ETH zürich

ETH Library

Die kritischen Felder von supraleitenden Indium-Blei-Legierungen

Doctoral Thesis

Author(s):
Gygax, Suso

Publication date:
1965

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000089272

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Prom. Nr. 3632 B.

Diss ETH

Die kritischen Felder von supraleitenden Indium-Blei-Legierungen

Von der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

SUSO GYGAX
dipl. Phys. ETH
von Thunstetten (BE)

Referent: Herr Prof. Dr. J. L. Olsen
Korreferent: Herr Prof. Dr. G. Busch

ETH-BIBLIOTHEK ZÜRICH
Ser. Kat.

1965

Druck: Konrad Triltsch, Graphischer Großbetrieb, Würzburg

Meinen Eltern in Dankbarkeit

Sonderdruck
aus „Physik der kondensierten Materie" Bd. 4, Heft 3, S. 207—229 (1965)
Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York

Phys. kondens. Materie 4, 207—229 (1965)

Aus dem Institut für kalorische Apparate und Kältetechnik
der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

Die kritischen Felder von supraleitenden Indium-Blei-Legierungen

Von

SUSO GYGAX*

Mit 12 Figuren

(Eingegangen am 28. Juni 1965)

In der α-Phase des Indium-Blei Legierungssystems wurden zwischen 0 und 10 at % Pb eingehende Magnetisierungs- und Widerstandsmessungen im longitudinalen Magnetfeld durchgeführt. Die Resultate wurden im Rahmen der GLAG-Theorie analysiert und die $\varkappa$-Werte der Legierungen bestimmt. Für Konzentrationen größer als 4,2 at % Pb sind die Legierungen Supraleiter 2. Art. Die Variation von $\varkappa$ mit der Temperatur ist von der freien Weglänge abhängig: sie ist für die größeren Konzentrationen etwas stärker als für die kleineren. Ein Vergleich mit den neuesten Theorien und anderen Experimenten zeigt, daß dieses Problem noch nicht gelöst ist. Das Phänomen der Oberflächen-Supraleitung und dem damit verbundenen kritischen Feld H_{c3} kann mit der von SAINT-JAMES und DE GENNES aufgestellten Theorie sehr gut beschrieben werden. Die Konstante $C_0 = H_{c3}/H_{c2}$ ist jedoch für alle Legierungen ungefähr 10% größer als der theoretische Wert 1,694. Durch Verkupfern der Oberfläche konnte nachgewiesen werden, daß dieses Phänomen nicht durch oberflächliche Inhomogenitäten verursacht wird. Kupfer reduziert H_{c3}, und man findet $C_{Cu} = 1{,}15$. Die Konzentrationsabhängigkeiten von T_c und γ zeigen bei 7 at % Pb Abweichungen vom monotonen Verlauf: die T_c-Kurve ändert ihre Steigung, während γ auf einen kleineren Wert fällt. Dieses Verhalten wird mit einem Berührungseffekt von Fermifläche und Brillouinzone erklärt.

On présente les résultats d'une étude de la résistance électrique et d'aimantation dans un champ longitudinal sur des alliages Indium-Plomb dans la phase α. Les résultats ont été analysés selon la théorie de Ginzburg-Landau-Abrikosov-Gorkov et on a déterminé le paramètre $\varkappa$. Pour des concentrations au dessus de 4,2 at % Pb les alliages sont des supraconducteurs de la deuxième espèce. La variation de $\varkappa$ avec la température dépend du libre parcour moyen et est moins prononcée pour les alliages plus dilués. Ce n'est pas en accord avec les théories les plus récentes.

Le phénomène de la supraconductivité de la surface avec le champ critique H_{c3} est bien décrit par la théorie de SAINT-JAMES et DE GENNES. Mais pour tous les alliages étudiés la constante $C_0 = H_{c3}/H_{c2}$ est plus grande que la valeur théorique 1,694 par environ 10%. Par déposition électrolytique du Cu sur la surface des spécimens on réduit H_{c3} et obtient $C_{cu} = 1{,}15$. Cela indique que ce phénomène n'est pas dû aux filaments à la surface.

Dans les variations de T_c et de γ avec la concentration on observe des irrégularités à 7 at % Pb. On peut les expliquer par un attouchement de la surface de Fermi avec la zone de Brillouin.

Resistance and magnetization measurements have been made on α-phase Indium Lead alloys in a longitudinal magnetic field. The results have been analyzed in terms of the Ginzburg-Landau-Abrikosov-Gorkov theory and the parameter $\varkappa$ of the alloys has been determined. Alloys with concentrations greater than 4.2 at % Pb are superconductors of the second kind. The temperature variation of $\varkappa$ depends on the mean free path and is somewhat less pronounced for the more dilute alloys. This behaviour is not adequately described by the recent theories.

* University of California San Diego, La Jolla, Calif. (USA)

The phenomena of surface superconductivity and its critical field H_{c3} are in good agreement with the theory of SAINT-JAMES and DE GENNES except for the constant $C_0 = H_{c3}/H_{c2}$ which for all the alloys studied is about 10% higher than the theoretical value 1.694. Electrolytic deposition of Cu on the surface reduces H_{c3} and gives $C_{cu} = 1.15$ and excludes the alternative explanation of surface filaments.

The concentration dependences of T_c and γ show irregularities at 7 at % Pb. They can be explained by the touching of the Fermi surface with the Brillouin zone boundary.

1. Einleitung

Die Theorie der Supraleitung arbeitet naturgemäß mit idealen Supraleitern. In der phänomenologischen London- und der mikroskopischen Bardeen-Cooper-Schrieffer(BCS)-Theorie bedeutet ideal unter anderem, daß bis auf Eindringtiefeneffekte ein vollständiger und reversibler Meissnereffekt zu beobachten ist. Das bedeutet, daß die Magnetisierung für einen langen Zylinder im longitudinalen Magnetfeld beim kritischen Feld H_c diskontinuierlich auf Null fällt. Tatsächlich zeigen die meisten sehr reinen Supraleiter dieses „ideale" Verhalten. Dünne Filme, gewisse Verbindungen und Legierungen sind jedoch in diesem Sinne nichtideal: ein zunehmendes Magnetfeld dringt nur allmählich ins Innere der Substanz ein, die Magnetisierungskurven werden stark irreversibel und beim Abschalten eines Magnetfeldes bleibt meist ein beträchtlicher Anteil eingefrorenen Flusses in solchen Proben zurück.

Die Elektrodynamik in der BCS-Theorie beruht auf einer Störungsrechnung, bei der das Magnetfeld als kleine Störung betrachtet wird. Es ist deshalb nicht weiter erstaunlich, daß gerade das magnetische Verhalten von vielen Supraleitern nicht unbedingt mit dieser Theorie übereinstimmt. Auch hat schon LONDON [*1*] gezeigt, daß zur Erklärung des Meissnereffektes eine (positive) Oberflächenenergie zwischen normalen und supraleitenden Regionen eingeführt werden muß, eine Größe, die auch in der BCS-Theorie fehlt. Eine Oberflächenenergie kommt nach PIPPARD [*2*] dadurch zustande, daß zwischen einer magnetischen Grenze (beschrieben durch die Eindringtiefe λ) und einer Konfigurationsgrenze (dargestellt durch die Kohärenzlänge ξ, über welche ein Ordnungsparameter variiert) unterschieden wird. Sie ist dann der auf die Grenzflächeneinheit bezogene Energieunterschied zwischen Kondensationsenergie ($H_c^2\xi/8\pi$) und Feldenergie ($H_c^2\lambda/8\pi$). Seitdem nun aber GORKOV [*3*] eine phänomenologische Theorie von GINZBURG und LANDAU [*4*] zur Behandlung des magnetischen Verhaltens von Supraleitern in der Nähe ihres Phasenüberganges mikroskopisch begründet hat, sind diese Fragen wenigstens in der Nähe der kritischen Temperatur auch theoretisch geklärt. Der Begriff des idealen Supraleiters kann nun weiter gefaßt werden.

Die Ginzburg-Landau-Gleichungen enthalten einen Materialparameter

$$\varkappa = \frac{2\sqrt{2}\,e}{\hbar c} H_c \lambda_0^2, \tag{1}$$

worin H_c das thermodynamische kritische Feld und λ_0 die Eindringtiefe für verschwindend kleines Magnetfeld bedeuten. Dieser Parameter scheidet nun die Supraleiter in zwei Gruppen, je nachdem er kleiner oder größer als $1/\sqrt{2}$ ist.

Für $\sqrt{2}\varkappa < 1$ ist die Oberflächenenergie positiv und der massive Supraleiter zeigt vollständigen Meissnereffekt. Diese Substanzen nennt man Supraleiter 1. Art.

Für $\sqrt{2}\varkappa > 1$ hat ABRIKOSOV [*5*] die Ginzburg-Landau-Gleichungen für den unendlich ausgedehnten Supraleiter gelöst. Danach existiert für diese Supraleiter

2. Art der Meissnereffekt nur bis zu einem unteren kritischen Feld H_{c1}. Oberhalb H_{c1} tritt ein gemischter Zustand auf, in dem im supraleitenden Material eine regelmäßige, fein verteilte Struktur von Feldbündeln beziehungsweise Stromwirbeln besteht. Die Feldbündel sind quantisiert in Einheiten von $\Phi_0 = hc/2e = 2 \cdot 10^{-7}$ Gauss cm^2 und haben einen Durchmesser von der Größe der Eindringtiefe λ. Die Struktur dieses gemischten Zustandes ist im Gegensatz zum Zwischenzustand dimensionsunabhängig und wesentlich feiner gegliedert. Beim oberen kritischen Feld H_{c2} wird dann das gesamte Volumen normalleitend, abgesehen von einer dünnen Oberflächenschicht, deren Phasenübergang bei einem noch höheren Feld H_{c3} stattfindet. Die Oberflächenenergie eines Supraleiters 2. Art ist negativ, was nach den Pippardschen Ideen bedeutet, daß $\lambda/\xi > 1$, wobei noch zu untersuchen sein wird, was hier unter Kohärenzlänge zu verstehen ist. GOODMAN [*6*] hat übrigens gezeigt, daß die rein phänomenologische Annahme einer negativen Oberflächenenergie im Rahmen der Londontheorie schon zu einer Magnetisierungskurve führt, die beinah mit jener identisch ist, welche ABRIKOSOV für den gemischten Zustand berechnet.

Wie nun in dieser Arbeit gezeigt wird, beschreibt die Ginzburg-Landau-Abrikosov-Gorkov (GLAG)-Theorie das magnetische Verhalten der Supraleiter sehr gut. Allerdings verhalten sich selbst getemperte Legierungen und Verbindungen nicht ideal: sie zeigen Irreversibilitäten. Wie in Abschnitt 2.2.a näher ausgeführt wird, ist die Ursache dafür einerseits die Gegenwart von Gitterversetzungen und andererseits die Existenz einer Oberflächenbarriere für Flußlinien. Das nach der GLAG-Theorie zu erwartende ideale Verhalten läßt sich aber trotzdem wenigstens angenähert realisieren.

Für einen Vergleich mit dieser Theorie können Magnetisierungsexperimente an dünnen Filmen, Verbindungen und Legierungen herangezogen werden. Schon ABRIKOSOV [*5*] hat Messungen von SHUBNIKOV et al. [*7*] an Pb-Tl Legierungen zur experimentellen Verifikation seiner Rechnungen benützt. Auch existieren von LOVE, CALLEN und NIX [*8*] und von STOUT und GUTTMANN [*9*] Magnetisierungskurven von In-Tl Legierungen, die qualitativ mit dem theoretischen Verlauf übereinstimmen, doch sind diese älteren Messungen für einen Vergleich mit der Theorie wenig geeignet. Erst seit Bestehen der GLAG-Theorie sind eingehendere Magnetisierungsmessungen an Legierungen durchgeführt worden. WIPF [*10*] hat aus Messungen an Sn-In-und Sn-InSb-Legierungen geschlossen, daß die Oberflächenenergie negativ werden kann. LIVINGSTON [*11*] hat anhand von Untersuchungen an Pb-Legierungen vor allem den Zusammenhang zwischen Irreversibilität und Gitterdefekten geklärt. SERAPHIM, CHIOU und CONNELL [*12*] untersuchten magnetisch und widerstandsmäßig an verschiedenen In-Legierungen vor allem die ersten Spuren eines nichtidealen Verhaltens. BON MARDION, GOODMAN und LACAZE [*13*] untersuchten die Magnetisierungskurven einiger Pb-Tl-Legierungen. Wie KINSEL, LYNTON und SERIN [*14*] an In-Bi-Legierungen finden sie gute Übereinstimmung mit der GLAG-Theorie.

