

Zur Diffusion und Kontaktwirkung in Doppelschichten aus Supraleitern

Von G. BERGMANN, R. HILSCH und G. v. MINNIGERODE

I. Physikalisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. **19 a**, 580–586 [1964]; eingegangen am 17. Dezember 1963)

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

Die Übergangskurven zur Supraleitung werden an Doppelschichten aus Sn/In bzw. Pb/Bi gemessen. Eine Diffusion der Metalle kann durch Kondensation der Supraleiter auf einen tiefgeköhlten Schichtträger vermieden werden. Die Übergangstemperaturen der Doppelschichten liegen zwischen den Übergangstemperaturen der reinen Einzelschichten. Die Kontaktwirkung zwischen zwei Supraleitern ist stark von der freien Weglänge der Elektronen abhängig. Eine Legierungsbildung in den Doppelschichten macht sich in diesen Systemen durch eine erhöhte Übergangstemperatur bemerkbar. Tempern der Schichtpakete oder Kaltverformung bei 4,2 °K führt zu einer Diffusion der Metalle. Bei Zimmertemperatur lassen sich keine legierungsfreien Doppelschichten aus Systemen mit primärer Löslichkeit und intermetallischen Verbindungen herstellen.

In einer Doppelschicht aus einem Supraleiter und einem Normalleiter¹ werden die Eigenschaften des Supraleiters stark geändert. In unserem Institut wird in einer eingehenden Arbeit von P. HILSCH die Beeinflussung der Sprungtemperaturen dünner Bleischichten im Kontakt mit Kupfer-, Mangan- und Chromschichten untersucht. Durch den Kontakt mit dem Normalleiter wird in allen bisher bekannten Versuchen^{2–6} die Sprungtemperatur (Spt.) erniedrigt. Schichten, die dünner als eine bestimmte kritische Schichtdicke sind, werden im Kontakt mit einem Normalleiter nicht mehr supraleitend.

Eine gegenseitige Beeinflussung ist auch in einer Doppelschicht aus zwei Supraleitern mit verschiedenen Spt. zu erwarten. Die Spt. eines solchen Schichtpaketes sollte für hinreichend dünne Schichten zwischen den Spt. der reinen Supraleiter liegen⁷. SERAPHIM und Mitarbeiter¹³ haben Proben mit einer künstlichen Filamentstruktur aus Aluminium und

Blei untersucht. Eine Probe mit hinreichend feinen Filamenten verhält sich bei magnetischen und elektrischen Messungen wie ein einheitlicher Supraleiter mit einer Spt. zwischen 3° und 4° K. Dagegen scheinen die Beobachtungen von VAN GURP¹⁴ dieser Erwartung zu widersprechen. VAN GURP hat Zinn bzw. Indiumschichten (dicker als 500 Å bzw. 850 Å) mit Aluminium überdampft und dabei keine merkliche Änderung der Spt. beobachtet. Bei der Diskussion unserer Versuchsergebnisse in § 3 geben wir für diese Versuche eine mögliche Erklärung.

Von einem anomalen Verhalten an der Grenze zwischen zwei Supraleitern hat MEISSNER¹⁵ berichtet. Der Kontaktwiderstand zwischen einem Zinn- und Indiumdraht nimmt deutlich ab, bevor die Drähte selbst supraleitend werden. MEISSNER zeigt, daß eine Sn₂In₆-Legierung eine solche hohe Spt. von 5,5° K hat. Er schließt für seinen Versuch aber eine Legierungsbildung aus, da die Drähte erst bei der Tempe-

¹ Als Normalleiter wird hier ein Metall bezeichnet, das im reinen Zustand auch bei sehr tiefer Temperatur nicht supraleitend wird.

² P. HILSCH, Z. Phys. **167**, 511 [1962].

³ H. MEISSNER, Phys. Rev. **117**, 672 [1960]; Proc. 8th Int. Conf. on Low Temperature Physics, London 1962, Butterworths, London 1963, S. 365.

⁴ P. H. SMITH, S. SHAPIRO, J. L. MILES u. J. NICOL, Phys. Rev., Letters **6**, 686 [1961].

⁵ A. C. ROSE-INNES u. B. SERIN, Phys. Rev., Letters **7**, 278 [1961].

⁶ W. H. SIMON u. D. H. DOUGLASS, Phys. Rev., Letters **9**, 153 [1962].

