

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Über die charakteristische Temperatur Θ_R abschreckend kondensierter Metallschichten

Von

WINFRIED MÖNCH

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 15. Juni 1962)

A cryostat is described which allows to reach any temperature between 10 and 320° K in less than 4 min and to maintain it within $\pm 0.1^\circ$ K. The resistance of quenchingly condensated Cu, Pb, Sn, In, and Hg films is investigated. During isochronal annealing the high residual resistance after condensation decreases irreversibly, i.e. the mean free path of the electrons increases. By the annihilation of the lattice defects also the slope of the temperature dependent resistance is altered. This behaviour can be explained with the Bloch-Grüneisen theory by lowered characteristic temperatures Θ_R , which approach after annealing at higher temperatures the values of the bulk metals. The known shifts of the transition temperature of superconducting films after condensation are interpreted by these lowered Θ_R -values, which are caused by volume increase, and the small mean free path of the normal electrons.

§ 1. Einleitung

Die Eigenschaften fester Körper können durch Störungen ihres Gitteraufbaues sehr stark beeinflußt werden. Eine Möglichkeit zur Erzeugung einer sehr großen Fehlordnung bietet die abschreckende Kondensation. Hierbei wird die zu untersuchende Substanz im Hochvakuum auf eine Unterlage bei niedriger Temperatur aufgedampft. Beim Anlassen solcher Schichten scheidet sich die eingefrorene Fehlordnung wieder aus. Über die dabei auftretenden irreversiblen Änderungen physikalischer Eigenschaften ist von HILSCH u. Mitarb. in einer Reihe von Veröffentlichungen berichtet worden¹.

In der vorliegenden Arbeit wird über Messungen des elektrischen Widerstandes abschreckend kondensierter Kupfer-, Blei-, Zinn-, Indium- und Quecksilberschichten berichtet. Die Schichten werden bei etwa 10° K kondensiert und bei höheren Temperaturen angelassen. Dabei nimmt der nach dem Aufdampfen vorhandene hohe Restwiderstand ab. Die Erholung der Schichten wird stets nach 10 min Anlaßdauer durch Abkühlung auf 10° K unterbrochen, um anschließend den Anstieg des Widerstandes mit der Temperatur zu verfolgen. Das Ziel der Unter-

¹ Zusammenfassung von HILSCH, R., u. W. MARTIENSSEN: Nuovo Cim. 7, Suppl. 2, 480 (1958).

suchungen ist festzustellen, ob sich durch den Abbau der Störungen bei dem isochronen Anlassen der Anstieg des temperaturabhängigen Widerstandsanteiles ändert. Nach der Bloch-Güneisenschen Theorie für die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes kann dies durch Änderungen der charakteristischen Temperatur Θ_R gedeutet werden².

Die Ergebnisse sind besonders für die supraleitenden Schichten interessant, da deren Übergangstemperatur zur Supraleitung durch die abschreckende Kondensation erheblich beeinflußt werden kann³ und diese Übergangstemperatur nach der Bardeen-Cooper-Schrieffer-Theorie der charakteristischen Temperatur direkt proportional ist⁴. Dieses Verhalten ist schon vom Isotopeneffekt einiger Supraleiter her bekannt⁵. Außerdem beeinflußt auch die Begrenzung der freien Weglänge der normalleitenden Elektronen die Übergangstemperatur^{6,7}. In den abschreckend kondensierten Schichten ändert sich die freie Weglänge sehr stark, da der nach dem Aufdampfen vorhandene hohe Restwiderstand beim Anlassen irreversibel abnimmt. Es liegt deshalb nahe, die beobachteten Verschiebungen der Übergangstemperatur durch Änderungen der charakteristischen Temperatur und die Begrenzung der freien Weglänge der normalleitenden Elektronen in den gestörten Schichten zu deuten.

Für die vorliegenden Messungen wird eine Meßanordnung verwendet, die es gestattet, die Temperatur der Schichten im Bereich von 10 bis 320° K schnell zu ändern und auch konstant zu halten. Die bekannten Gaskryostaten können nicht verwendet werden, da sie entweder mit Kontaktgas arbeiten oder wegen der großen Wärmekapazität der Schichtträgerhalterung die Einstellung der gewünschten Temperatur zu langsam geschieht. In dieser Arbeit wird ein Kryostat beschrieben, bei dem jede Temperatur zwischen 10 und 320° K in weniger als 4 min eingestellt und auf $\pm 0,1^\circ$ K konstant gehalten werden kann.

§ 2. Versuchsanordnung

Der für die Messungen verwendete Kühlpfopf enthält drei Tanks⁸, die mit flüssigem Stickstoff bzw. Wasserstoff gefüllt werden. Durch Abpumpen des Wasserstoffs im inneren Tank kann hier die Temperatur

² Vgl. z. B. MACDONALD, D. K. C.: Handbuch der Physik, Bd. XIV, S. 137. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956.

³ BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **138**, 109 (1954).