Die vorliegende Arbeit bringt sehr eingehende Magnetisierungs- und Widerstandsmessungen über die α-Phase des In-Pb-Legierungssystems. In diesem System kann sowohl der Einfluß der Valenzänderung wie auch der Variation der freien Weglänge auf die supraleitenden Eigenschaften untersucht werden. Zudem liegen die kritischen Temperaturen in einem einfach zu realisierenden Bereich, und

die Proben sind leicht zu tempern und oxydieren kaum. Nach einer Beschreibung der Meßmethode und Apparatur und einer Zusammenstellung der Meßresultate (Abschnitt 2), werden diese in einem dritten Abschnitt mit der Theorie verglichen. Dabei wird zunächst gezeigt, daß die Bestimmung der spezifischen Wärme der Elektronen aus Magnetisierungsmessungen zu große Werte ergibt, und die möglichen Ursachen dafür werden in Abschnitt 3.1 näher untersucht. Eine Anomalie in der kritischen Temperatur, welche sich auch in anderen Eigenschaften der Legierungsreihe äußert, wird in Abschnitt 3.2 auf einen Fermiflächeneffekt zurückgeführt. Im Abschnitt 3.3 werden unsere Messungen mit der GLAG-Theorie verglichen und gezeigt, daß sie nahe T_c eine gute Beschreibung der magnetischen Größen liefert (Abschnitt 3.3.a), daß aber deren Temperaturabhängigkeit noch keineswegs geklärt ist (Abschnitt 3.3.b). Die Supraleitung der Oberflächenschichten, ein weiteres aktuelles Problem, wird in Abschnitt 3.3.d eingehend behandelt. Die Übereinstimmung mit den theoretischen Arbeiten ist sehr gut. Ein spezieller Abschnitt 3.3.c befaßt sich mit den Kohärenzlängen der GLAG-Theorie, ein Begriff, der scheinbar immer noch viel Konfusion verursacht.

Es ist somit anhand von relativ einfachen Messungen möglich gewesen, die Theorie des magnetischen Verhaltens von Supraleitern zu prüfen und mehrere ungelöste Probleme aufzudecken.

2. Apparatur und Resultate

2.1. Probenherstellung. Ausgangsmaterial für unsere Legierungen waren spektralreines Blei und Indium. Das abgewogene Material wurde unter Hochvakuum zusammengeschmolzen und in einer Form zu Stäben von ca. 3,5 mm Durchmesser gegossen. Die Formen bestanden aus Pyrexglas, welches mit Aquadag (kolloidaler Graphit in Alkohol) ausgestrichen war.

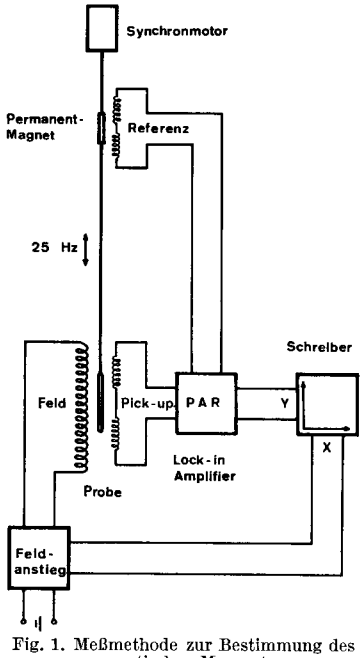

Fig. 1. Meßmethode zur Bestimmung des magnetischen Momentes

Die für Magnetisierungsmessungen bestimmten 5 cm langen Proben wurden an den Enden mit einer Diamantfeile abgerundet, geätzt und anschließend während durchschnittlich einer Woche bei 135 °C getempert. Einige höherwertige Legierungen erfuhren eine Wärmebehandlung bei 145 °C.

Für Widerstandsmessungen wurden Stromzuführungen aus Plantindrähten angelötet, gefolgt von einer Oberflächenbehandlung mittels elektrolytischem Polieren in einer Lösung aus 1 Teil Konz. HNO_3, 1 Teil Alkohol und 1 Teil dest. Wasser. Hierauf wurden die Potentialzuführungen aus je zwei Schleifen von dünnen Nb-Zr-Drähten angebracht und die Proben derselben Wärmebehandlung unterworfen, wie die für Magnetisierungsmessungen bestimmten.

2.2. Magnetisierungsmessungen. Die Meßmethode ist aus Figur 1 ersichtlich. Die Probe wird in zwei entgegengesetzt gewickelten Pick-up-Spulen mit Hilfe

eines Synchronmotors mit einer Frequenz von 25 Hz auf und ab bewegt. Das Signal wird zusammen mit einem Referenzsignal, welches von einem mitbewegten Permanentmagneten herrührt, in einen phasenempfindlichen Selektivverstärker (PAR Lock-in Amplifier) gegeben, dessen gleichgerichteter Ausgang die y-Ablenkung eines zweidimensionalen Schreibers betätigt. Die x-Ablenkung wird durch eine dem Magnetstrom proportionale Spannung erzeugt. Mittels einer speziellen Transistorschaltung kann der Anstieg des Magnetfeldes zeitlich beliebig langsam eingestellt werden. Nach jeder Magnetisierungsmessung wird die Probe aufgeheizt, um eventuell vorhandenen eingefrorenen Fluß wegzubringen.

a) Auswertung. Die reversible Thermodynamik fordert für den Unterschied des Gibbsschen Potentials im normalen und supraleitenden Zustand ohne Magnetfeld

$$g_n(0) - g_s(0) = -\int M(H)\,dH = H_c^2/8\pi\,, \tag{2}$$

wobei vorausgesetzt wird, daß die Magnetisierung im normalen Zustand auch in hohen Magnetfeldern verschwindend klein bleibt: $g_n(H) = g_n(0)$. $H_c^2/8\pi$ ist die Kondensationsenergie des supraleitenden Zustandes und somit als Zustandsgröße unabhängig von der Art, in der er verwirklicht wird. Deshalb ist die Integration vom Feld Null bis zu jenem Feld zu erstrecken, welches den Supraleiter vollständig in den normalen Zustand bringt.

Für Legierungen 1. Art nimmt die Magnetisierung wegen dem Meissnereffekt linear mit dem Feld zu und fällt beim kritischen Feld H_c diskontinuierlich auf Null. Die Bestimmung von H_c ist für diese Supraleiter somit sehr einfach und sehr genau. Für unsere Proben ergibt sich aus der Geometrie ein Entmagnetisierungsfaktor von $\sim 0{,}01$, was in Übereinstimmung ist mit den gemessenen Magnetisierungskurven an Legierungen 1. Art.

Es ist aber auch für Legierungen 2. Art möglich, das thermodynamische kritische Feld H_c zu bestimmen, obwohl es nicht unmittelbar aus den Magnetisierungskurven ersichtlich ist. Nach Gleichung (2) steht jedoch die Fläche unter einer reversiblen Magnetisierungskurve in einer einfachen Beziehung zu H_c.

Nun wird aber an Legierungen praktisch nie eine reversible Magnetisierungskurve beobachtet, und dies aus zwei Gründen. Einmal werden die Feldlinien durch einen vorderhand noch nicht geklärten Mechanismus an Gitterversetzungen und Stellen mit internen Spannungen festgehalten. Im zunehmenden Magnetfeld werden die Flußlinien durch die zunehmenden magnetischen Kräfte gleichwohl ins Innere der Probe gedrückt, im abnehmenden Feld bleiben sie aber weitgehend gefangen. Das ergibt eine Art Irreversibilität, welche nur durch geeignete Wärmebehandlung reduziert werden kann.

Die Oberfläche eines in jeder Beziehung idealen Supraleiters 2. Art muß aber nach Bean und Livingston [*15*] ebenfalls eine irreversible Magnetisierungskurve erzeugen. Eine isolierte Flußlinie in der Nähe der Oberfläche erfährt durch die entgegengesetzt gerichtete Spiegel-Flußlinie eine attraktive Kraft. Ein parallel und gleichgerichtetes äußeres Magnetfeld, welches bis zu einer Tiefe λ ins Innere eindringt, wirkt auf die in seinem Bereich liegende Flußlinie repulsiv. Als Resultat dieser beiden Kräfte besteht für die eindringende Flußlinie eine Oberflächenbarriere, welche erst in einem Feld $H_s > H_{c1}$ überschritten werden kann. Für eine austretende Flußlinie verschwindet diese Barriere erst im Feld Null. Die Magneti-

sierungskurve in abnehmendem Feld wird deshalb auch in einem dislokationsfreien Material immer unterhalb jener in zunehmendem Feld liegen. Die Oberflächenbeschaffenheit ist aber für diesen Effekt von großer Bedeutung. So ist bis jetzt das Bestehen des Meissnereffektes über das untere kritische Feld H_{c1} hinaus

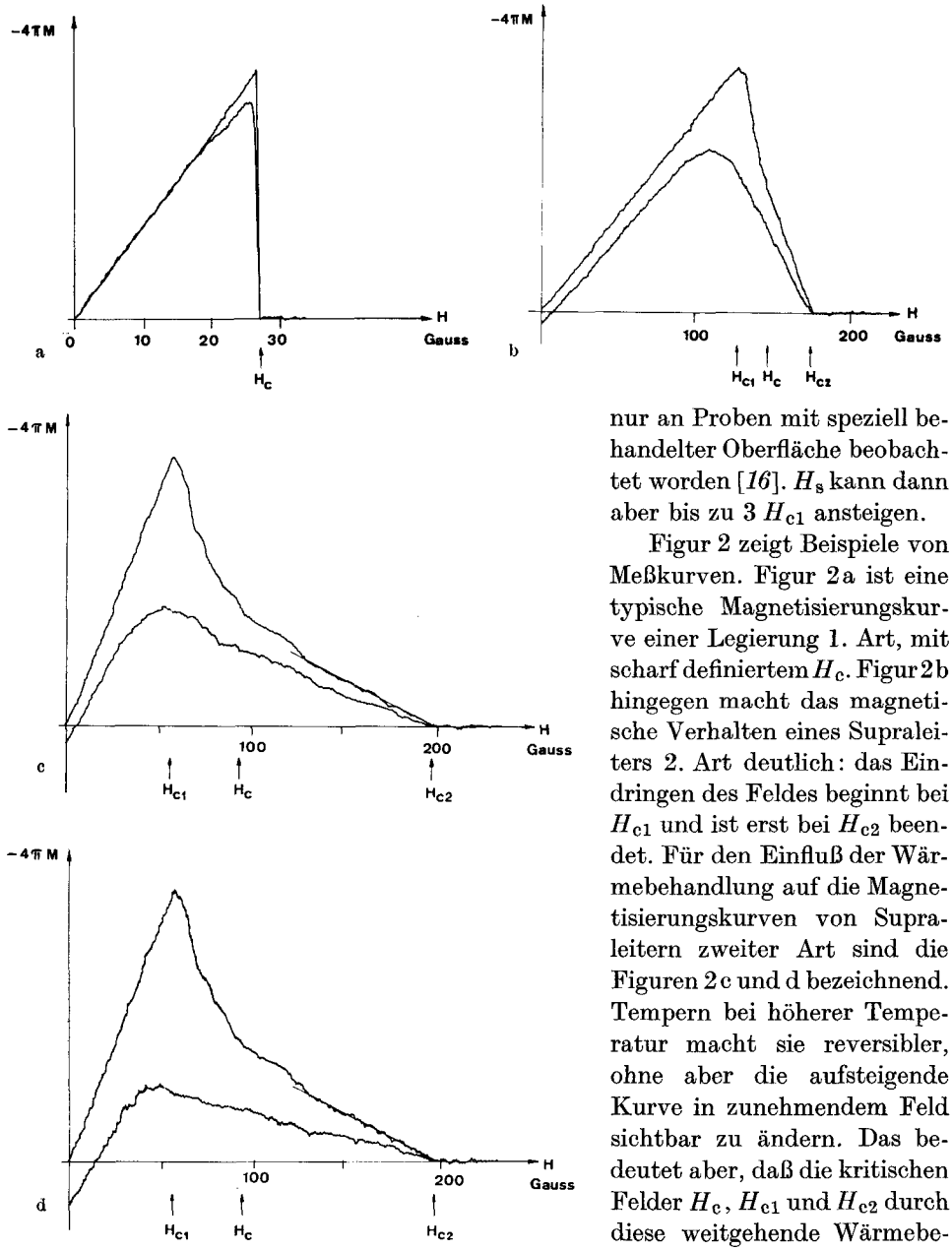

Fig. 2a–d. Magnetisierungskurven im longitudinalen Magnetfeld. a 2,5 at % Pb; 3,32°K; c 10 at %; 3,84°K; getempert bei 130°C; b 5 at % Pb; 2,69°K; d 10 at % Pb; 3,84°K; getempert bei 145°C

nur an Proben mit speziell behandelter Oberfläche beobachtet worden [*16*]. H_s kann dann aber bis zu 3 H_{c1} ansteigen.