⁷ Ein erster Hinweis für die gegenseitige Beeinflussung zweier Supraleiter ist von uns an einer Doppelschicht aus zwei verschiedenen Galliummodifikationen gefunden worden (W. BUCKEL, R. HILSCH u. G. v. MINNIGERODE, Acta phys. Hung. **8**, 5 [1957]). — Die Versuche zur theoretischen

Behandlung der Kontaktwirkung zwischen Supraleiter und Normalleiter oder zwischen zwei Supraleitern seien hier nur zitiert. Die verschiedenen Ansätze führen alle zu der oben ausgesprochenen Erwartung. Für einen genaueren Vergleich mit dem Experiment muß eine Theorie die speziellen elektronischen Daten für beide Metalle enthalten. Zur Vereinfachung des Problems werden jedoch meist gleiche Daten für beide Metalle angenommen. Siehe auch Anm. ^{8–12}.

⁸ R. H. PARMENTER, Phys. Rev. **118**, 1173 [1960].

⁹ L. N. COOPER, Phys. Rev., Letters **6**, 689 [1961].

¹¹ D. H. DOUGLASS JR., Phys. Rev., Letters **9**, 155 [1962].

¹¹ P. G. DE GENNES u. E. GUYON, Phys. Letters **3**, 168 [1963].

¹² N. R. WERTHAMER, Vorabdruck, noch nicht veröffentlicht.

¹³ D. P. SERAPHIM, F. M. D'HEURLE u. W. R. HELLER, Appl. Phys., Letters **1**, 93 [1962].

¹⁴ G. J. VAN GURP, Phys. Letters **5**, 303 [1963].

¹⁵ H. MEISSNER, Phys. Rev. **109**, 686 [1958].

ratur des flüssigen Heliums aufeinandergedrückt worden sind. Der Autor macht eine weitreichende Wechselwirkung zwischen Sn und In für die hohe Spt. verantwortlich. In einem Modellversuch wird in dieser Arbeit gezeigt, daß sich die hohe Spt. des Kontaktes zwanglos mit einer durch Kaltverformung aktivierten Diffusion und Legierungsbildung erklären läßt.

Gegen die Untersuchungen zur Kontaktwirkung zwischen einem Supraleiter und einem Normalleiter oder zwischen zwei Supraleitern wird immer wieder der Einwand gemacht, daß die Metalle ineinander diffundiert sind^{14, 16, 17}. Die vorliegende Arbeit ist ein experimenteller Beitrag zu dieser Frage. Um eine Diffusion weitgehend auszuschließen, kondensieren wir die Doppelschicht auf einer tiefgeköhlten Unterlage. Aus zwei Gründen können wir jedoch nicht von vornherein ausschließen, daß eine bestimmte, sehr dünne Schicht des Schichtpaketes Legierungscharakter besitzt. Wegen der Oberflächenrauigkeit der Aufdampfschichten sind die Einzelschichten etwas ineinander verzahnt. Außerdem könnte die Kondensationsenergie ($2 - 4 \text{ eV/Atom}$)¹⁸ zu einer lokalen Erwärmung¹⁹ und Diffusion in der Doppelschicht führen. In der vorliegenden Arbeit werden Doppelschichten aus Sn/In und Pb/Bi bei tiefer Temperatur kondensiert. Bei diesen Systemen sollte bevorzugt eine Diffusion zu beobachten sein, da sie gute Löslichkeit und intermetallische Verbindungen besitzt²¹. Die Bildung einer Legierungsschicht läßt sich sehr einfach durch die Verschiebung der Spt. beobachten, da in beiden Systemen alle Legierungen eine höhere Spt. haben als die reinen Komponenten²².

§ 1. Versuchsanordnung

Zur Erzeugung und Messung der Doppelschichten ist eine Kälteapparatur gebaut worden, deren unterer Teil in Abb. 1 gezeigt wird. Da die Schichten auch bei tiefen Temperaturen erzeugt werden sollen, ist die Aufdampfvorrichtung mit in die Kälteapparatur eingebaut. Zum Erreichen der tiefen Temperaturen enthält der Vakuummantel drei Vorratsgefäße für flüssigen Stickstoff, Was-

serstoff und Helium. Der Stickstoff- und der Wassertank sind mit Abschirmbechern versehen, welche die inneren Behälter mit dem Schichtträger umfassen und vor Wärmestrahlung und Kondensation von Restgasen schützen. Temperaturen zwischen $1,3^\circ$ und $4,2^\circ \text{K}$ erhält man durch Abpumpen des Heliumbades. Der Heliumtank ist als Drucktank ausgebildet. Daher kann man die große Wärmekapazität des komprimierten Heliumgases ausnutzen und Temperaturen zwischen $4,2^\circ$ und 14°K einstellen²³. Mit einem Hilfstank, der an dem Heliumtank thermisch angekoppelt ist, kann man diesen auf jede Temperatur zwischen 14° und 350°K erwärmen bzw. abkühlen, ohne den Heliumkreislauf zu verunreinigen.