⁴ BARDEEN, J., L. N. COOPER and J. R. SCHRIEFFER: Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).

⁵ Vgl. z. B. SERIN, B.: Handbuch der Physik, Bd. XV, S. 237. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956.

⁶ LYNTON, E. A., B. SERIN and M. ZUCKER: J. Phys. Chem. Solids **3**, 165 (1957).

⁷ CHANIN, G., E. A. LYNTON and B. SERIN: Phys. Rev. **114**, 719 (1959).

⁸ Vgl. dazu: KAISER, R.: Z. Physik **132**, 482 (1952).

auf 10° K gesenkt werden. An einem Kupferrahmen, der sich in thermischem Kontakt mit dem innersten Tank befindet, ist der in Fig. 1 dargestellte Schichtträger aufgehängt. Er besteht aus einer Quarzplatte Q , die mit einer dünnen Araldit-Schicht auf eine 60μ dicke Aluminiumfolie Al geklebt ist. Zur Bestimmung des Widerstandes der aufgedampften Schicht S ist die Quarzplatte mit vier Goldelektroden Au versehen. Die aus Platin bestehenden Strom- und Spannungszuleitungen Pt sind durch Aluminiumklammern K auf die Goldelektroden gepreßt. Der Durchmesser der Platindrähte beträgt 50μ . Zur Temperaturmessung wird das Manganin-Konstantan-Thermoelement Th verwendet, dessen Vergleichslötstelle sich während der Messung immer auf der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs befindet. Die 30μ dicken Thermoelementdrähte sind mit Woodschem Metall an ein etwa 1 mm^2 großes, verzinnnes Kupferblech gelötet, das mit Araldit auf die Rückseite der Quarzplatte gekittet ist. Der gesamte Schichtträger ist mit den beiden Nylonfäden N an dem vorher genannten Kupferrahmen aufgehängt. Durch eine von außen zu bedienende Klammer kann der Schichtträger in thermischen Kontakt mit dem innersten Wasserstofftank gebracht werden⁹.

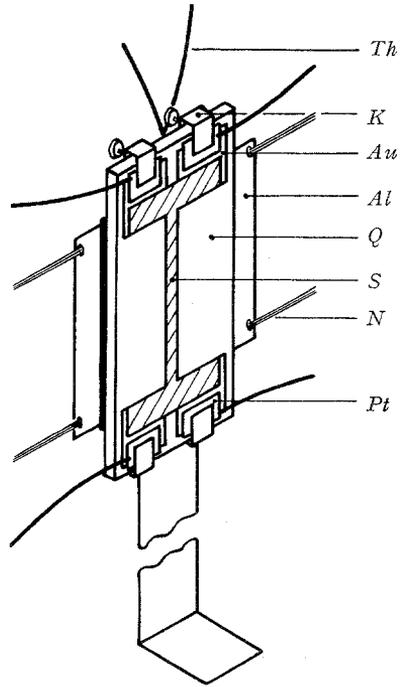


Fig. 1. Aufbau des Schichtträgers (Beschreibung im Text)

Die Aufwärmung des vom H_2 -Bad abgekoppelten Schichtträgers geschieht durch Licht einer 150 Watt-Glühlampe. Es fällt durch Quarzfenster auf die geschwärzte Rückseite der Aluminiumfolie. Kurve 1 in Fig. 2 zeigt die Aufwärmkurve des Schichtträgers von $20,4$ bis 300° K in der hier gewählten Anordnung. Durch die geringe Masse des Schichtträgers von nur $0,7 \text{ g}$ — davon entfallen $0,5 \text{ g}$ auf die Quarzplatte — wird eine hohe Aufwärmgeschwindigkeit erreicht. Sie beträgt z. B. $5^\circ/\text{sec}$ bei 50° K , $1,4^\circ/\text{sec}$ bei 150° K und $0,65^\circ/\text{sec}$ bei 290° K . Die Kurve 2 gibt die Abkühlung des freihängenden Schichtträgers von 300° K wieder, die durch die Wärmestrahlung und die Wärmeableitung des Thermoelementes, der Strom- und Spannungszuleitungen bedingt wird. Beim

⁹ Vgl. dazu: SANDER, W.: Z. Physik **147**, 361 (1957).

isochronen Anlassen bei konstanter Temperatur wird diese Abkühlung durch Lichteinstrahlung von einer zweiten kontinuierlich zu regelnden Lampe geringerer Intensität kompensiert. Die Temperatur des Schichtträgers kann so bei jeder Temperatur zwischen 20 und 300° K auf etwa $\pm 0,1^\circ$ K konstant gehalten werden. Nach Beendigung des Anlassens wird der Schichtträger zur Messung des Widerstandsanstieges von 10° K an durch die von außen zu bedienende Klammer an das H₂-Bad angekopelt. Als Kurve 3 der Fig. 2 ist die Abkühlung des Schichtträgers