Figur 2 zeigt Beispiele von Meßkurven. Figur 2a ist eine typische Magnetisierungskurve einer Legierung 1. Art, mit scharf definiertem H_c. Figur 2b hingegen macht das magnetische Verhalten eines Supraleiters 2. Art deutlich: das Eindringen des Feldes beginnt bei H_{c1} und ist erst bei H_{c2} beendet. Für den Einfluß der Wärmebehandlung auf die Magnetisierungskurven von Supraleitern zweiter Art sind die Figuren 2c und d bezeichnend. Tempern bei höherer Temperatur macht sie reversibler, ohne aber die aufsteigende Kurve in zunehmendem Feld sichtbar zu ändern. Das bedeutet aber, daß die kritischen Felder H_c, H_{c1} und H_{c2} durch diese weitgehende Wärmebehandlung nicht beeinflußt werden, und daß somit auch bei

relativ stark irreversiblen Kurven der aufsteigende Ast der theoretischen reversiblen Kurve entsprechen muß.

Die völlig ungetemperten Proben jedoch zeigen große Abweichungen gegenüber den getemperten; sowohl T_c als auch die kritischen Felder sind höher. Dieser Effekt ist so groß (ein typischer Wert für die Vergrößerung von T_c ist 0,2 °K), daß er nicht durch die inneren Spannungen allein verursacht werden kann. ROHRER [*17*] hat nämlich für Indium $\partial T_c/\partial p = 4{,}3 \cdot 10^{-5}$ grad/at gefunden, und die Spannungen müßten deshalb von der Größenordnung von 5000 at sein, was höchst unrealistisch ist. Vielmehr ist anzunehmen, daß hauptsächlich Konzentrations-Inhomogenitäten, also Stellen mit erhöhtem T_c und H_c diesen Effekt bewirken.

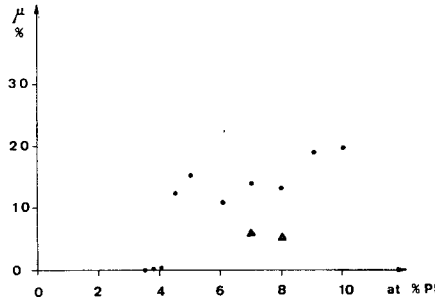

Fig. 3. Verhältnis des eingefrorenen Flusses zu maximaler Magnetisierung als Funktion der Legierungskonzentration. ● getempert bei 130°C; △ getempert bei 145°C

Der Anteil des eingefrorenen Flusses wird durch die Wärmebehandlung ebenfalls verringert. Wie aber Figur 3 zeigt, beobachtet man eingefrorenen Fluß erst oberhalb einer kritischen Konzentration. Für höhere Konzentrationen bleibt er für gleich behandelte Proben mehr oder weniger konstant. Wie wir in Abschnitt 3.3.a zeigen, ist diese kritische Konzentration identisch mit jener, bei welcher das supraleitende Verhalten der Legierungsreihe von Typ I zu Typ II wechselt. Das ist in Übereinstimmung mit Beobachtungen von BONNIN, GENESTE und GOODMAN [*18*] an Aluminium-Legierungen.

Tabelle

x (at % Pb)	$\varrho_n \cdot 10^{+6}$ (Ω cm)	T_c (°K)	H_0 (Gauß)	$\gamma \cdot 10^3$ (erg/cm³ grad²)	$\varkappa_1(T_c)$	$\varkappa_2(T_c)$	$\varkappa_3(T_c)$	$\varkappa_4(T_c)$	C_0
0		3,39	264	0,97					
1,0		3,38	266	0,98					
1,25		3,39	269	1,00					
1,5	0,85	3,41	272	1,01				0,25	
1,75	1,01	3,43	276	1,03				0,29	
2,5	1,48	3,49	281	1,03				0,41	(1,90)
2,75	1,55	3,51	284	1,04				0,43	(1,92)
3,0	1,76	3,54	287	1,05				0,48	(1,92)
3,25	1,85	3,56	291	1,06				0,50	(1,82)
3,50	2,04	3,59	292	1,05				0,55	
4,0	2,28	3,61	311	1,18				0,64	
4,5	2,55	3,66	326	1,27	0,71	0,72	0,72	0,73	1,72
5,0	2,84	3,70	335	1,31	0,79	0,79	0,80	0,82	1,89
6,0	3,45	3,79	365	1,48	0,89	0,89	0,92	1,04	1,91
7,0	4,10	3,88	361	1,38	1,10	1,13	1,14	1,19	1,96
8,0	4,50	4,04	392	1,50	1,13	1,13	1,16	1,36	1,91
9,0	5,22	4,18	417	1,58	1,25	1,25	1,31	1,60	2,02
10,0	5,84	4,32	442	1,66	1,45	1,46	1,47	1,84	2,02

Spezifischer Widerstand ϱ_n; kritische Temperatur T_c; kritisches Feld H_0; Elektronenwärme γ (nach (5)); Ginzburg-Landau Parameter $\varkappa$ (siehe Abschnitt 3.3.a) und Saint-James-de-Gennes Parameter C_0 (nach (36)) für Indium-Blei Legierungen.

b) Resultate. In den Figuren 4 und 5 sowie der Tabelle sind die aus unseren Magnetisierungsmessungen abgeleiteten Größen zusammengefaßt. Für Supraleiter 2. Art haben wir mit einem Planimeter die Fläche unter der Magnetisierungskurve in zunehmendem Feld ausgemessen und daraus die kritischen Felder H_c nach (2) berechnet. Der Fehler beträgt ca. 2%. Die kritische Temperatur T_c und das kritische Feld am absoluten Nullpunkt H_0 wurden durch Extrapolation der kritischen Feldkurve gewonnen. Wir finden, daß $H_c = H_0 f(t)$ innerhalb unserer Meßgenauigkeit sehr gut durch die parabolische Abhängigkeit $f(t) = 1 - t^2$ dargestellt werden kann, worin $t = T/T_c$ die reduzierte Temperatur bedeutet.

Abgesehen vom Bereich der sehr verdünnten Legierungen, wo ein von CHANIN, LYNTON und SERIN [*19*] untersuchter Einfluß der freien Weglänge dominiert, nimmt die kritische Temperatur mit der Konzentration linear zu. Bei 7 at % Pb ändert sich jedoch die Steigung, was in Übereinstimmung ist mit Messungen von MERRIAM [*20*].

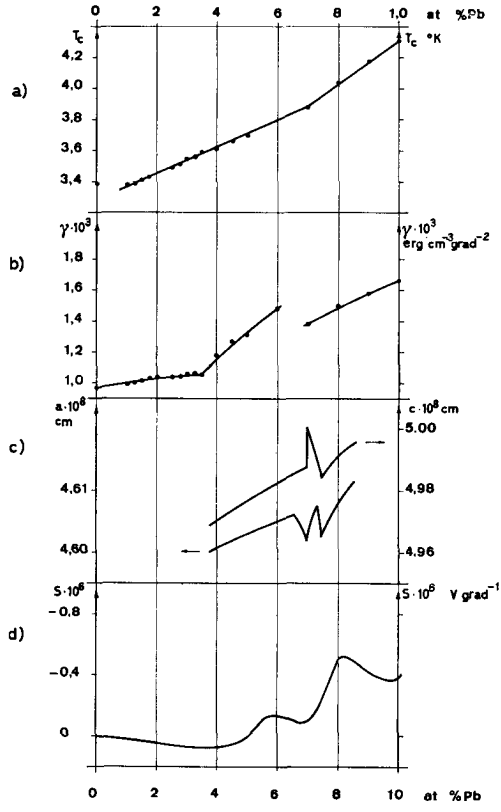

Fig. 4a–d

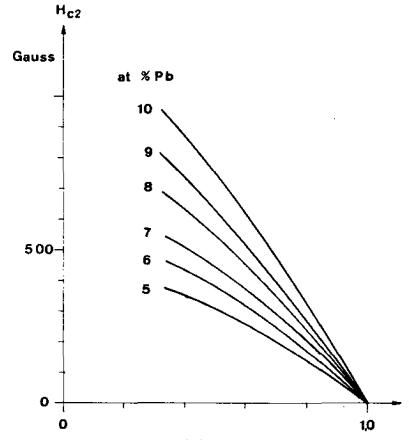

Fig. 5

Fig. 4. a Kritische Temperatur T_c; b Koeffizient γ der spezifischen Wärme der Elektronen; c Gitterkonstanten a und c (nach MERRIAM [*25*]); d Thermokraft S (nach TOMASCH und REITZ [*30*]) als Funktion der Legierungskonzentration

Fig. 5. Oberes kritisches Feld H_{c2} als Funktion der reduzierten Temperatur T/T_c für einige Legierungen

Wegen der thermodynamischen Beziehung $c = -T(\partial^2 g/\partial T^2)_{p,H}$ kann aus (2) der Unterschied der spezifischen Wärme im normalen und supraleitenden Zustand erhalten werden. In der Nähe des absoluten Nullpunktes findet man

$$(c_n - c_s)_{T\to 0} = -\frac{T H_0^2}{4\pi T_c^2} f(t) f''(t) \tag{3}$$

und speziell für einen parabolischen Feldverlauf:

$$(c_{en} + c_{gn})_{T\to 0} - (c_{es} + c_{gs})_{T\to 0} = T\frac{1}{2\pi}(H_0/T_c)^2 . \tag{4}$$

In beiden Zuständen wurde die spezifische Wärme aufgeteilt in einen Anteil herrührend von den Elektronen c_e und vom Gitter c_g. Setzt man voraus, daß in beiden Zuständen die Gitteranteile gleich sind und die spezifische Wärme der Elektronen im supraleitenden Zustand c_{es} mit abnehmender Temperatur stärker nach Null geht als $c_{en} = \gamma\, T$, so findet man für die Konstante der spezifischen Wärme der Elektronen im normalen Zustand

$$\gamma = \frac{1}{2\pi}(H_0/T_c)^2. \qquad (5)$$

Sie kann somit aus Magnetisierungsmessungen berechnet werden. Im Abschnitt 3.1 werden wir näher auf die Voraussetzungen eingehen müssen, welche zu (5) führen.

In Figur 4 ist γ als Funktion der Legierungskonzentration aufgetragen. Die γ-Kurve zeigt bei 7 at % Pb einen Sprung von ca. 15%. Zudem steigt sie bei 3,5 at % Pb sehr stark an. Mit unseren experimentellen Fehlern von T_c und H_0 wird der Fehler von γ ca. 10%. Der relative Fehler ist jedoch kleiner, wir schätzen ihn auf 3%. Somit liegen diese Abweichungen vom monotonen Verlauf außerhalb der Meßgenauigkeit.

Figur 5 zeigt H_{c2} als Funktion der Temperatur für einige Legierungen. Wie man aus Figur 2 sieht, ist die Bestimmung des unteren kritischen Feldes ungenauer als jene von H_{c2}, welches als Schnittpunkt des linearen Abfalls der Magnetisierung in hohen Feldern mit der Feldachse gefunden wird. Über den Einfluß der Wärmebehandlung auf H_{c1} und H_{c2} gilt dasselbe wie für H_c: zusätzliches Tempern bringt keine sichtbare Änderung; nur die völlig unbehandelten Proben haben wesentlich höhere kritische Felder.

