen erhält man für  $g$  den Wert  $2/3$ . Das Modell der starren Bänder ergibt also genau den gleichen Wert für  $g$  wie das Sommerfeld-Modell des freien Elektronengases. Um zu grossen Werten

von  $g$  zu gelangen, muss man schon annehmen, dass ein bedeutender Teil von  $N$  mit einer sehr hohen Potenz von  $k$  abhängt. Da aber bei den mehrwertigen Metallen die Energie für den grössten Teil der Fermifläche quadratische  $k$ -Abhängigkeit zeigt (Kugeln, Ellipsoide, Zylinder), ist eine solche Annahme kaum gerechtfertigt.

*Unabhängige Verschiebung der Bandränder.* Durch die Änderung des Atomabstandes wird  $E(k)$  in viel komplizierterer Weise als nach dem Modell der starren Bänder beeinflusst. Insbesondere können sich die einzelnen Bandränder verschieben oder deformieren, ohne dass die Fermienergie sich wesentlich ändert. Fig. 20 zeigt ein entsprechendes Zweibändermodell. Die tiefste Energie des Bandrandes  $E_B$  liegt hier knapp unterhalb der Fermienergie. Dann dient das erste Band bei einer kleinen

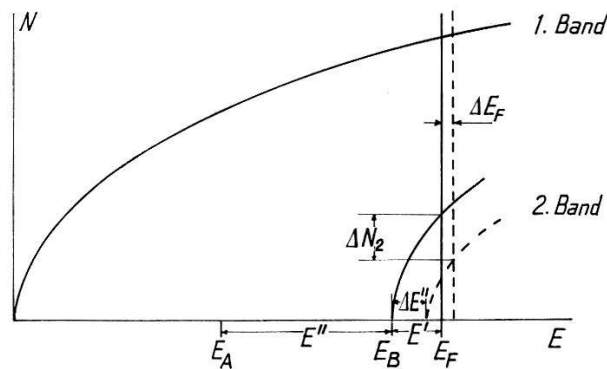


Fig. 20

Verschiebung von  $E_B$  als Elektronen- oder Löcherreservoir, so dass  $\Delta E' \gg \Delta E_F$  gilt. Die Zustandsdichte des zweiten Bandes an der Fermigrenze sei  $N_2$ , die totale Zustandsdichte  $N$ . Die Änderung von  $N$  mit  $E'$  ist dann gegeben durch

$$\Delta N \sim \Delta N_2 \sim 1/2 \frac{\Delta E'}{\sqrt{E'}}. \quad (15)$$

Setzen wir die relative Änderung von  $E'$  mit dem mittleren Atomabstand  $(r/E')(\partial E'/\partial r) = \alpha$ , so gilt

$$g = \frac{\partial \log N}{\partial \log v} = \frac{3}{2} \alpha \frac{E'}{\sqrt{E'} \sqrt{E_F}}. \quad (16)$$

Dabei wurde  $N$  durch  $\sqrt{E_F}$  ersetzt. Es bleibt nun der Koeffizient  $\alpha$  in Gleichung (16) zu untersuchen. Er gibt im wesentlichen die Verschiebung der Bandrandenergie bei einer Änderung des Atomabstandes an. Um diese abzuschätzen, soll die Methode von WIGNER und SEITZ zur Erklärung der Kohäsion der Metalle hinzugezogen werden<sup>48)</sup>.

Der Zustand mit der Energie  $E_B(k)$  im Metall habe im freien Atom die Energie  $E_A$ . Die Energiedifferenz  $E_A - E_B$  kommt dadurch zustande, dass die Elektron-Wellenfunktion  $\psi$  des Atoms deren Form im periodischen Potential angepasst wird. Muss nur die Ableitung von  $\psi$  am Rande der

Wigner-Seitz-Zelle angepasst werden (zum Beispiel am untern Bandrand ( $\mathbf{k} = 0$ ) und für gewisse Symmetriepunkte der Brillouinonen) so erhält man

$$E'' = E_A - E_B \sim \int_z \psi (\partial\psi/\partial r) df \quad (17)$$

wobei über die Oberfläche der Wigner-Seitz-Zelle zu integrieren ist. Muss sowohl  $\psi$  als auch  $\partial\psi/\partial r$  am Rande der Wigner-Seitz-Zelle angepasst werden, so ist die Berechnung von  $E''$  bedeutend komplizierter. Zur Berechnung von  $E''$  nehmen wir an, dass  $\psi$  in einen  $r$ -abhängigen Teil separierbar sei, und dass die Wigner-Seitz-Zelle in erster Näherung kugelförmig ist. Man erhält dann

$$\beta = \left( \frac{\partial \log E''}{\partial \log r} \right)_{r=R} = 2 + \left( \frac{\partial \log \psi}{\partial \log r} \right)_{r=R} + \left( \frac{\partial \log \left( \frac{\partial \psi}{\partial r} \right)}{\partial \log r} \right)_{r=R}. \quad (18)$$