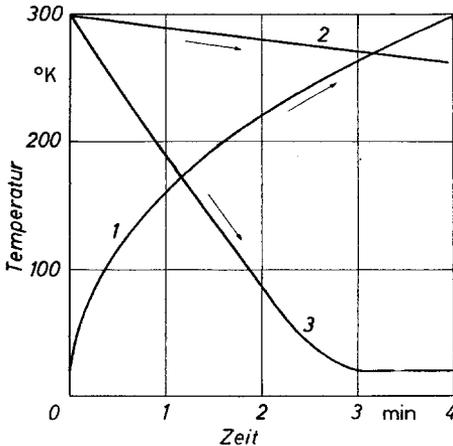


Fig. 2. Temperatur des Schichtträgers in Abhängigkeit von der Zeit. 1 Aufwärmung des freihängenden Schichtträgers von 20,4 bis 300° K; 2 Abkühlung des freihängenden Schichtträgers von 300° K an; 3 Abkühlung des angekoppelten Schichtträgers von 300 auf 20,4° K

aufgetragen. Die Abkühlgeschwindigkeit beträgt 1,6°/sec. Bei dieser Abkühlung werden etwa 3,5 cm³ flüssigen Wasserstoffs verdampft.

Um zu vermeiden, daß sich vor dem Aufdampfen der zu untersuchenden Substanz Restgase auf dem Schichtträger kondensiert sind, wird dieser auf 320° K erwärmt und erst unmittelbar vor dem Aufdampfen auf 10° K abgekühlt.

Der Aufdampfofen ist mit einer Abschirmung auf der Temperatur des flüssigen Stickstoffs umgeben, die mit einem eigenen Kühlfinger verbunden ist. Dieser wird erst dann abgekühlt, wenn die anderen Tanks bereits gefüllt sind und das Vakuum etwa $2 \cdot 10^{-7}$ Torr beträgt. Dadurch wird vermieden, daß während des Aufdampfens durch die Wärmestrahlung vom Ofen die umgebenden Wände aufgeheizt werden und Restgase abgeben, die dann mit der verdampften Substanz auf dem Schichtträger kondensieren.

Die Spannung des Thermoelementes wird mit einem Kompensator* gemessen, dessen Ablesegenauigkeit $\pm 1 \mu\text{V}$ beträgt. Die Eichung des Thermoelementes geschieht durch Vergleich mit dem thermischen Widerstandsanstieg ausgeruhter Blei- und Indium-Aufdampfschichten. Die Steigung des linearen Widerstandsanstieges erhält man aus der Messung des Widerstandes bei 20,4, 63,1, 77,4 und 90,2° K. Die Eichkurve des Thermoelementes ist auf etwa 0,5° K genau.

* Es wird ein Technischer Kompensator der Firma Gebr. Ruhstrat, Göttingen, verwendet.

Der Widerstand der abschreckend kondensierten Schichten wird durch Strom- und Spannungsmessung ermittelt. Beide werden ebenfalls mit einem Kompensator* gemessen. Der Widerstand kann so auf einige Promille genau bestimmt werden. Länge und Breite der Schichten betragen stets 1,0 bzw. 0,1 cm. Die Dicke der Schichten wird aus dem temperaturabhängigen Anteil des Widerstandes berechnet¹⁰. Die aus den Abmessungen errechneten spezifischen Widerstände sind mit einem Fehler von etwa 5% behaftet.

§ 3. Ergebnisse

In Fig. 3 ist als Beispiel die Messung des Widerstandes einer 810 Å dicken Zinnschicht dargestellt, die bei etwa 14° K abschreckend kondensiert ist.

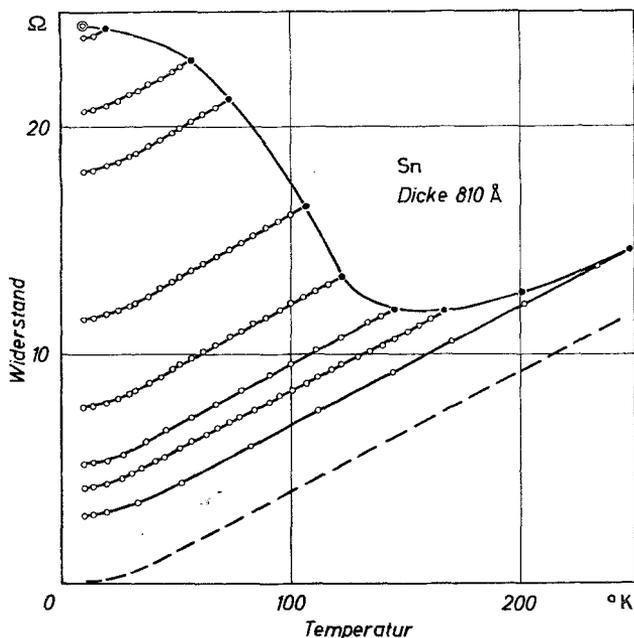


Fig. 3. Widerstandsverlauf einer abschreckend kondensierten Zinnschicht bei isochronem Anlassen. Anlaßdauer 10 min. ● Kondensationstemperatur

siert ist. Die Schicht hat nach dem Aufdampfen einen hohen Widerstand, der beim Anlassen irreversibel abnimmt. Die mit ● bezeichneten Meßpunkte sind nach 10 min Anlaßdauer bei den entsprechenden Temperaturen aufgenommen. Nach dem Ablauf dieser Zeit wird die Erholung der Schicht durch Abkühlung auf 10° K unterbrochen und anschließend

¹⁰ NIEBUHR, J.: Z. Physik 132, 468 (1952).