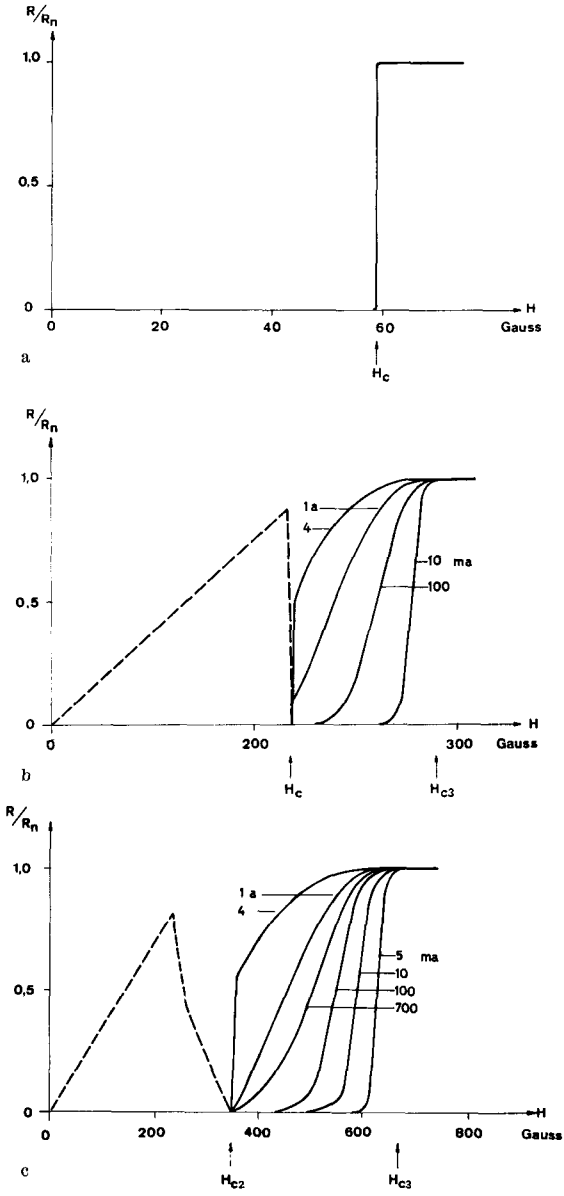

Fig. 6a—c. Widerstandsübergänge im longitudinalen Magnetfeld. a 1,5 at % Pb; 3,01°K; b 3,0 at % Pb; 1,45°K; c 5,0 at % Pb; 1,39°K; --- Magnetisierungskurve

2.3. Widerstandsmessung. Der Widerstand unserer Proben wurde mit einer Stromspannungsmessung bestimmt. Eine konstante Stromquelle liefert den Meß-

strom. Die Spannung wurde mit einem Keithley Chopperverstärker gemessen und auf die y-Ablenkung eines Schreibers gegeben. An die x-Ablenkung wurde wiederum eine dem Magnetfeld proportionale Spannung gelegt.

Figur 6 zeigt Beispiele von Widerstandsübergängen. Für die 1,5 at % Pb Legierung springt der Widerstand für nicht allzu große Ströme beim kritischen Feld H_c diskontinuierlich auf den Wert R_n des normalen Zustandes (Figur 6a). Jedoch zeigen nicht alle Legierungen 1. Art dieses Verhalten. So sieht man aus Figur 6b, daß für 3 at % Pb der normale Widerstand für alle Belastungsströme erst bei einem Feld H_{c3} erreicht wird, das größer ist als H_c. Die Übergangskurven sind nun stark abhängig vom Belastungsstrom. Für hohe Ströme beobachtet man bei H_c wiederum eine Diskontinuität von ungefähr $1/2\ R_n$, während sich für kleine Belastungsströme das Auftreten der ersten Spuren eines Widerstandes immer mehr gegen H_{c3} verschiebt.

Figur 6c ist typisch für einen Supraleiter 2. Art. (5 at % Pb). Auch hier verschwinden alle supraleitenden Regionen, welche widerstandslos Ströme tragen können erst beim kritischen Feld H_{c3}, das jetzt auch größer ist als H_{c2}. Die Übergangskurven sind wiederum stark abhängig vom Belastungsstrom und zeigen dasselbe Verhalten wie in Figur 6b, nur liegt jetzt die Diskontinuität für große Belastungsströme beim kritischen Feld H_{c2}.

Es ist schon lange bekannt, daß in gewissen Substanzen Widerstandsübergänge wie die oben beschriebenen zu beobachten sind. Doch haben erst SAINT-JAMES und DE GENNES [*21*] gezeigt, daß dies ein Oberflächeneffekt ist, der in Zusammenhang steht mit den Randbedingungen der Ginzburg-Landau-Gleichungen und deshalb ein Phänomen des idealen Supraleiters darstellt.

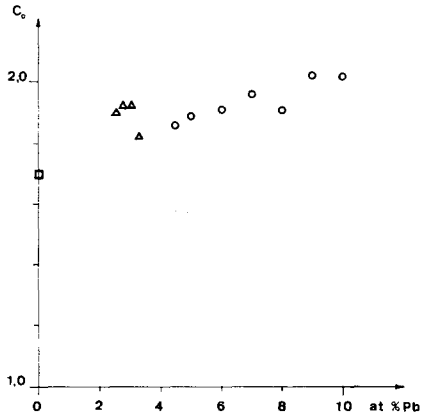

Fig. 7. Oberflächensupraleitung. C_0 als Funktion der Legierungskonzentration.
○ $C_0 = H_{c3}/H_{c2}$; △ $C_0 = H_{c3}/\varkappa\sqrt{2}\,H_c$;
□ $C_0 = 1{,}694$ (SAINT-JAMES und DE GENNES [*21*])

Nach dieser Theorie der Oberflächen-Supraleitung, auf die in Abschnitt 3.3.d näher eingegangen wird, gilt für unsere Geometrie: $H_{c3} = C_0\,H_{c2}$, mit $C_0 = 1{,}694$. Es ist zu bedenken, daß die Bestimmung von H_{c3} wegen der asymptotischen Annäherung des Widerstandes an R_n mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist, welche wir auf 5% schätzen. In der Tabelle und Figur 7 haben wir die experimentell bestimmten C-Werte zusammengestellt. Sie sind durchwegs höher als der theoretische Wert und bleiben über das von uns untersuchte Temperaturintervall erwartungsgemäß [*22*] konstant.

Wie wir an anderer Stelle gezeigt haben [*23*], ist der Einfluß der Wärme- und Oberflächenbehandlung auf H_{c3} sehr groß. Eine ungetemperte, ungeätzte Probe gibt wesentlich höhere Werte von H_{c3} und T_c. Zudem ist der Temperaturübergang im Feld Null sehr breit ($\sim$ 2/10 grad). Elektrolytisches Polieren reduziert zwar H_{c3}, doch erst eine eingehende Wärmebehandlung bringt H_{c3} auf jenen Wert, den wir für die ideale Legierung als typisch ansehen. Zudem ist dann T_c identisch mit

dem aus Magnetisierungsmessungen bestimmten Wert, und der Temperaturübergang ohne Feld ist sehr scharf ($\sim$ 1/100 grad).

Der Grund für dieses Verhalten muß im Vorhandensein von örtlichen Konzentrationsgradienten und Spannungszuständen an der Oberfläche gesucht werden, die eine filamentäre supraleitende Struktur bewirken. Tempern und Ätzen vermindert deren Existenz stark, doch ist die Frage berechtigt, ob die ganze Angelegenheit des oberen kritischen Feldes H_{c3}, selbst von polierten, getemperten Proben, nicht eine Folge von oberflächlichen Inhomogenitäten sei. Wenn nun aber eine Filamentstruktur an der Oberfläche existieren würde, so könnte sie zum Beispiel durch eine angrenzende Kupferschicht nicht zerstört werden, und das kritische Feld H_{c3} würde sich nicht ändern. Wir haben aber zeigen können [*24*], daß

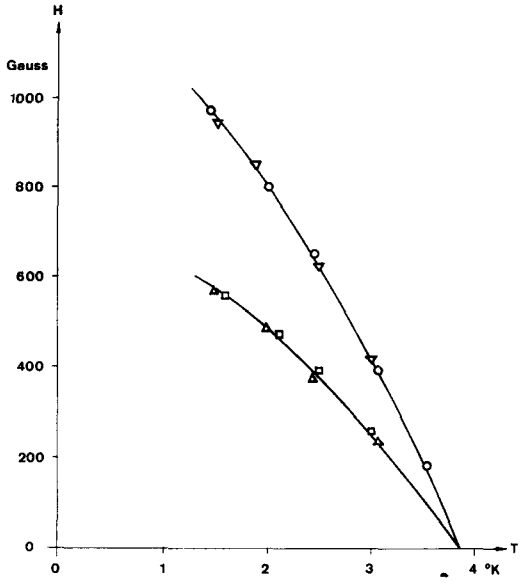

Fig. 8

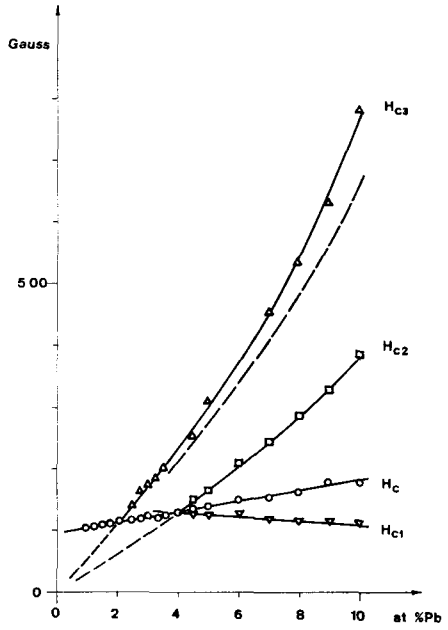

Fig. 9

Fig. 8. H_{c3} einer verkupferten und unverkupferten 6 at % Pb Legierung.
○ unverkupfert; △ verkupfert ($5 \cdot 10^{-3}$ cm dick); ▽ Kupfer abgeätzt; □ wieder verkupfert ($2 \cdot 10^{-3}$ cm dick)
Fig. 9. Die kritischen Felder H_{c1}, H_c, H_{c2} und H_{c3} für $T/T_c = 0{,}8$ als Funktion der Legierungskonzentration.
— — — $H_{c3} = 1{,}694\ H_{c2}$ (SAINT-JAMES und DE GENNES [*21*])

man durch Verkupfern der Oberfläche die Konstante C stark reduziert. Somit ist nachgewiesen, daß das Phänomen der Oberflächen-Supraleitung eine Eigenschaft der idealen Legierung ist.

In Figur 8 haben wir die diesbezüglichen Resultate zusammengefaßt. Für eine 6 at % Pb Legierung sinkt das kritische Feld H_{c3} beim Verkupfern von 1,91 H_{c2} auf 1,15 H_{c2}. Bemerkenswert ist die sehr gute Reproduzierbarkeit beim mehrmaligen Verkupfern und nachfolgenden Abätzen, was wiederum sehr deutlich gegen die Existenz einer filamentären Oberflächenstruktur spricht. Im Abschnitt 3.3.d werden wir diese Resultate etwas eingehender mit der Theorie vergleichen.

Figur 9 zeigt die kritischen Felder H_{c1}, H_c, H_{c2} und H_{c3} als Funktion der Legierungskonzentration für $T/T_c = 0{,}8$. Man bemerkt, daß H_{c3} für Legierungen

über 2 at % Pb größer ist als H_c. Bis zu dieser Konzentration sind also die Widerstandsübergänge für kleine Stromstärken diskontinuierlich. Die magnetischen Übergänge hingegen bleiben bis zu 4 at % Pb scharf. Für die höheren Konzentrationen findet man Supraleitung 2. Art mit den kritischen Feldern H_{c1} und H_{c2}. Wegen den verschiedenen Temperaturabhängigkeiten der kritischen Felder gelten diese Zahlen nur für $T/T_c = 0{,}8$. Sie verschieben sich mit sinkender Temperatur zu kleineren Konzentrationen. Wir werden in Abschnitt 3.3. b näher darauf eingehen.

Durch eine Absolutmessung des Widerstandes und der Probendimensionen haben wir auch den spezifischen Widerstand ϱ der Proben bei Heliumtemperaturen bestimmt. Er nimmt linear mit der Bleikonzentration x zu und läßt sich darstellen durch:

$$\varrho = \varrho_0 + 5{,}75\, x \qquad (\mu\,\Omega\,\mathrm{cm})$$

Innerhalb unserer Meßgenauigkeit ist er unabhängig von der Temperatur.

3. Diskussion

3.1. Die Konzentrationsabhängigkeit von γ. Gleichung (5) ermöglicht die Bestimmung des Koeffizienten der spezifischen Wärme der Elektronen aus Magnetisierungsmessungen. Dessen Abhängigkeit von der Legierungskonzentration kann mit der Änderung von T_c verglichen werden. Wir beschränken uns dabei auf Legierungen 1. Art, für welche ein wohldefiniertes kritisches Feld $H_c(T)$ existiert.

Die BCS-Theorie fordert:

$$T_c = 0{,}85\, \Theta\, e^{-1/N(\zeta)V}, \tag{6}$$

wobei für unsere Legierungen die Zustandsdichte an der Fermigrenze $N(\zeta)$ mit dem Koeffizienten γ der spezifischen Wärme der Elektronen verknüpft ist:

$$\gamma = 2/3\, \pi^2 k^2 N(\zeta)\,. \tag{7}$$

Zu berücksichtigen ist nun noch, daß sich auch die Debyetemperatur Θ und die Wechselwirkungskonstante V durch Zulegieren ändern werden.