Dabei ist  $R$  der Zellenradius. Das erste Glied auf der rechten Seite von Gleichung (18) rührt von der Änderung der Zellenoberfläche her. Da  $E'' = \pm E'$ , modifiziert sich Gleichung (16) zu

$$g = \pm \frac{3}{2} \beta \frac{E''}{\sqrt{E' E_F}} = \frac{3}{2} \beta \cdot f. \quad (19)$$

Das Vorzeichen in Gleichung (19) hängt von der gegenseitigen Lage von  $E_F$ ,  $E_A$  und  $E_B$  ab.

Um die Berechnung von  $\beta$  zu vereinfachen, wurden Wasserstoffeigenfunktionen gewählt. Tabelle VIII gibt  $\beta$  für einige Wasserstoffeigenfunktionen mit verschiedenem Symmetriecharakter für einen Zellenradius von 2 Å. Der Wert von  $\beta$  hängt natürlich stark von der gewählten Wellen-

Tabelle VIII  
( $r/E$ ) ( $\partial E/\partial r$ ) für die Wasserstoffeigenfunktionen  $\psi = R_{nl}(r) Y_{lm}(\varphi, \theta)_{r=2 \text{ Å}}$

| $l =$   | 0     | 1    | 2    | 3   | 4   |
|---------|-------|------|------|-----|-----|
| $n = 3$ | 16    | -1,2 | 0,8  |     |     |
| $n = 4$ | 1,2   | -0,6 | 1,7  | 4,6 |     |
| $n = 5$ | -11,2 | -1,0 | -1,3 | 4,5 | 3,9 |

funktion und der Zellengrösse ab. Die Bindungsenergie  $E''$  im Faktor  $f$  kann von der gleichen Grössenordnung wie  $E_F$  sein. Da  $E' \ll E_F$  angenommen wurden, ist unter Umständen  $f \gg 1$ .

Diese Abschätzung der Verschiebung des Bandrandes durch eine Änderung des Atomabstandes beruht nun allerdings auf verschiedenen Annahmen, die in Wirklichkeit nicht zutreffen:

1. Für  $\mathbf{k} \neq 0$  ist es unmöglich, die Wellenfunktion nur durch Anpassen der Ableitung am Rande der Wigner-Seitz-Zelle auf die durch die Gitterperiodizität geforderte Form zu bringen. Die Berechnung der Energie-

differenz Atom-Metall eines Zustandes und besonders deren Abhängigkeit von der Zellengrösse ist dann äusserst kompliziert.

2. Um für einen bestimmten  $\mathbf{k}$ -Vektor durch die Anpassung ein Energie-minimum zu erhalten, ist meistens eine Überlagerung von Wellenfunktionen mit verschiedenem Symmetriecharakter nötig.

3. Die Randbedingungen für die Anpassung der Wellenfunktion hängen stark von  $\mathbf{k}$  ab.

4. Bei mehrwertigen Metallen werden immer mehrere Bandränder in der Nähe der Fermigrenze liegen. Die Änderung der Zustandsdichte wird nicht mehr in so einfacher Weise wie in Gleichung (15) von den Energieverschiebungen an den Bandrändern abhängen.

5. Selbstverständlich sollten die richtigen Wellenfunktionen des betreffenden Atoms angepasst werden und nicht die Wasserstoffeigenfunktionen.

Die Zustandsdichte wird also bedeutend komplizierter durch eine Änderung des Atomabstandes beeinflusst. Unter der Annahme, dass sich die Fermienergie nicht wesentlich verschiebt, erhält man an Stelle von Gleichung (19):

$$g = \frac{3}{2} \sum_i \int_s f_i(\mathbf{k}) \beta_i(\mathbf{k}) dS \quad (20)$$

$f_i(\mathbf{k})$  und  $\beta_i(\mathbf{k})$  entsprechen den Grössen  $f$  und  $\beta$  in Gleichung (19) für den Zustand  $\mathbf{k}$  des  $i$ -ten Bandrandes. In obiger Gleichung wird über den Bandrand integriert und über alle Bandränder, die in der Nähe der Fermigrenze liegen, summiert. Das Vorzeichen, das die gegenseitige Lage von  $E_A$ ,  $E_B(\mathbf{k})$  und  $E_F$  berücksichtigt, ist jetzt in  $f_i(\mathbf{k})$  enthalten.