Z. Physik, Bd. 170

der reversible Widerstandsanstieg bei schrittweiser Erhöhung der Temperatur gemessen. Danach wird die nächste Anlaßtemperatur eingestellt und für 10 min konstant gehalten. Bei 155° K tritt in der Kurve ein Minimum auf. Beim Anlassen auf höhere Temperaturen nimmt der Restwiderstand nur noch wenig ab, so daß der thermische Widerstandsanstieg diese Abnahme übertrifft. Ein genauer Vergleich der linearen Widerstandsanstiege nach dem Anlassen ergibt, daß diese Steigungen mit der Erhöhung der Anlaßtemperatur abnehmen. In die Fig. 3 ist gestrichelt der Widerstand einer gleich dicken Schicht eingezeichnet,

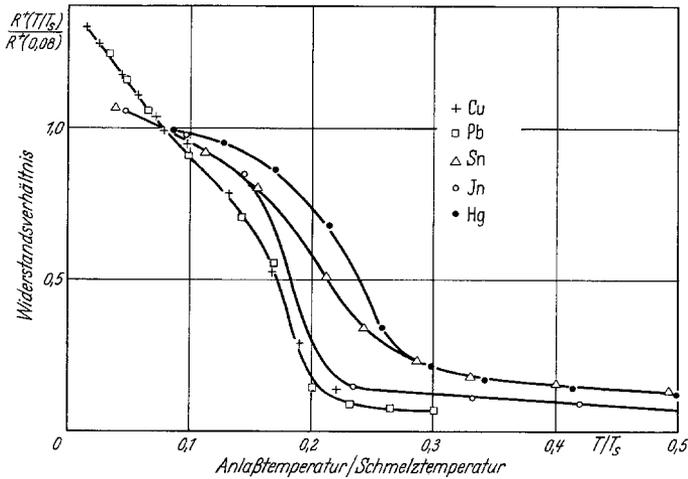


Fig. 4. Widerstandsverhältnis $R^+(T/T_s)/R^+(0,08)$ für abschreckend kondensierte Cu-, Pb-, Sn-, In- und Hg-Schichten. Es sind $R^+(T/T_s)$ und $R^+(0,08)$ die bei 10° K verbliebenen Restwiderstände nach isochronem Anlassen für 10 min bei der Temperatur T bzw. $T = 0,08 \cdot T_s$ (T_s Schmelztemperatur)

wie er sich aus dem Widerstand von kompaktem Zinn errechnet¹¹. Die Steigung dieser Kurve stimmt mit der, die an der Schicht nach dem Anlassen auf 250° K gemessen wird, überein. Auf dieses Verhalten soll später noch eingegangen werden.

In einer früheren Arbeit¹² war gezeigt worden, daß sich das Verhalten abschreckend kondensierter Metallschichten gut vergleichen läßt, wenn man den Restwiderstand der Schichten nach dem Anlassen als Funktion der reduzierten Anlaßtemperatur T/T_s aufträgt (T_s : Schmelztemperatur). In Fig. 4 sind die Ergebnisse der Messungen nach isochronem Anlassen für 10 min bei den jeweiligen Temperaturen für je eine Schicht aus Kupfer (305 Å), Blei (1300 Å), Zinn (810 Å), Indium

¹¹ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Bd. II, 6/1. Berlin 1959.

¹² MÖNCH, W.: Z. Physik **164**, 229 (1961).

(990 Å) und Quecksilber (430 Å) in dieser Weise dargestellt*. Der bei 10° K gemessene Restwiderstand $R^+(T/T_s)$ ist dabei mit dem Wert $T/T_s=0,08$ normiert. Die Fig. 4 zeigt, daß der Verlauf der Kurven für die verschiedenen Metalle ähnlich ist. Bis zu einer Temperatur von $T/T_s=0,25-0,3$ nimmt der Restwiderstand stark ab und ändert sich beim Anlassen auf höhere Temperaturen nur noch wenig. Die Unterschiede der Kurven dürften einmal auf die verschiedenen reduzierten Aufdampftemperaturen T_0/T_s bezogen auf die Schmelztemperaturen zurückzuführen sein. Die absoluten Aufdampftemperaturen T_0 liegen für alle Schichten zwischen 11 und 14° K und sind fast gleich. Daraus folgt, daß z.B. Kupfer bei $T_0/T_s=0,01$ und Quecksilber bei $T_0/T_s=0,05$ abschreckend kondensiert werden. Beim Anlassen der Kupferschicht auf $T/T_s=0,05$ ist der Restwiderstand aber schon um 15% geringer als nach dem Aufdampfen. Außerdem beeinflußt auch die Schichtdicke den Kurvenverlauf. Weiter sind sicher die Aktivierungsenergien für den Abbau der Gitterfehler unterschiedlich. Es betragen z.B. die Aktivierungsenergien für Leerstellenwanderung 1 eV in Kupfer¹³ und 0,7 eV in Zinn¹⁴.