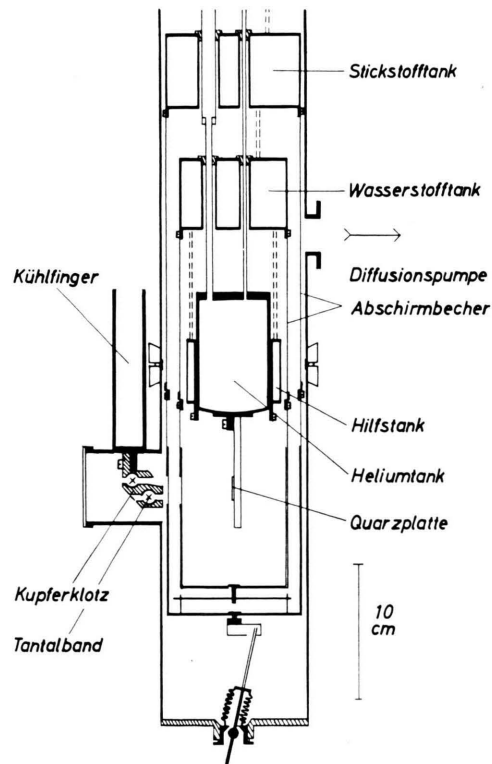


Abb. 1. Kälteapparatur zur Erzeugung und Messung von Doppelschichten.

An dem Heliumtank ist der Schichtträger angeschraubt, der in der üblichen Weise²⁰ mit zwei kristallinen Quarzplatten als Auffänger für die Schichten und den Strom- und Spannungszuführungen ausgerüstet ist.

¹⁶ A. C. ROSE-INNES u. B. SERIN, Phys. Rev., Letters 7, 278 [1961].

¹⁷ D. SHOENBERG, Superconductivity, Cambridge University Press, Cambridge 1952, S. 166.

¹⁸ Die kinetische Energie des Dampfstrahls ist viel kleiner als die Kondensationswärme.

¹⁹ Die Kondensationsenergie und die Wärmestrahlung der Verdampfungsquelle erhöhen die Temperatur der Schicht nur unwesentlich ($2^\circ - 3^\circ \text{K}$) über die Temperatur des He-

liumbades. Die Schicht entsteht während der Kondensation im supraleitenden Zustand, wenn man das Heliumbad um diesen Betrag unter die Spt. der Schicht abkühlt²⁰.

²⁰ W. BUCKEL u. R. HILSCH, Z. Phys. 131, 420 [1952].

²¹ M. HANSEN, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1958.

²² Siehe § 3.

²³ R. HILSCH, D. KORN u. G. V. MINNIGERODE, Z. Phys. 167, 501 [1962].

Außerdem ist er mit einem Thermoelement und einem Thermoresistor zur Temperaturmessung versehen. Gegenüber dem Schichtträger ist die Verdampfungsanlage in einem seitlichen Ansatz des Vakuummantels eingebaut. Die Metalle werden von zwei Tantalbändern abgedampft, welche sich in den Bohrungen eines Kupferklotzes befinden. Durch je eine enge Öffnung in dem Kupferklotz und verschließbare Blenden in den Abschirmbechern schlägt sich der Metaldampf auf dem Auffänger nieder. Die Verschlüsse in den Abschirmbechern können von außen mit einem beweglichen Hebel bedient werden, der über einen Federbalg in das Vakuum geführt wird. Masken vor dem Auffänger geben den Schichten die gewünschte I-Form. Für die Herstellung eines Schichtpaketes müssen die Masken auswechselbar sein. Sie befinden sich daher an Klappen, die von außen magnetisch bedient werden können.