Logarithmische Differentiation von (6) nach der Elektronenkonzentration n gibt:

$$\frac{\partial \ln (T_c/\Theta)}{\partial \ln n} = \ln (\Theta/T_c)\, \frac{\partial \ln (N\,V)}{\partial \ln n}\,. \tag{8}$$

Das Zulegieren einer anderswertigen Substanz ändert beim ursprünglichen Metall nicht nur die Elektronenkonzentration n, es ist meist auch ein Massen- und Volumeneffekt zu erwarten. Wir schreiben deshalb für die linke Seite:

$$\frac{\partial \ln (T_c/\Theta)}{\partial \ln n} = \frac{\partial \ln T_c}{\partial \ln n} - \left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln n}\right)_v + \gamma_G \frac{\partial \ln v}{\partial \ln n}\,, \tag{9}$$

(worin $\gamma_G = (\partial \ln \Theta/\partial \ln v)_n$ die Grüneisenkonstante)
und für die rechte Seite:

$$\frac{\partial \ln (N\,V)}{\partial \ln n} = \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln n} + \left(\frac{\partial \ln V}{\partial \ln n}\right)_v + \left[\left(\frac{\partial \ln (N\,V)}{\partial \ln v}\right)_n - \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln v}\right)_n\right] \frac{\partial \ln v}{\partial \ln n}\,. \tag{10}$$

Wir nehmen an, γ_G und die von ROHRER [*17*] aus Volumeneffekten gefundenen Werte von $(\partial \ln (N\,V)/\partial \ln v)_n$ und $(\partial \ln \gamma/\partial \ln v)_n$ für Indium seien auch für unsere Indium-Legierungen repräsentativ. Die Änderung des Atomvolumens mit der

Konzentration ist bei unserer Legierungsreihe nicht sehr groß und kann aus den gemessenen Gitterkonstanten [*25*] berechnet werden. Man findet

$$\partial \ln v / \partial \ln n \sim 0{,}7 .$$

Für die Variation von Θ mit der Elektronenkonzentration ist vor allem der Massenunterschied der beiden Atomsorten verantwortlich. Setzen wir $\Theta \sim A^{-1/2}$, wobei A das Atomgewicht der Substanz, so wird

$$(\partial \ln \Theta / \partial \ln n)_v = -0{,}5 .$$

$(\partial \ln V / \partial \ln n)_v$ ist schwieriger zu bestimmen. Nach einer Arbeit von PINES [*26*], welche allerdings auf stark vereinfachenden Annahmen beruht, soll dieser Ausdruck positiv und von der Größenordnung 1 sein.

Setzt man alle diese Größen in Gleichung (8) ein, so wird für unser Legierungssystem:

$$\frac{\partial \ln T_c}{\partial \ln n} + 2{,}15 = \ln(\Theta / T_c)\left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln n} + 1{,}9\right), \tag{11}$$

womit der Zusammenhang zwischen den Konzentrationsabhängigkeiten von T_c und γ gegeben ist.

Unsere Messungen geben zwischen 1 und 3,5 at % Pb:

$$\partial \ln T_c / \partial \ln n = 6{,}9; \quad \partial \ln \gamma / \partial \ln n = 9{,}3; \quad \ln(\Theta / T_c) = 3{,}4$$

und somit ist (11) bei weitem nicht erfüllt. Sie fordert vielmehr $\partial \ln \gamma / \partial \ln n = 0{,}5$. Das kommt dem Wert des freien Elektronenmodells sehr nahe, worin

$$\gamma = (\pi/3)^{2/3} (k/\hbar)^2 m n^{1/3} \tag{12}$$

und deshalb $\partial \ln \gamma / \partial \ln n = 1/3$ sein soll.

Es scheint somit, daß die Berechnung der Elektronenwärme aus Magnetisierungsmessungen für Legierungen viel zu große Werte ergibt, während sie bekanntlich für reine Substanzen mit kalorimetrischen Messungen übereinstimmt. Das konnte an Zinn-Legierungen direkt gezeigt werden, für welche Magnetisierungsmessungen (LYNTON, SERIN und ZUCKER [*27*]) und kalorimetrische Messungen (GAYLEY, LYNTON und ZUCKER [*28*]) ausgeführt wurden. Während die kalorimetrisch bestimmte Elektronenwärme die nach Gleichung (12) geforderte Konzentrationsabhängigkeit befolgt, ist das magnetisch bestimmte γ viel größer und nimmt für alle Valenzen zu.

Das muß nun eigentlich bedeuten, daß die Voraussetzungen für die Gültigkeit von Gleichung (5), nach welcher unsere γ berechnet wurden, für Legierungen nicht erfüllt sind, nämlich: a) die Kondensationsenergie des supraleitenden Zustandes beträgt $H_c^2/8\pi$, b) die spezifische Wärme der Elektronen verschwindet am absoluten Nullpunkt mit einem Exponenten von T, der größer ist als 1, c) der Feldverlauf ist parabolisch, d) die spezifische Wärme des Gitters ist in beiden Zuständen gleich groß.

Nun ist aber nicht einzusehen, warum a) für Legierungen nicht ebenfalls gültig sein soll. b) ist durch Experimente sehr gut begründet. Was c) anbelangt, so müßte die 3,5 at % Pb Legierung im Maximum um 13% von einem parabolischen Verlauf abweichen, um γ auf den Wert des freien Elektronenmodells zu bringen. Das liegt weit außerhalb der Fehlergrenze. Zu d) bleibt zu bemerken, daß für die γ-Berechnung nur die in der Temperatur linearen Terme eine Rolle spielen. Bis jetzt ist jedoch noch kein solcher mit γT vergleichbarer Anteil gefunden worden.

Es ist somit noch unklar, warum mit zunehmender Legierungskonzentration der aus Magnetisierungsmessungen berechnete Koeffizient der spezifischen Wärme der Elektronen zu groß wird. Immerhin ist zu erwarten, daß die Abweichung monoton zunimmt. Der in Figur 4 sichtbare Sprung in der γ-Kurve bei 7 at % Pb ist somit anderen Ursprungs und wird im nächsten Abschnitt näher untersucht. Der scharfe Anstieg bei 3,5 at % Pb könnte immerhin im Zusammenhang stehen mit dem Übergang von Typ I zu Typ II Supraleitung und der damit verbundenen Verbreiterung der Magnetisierungskurve, welche für die H_c-Berechnung eine graphische Integration mit entsprechend größerem Fehler notwendig macht. Wie später gezeigt wird, findet dieser Übergang in der Nähe des Sprungpunktes zwar erst bei 4,2 at % Pb statt, für die tiefsten Temperaturen ist der Übergang zum Supraleiter 2. Art aber auch schon bei 3,75 at % Pb sichtbar. Dasselbe gilt natürlich auch für den eingefrorenen Fluß und die Irreversibilität der Magnetisierungskurve, die sich übrigens bei 7 at % Pb nicht sichtbar ändern.

3.2. Einfluß der Fermifläche auf γ und T_c. In Figur 4 sind die gemessenen Werte von T_c und γ sowie der Gitterkonstanten und der Thermokraft als Funktion der Konzentration zusammengefaßt. Alle diese Größen zeigen bei 7 at % Pb gewisse Unregelmäßigkeiten, welche man mit der Änderung der Fermifläche des dreiwertigen Indiums durch Zulegieren von vierwertigem Blei erklären kann.

Das hat zuerst MERRIAM [*25*] versucht, und dazu Überlegungen von GOODENOUGH [*29*] benutzt, der gezeigt hat, daß sich Fermifläche und Brillouinzone in einem anisotropen Kristall gegenseitig so beeinflussen müssen, daß durch Vergrößerung der Fermifläche Dilatationen beziehungsweise Kontraktionen im Kristallgitter auftreten können. Die von MERRIAM [*25*] gemessenen Gitterkonstanten zeigen qualitativ ein Verhalten, welches man bei einem Berühren und anschließenden Überlappen von Fermifläche und Brillouinzone erwarten würde.

Unsere Resultate unterstützen diese Überlegungen. Der Koeffizient der spezifischen Wärme der Elektronen läßt sich für Nichtübergangsmetalle sehr einfach durch die Form der Fermifläche ausdrücken:

$$\gamma = \frac{k^2}{12\pi} \int \frac{d\sigma}{|\nabla_k E|}, \tag{13}$$

wobei das Integral über die freie Fermifläche zu erstrecken ist. Bei der Annäherung an die Zonengrenze wird die Fermifläche aufgeblasen, was die Zustandsdichte stärker ansteigen läßt. Berührt die Fermifläche die Brillouinzone, wird der Anteil der freien Fermifläche kleiner und der Energiegradient größer. Nach Gleichung (13) verringert sich die Zustandsdichte sehr rasch und steigt erst wieder an, wenn das Überlappen in die nächste Zone stattfindet. Das ist nun aber gerade das Verhalten, welches unsere gemessene γ-Kurve in der Gegend von 7 at % P zeigt.

Auch die Thermokraftmessungen von TOMASCH und REITZ [*30*] passen in dieses Bild. Die Thermokraft ist zwar in noch komplizierterer Weise von der Fermifläche abhängig und zudem auch noch vom Streuungsmechanismus der Elektronen:

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \left[\frac{\partial}{\partial E} \ln \int \frac{\tau v^2 d\sigma}{|\nabla_k E|} \right]_{E=\zeta}. \tag{14}$$

Der Einfluß eines Berührungseffektes von Fermifläche und Brillouinzone auf die Thermokraft ist deshalb nicht unmittelbar ersichtlich, doch haben TOMASCH und REITZ [*30*] zeigen können, daß für ein einfaches Zweibändermodell Unstetigkeiten zu erwarten sind.

Die Frage, wie sich die tatsächliche Fermifläche von Indium durch Zulegieren ändert, läßt sich natürlich anhand der bis jetzt vorliegenden experimentellen Untersuchungen nicht im Detail beantworten. Die magnetoakustischen Messungen von RAYNE und CHANDRASEKHAR [*31*] sowie de Haas-van Alpheneffekt-Messungen von BRANDT und RAYNE [*32*] ergeben ein gutes Bild der Fermifläche von Indium: eine volle 1. Zone, eine eventuell mehrfach zusammenhängende Löcherfläche in der 2. Zone und ein sogenanntes „Monstrum" in der 3. Zone. Zulegieren von Blei vergrößert die Fermifläche und zwar, will man die γ-Resultate befriedigend erklären, hauptsächlich jener Teil in der 3. Zone. (Das Auffüllen der zweiten Zone verringert die Löcherfläche und würde γ entsprechend abnehmen lassen.) Die plötzliche Änderung von γ bei 7 at % Pb könnte sehr wohl durch Berühren von Brillouinzone und Monstrumsarme hervorgerufen werden.

Die Widerstandsmessungen stimmen mit diesen Überlegungen überein. Zwar nimmt ϱ mit zunehmender Konzentration linear zu und zeigt keine Abweichung bei 7 at % Pb. Doch COTTI, FRYER und OLSEN [*33*] haben gezeigt, daß die Fermifläche der 3. Zone zum Ladungstransport kaum beiträgt, und somit wird sich ein Berührungseffekt in dieser Zone auf den Widerstand nicht auswirken.

Die Verformung der Fermifläche zeigt sich auch in der kritischen Temperatur T_c. Diese ist wegen (6) mit der Debyetemperatur Θ, der Wechselwirkungskonstanten V und der Zustandsdichte $N(\zeta)$ und damit aber auch mit dem Koeffizienten der spezifischen Wärme der Elektronen verknüpft. Dem Sprung in der γ-Kurve bei 7 at % Pb entspricht aber nur ein Knick in der T_c-Kurve (ein eventueller Sprung müßte kleiner sein als der experimentelle Fehler von 1%). Da aber unmittelbar vor und nach 7 at % Pb die Gitterkonstanten nahezu unverändert bleiben und daher auch in der Debyetemperatur Θ kein drastischer Sprung zu erwarten ist, muß die γ-Diskontinuität beinah vollständig durch eine entgegengesetzt gleich große in der Wechselwirkungskonstanten V auskompensiert werden. Für Nichtübergangsmetalle hat ROHRER [*17*] einen ähnlichen Effekt für die Volumenabhängigkeit gefunden: $\partial \ln(N V)/\partial \ln v$ ist für alle diese Metalle gleich $2{,}5 \pm 0{,}5$, was bedeutet, daß die Volumenabhängigkeit von γ durch die Volumenabhängigkeit der Wechselwirkungskonstanten immer gleich stark auskompensiert wird.