§ 4. Diskussion

Am Beispiel der in Fig. 3 dargestellten Messung des Widerstandes beim isochronen Anlassen einer abschreckend kondensierten Zinnschicht ergibt sich, daß die Steigung des temperaturabhängigen Anteils des Widerstandes eine Funktion der Anlaßtemperatur ist. Gleiches Verhalten wird auch für die anderen untersuchten Metalle Cu, Pb, In und Hg gefunden. Diese Änderung der Steigung ist also offenbar durch den Abbau der Gitterstörungen bedingt, der in der Abnahme des Restwiderstandes zum Ausdruck kommt (Fig. 4).

Die Bloch-Grüneisensche Theorie ergibt für die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes $R(T)$ folgenden Ausdruck

$$\frac{R(T)}{R(\Theta_R)} = 1,056 \cdot \frac{T}{\Theta_R} \cdot F\left(\frac{\Theta_R}{T}\right), \quad (1)$$

wobei $F(\Theta_R/T)$ eine von GRÜNEISEN auf Grund eines Gittermodelles berechnete und tabellierte Funktion ist². Θ_R ist eine charakteristische Temperatur, die mit der Debye-Temperatur gut übereinstimmt¹⁵. Eine befriedigende Deutung dieser Tatsache steht jedoch noch aus.

Es wird nun versucht, die beobachteten Steigungen des Widerstandes nach dem Anlassen der abschreckend kondensierten Schichten

* Es wird „spektrographisch standardisiertes Material“ der Firma Johnson, Matthey & Co., Ltd., London, verwendet. Die Hg-Schichten werden durch Abdampfen von Goldamalgam hergestellt.

¹³ GRANATO, A., A. HIKATA and K. LÜCKE: Phys. Rev. **108**, 1344 (1957).

¹⁴ DESORBO, W.: J. Phys. Chem. Solids **15**, 7 (1960).

¹⁵ KELLY, F.M., and D.K.C. MACDONALD: Canad. J. Phys. **31**, 147 (1953).

durch verschiedene Θ_R -Werte nach der Bloch-Grüneisen-Beziehung zu beschreiben. Die nach (1) errechneten Widerstandswerte werden durch Wahl geeigneter Θ_R -Werte an die gemessenen Widerstände angepaßt. Dabei wird zur Ermittlung des temperaturabhängigen Widerstandsanteiles aus den gemessenen Gesamtwiderständen die Gültigkeit der Matthiesenschen Regel vorausgesetzt. Das Ergebnis dieser Rechnungen ist

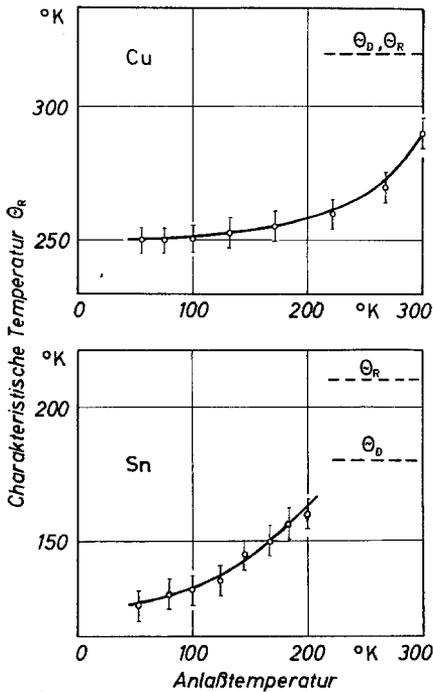


Fig. 5. Charakteristische Temperatur Θ_R als Funktion der Anlaßtemperatur für isochron angelassene Cu- und Sn-Schichten. — — — Charakteristische Temperaturen der kompakten Metalle