Bei der Untersuchung von Doppelschichten ist es sehr wichtig, eine isolierende Trennschicht zwischen den Einzelschichten zu vermeiden. Es wird deshalb besonders auf ein gutes Vakuum geachtet, und folgende Vorsichtsmaßnahmen werden unternommen. Vor der Herstellung der Schichten wird flüssiger Wasserstoff in den mittleren Tank eingefüllt. Man erreicht so ein Vakuum, das besser als 10^{-6} Torr ist. Bei geschlossenen Abschirmbechern wird ein kleiner Teil der Metalle abgedampft, um die Öfen von absorbierten Gasen zu befreien. Der die Öfen umgebende Kupferklotz wird erst unmittelbar vor dem Aufdampfen der Schichten mit flüssigem Stickstoff gekühlt. So vermeidet man, daß die Strahlungswärme der Öfen Restgase von den Gefäßwänden freisetzt. Die Öffnungen in den Abschirmbechern werden nur kurzzeitig während des Aufdampfens geöffnet. Beim Austausch der Masken sind sie wieder geschlossen.

Zunächst wird der Supraleiter mit dem tieferen Sprungpunkt aufgedampft. Eine typische Schicht ist 10 mm lang und 1,2 mm breit. Die Schicht des zweiten Supraleiters ist nur 1 mm breit. Sie wird auf die Mitte der ersten Schicht gedampft. Hierdurch vermeidet man unerwünschte Randeefekte, die eine unveränderte Spt. vortäuschen könnten. Um auch die Spt. der reinen Einzelschichten zu beobachten, werden diese gleichzeitig auf der zweiten Quarzplatte hergestellt.

§ 2. Versuchsergebnisse

a) Versuchsergebnisse an Doppelschichten aus dem System Sn/In

In Abb. 2 werden die Übergangskurven zur Supraleitung einer Doppelschicht aus Sn/In gezeigt. In diesem Beispiel werden relativ dünne Schichten bei 6 °K übereinandergedampft. Unmittelbar nach der Kon-

²⁴ Die Aufwärmgeschwindigkeit ist durch die Trägheit der Apparatur gegeben. Nach Erreichen der Endtemperatur wird die Probe wieder auf die Meßtemperatur abgekühlt.

²⁵ Die elektrische Leitfähigkeit und das Supraleitverhalten abschreckend kondensierter reiner Sn- und In-Schichten sind von W. BUCKEL und R. HILSCH²⁶ und von W. OPITZ²⁷

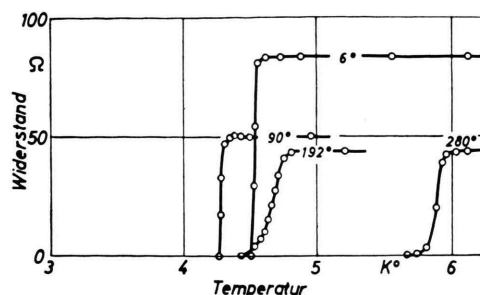


Abb. 2.

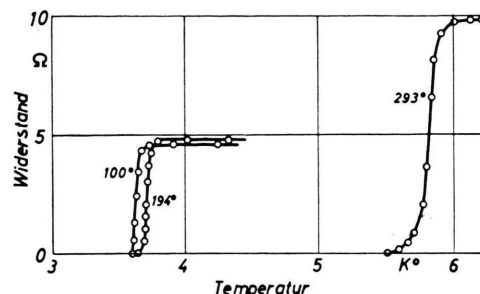


Abb. 3.

Übergangskurven zur Supraleitung von Doppelschichten aus Sn/In für verschiedene Stadien der Temperatur.

Abb. 2. Kondensationstemperatur der Einzelschichten 6 °K, Schichtdicken etwa 100 Å.

Abb. 3. Kondensationstemperatur der In-Schicht 190 °K, Schichtdicke etwa 300 Å, Kondensationstemperatur der Sn-Schicht 100 °K, Schichtdicke etwa 200 Å.

densation und nach Tempern bis zu verschiedenen Endtemperaturen²⁴ werden die Übergangskurven der Doppelschicht und der reinen Sn- und In-Schichten gemessen. Die in diesem Versuch ermittelten Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Temperatur in °K	Sprungtemperatur in °K		
	In-Schicht	Sn-Schicht	Doppelschicht
6	4,23	4,54	4,52
90	3,96	4,26	4,26
192	3,80	4,00	4,65
280	3,70	3,92	5,85

Tab. 1. Doppelschicht aus Sn/In. Beide Metalle in einer Dicke von etwa 100 Å bei 6 °K kondensiert.