3.3. Vergleich mit der GLAG-Theorie. *a) Der Ginzburg-Landau Parameter* $\varkappa$. Die GLAG-Theorie gilt nahe T_c und ist charakterisiert durch einen Parameter

$$\varkappa = \frac{2\sqrt{2}\,e}{\hbar c} H_c \lambda_0^2 .$$

Mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit von λ_0 und H_c kann man auch schreiben:

$$\varkappa = \frac{e}{\sqrt{2}\,\hbar c}\left(\frac{dH_c}{dT}\right)_{T_c} \cdot T_c \cdot \lambda_0^2(0) = 1{,}08 \cdot 10^7 \left(\frac{dH_c}{dT}\right)_{T_c} \cdot T_c \cdot \lambda_0^2(0) \tag{15}$$

oder:

$$\varkappa = \frac{e}{\hbar c}\left(\frac{dH_c}{dT}\right)_{T_c} \cdot T_c \cdot \lambda_L^2(0) = 2{,}16 \cdot 10^7 \left(\frac{dH_c}{dT}\right)_{T_c} \cdot T_c \cdot \lambda_L^2(0), \tag{16}$$

wozu die aus der BSC-Theorie folgende Beziehung (24) (siehe Abschnitt 3.3.c) benützt wurde und λ_L die Londonsche Eindringtiefe bedeutet.

Dieser Parameter bestimmt das magnetische Verhalten der Supraleiter, insbesondere den Wert des oberen kritischen Feldes H_{c2}, wofür gilt:

$$\varkappa_1(1) = (1/\sqrt{2})\left(\frac{\partial H_{c2}}{\partial t} \Big/ \frac{\partial H_c}{\partial t}\right)_{t=1}. \tag{17}$$

Hier ist t wiederum die reduzierte Temperatur T/T_c. Die Theorie zeigt ferner, daß für große $\varkappa$ die Magnetisierungskurve in der Gegend des oberen kritischen Feldes linear abnimmt, wobei die Steigung wieder in einem einfachen Zusammenhang mit $\varkappa$ steht, gemäß [*5*, *34*]:

$$\varkappa_2^2 = 0{,}5 + \frac{1}{4\pi \cdot 2.32\,(\partial M/dH)_{H_{c2}}} \tag{18}$$

Auch das untere kritische Feld H_{c1} steht in Beziehung zum Ginzburg-Landau-Parameter und aus dem Verhältnis H_{c2}/H_{c1} kann man ein $\varkappa_3$ berechnen. HARDEN und ARP [*35*] haben diesen Zusammenhang tabelliert.

Man hat somit drei unabhängige Methoden zur Verfügung, um $\varkappa$ aus Magnetisierungsmessungen zu bestimmen. Daß $\varkappa$ aber auch zu den Eigenschaften des normalen Zustandes in Beziehung gebracht werden kann, hat GOODMAN [*36*] durch Erweiterung von Resultaten von GORKOW [*3*] gezeigt. Er findet, daß für Legierungen

$$\varkappa_4 = \varkappa_0 + a\,\varrho\,\gamma^{1/2} \tag{19}$$

gilt, worin $\varkappa_0$ der Wert des Parameters für die reine Substanz ist ($\varkappa_0 = 0{,}05$ für Indium [*21*]), ϱ ist der spezifische Widerstand im normalen Zustand (in Ω cm) und γ der Koeffizient der spezifischen Wärme der Elektronen (in erg/cm^3 grad^2). Für diese Einheiten ist $a = 7{,}5 \cdot 10^3$.

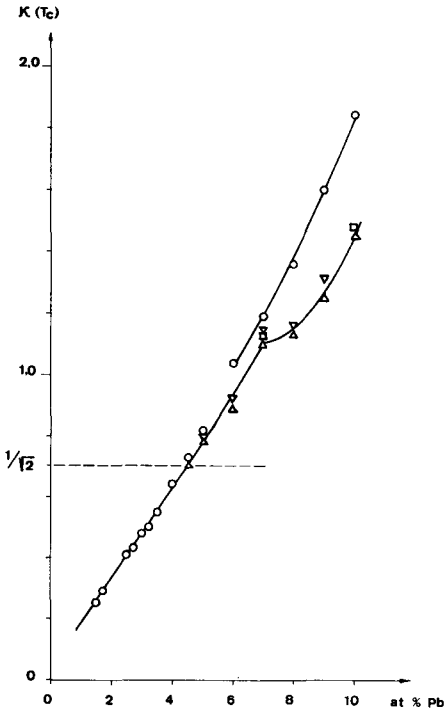

Fig. 10. Abhängigkeit des Ginzburg-Landau-Parameters von der Legierungskonzentration für $T/T_c = 1$.
$\triangle = \varkappa_1$, $\square = \varkappa_2$, $\nabla = \varkappa_3$, $\bigcirc\ \varkappa_4$

Der nach diesen vier Methoden berechnete Parameter ist in Fig. 10 als Funktion der Legierungskonzentration aufgetragen. Man sieht, daß die Abhängigkeit mehr oder weniger linear ist, und daß unsere Legierungsreihe nahe T_c für Konzentrationen größer als 4,5 at % Pb von einem Supraleiter 1. Art zu einem solchen 2. Art wechselt. Fig. 10 zeigt aber auch die gute Übereinstimmung der theoretischen Folgerungen mit dem Experiment. Für eine bestimmte Legierung existiert wirklich ein wohldefinierter Wert von $\varkappa$, der auf verschiedene Art gefunden werden kann. Die Übereinstimmung der aus magnetischen Messungen bestimmten Parameter mit den Eigenschaften des normalen Metalles ist bis 7 at % Pb sehr gut, doch ist auf die im Abschnitt 3.1 geäußerten Bedenken in bezug auf den wirklichen Wert von γ hinzuweisen. Die Konzentrationsabhängigkeit von γ fällt aber gegen jene des spezifischen Widerstandes ϱ kaum in Betracht. Die oberhalb 7 at % Pb beobachtete Abweichung der magnetisch bestimmten Parameter von $\varkappa_4$, welche etwas außerhalb der Fehlergrenze liegt, kann sehr wohl mit dem in Abschnitt 3.2 behandelten Fermiflächeneffekt in Verbindung stehen. Dieser äußert sich ja aus den dort genannten Gründen nicht im spezifischen Widerstand, und der Sprung in γ bei 7 at % Pb ist zu klein um $\varkappa_4$ wesentlich zu beeinflussen.

b) Temperaturabhängigkeit von $\varkappa$. Die Erweiterung des Gültigkeitsbereiches der Ginzburg-Landau-Gleichungen nach tiefen Temperaturen ist theoretisch noch nicht völlig gelöst. Jedenfalls ist eine universelle Behandlung nicht mehr möglich, es tritt vielmehr ein zusätzlicher Parameter auf, ξ_0/l, wo l die freie Weglänge der Elektronen und ξ_0 die Pippardsche Kohärenzlänge bedeuten. Dieses Problem läßt sich am bequemsten anhand der Temperaturabhängigkeit von $\varkappa$ studieren. Schreibt man statt (17) allgemeiner:

$$\varkappa_1(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{H_{c2}(t)}{H_c(t)}, \tag{20}$$

so können $\varkappa_1$, $\varkappa_2$ und $\varkappa_3$ für jede Temperatur berechnet werden.

BARDEEN [*37*] und GINZBURG [*38*] haben durch phänomenologische Wahl der Entwicklungskoeffizienten der freien Energie in den ursprünglichen Ginzburg-Landau-Gleichungen den Ausdruck erhalten:

$$\varkappa_1(t)/\varkappa_1(1) = \frac{2}{1+t^2}. \tag{21}$$

GORKOV [*3*] hat für reine Substanzen ($\xi_0/l = 0$) H_{c2} für $T = 0$ berechnet und eine Interpolationsformel angegeben:

$$\varkappa_1(t)/\varkappa_1(1) = 1{,}25 - 0{,}30\,t^2 + 0{,}05\,t^4. \tag{22}$$

DE GENNES [*22*] und MAKI [*39*] haben mit Hilfe der mikroskopischen Theorie zeigen können, daß für sehr schmutzige Substanzen ($\xi_0/l = \infty$) Ginzburg-Landau-Gleichungen über den ganzen Temperaturbereich existieren. MAKI [*39*] findet jedoch, daß $\varkappa_1(t)$ und $\varkappa_2(t)$ nicht mehr dieselbe Temperaturabhängigkeit haben: $\varkappa_1(t)$ nimmt mit abnehmender Temperatur zu, während $\varkappa_2(t)$ abnimmt. Nur bei T_c stimmen beide mit GORKOVs $\varkappa(1)$ überein. Die Kurve, welche SHAPOVAL [*40*] für Legierungen berechnet hat, und die immer noch vielfach zitiert wird, widerspricht der Thermodynamik und basiert auf einer fehlerhaften Berechnung [*41*]. HELFAND und WERTHAMER [*42, 43*] geben für $\varkappa_1(t)$ eine Lösung für beliebige Werte von ξ_0/l an. Für $\xi_0/l = 0$ stimmt sie beinahe mit GORKOVs [*3*] Interpolationsformel überein und für $\xi_0/l = \infty$ weicht sie nur wenig von MAKIs [*39*] Kurve ab.

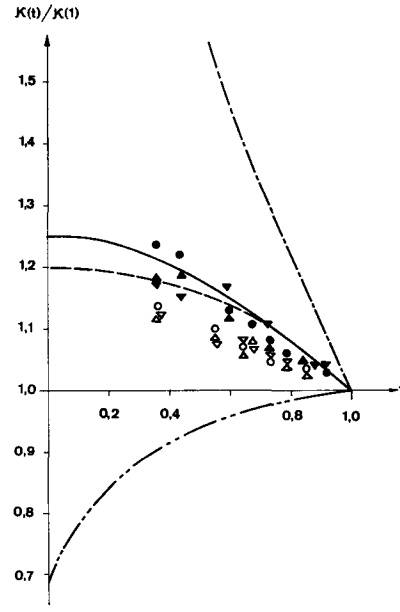

Fig. 11. Temperaturabhängigkeit des Ginzburg-Landau-Parameters. △ = $\varkappa_1$, ○ = $\varkappa_2$, ▽ = $\varkappa_3$ für 5 at % Pb; ausgefüllte Symbole für 10 at % Pb; Theoretische Kurven: —— GORKOV [*3*] für $\xi_0/l = 0$; - - - $\varkappa_1$ MAKI [*39*] für $\xi_0/l = \infty$; ····· $\varkappa_2$ MAKI [*39*] für $\xi_0/l = \infty$; - · - · BARDEEN [*37*], GINZBURG [*38*]

Fig. 11 zeigt neben der Temperaturabhängigkeit der magnetisch bestimmten $\varkappa$-Parameter für die Legierungen 5 und 10 at % Pb die Ausdrücke (21) und (22), sowie MAKIs [*39*] Kurven. Man sieht, daß theoretisch für reine Substanzen eine stärkere Temperaturabhängigkeit gefordert wird, als für schmutzige, während unsere Experimente [*44*] gerade das umgekehrte Verhalten zeigen: das $\varkappa$ der 10 at % Pb Probe ist etwas stärker temperaturabhängig als jenes von 5 at % Pb.

Im weiteren können wir keinen Unterschied zwischen den Temperaturabhängigkeiten von $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ feststellen, was im Widerspruch zu MAKIS Berechnungen steht.

Experimente anderer Autoren ergeben ein widersprüchliches Bild. Während KINSEL, LYNTON und SERIN [*14*] für $\varkappa(t)$ von In-Bi-Legierungen keine Konzentrationsabhängigkeit beobachten und die Meßpunkte am besten durch MAKIS $\varkappa_1(t)$ beschrieben werden, zeigen Messungen von JONES, HULM und CHANDRASEKHAR [*45*] an Nb-Ti-und Nb-Zr-Legierungen eine Abhängigkeit von der freien Weglänge, welche der von uns beobachteten entgegengesetzt ist. ROSENBLUM und CARDONA [*46*] berichten über eine extrem starke Temperaturabhängigkeit von Hg-und Pb-Legierungen, welche durch Zulegieren reduziert wird, doch können diese Resultate wahrscheinlich darauf zurückgeführt werden, daß diese beiden Substanzen Supraleiter mit starker Kopplung sind, die durch Zulegieren verringert wird. Schließlich zeigen neueste Messungen von SERIN und CHANG [*47*] an dünnen In-und In-Sn-Filmen, daß dort die Temperaturabhängigkeit von $\varkappa$ mit zunehmender freier Weglänge abnimmt und oberhalb GORKOVs Kurve liegt. Bis jetzt sind keine Messungen bekannt geworden, wo der von MAKI postulierte Unterschied in der t-Abhängigkeit zwischen $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ beobachtet wurde. Alle Autoren berichten über eine gute Übereinstimmung zwischen $\varkappa_1(t)$, $\varkappa_2(t)$ und $\varkappa_3(t)$.