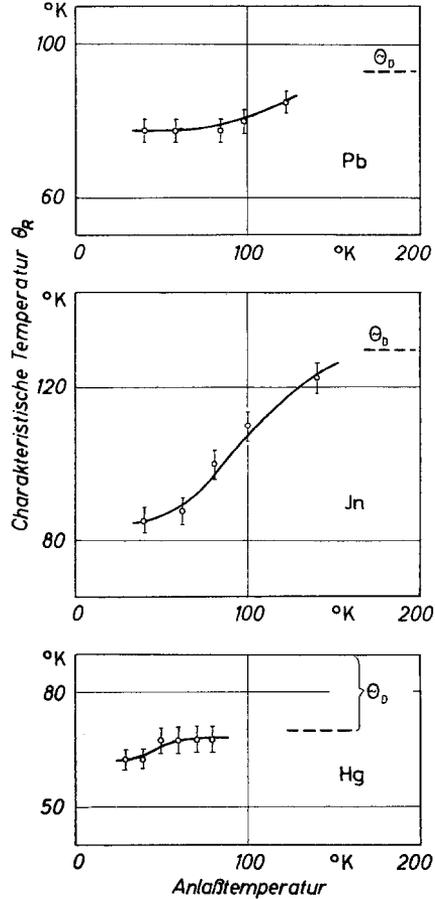


Fig. 6. Charakteristische Temperaturen Θ_R als Funktion der Anlaßtemperatur für isochron angelassene Pb-, In- und Hg-Schichten. — — — Charakteristische Temperaturen der kompakten Metalle

in den Fig. 5 und 6 dargestellt. Hier sind die durch die Anpassung ermittelten Θ_R -Werte über den Anlaßtemperaturen aufgetragen. Die Kurven haben alle den gleichen Verlauf. Nach dem Aufdampfen haben die Schichten zunächst eine kleine charakteristische Temperatur. Sie beträgt 250°K für Cu, 125°K für Sn, 85°K für Pb, 85°K für In und 62°K für Hg. Mit der Abnahme der Störungen beim Anlassen nimmt Θ_R dann zu und nähert sich bei hohen Anlaßtemperaturen den bekannten

charakteristischen Temperaturen der kompakten Metalle, die in Fig. 5 und 6 gestrichelt eingezeichnet sind¹⁶. Die Auswertung der Widerstandsmessungen konnte nicht bei allen Metallen bis zu den höchsten Anlaßtemperaturen vorgenommen werden. Wegen des Abbaues der Störungen erreicht hier die freie Weglänge λ der Leitungselektronen die Größenordnung der Schichtdicke d . Bei einem Verhältnis $\lambda/d > 1$ wird die Steigung des temperaturabhängigen Widerstandes durch diese Weglängenbegrenzung beeinflußt¹⁷.

Die veränderte charakteristische Temperatur der abschreckend kondensierten Schichten durch die Fehlordnung kann auf eine Volumenänderung der Schichten relativ zum kompakten Material zurückgeführt werden. Wegen der Anharmonizität der Gitterschwingungen im Festkörper ist eine Änderung der Debye-Temperatur Θ mit einer Änderung des Volumens V verbunden, die sich nach der Grüneisen-Beziehung

$$\gamma_G = - \frac{\partial \ln \omega_D}{\partial \ln V} = - \frac{\Delta \Theta}{\Theta} / \frac{\Delta V}{V} \quad (2)$$

berechnet. Dabei sind γ_G die Grüneisen-Konstante und ω_D die Grenzfrequenz des Debye-Spektrums. Für das Folgende soll angenommen werden, daß auch für die abschreckend kondensierten Schichten die Debye-Temperatur und die aus dem Widerstandsverlauf bestimmte charakteristische Temperatur Θ_R übereinstimmen. Das kleinere Θ_R der Schichten nach dem Aufdampfen ist dann nach (2) durch eine Vergrößerung des Volumens bezogen auf das kompakte Material zu deuten. Diese Volumenaufweitung ist durch die hohe Fehlordnung in den Schichten bedingt und nimmt mit dem Abbau der Störungen beim Anlassen ab. Die nach der Grüneisen-Beziehung berechnete Volumenaufweitung für die Schichten nach dem Aufdampfen ist in der Tabelle, Zeile 2 eingetragen. Sie beträgt zwischen 3 und 18%. Die der Rechnung zugrunde gelegten Werte für Θ_D und γ_G für die kompakten Metalle sind in der Tabelle, Zeilen 8 und 9 zusammengestellt. Eine Arbeit zur direkten Messung dieser Volumenänderung abschreckend kondensierter Schichten beim Anlassen ist am hiesigen Institut in Vorbereitung.

Nach dem Aufdampfen haben abschreckend kondensierte Schichten einen hohen Restwiderstand, der beim Anlassen durch den Abbau der Störungen irreversibel abnimmt (Fig. 3, 4). Dieses Verhalten des Widerstandes kann durch eine Änderung der freien Weglänge der Leitungselektronen beschrieben werden, die durch die Gitterstörungen begrenzt wird. Die freie Weglänge kann aus dem spezifischen Widerstand der Schichten und dem am kompakten Metall gemessenen Produkt $\rho \cdot \lambda$ von

¹⁶ Vgl. KEESOM, P.H., u. N. PEARLMAN: Handbuch der Physik, Bd. XIV, S. 282. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956.

¹⁷ NOSSEK, R.: Z. Naturforsch. 16a, 1162 (1961).