Bis zu einer Temperatur von 90 °K hat die Doppelschicht fast die gleiche Spt. wie die reine abschreckend kondensierte Sn-Schicht²⁵. Die Sprung-

eingehend untersucht worden. Bei Heliumtemperatur kondensierte Sn- und In-Schichten zeigen Spt. von 4,5° bis 4,6 °K bzw. 4,2 °K. Im Verlauf des Temperns fallen die Spt. auf die Werte des kompakten Materials.

²⁶ W. BUCKEL u. R. HILSCH, Z. Phys. **138**, 109 [1954].

²⁷ W. OPITZ, Z. Phys. **141**, 263 [1955].

kurven der Doppelschicht sind relativ scharf und zeigen keine Anzeichen für eine höhere Spt., von der man auf eine Legierungsbildung schließen könnte. Erst nach Tempern auf wesentlich höhere Temperaturen (192°K , 280°K) unterscheidet sich das Verhalten der Doppelschicht grundsätzlich von dem der reinen Sn-Schicht. An der Doppelschicht beobachten wir ein Ansteigen der Spt. bis zu $5,8^{\circ}\text{K}$, während sich die Spt. der reinen Sn-Schicht dem Wert des kompakten Materials nähert. Die für die Doppelschicht angegebenen Übergangskurven sind mit einem Meßstrom von 10^{-4} A gemessen worden. Eine Variation des Meßstromes von 10^{-6} auf 10^{-3} A hat praktisch keinen Einfluß auf die Lage der 6°K -Kurve. Für diese Kurve beträgt die maximale Verschiebung nur $0,02^{\circ}\text{K}$. Dagegen zeigen die Übergangskurven mit erhöhter Übergangstemperatur eine stärkere Stromabhängigkeit. Eine Erhöhung des Meßstromes von 10^{-6} auf 10^{-3} A verschiebt die 192°K -Kurve um $0,16^{\circ}\text{K}$ und die 280°K -Kurve um $0,10^{\circ}\text{K}$. Die mit 10^{-4} A gemessenen Übergangskurven liegen etwa in der Mitte dieses Intervalls.

Da in diesem Versuch bis 100°K keine Legierungsbildung festzustellen ist, wird im nächsten Experiment die Doppelschicht bei höherer Temperatur hergestellt. Abb. 3 zeigt ein Beispiel, in dem eine bei 190°K erzeugte In-Schicht bei 100°K mit Sn überdampft wird. Diese In-Schicht unterscheidet sich von der vorhergehenden dadurch, daß sie wesentlich weniger gestört ist und eine Spt. von $3,40^{\circ}\text{K}$ besitzt. Die weiteren Daten dieses Versuches werden in Tab. 2 wiedergegeben.

Temperatur in $^{\circ}\text{K}$	Sprungtemperatur in $^{\circ}\text{K}$		
	In-Schicht	Sn-Schicht	Doppelschicht
100	(3,40)	4,20	3,63
194	3,40	3,85	3,72
293	3,35	3,83	5,80

Tab. 2. Doppelschicht aus $300\text{ \AA}$ In bei 190°K kondensiert und $200\text{ \AA}$ Sn bei 100°K kondensiert.

In diesem Versuch liegt die Spt. der Doppelschicht unmittelbar nach der Kondensation deutlich unter der Spt. der bei 100°K kondensierten Sn-Schicht. Die Übergangskurve der Doppelschicht wird durch Tempern auf 194°K nur sehr wenig zu höheren Temperaturen verschoben. Sie liegt deshalb fast 1°K tiefer als die entsprechende Kurve in Abb. 2. Aufwärmen auf Zimmertemperatur führt zu einem be-

trächtlichen Anstieg im Restwiderstand der Doppelschicht und zu der bereits in Abb. 2 bekannten Sprungtemperatur von $5,8^{\circ}\text{K}$.

Ein Vergleich der Ergebnisse aus Abb. 2 und Abb. 3 zeigt, daß für besser geordnete Schichten die Legierungsbildung erschwert wird. In einem dritten Beispiel wird deshalb die Doppelschicht bei 275°K erzeugt. Nach dem Abkühlen mißt man an dieser Doppelschicht die in Abb. 4 dargestellte Übergangskurve. Ihr breiter Verlauf und die Spt. von 5°K zeigen, daß bereits eine Legierungsbildung eingesetzt hat. Die hohe Spt. von $5,8^{\circ}\text{K}$ aus den beiden letzten Versuchen wird jedoch noch nicht erreicht.