Eine universelle Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von $\varkappa$ scheint somit noch nicht gefunden zu sein. Es braucht weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen, um alle in diesem Zusammenhang stehenden Fragen zu klären.

c) Kohärenzlängen. Nach dem was in der Einleitung über die Oberflächenenergie gesagt wurde, ist zu erwarten, daß der Ginzburg-Landau-Parameter $\varkappa$ in Beziehung steht zum Verhältnis von Eindringtiefe λ und Kohärenzlänge ξ. Tatsächlich gilt:

$$\varkappa = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\lambda}{\xi}, \tag{23}$$

wobei nun aber auf die Bedeutung dieser beiden charakteristischen Längen näher eingegangen werden muß.

Die Eindringtiefe λ beschreibt das Eindringen eines schwachen Magnetfeldes in einen massiven Supraleiter, für den im übrigen der ideale Meissnereffekt gültig ist. Damit ist aber die BCS-Theorie auf dieses Problem anwendbar. Sie gibt für einen reinen Supraleiter:

$$\lambda_{\mathrm{p}}(t) = \lambda_{\mathrm{L}}(o) \frac{1}{\sqrt{2}} (1-t)^{-1/2} \quad (\text{für } 1-t \ll 1) \tag{24}$$

und für einen schmutzigen Supraleiter [*48*]:

$$\lambda_{\mathrm{i}} = \lambda_{\mathrm{p}} (\xi_0/l)^{1/2}. \tag{25}$$

$\lambda_{\mathrm{L}}(o)$ bedeutet die London-Eindringtiefe für $T=0$: $\lambda_{\mathrm{L}}(o) = (mc^2/4\pi n_{\mathrm{s}} e^2)^{1/2}$ welche auch geschrieben werden kann:

$$\lambda_{\mathrm{L}} = \left(\frac{3\,c^2}{8\,\pi N(\zeta)\, v_{\mathrm{F}}^2\, e^2}\right)^{1/2}. \tag{26}$$

Nahe T_{c} sind die Temperaturabhängigkeiten von $\lambda_{\mathrm{p}}(t)$ und $\lambda_{\mathrm{L}}(t)$ dieselben. ξ_0 ist die Pippardsche Kohärenzlänge für reine Substanzen, für welche nach der BCS-

Theorie gilt:

$$\xi_0 = 0{,}18 \frac{\hbar v_F}{k T_c}. \tag{27}$$

In Legierungen kann übrigens neben der bekannten Abhängigkeit von der freien Weglänge auch eine Änderung von ξ_0 auftreten, welche durch die veränderten elektronischen Eigenschaften hervorgerufen wird:

$$\xi_{0a} = \xi_0 (n_a/n)^{1/3} (T_c/T_{ca}). \tag{28}$$

Hier bezieht sich der Index a auf die Legierung.

In der GLAG-Theorie treten zwei verschiedene Kohärenzlängen auf. Einmal ein ξ' das die Nichtlokalität der Strom-Vektorpotential-Beziehung beschreibt, und ein ξ das die Kohärenz der Ordnung angibt. Für reine Supraleiter sind sie von der Größenordnung der Pippardschen Kohärenzlänge ξ_0. Ihre Abhängigkeit von der freien Weglänge ist aber verschieden.

ξ' ist der Pippardschen Kohärenzlänge analog. Wie in der Londontheorie ist der Zusammenhang zwischen Stromdichte und Vektorpotential des Magnetfeldes auch in der GLAG-Theorie ein lokaler. Doch muß man im allgemeinen für die Stromberechnung das Vektorpotential auch hier über einen gewissen Bereich ξ' berücksichtigen. In schmutzigen Substanzen wird dann die Korrelation zwischen zwei entsprechenden Elektronenzuständen durch die freie Weglänge l begrenzt und für ξ_i' gilt mit guter Näherung der Pippardsche Ausdruck [*49*] ebenfalls:

$$\frac{1}{\xi_i'} = \frac{1}{\xi_p'} + \frac{1}{\alpha l}. \tag{29}$$

(α ist ein Anpassungsparameter von der Größe 0,8.) Wie bei der Eindringtiefe bezieht sich der Index p auf reine, i auf schmutzige Substanzen.

ξ, die andere Kohärenzlänge der GLAG-Theorie, ist jene, die im Ausdruck (23) verwendet werden muß. Sie steht im Zusammenhang mit der Ginzburg-Landau-Gleichung für den Ordnungsparameter ohne Gegenwart von Magnetfeld und Strom. Sie gibt jene Distanz an, über die sich eine eventuelle Störung im Ordnungsparameter ausdehnt und beschreibt somit die Kohärenz der Ordnung.

Für reine Substanzen gibt die mikroskopische Theorie [*3*]:

$$\xi_p = 0{,}52\, \xi_0 (1-t)^{-1/2} \qquad (\text{für } 1-t \ll 1). \tag{30}$$

Für schmutzige Substanzen wird dieser Ausgleichsprozeß durch eine Diffusionsgleichung beherrscht und man findet dann [*48*]:

$$\xi_i = (\xi_p l)^{1/2}. \tag{31}$$

Für den Ginzburg-Landau-Parameter (23) ergibt sich nun mit (24) und (30) für reine Supraleiter:

$$\varkappa_0 = 0{,}96\, \lambda_L/\xi_0 \tag{32}$$

und mit (25) und (31) für schmutzige Supraleiter:

$$\varkappa_i = 0{,}7\, \lambda_L/l. \tag{33}$$

Benützt man die Ausdrücke (26) und (8) sowie $1/\varrho = 2/3\, N(\xi) e^2 v_F l$, so wird (33):

$$\varkappa_i = a\, \varrho\, \gamma^{1/2}, \tag{34}$$

was auf die Goodmansche Gleichung für $\varkappa$ von Legierungen (19) führt.

In Fig. 12 haben wir l, λ, ξ und ξ' als Funktion der Legierungskonzentration aufgetragen. Die verschiedene Abhängigkeit von der freien Weglänge wird recht deutlich. Ein Vergleich mit Fig. 10 zeigt nun, daß in (23) wirklich ξ und nicht ξ' eingeht: die λ-und ξ-Kurven schneiden sich bei 4 at % Pb, während die ξ'-Kurve bei 2 at % kreuzt und schon dort Supraleiter 2. Art postuliert.

Die verschiedenen Größen von Fig. 12 wurden wie folgt berechnet: l wurde aus dem spezifischen Widerstand unter der Annahme berechnet, daß das Produkt $\varrho \cdot l = 1{,}2 \cdot 10^{-11} \Omega\,\mathrm{cm}^2$[*50*] über die ganze Legierungsreihe konstant bleibt. Wir vernachlässigen somit den in Abschnitt 3.2 besprochenen Fermiflächeneffekt. λ erhalten wir nach PIPPARD [*49*] mit $\lambda_0 = 6{,}4 \times \times 10^{-6}$ cm [*51*] für reines Indium und ξ' beziehungsweise ξ aus (29) beziehungsweise (31) mit $\xi_0 = 4{,}4 \cdot 10^{-5}$ cm [*51*] für Indium. Alle diese Größen können selbstverständlich nur approximativ richtig sein.

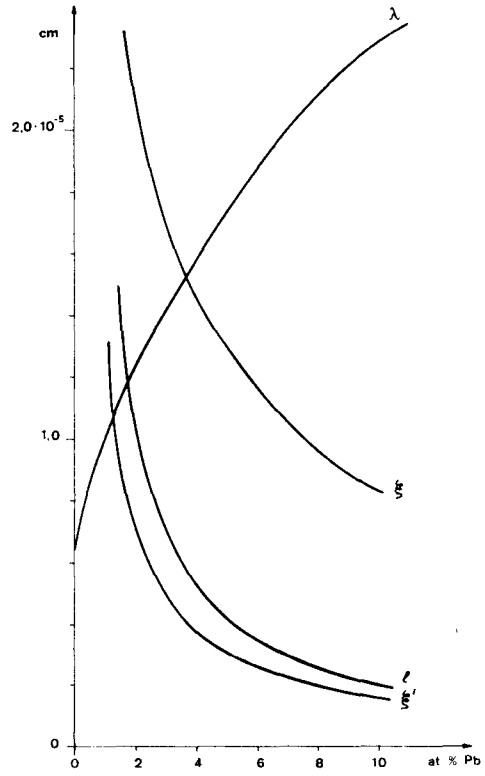

Fig. 12. Theoretische freie Weglänge l, Eindringtiefe λ und Kohärenzlängen ξ und ξ' im Indium-Blei-Legierungssystem

d) Oberflächen-Supraleitung. SAINT-JAMES und DE GENNES [*21*] haben die Ginzburg-Landau-Gleichungen unter Berücksichtigung der Randbedingungen für eine Grenzfläche zwischen einem supraleitenden Halbraum und einem Isolator oder Metall gelöst. Man findet, daß im abnehmenden Magnetfeld die Supraleitung zuerst in einer dünnen Oberflächenschicht der Dicke $\xi(T)$ bei einem Magnetfeld H_{c3} auftritt, das durch

$$\left(\frac{H_{c3}(\Theta)}{C\,H_{c2}} \cos\Theta\right)^2 + \frac{H_{c3}(\Theta)}{H_{c2}} \sin\Theta = 1 \qquad (35)$$

bestimmt wird [*52*].

Die Abhängigkeit von H_{c3} vom Winkel Θ zwischen der Grenzfläche und dem angelegten Magnetfeld wurde experimentell gut bestätigt [*53, 54*]. Falls das Feld senkrecht zur Grenzfläche steht, findet man: $H_{c3}(\pi/2) = H_{c2}$, und für paralleles Feld:

$$H_{c3}(0) = C\,H_{c2} = C\sqrt{2}\,\varkappa\,H_c\,. \qquad (36)$$

Die Größe C enthält neben den für den Supraleiter charakteristischen Parametern einen Koeffizienten $0 < T_j < 1$, welcher die Durchlässigkeit der Grenzfläche für Elektronen beschreibt, sowie die Größe der freien Fermifläche S des an den Supraleiter anschließenden Mediums. Die Abhängigkeit von diesen Parametern ist so, daß mit zunehmendem T_j und S der Koeffizient C stark abnimmt. (Wir sind Prof. DE GENNES und Dr. SAINT-JAMES für die Einsicht in die entsprechenden Berechnungen sehr dankbar.)

Für den von einem Vakuum oder Isolator umgebenen Supraleiter nimmt C den Maximalwert $C_0 = 1{,}694$ an. Das bedeutet einmal, daß für einen supraleitenden Zylinder 2. Art im parallelen Magnetfeld oberhalb H_{c2} in einer dünnen Oberflächenschicht immer noch Supraleitung existiert. Diese Schicht ist so dünn ($\xi(T)$), daß sie bei Magnetisierungsmessungen an dicken Proben nicht festgestellt werden kann, sie vermag jedoch widerstandslos kleine Ströme zu tragen, sofern die Oberfläche nicht so rauh ist, daß sie von normalen Regionen durchbrochen ist. Zum andern folgt aber aus (36), daß auch für einen Supraleiter 1. Art oberhalb H_c Oberflächensupraleitung vorhanden sein muß, solange $\varkappa > 0{,}417$. Für $\varkappa < 0{,}417$ ist $H_{c3}(0)$ kleiner als H_c und bedeutet jetzt das „supercooling"-Feld, also jenes Feld, bis zu welchem das Metall normalleitend bleibt, um dann von der Oberfläche her ins Innere plötzlich supraleitend zu werden.

Experimentell wurde dieser Oberflächen-Effekt zuerst in Arbeiten von Bon Mardion, Goodman und Lacaze [*55*], von Gygax, Olsen und Kropschot [*23*], von Hempstead und Kim [*53*] sowie Tomasch und Joseph [*54*] nachgewiesen und ist seither von einer Reihe von Autoren näher untersucht worden [*56*].

Die vorliegenden Messungen zeigen, daß oberhalb 2 at % Pb ein $H_{c3} > H_c$ auch für Supraleiter 1. Art existiert. Das ist am besten aus Fig. 9 ersichtlich, wo die vier kritischen Felder H_{c1}, H_c, H_{c2} und H_{c3} für $T/T_c = 0{,}8$ als Funktion der Legierungskonzentration aufgetragen sind. Wir finden ferner, daß C_0 etwas größer ist als der theoretische Wert (Fig. 7), doch mag dies mit der nicht idealen Oberflächenbeschaffenheit zusammenhängen. Die C_0-Werte für Konzentrationen unter 2 at % Pb haben wir nach Gleichung (36) mit Hilfe der in Fig. 10 eingetragenen $\varkappa$ berechnet.