*Vergleich mit den experimentellen Resultaten.* Nach dem vorhergehenden Abschnitt sind für eine starke Änderung der Zustandsdichte mit dem Volumen grosse  $f_i(\mathbf{k})$  (kleine Taschen der Fermifläche) oder grosse  $\beta_i(\mathbf{k})$  (starke Volumenabhängigkeit von  $E(\mathbf{k})$ ) besonders günstig. Die Werte von  $\beta$  in Tabelle VIII lassen vermuten, dass für grosse Werte von  $g$  hauptsächlich  $f_i(\mathbf{k})$  verantwortlich ist.

Nach Arbeiten von HEINE<sup>49)</sup> und HARRISON<sup>50)</sup> sollte die Fermifläche von Aluminium ganz kleine Taschen besitzen. HEINE erhält Löcher in der ersten, HARRISON Elektronen in der dritten Zone. Mit diesen Elektronentaschen der Fermifläche liesse sich die sehr grosse Volumenabhängigkeit der Zustandsdichte von Aluminium erklären. Messungen des Hall-effektes in hohen Magnetfeldern von LÜTHI<sup>51)</sup> zeigen, dass das Modell von HARRISON das wahrscheinlichere ist. Es wäre deshalb interessant zu sehen, ob der Wert von  $g$  bei Zulegierung eines niederwertigeren Metalls (Wegbringen der Elektronentaschen) stark geändert werden könnte.

Das wie Aluminium dreiwertige Indium ist zwar tetragonal, weicht aber nur wenig von der kubischen Struktur ab. Es besitzt im Gegensatz

zu Aluminium einen sehr kleinen Wert von  $g$ . Eine Erklärung wäre, dass entweder die kleine Verzerrung des kubischen Gitters oder die von Aluminium verschiedene Ionengrösse genügt, bei Indium die kleinen Taschen der Fermifläche wegzubringen.

Die beiden ziemlich grossen Werte von  $g$  von Quecksilber und Cadmium weisen auch bei diesen beiden zweiwertigen Supraleitern auf die Existenz kleiner Taschen der Fermifläche hin. Blei, Zinn und Thallium zeigen bezüglich der Änderung der Zustandsdichte mit dem Volumen keine Besonderheiten.

*Anisotropie.* Bei Indium und Quecksilber zeigt die Volumenabhängigkeit der Zustandsdichte an der Fermigrenze praktisch keine, bei Zinn jedoch eine beträchtliche Anisotropie. Für Indium und Zinn ist dieses Verhalten beim Betrachten der Kristallstruktur leicht einzusehen. Die kleine Abweichung von der kubischen Struktur verzerrt die Fermifläche bei Indium nur unmerklich, während sie durch die starke Abplattung der Einheitszelle bei Zinn bedeutend mehr deformiert wird, so dass auch die Volumenabhängigkeit der Zustandsdichte eine grössere Anisotropie besitzen sollte. Das Verhalten von Quecksilber ist aber nicht mehr so leicht verständlich. Wegen der Asymmetrie der Brillouinzonen und der grossen Anisotropie der elastischen Konstanten, kommen bei Dehnungen des Kristallgitters parallel und senkrecht zur Symmetrieachse für Gleichung (20) verschiedene  $f_i(\mathbf{k})$  und  $\beta_i(\mathbf{k})$  in Betracht. Man erwartet deshalb auch für  $g$  eine beträchtliche Anisotropie. Das ist aber, wie das Experiment zeigt, nicht der Fall.

Eine ähnliche Anisotropie wie die Volumenabhängigkeit der Zustandsdichte zeigt bei diesen drei Metallen auch der elektrische Widerstand, diejenige der elastischen Konstanten und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist aber gänzlich verschieden davon (Tab. IX).