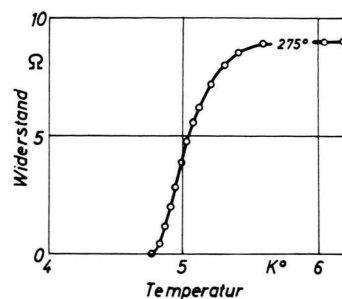


Abb. 4. Übergangskurve zur Supraleitung einer bei 275°K erzeugten Doppelschicht aus Sn/In.

b) Versuchsergebnisse an Doppelschichten aus dem System Bi/Pb

Aufdampfschichten aus Bi entstehen bei Kondensationstemperaturen unter 20°K in einer „amorphen“ Phase. In diesem Zustand ist das Bi ein Supraleiter mit einer Spt. von 6°K ²⁶. Die Kristallisation der Bi-Schicht bei etwa 20°K ist mit starken irreversiblen Änderungen des elektrischen Widerstandes und des Volumens²⁸ verbunden. Daher wird eine bei 6°K erzeugte Doppelschicht aus Pb/Bi beim Tempern durch die Umwandlung des Bi teilweise zerstört. Übersichtlicher ist das Verhalten einer Doppelschicht aus Pb/Bi, bei der das Bi oberhalb der Kristallisationstemperatur kondensiert wird. Abb. 5 zeigt ein Beispiel, in dem eine bei 90°K erzeugte Bi-Schicht bei 7°K mit Pb überdampft wird. Die Dicken der Bi- und Pb-Schicht betragen $1800\text{ \AA}$ und $500\text{ \AA}$. Nach dem Aufdampfen des Pb besitzt die Doppelschicht eine Spt. von $6,95^{\circ}\text{K}$. Da die Spt. des reinen Pb durch abschreckende Kondensation nicht geändert wird²⁶, bedeutet dies eine Absenkung

²⁸ W. BUCKEL, Z. Phys. **138**, 136 [1954].

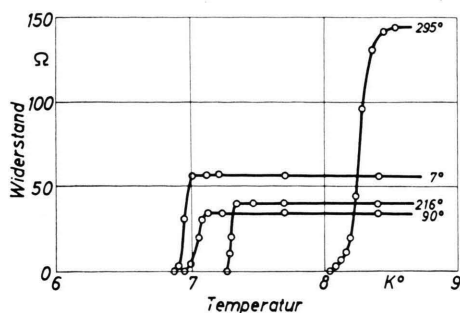


Abb. 5. Übergangskurven zur Supraleitung einer Doppelschicht aus Pb/Bi für verschiedene Stadien der Temperung. Kondensationstemperatur der Bi-Schicht 90 °K, Schichtdicke etwa 1800 Å, Kondensationstemperatur der Pb-Schicht 7 °K, Schichtdicke etwa 500 Å.

der Spt. des Pb um 0,25 °K durch den Kontakt mit dem Normalleiter Bi. Tempern auf 90 °K führt zu einer Abnahme des Restwiderstandes im Pb und damit zu einer Abnahme des Restwiderstandes in der Doppelschicht. Gleichzeitig beobachtet man einen Anstieg der Spt. auf 7,03 °K. Eine weitere Erhöhung der Spt. auf 7,30 °K beim Tempern bis zu 216 °K zeigt eine fortschreitende Legierungsbildung an. Dies erkennt man auch an einer kleinen Zunahme des Restwiderstandes der Probe. Eine auffallende Erhöhung des Restwiderstandes findet man nach Tempern auf 295 °K. An einer solchen Doppelschicht beobachtet man eine sehr hohe Spt., wie man sie für eine aus der Schmelze gewonnene Legierung erwarten würde.

§ 3. Diskussion der Versuchsergebnisse

Legierungen aus dem System Sn/In sind von WERNICK und MATTHIAS²⁹ untersucht worden. Die von diesen Autoren gemessenen Spt. der Proben sind in Abb. 6 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung aufgetragen. Die Übergangstemperaturen der Legierungen liegen z. Tl. beträchtlich über den Spt. der reinen Komponenten. Entsprechende Ergebnisse von MEISSNER³⁰ am System Pb/Bi werden in Abb. 7 wiederholt. In dem Zustandsdiagramm dieser beiden Systeme²¹ findet man intermetallische Verbindungen und primäre Löslichkeit. In Doppelschichten aus diesen Systemen sollte deshalb eine Diffusion besonders leicht möglich sein. Eine Diffu-