Bei den verkupferten Proben reduziert sich C erwartungsgemäß. Benützt man für Kupfer den Wert $\varrho l = 0{,}66 \cdot 10^{-11}\ \Omega\ \mathrm{cm}^2$ [*57*] als Maß für die Fermifläche neben den gemessenen Größen für die supraleitende 6 at % Pb-Legierung, so muß $T_j \sim 0{,}1$ sein, um den gemessenen Wert $C_{Cu} = 1{,}15$ mit der Theorie in Übereinstimmung zu bringen. Das scheint uns ein vernünftiger Wert zu sein.

Es wäre natürlich interessant, eine Substanz wie Wismuth auf die Oberfläche unserer Legierungen zu bringen, um den Einfluß der Fermifläche des Kontaktmaterials auf C näher zu untersuchen. In unseren Versuchen ist jedoch das elektrolytisch angelagerte Bi mit dem In der Legierung wahrscheinlich infolge der notwendigen Wärmebehandlung eine Bi-In-Verbindung eingegangen, welche zum vornherein schon supraleitend war mit wesentlich höherem T_c. Auch Experimente mit Palladium waren nicht erfolgreich. Hier war der Kontakt der beiden Materialien an der Grenzfläche so schlecht, daß wir wegen $T_j = 0$ den H_{c3}-Wert für den isolierten Supraleiter bekommen.

Die Stromabhängigkeit der Widerstands-Übergangskurven ist sehr ausgeprägt. Interessant ist vor allem, daß in Legierungen 2. Art für große Belastungsströme der Widerstand erst beim kritischen Feld H_{c2} auftritt, obwohl Klose [*58*] gezeigt hat, daß der ideale gemischte Zustand zwischen H_{c1} und H_{c2} keine Transportströme tragen kann. Wenn zu Beginn eine über den ganzen Querschnitt konstante Stromdichte möglich wäre, müßte sie mit den Abschirmströmen der Flußlinien in Wechselwirkung treten. Ohne stabilisierende Strukturdefekte erwartet man in unserer Geometrie, daß der Strom der Oberfläche entlang fließt. Es ist durchaus denkbar, daß im Bereich der Eindringtiefe λ, wo auch im gemischten Zustand

Abschirmströme existieren, ein Transportstrom überlagert werden kann. Oberhalb H_{c2} muß er dann wegen dem SAINT-JAMES-DE-GENNES-Effekt innerhalb der Kohärenzlänge fließen, und da für diese Substanzen ξ kleiner ist als λ, kann die Stromdichte einen kritischen Wert übersteigen, und es tritt Widerstand auf. Zur Abklärung dieser Fragen sind aber weitergehende Untersuchungen notwendig.

4. Schlußfolgerungen

Wir haben in der vorliegenden Arbeit gezeigt, daß das magnetische Verhalten von supraleitenden Legierungen sehr wohl idealen Charakter haben kann und durch die GLAG-Theorie in der Nähe des Sprungpunktes sehr gut beschrieben wird. Die Theorie behandelt auch das Randwertproblem der Oberflächen-Supraleitung in guter Übereinstimmung mit den Widerstandsmessungen. Einzig die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Phänomene, insbesondere deren Variation mit der freien Weglänge, scheint noch nicht gelöst zu sein.

Die Konzentrationsabhängigkeiten des aus Magnetisierungsmessungen berechneten Koeffizienten der spezifischen Wärme der Elektronen, der Gitterkonstanten und der Thermokraft, konnte mit Hilfe eines Berührungseffektes von Fermifläche und Brillouinzone erklärt werden, welcher sich auch in der kritischen Temperatur äußert. Ein Vergleich mit der BCS-Theorie zeigt jedoch, daß die γ-Bestimmung aus Magnetisierungsmessungen mit Vorsicht aufzunehmen ist und durch kalorimetrische Messungen ergänzt werden sollte.

Herrn Prof. Dr. P. GRASSMANN, dem Institutsvorsteher, möchte ich für seine freundliche Unterstützung herzlich danken. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. J. L. OLSEN, Vorsteher des Heliumlabors, der durch experimentelle Ratschläge und anregende Diskussionen wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Herzlich danken möchte ich auch Herrn Prof. R. H. KROPSCHOT für seine wertvolle Mitarbeit, sowie den Herren WERNLI und VOGELSANGER für ihre zuverlässige technische Unterstützung. Die Arbeit wurde finanziert durch einen Arbeitsbeschaffungskredit des Bundes.

Literatur

[*1*] LONDON, F.: Superfluids I. New York: Dover Publications 1960.
[*2*] PIPPARD, A. B.: Proc. Cambridge Phil. Soc. **47**, 617 (1951).
[*3*] GORKOV, L. P.: Soviet Phys. J.E.T.P. **9**, 1364 (1960); **10**, 593 (1960); **10**, 998 (1960).
[*4*] GINZBURG, V. L., und L. D. LANDAU: J.E.T.P. (U.S.S.R.) **20**, 1064 (1950).
[*5*] ABRIKOSOV, A. A.: J. Phys. Chem. Solids **2**, 199 (1957).
[*6*] GOODMAN, B. B.: Phys. Rev. Letters **6**, 597 (1961).
[*7*] SHUBNIKOV, N. V., V. I. KHOTKEVICH, Y. D. SHEPELEV und Y. N. RIABININ: J.E.T.P. (U.S.S.R.) **7**, 221 (1937).
[*8*] LOVE, W. F., E. CALLEN et F. C. NIX: Phys. Rev. **87**, 844 (1952).
[*9*] STOUT, J. W., et L. GUTTMAN: Phys. Rev. 88, 703 (1952).
[*10*] WIPF, S. L.: Cryogenics **3**, 225 (1963).
[*11*] LIVINGSTON, J. D.: Phys. Rev. **129**, 1943 (1963).
— J. Appl. Phys. **34**, 3028 (1963).
— Rev. Mod. Phys. **36**, 54 (1964).
[*12*] SERAPHIM, D. P., C. CHIOU, and R. A. CONNELL: Proc. VIII th Int. Conf. Low Temp. Phys., London 1962. S. 360. London: Butterworths, 1963
[*13*] BON MARDION, G., B. B. GOODMAN, and A. LACAZE: Phys. Letters **2**, 321 (1962).
[*14*] KINSEL, T., E. A. LYNTON, and B. SERIN: Phys. Letters **3**, 30 (1962).
— — — Rev. Mod. Phys. **36**, 105 (1964).
[*15*] BEAN, C. P.. and J. D. LIVINGSTON: Phys. Rev. Letters **12**, 14 (1964).

[16] JOSEPH, A. S., and W. J. TOMASCH: Phys. Rev. Letters **12**, 219 (1964).
DE BLOIS, R. W., and W. DE SORBO: Phys. Rev. Letters **12**, 499 (1964).
[17] ROHRER, H.: Helv. Phys. Acta **33**, 675 (1960).
OLSEN, J. L., und H. ROHRER: Helv. Phys. Acta **33**, 872 (1960).
[18] BONNIN, B., J. GENESTE et B. B. GOODMAN: C. R. Acad. Sc. **256**, 3274 (1963).
[19] CHANIN, G., E. A. LYNTON et B. SERIN: Phys. Rev. **114**, 719 (1959).
[20] MERRIAM, M. F.: Phys. Rev. Letters **11**, 321 (1963).
[21] SAINT-JAMES, D., and P. G. DE GENNES: Phys. Letters **7**, 306 (1963).
[22] DE GENNES, P. G.: Phys. kondens. Materie **3**, 79 (1964).
[23] GYGAX, S., J. L. OLSEN, and R. H. KROPSCHOT: Phys. Letters 8, 228 (1964).
[24] —, and R. H. KROPSCHOT: Phys. Letters **9**, 91 (1964).
[25] MERRIAM. M. F.: Rev. Mod. Phys. **36**, 152 (1964).
[26] PINES, D.: Phys. Rev. **109**, 280 (1958).
[27] LYNTON, E. A., B. SERIN et M. ZUCKER: J. Phys. Chem. Solids **3**, 165 (1957).
[28] GAYLEY, R. I., E. A. LYNTON et B. SERIN: Phys. Rev. **126**, 43 (1962).
[29] GOODENOUGH, J. B.: Phys. Rev. **89**, 282 (1953).
[30] TOMASCH, W. J., et J. R. REITZ: Phys. Rev. **111**, 757 (1958).
[31] RAYNE, J. A., et B. S. CHANDRASEKHAR: Phys. Rev. **125**, 1952 (1962).
— Phys. Rev. **129**, 652 (1963).
[32] BRANDT, G. B., et J. A. RAYNE: Phys. Rev. **132**, 1512 (1963).
— — Phys. Letters **12**, 87 (1964).
[33] COTTI, P., E. M. FRYER et J. L. OLSEN: Helv. Phys. Acta **37**, 585 (1964).
— Phys. kondens. Materie **3**, 40 (1964).
[34] KLEINER, W. H., L. M. ROTH et S. H. AUTLER: Phys. Rev. **133**, A 1226 (1964).
[35] HARDEN, J. L., und V. ARP: Cryogenics **3**, 105 (1963).
[36] GOODMAN, B. B.: I.B.M. J. Res. Devel. **6**, 63 (1962).
[37] BARDEEN, J.: Phys. Rev. **94**, 554 (1954).
[38] GINZBURG, V. L.: Soviet Phys. J.E.T.P. **3**, 621 (1956).
[39] MAKI, K.: Physics **1**, 21 (1964).
[40] SHAPOVAL, E. A.: Soviet Phys. J.E.T.P. **14**, 628 (1962).
[41] WERTHAMER, N. R.: Rev. Mod. Phys. **36**, 116 (1964).
[42] — Conf. Phys. Type II Supercond., Cleveland, Ohio, 1964.
[43] HELFAND, E., and N. R. WERTHAMER: Phys. Rev. Letters **13**, 686 (1964).
[44] GYGAX, S., and R. H. KROPSCHOT: Phys. Letters **12**, 7 (1964).
[45] JONES, C. K., J. K. HULM et B. S. CHANDRASEKHAR: Rev. Mod. Phys. **36**, 74 (1964).
[46] CARDONA M., and B. ROSENBLUM: Phys. Letters **11**, 112 (1964).
[47] SERIN, B., und CHANG: private Mitteilung.
[48] CARIOLI, C., P. G. DE GENNES und J. MATRICON: Phys. kondens. Materie **1**, 176 (1963).
[49] PIPPARD, A. B.: Proc. Roy. Soc. (London) A **216**, 547 (1953).
BARDEEN, J.: Handbuch der Physik, Bd. 15, S. 247. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956.
[50] COTTI, P.: Phys. Letters **4**, 114 (1963).
[51] LYNTON, E. A.: Superconductivity. London: Methuen's Monographs 1962.
[52] TINKHAM, M.: Phys. Letters **9**, 217 (1964).
[53] HEMPSTEAD, C. F., and Y. B. KIM: Phys. Rev. Letters **12**, 145 (1964).
[54] TOMASCH, W. J., and A. S. JOSEPH: Phys. Rev. Letters **12**, 148 (1964).
[55] BON MARDION, G., B. B. GOODMAN, and A. LACAZE: Phys. Letters 8, 15 (1964).
[56] CARDONA, M., and B. ROSENBLUM: Phys. Letters 8, 308 (1964).
ROSENBLUM, B., and M. CARDONA: Phys. Letters **9**, 220 (1964).
TOMASCH, W. J.: Phys. Letters **9**, 104 (1964).
DRUYVESTEYN, W. F., and J. VOLGER: Philips Res. Rep.
HART, H. R., and P. S. SWARTZ: Phys. Letters **10**, 40 (1964).
DOIDGE, P. R., and K. SIK-HUNG: Phys. Letters **12**, 82 (1964).
STRONGIN, M., A. PASKIN, D. G. SCHWEITZER, O. F. KAMMERER, and P. P. CRAIG: Phys. Rev. Letters **12**, 442 (1964).
[57] OLSEN, J. L.: Electron Transport in Metals. New York: Interscience 1962.
[58] KLOSE, W.: Phys. Letters 8, 12 (1964).

Lebenslauf

7. Febr. 1931	Geboren in Basel
1938—1944	Primarschule in Winterthur
1944—1950	2 Jahre Gymnasium und 4 Jahre Oberrealschule an der Kantonschule Winterthur. Erwerb des Maturitätszeugnisses Typ C.
1951—1956	Studium an der Abteilung für Mathematik und Physik der Eidgenössichen Technischen Hochschule in Zürich mit Diplomabschluß als Physiker.
Seither	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Heliumlabor des Instituts für kalorische Apparate und Kältetechnik unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Grassmann und Herrn Prof. Dr. J. L. Olsen.