Tabelle IX  
Vergleiche verschiedener Anisotropieeffekte

| Struktur  | In<br>tetrag. | Sn<br>tetrag. | Hg<br>rhomboed. |
|---|---------------|---------------|-----------------|
| Abplattung . . . . .                                      | 1,09          | 0,55          |                 |
| Elastizitätskonstanten . . . . .                          | a             | a             | A               |
| $\sigma_{11}/\sigma_{33}$ . . . . .                       | 0,80          | 1,55          | 3,4             |
| Thermische Ausdehnung . . . . .                           | A             | a             | a               |
| $\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel}$ . . . . .             | <0            | 0,51          | 0,76            |
| El. Widerstand . . . . .                                  | i             | a             | a               |
| $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}$ . . . . .             | 1,05          | 0,69          | 1,32            |
| $g$ . . . . .   | i             | a             | i               |
| $g_{\perp}/g_{\parallel}$ . . . . .                       | 1             | 0,43          | 1,14            |
| i = fast isotrop    a = anisotrop    A = stark anisotrop. |               |               |                 |

*Harte Supraleiter.* Es wurde an anderer Stelle<sup>53)</sup> die Vermutung ausgesprochen, dass bei den Übergangsmetallen keine so einfache Beziehung zwischen  $\gamma$  und  $N$  mehr besteht wie bei den Metallen mit voller  $d$ -Schale. Es ist deshalb etwas fraglich, die Resultate der Volumenabhängigkeit von  $\gamma$  in gleicher Weise wie in Gleichung (4c) auch auf  $N$  zu übertragen.

### Schlussbemerkungen

In den letzten beiden Kapiteln wurde versucht, die Resultate der Experimente wenigstens qualitativ zu deuten. Die Ergebnisse seien hier kurz zusammengefasst.

1. Die Volumenabhängigkeit der totalen Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist bei den meisten untersuchten Supraleitern gleich gross, und zwar gilt  $\partial \log NV / \partial \log v \approx 2$ .

2. Die Anisotropie der Volumenabhängigkeit von  $NV$  ist bei Indium, Zinn und Quecksilber ungefähr gleich derjenigen von  $T_c$ .

3. Die Änderung der Zustandsdichte an der Fermigrenze mit dem Volumen wird hauptsächlich durch eine von der Änderung der Fermienergie unabhängige Verschiebung der Bandränder hervorgerufen.

4. Die Anisotropie der Volumenabhängigkeit der Zustandsdichte kann bei Indium und Zinn aus deren Kristallstruktur verstanden werden. Es war jedoch nicht möglich, eine Erklärung für die kleine Anisotropie bei Quecksilber zu finden.

Herrn Prof. Dr. P. GRASSMANN, dem Vorsteher des Instituts, möchte ich für seine freundliche Unterstützung herzlich danken. Zu tiefem Dank bin ich P. D. Dr. J. L. OLSEN für wertvolle Ratschläge beim Experiment und viele anregende Diskussionen verpflichtet. Weiter sei Herrn Dr. B. LÜTHI für sein Interesse an dieser Arbeit sowie den Herren Dres. J. MÜLLER und J. BUDNIK für die Überlassung verschiedener hochreiner Vanadium- beziehungsweise Tantalproben gedankt. Diese Arbeit wurde finanziell durch Kredite aus dem «Aluminiumfonds Neuhausen» und dem «Arbeitsbeschaffungskredit des Bundes» unterstützt.

### Literaturverzeichnis

- <sup>1)</sup> G. J. SIZOO und H. K. ONNES, Leiden Comm. 180b (1925).
- <sup>2)</sup> L. KAN und B. G. LASAREV, J. Exp. Th. Phys. 14, 439 (1944).
- <sup>3)</sup> N. E. ALEKSEEVSKII, J. Exp. Th. Phys. 19, 358 (1949).
- <sup>4)</sup> P. F. CHESTER und G. O. JONES, Phil. Mag. 44, 1281 (1953).
- <sup>5)</sup> M. D. FISKE, Phys. Rev. 96, 821 (1954).
- <sup>6)</sup> N. MÜNCH, Phys. Rev. 99, 1814 (1955).
- <sup>7)</sup> J. HATTON, Phys. Rev. 100, 1784 (1955).
- <sup>8)</sup> C. GRENIER, R. SPONDLIN und C. F. SQUIRE, Physica 19, 833 (1953).
- <sup>9)</sup> C. GRENIER, Comptes rendus 240, 2302 (1955).