Tabelle

Zeile	Metall	Cu	Pb	Sn	In	Hg
<i>a) Daten der Schichten nach abschreckender Kondensation</i>						
1	Charakteristische Temperatur Θ_R in $^{\circ}\text{K}$	250	85	120	85	62
2	Volumenänderung $\Delta V/V$	0,12	0,03	0,18	0,15	0,05
3	Sprungpunktverschiebung $\Delta_{\Theta} T_c$ in $^{\circ}\text{K}$	—	+ 0,6	+ 5,5	+ 2,7	+ 0,6
4	Freie Weglänge λ in Å	40	70	55	145	220
5	Sprungpunktverschiebung $\Delta_{\lambda} T_c$ in $^{\circ}\text{K}$	—	—	- 4,7	- 1,8	—
6	$\Delta_{\Theta} T_c + \Delta_{\lambda} T_c$ in $^{\circ}\text{K}$	—	—	+ 0,8	+ 0,9	—
7	Gemessene Sprungpunktverschiebung in $^{\circ}\text{K}$	—	$\pm 0,0$	+ 1,0	+ 0,8	- 0,1
<i>b) Benutzte Werte der kompakten Metalle</i>						
8	Charakteristische Temperatur Θ_D in $^{\circ}\text{K}$	320 ¹⁸	93 ¹⁹	180 ²¹	130 ²⁰	~ 70 ²¹
9	Grüneisen-Konstante γ_G	2,0 ²²	2,7 ²⁸	1,8 ²⁴	2,35 ²⁴	2,2 ²⁹
10	Spezifischer Widerstand \times freie Weglänge $\varrho \cdot \lambda$ in $10^{-11} \Omega \text{cm}^2$	0,65 ²⁵	1,06 ²⁵	1,05 ²⁵	0,89 ²⁶	3,2 ²⁷
11	Druckabhängigkeit der Sprungtemperatur $\partial \ln T_c / \partial \ln V$	—	2,8 ²⁸	8,1 ²⁹	5,4 ²⁸	3,0 ²⁹
12	Weglängenabhängigkeit der Sprungtemperatur $\partial \Delta T_c / \partial (1/\lambda)$ in Grad cm	—	—	- 2,7 ⁶	- 2,6 ⁷	—

spezifischem Widerstand ϱ und freier Weglänge λ berechnet werden. Dabei wird angenommen, daß die sonstigen für die Leitfähigkeit maßgeblichen Größen (Fermi-Energie, effektive Masse und Konzentration der Ladungsträger) nur wenig durch die abschreckende Kondensation geändert werden. In der Tabelle, Zeile 4 sind die so bestimmten freien Weglängen nach der Kondensation eingetragen. Die Tabelle, Zeile 10 enthält die für die Rechnung benutzten $\varrho \cdot \lambda$ -Werte der kompakten Metalle. Die errechneten Weglängen liegen zwischen 40 und 220 Å. Nach dem Anlassen auf $T/T_s = 0,25$ sind sie auf etwa 400 Å bei Cu-, 1200 Å bei

¹⁸ KELLY, F.M.: Canad. J. Phys. **32**, 81 (1954).

¹⁹ MEADS, P.F., W.R. FORSYTHE and W.F. GIAUQUE: J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1902 (1941).

²⁰ CLUSIUS, K., u. L. SCHADINGER: Z. angew. Phys. **4**, 442 (1952).

²¹ DESORBO, W.: Acta metallurg. **2**, 274 (1954).

²² FRASER, D.B., and A.C.H. HALLETT: Proc. VII. Int. Conf. Low Temp. Phys., p. 689, Toronto 1961.

²³ WHITE, G.K.: Phil. Mag. **7**, 271 (1962).

²⁴ ZEMANSKY, M.W.: Heat and Thermodynamics, p. 274. New York 1957.

²⁵ CHAMBERS, R.G.: Proc. Roy. Soc., Lond. A **215**, 481 (1952).

²⁶ FABER, F.E.: Proc. Roy. Soc., Lond. A **241**, 531 (1957).

²⁷ ANDREW, E.R.: Proc. Phys. Soc., Lond. A **62**, 77 (1949).

²⁸ ROHRER, H.: Helv. phys. Acta **33**, 675 (1960).

²⁹ JENNINGS, L.D., and C.A. SWENSON: Phys. Rev. **112**, 31 (1958).

Pb-, 200 Å bei Sn-, 1450 Å bei In- und 700 Å bei Hg-Schichten angewachsen.

Durch die bei der abschreckenden Kondensation eingefrorene Fehlordnung kann die Übergangstemperatur von Supraleitern erheblich beeinflußt werden³. Nach dem weitgehenden Abbau der Störungen durch Anlassen bis Zimmertemperatur findet man wieder die für das kompakte Metall bekannte Übergangstemperatur. Für die hier untersuchten Supraleiter sind die von BUCKEL und HILSCH³ gefundenen Sprungpunktverschiebungen nach der abschreckenden Kondensation in der Tabelle, Zeile 7, eingetragen. Sie liegen zwischen $+1^\circ$ für Sn und $-0,1^\circ$ für Hg. Schon BUCKEL und HILSCH haben darauf hingewiesen, daß man für die Erklärung dieser Verschiebungen wohl zwei gegenläufige Effekte annehmen muß. Jedoch erscheint es auch nach Messungen anderer Autoren an legierten^{6,7}, plastisch deformierten³⁰ und mit energiereichen Teilchen bestrahlten Supraleitern³¹ nicht möglich, einzelne Defekte für eine Erhöhung oder Erniedrigung der Sprungtemperatur verantwortlich zu machen. Es werden offenbar von jeder Art Fehlordnung Erhöhungen und Erniedrigungen der Übergangstemperatur verursacht. Die Richtung der Sprungpunktverschiebung hängt dann von der Konzentration der Störungen ab.

Im folgenden soll versucht werden, die Verschiebung der Übergangstemperatur abschreckend kondensierter Supraleiter mit der aus der Änderung der charakteristischen Temperatur berechneten Volumenausdehnung und der Begrenzung der freien Weglänge der normalleitenden Elektronen, die beide durch die eingefrorene Fehlordnung bedingt sind, zu deuten.

Die Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur zur Supraleitung ist ausführlich untersucht worden. So zeigen die hier untersuchten Metalle Pb, Sn, In und Hg unter Druck, d.h. Volumenverminderung, eine Erniedrigung der Sprungtemperatur^{28,29}. Nach der abschreckenden Kondensation ist das Volumen der Schichten aufgeweitet. Dadurch sollte ihre Sprungtemperatur erhöht werden. Mit den relativen Volumenänderungen $\Delta V/V$ der Schichten nach dem Aufdampfen (Tabelle, Zeile 2) und den an den kompakten Metallen gemessenen Werten $\partial \ln T_c / \partial \ln V$ unter Druck (Tabelle, Zeile 11) sind die in der Tabelle, Zeile 3 eingetragenen Sprungpunkterhöhungen $\Delta_\theta T_c$ errechnet.

Andererseits ergibt eine Begrenzung der freien Weglänge der normalleitenden Elektronen eine Erniedrigung der Übergangstemperatur. SERIN u. Mitarb. fanden an legierten Sn-, In- und Al-Proben, daß die Abnahme der Sprungtemperatur umgekehrt proportional ist zur freien Weglänge

³⁰ HASSE, J., u. K. LÜDERS: Physik. Verh. VDPG **1**, 198 (1964).

³¹ RINDERER, E., and E. SCHMID: Proc. VII. Int. Conf. Low Temp. Phys., p. 395, Toronto 1961.

der normalleitenden Elektronen, die durch die Zusätze begrenzt wird^{6,7}. Die Steigungen dieser Geraden sind für Sn und In in der Tabelle, Zeile 12 eingetragen. Mit den freien Weglängen, die aus den Restwiderständen der Sn- und In-Schichten nach der Kondensation ermittelt sind (Tabelle, Zeile 4), errechnet sich die in der Tabelle, Zeile 5 eingetragene Sprungpunktniedrigung $\Delta_\lambda T_c$.

Die Summen aus der Erhöhung der Übergangstemperatur um $\Delta_\Theta T_c$ wegen der Volumenaufweitung und der Erniedrigung $\Delta_\lambda T_c$ auf Grund der Begrenzung der freien Weglänge der normalleitenden Elektronen stimmen für diese Metalle gut mit den von BUCKEL und HILSCH gemessenen Werten überein (Tabelle, Zeilen 6 und 7).

Eine so gute Übereinstimmung ist eigentlich kaum zu erwarten, da für die Abschätzungen vereinfachende Annahmen gemacht werden. So wird z. B. angenommen, daß die Änderung der Übergangstemperatur zur Supraleitung proportional zum Druck ist. Bei höheren Drucken wird jedoch stets eine zusätzliche quadratische Abhängigkeit gefunden. Es erscheint deshalb fraglich, ob für die relativ großen Volumenänderungen der abschreckend kondensierten Schichten die Berücksichtigung der linearen Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur gerechtfertigt ist. Ferner kann auch nicht ausgeschlossen werden, daß der Sprungpunkt durch die hohe Fehlordnung der Schichten noch in anderer Weise beeinflußt wird. Unabhängig davon kann aber als Ergebnis dieser Arbeit ausgesprochen werden: Abschreckend kondensierte Metallschichten haben eine geringe charakteristische Temperatur, die beim Anlassen auf höhere Temperaturen den Wert des kompakten Metalles erreicht. Die Sprungtemperatur supraleitender Schichten wird außer durch die bekannte Begrenzung der freien Weglänge der normalleitenden Elektronen auch durch die hier gefundene kleinere charakteristische Temperatur beeinflußt. Beide Effekte wirken gegenläufig und werden durch die hohe Fehlordnung in den Schichten bedingt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. HILSCH, möchte ich für die stete Förderung dieser Arbeit danken. Für viele anregende Diskussionen bin ich Herrn Dr. W. SANDER zu Dank verpflichtet. Die Durchführung der Arbeit wurde durch Mittel der Fraunhofer-Gesellschaft ermöglicht.