- 10) L. D. JENNINGS und C. A. SWENSON, *Phys. Rev.* **112**, 31 (1958).
- 11) J. L. OLSEN, *Nature* **175**, 37 (1955).
- 12) D. SHOENBERG, *Superconductivity* (Cambridge, 1952), p. 74.
- 13) G. D. CODY, *Phys. Rev.* **111**, 1078 (1958).
- 14) J. M. LOCK, A. B. PIPPARD und D. SHOENBERG, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **47**, 811 (1951).
- 15) D. R. WINDER und C. S. SMITH, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 128 (1958).
- 16) P. W. BRIDGMANN, *Proc. Am. Art. Sc.* **81**, 165 (1925).
- 17) E. GRÜNEISEN und O. SKELL, *Ann. Physik* **19**, 387 (1934).
- 18) B. G. LASAREV und A. I. SUDOVSTOV, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.* **69**, 345 (1949).
- 19) P. N. DHEER und S. L. SURANGE, *Phil. Mag.* **3**, 665 (1958).
- 20) J. C. MCLENNAN, J. F. ALLEN und J. O. WILHELM, *Trans. Roy. Soc. Can.* **25** III, 1 (1931).
- 21) R. V. JONES, *J. Sci. Inst.* **28**, 38 (1951).
- 22) D. K. C. MACDONALD, *J. Sci. Inst.* **24**, 232 (1947).
- 23) J. BUDNIK, *Low Temp. Phys. Conf. Leiden* (1958).
- 24) G. BUSCH und J. MÜLLER, *Helv. Phys. Acta* **30**, 230 (1957).
- 25) G. S. ANDERSON, S. LEGVOLD und F. H. SPEDDING, *Phys. Rev.* **109**, 243 (1958).
- 26) A. BERMAN, M. W. ZEMANSKY und H. A. BOORSE, *Phys. Rev.* **109**, 71 (1958).
- 27) B. T. MATTHIAS, H. SUHL und E. CORENZWIT, *Phys. Rev. Letters* **1**, 92 (1958).
- 28) D. SHOENBERG, *Low. Temp. Conf., Cambridge* (1946).
- 29) D. L. DECKER, D. E. MAPOTHER und R. W. SHAW, *Phys. Rev.* **112**, 1888 (1958).
- 30) J. F. COCHRAN und D. E. MAPOTHER, *Phys. Rev.* **111**, 132 (1958).
- 31) N. E. ALEKSEEVSKII und I. P. GAIDUKOV, *J. Exp. Th. Phys.* **2**, 762 (1956).
- 32) J. E. SCHIRBER und C. A. SWENSON, *Phys. Rev. Letters* **2**, 296 (1959).
- 33) J. L. OLSEN und H. ROHRER, *Helv. Phys. Acta* **30**, 49 (1957).
- 34) J. L. OLSEN, *Gryogenics*(im Druck).
- 35) B. LÜTHI und H. ROHRER, *Helv. Phys. Acta* **31**, 294 (1958).
- 36) P. GRASSMANN, J. L. OLSEN und H. ROHRER, *Z. Naturf.* **11a**, 609 (1956).
- 37) H. ROHRER, *Helv. Phys. Acta* **29**, 215 (1956).
- 38) H. ROHRER, *Helv. Phys. Acta* **29**, 426 (1956).
- 39) J. MÜLLER und H. ROHRER, *Helv. Phys. Acta* **31**, 289 (1958).
- 40) H. ROHRER, *Helv. Phys. Acta* **32**, 312 (1959).
- 41) H. ROHRER, *Phil. Mag.* **4**, 1207 (1959).
- 42) L. S. KAN, A. L. SUDOVSTOV und B. G. LASAREV, *J. Exp. Th. Phys.* **18**, 825 (1948).
- 43) M. D. FISKE, *J. Phys. Chem. Solids* **2**, 191 (1957).
- 44) B. T. MATTHIAS, *Progress in Low Temp. Phys.* **II**, 138 (1955).
- 45) J. BARDEEN, L. N. COOPER und J. R. SCHRIEFFER, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- 46) D. PINES, *Phys. Rev.* **109**, 280 (1958).
- 47) P. MOREL, *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 277 (1959).
- 48) E. P. WIGNER und F. SEITZ, *Solid State Physics* (Academic Press, New York, 1955), p. 97.
- 49) V. HEINE, *Proc. Roy. Soc. A* **240**, 340 (1957).
- 50) W. A. HARRISON, *Phys. Rev.* **118**, 1182 (1960).
- 51) B. LÜTHI, *Helv. Phys. Acta* **32**, 470 (1959).
- 52) W. BALTENSBERGER, *Helv. Phys. Acta* **32**, 197 (1959).
- 53) J. MÜLLER, *Helv. Phys. Acta* **32**, 141 (1959).