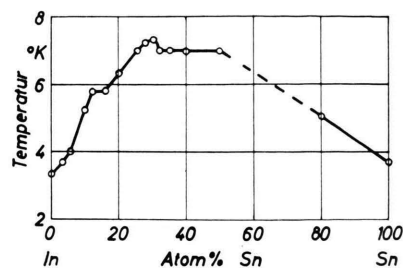


Abb. 6. Die Abhängigkeit der Spt. von der Zusammensetzung in dem binären System Sn/In nach Messungen von J. H. WERNICK und B. T. MATTHIAS.

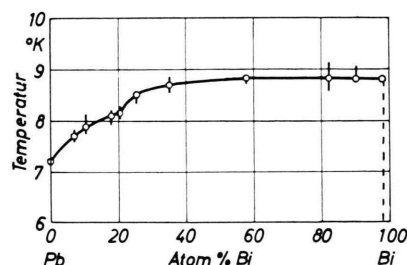


Abb. 7. Die Abhängigkeit der Spt. von der Zusammensetzung in dem binären System Pb/Bi nach Messungen von W. MEISSNER, H. FRANZ und H. WESTHOFF.

sion der beiden Metalle ineinander, die zu den aus der Schmelze bekannten Legierungen führt, muß durch eine Erhöhung der Spt. der Doppelschicht bemerkbar sein.

In Schichtpaketen aus Sn/In, die bei 6 °K kondensiert worden sind (Abb. 2), wird eine solche Erhöhung der Spt. nicht gefunden. Nach der Kondensation bei tiefer Temperatur und sogar noch nach Tempern auf 90 °K entspricht die Übergangskurve der Doppelschicht dem Verhalten der reinen abschreckend kondensierten Sn-Schicht (Tab. 1). Für diesen Temperaturbereich wird noch kein Anzeichen einer entstandenen Legierungsschicht beobachtet. Dabei muß man jedoch bedenken, daß sich die Supraleiter gegenseitig in ihrer Spt. beeinflussen. Deshalb kann man für sehr dünne Legierungsschichten zwischen den reinen Komponenten nicht die hohe Spt. erwarten, die man für die Legierung allein finden würde. Die resultierende Spt. der Doppelschicht wird von der relativen Dicke der Legierungsschicht und der reinen Einzelschichten abhängen. Im Versuch wirkt sich dieses so aus, daß man mit fortschreitender Legierungsbildung eine allmähliche Ver-

²⁹ J. H. WERNICK u. B. T. MATTHIAS, J. Chem. Phys. **34**, 2194 [1961].

³⁰ W. MEISSNER, H. FRANZ u. H. WESTERHOFF, Ann. Phys., Lpz. **13**, 967 [1932].

schiebung der Spt. der Doppelschicht zu höheren Temperaturen beobachtet. Deshalb ist eine eventuell auftretende Legierungsschicht besser zu erkennen, wenn sie zwischen dünnen Einzelschichten liegt. Davon haben wir in dem in Abb. 2 beschriebenen Experiment Gebrauch gemacht. Andere Doppelschichten aus Sn/In mit dickeren Einzelschichten haben jedoch in dem Temperaturbereich von $6^{\circ} - 90^{\circ}\text{K}$ dieselben Spt. Deshalb kann für ein Tempern bis 100°K eine Zwischenschicht mit höherer Spt. ausgeschlossen werden. Nach Tempern auf 192°K hat die Spt. der Doppelschicht deutlich zugenommen. Dies ist ein Zeichen dafür, daß Diffusion und Legierungsbildung eingesetzt haben. Aufwärmen auf Zimmertemperatur führt in allen Doppelschichten aus Sn/In zu einer gut reproduzierbaren Spt. von $5,8^{\circ}\text{K}$. Bei der abschreckenden Kondensation entstehen die Schichten in einem sehr gestörten Zustand. Eine Diffusion der Metalle ineinander wird durch die Defekte in den Schichten³¹ und durch die während des Temperns in den Schichten ablaufende Umordnung unterstützt. In Schichtpaketen aus Einzelschichten mit geringerer Fehlordnung sollte die Diffusion herabgesetzt sein. Eine experimentelle Bestätigung dieser Überlegung gibt der in Abb. 3 beschriebene Versuch. Es ist jedoch nicht möglich, bei Zimmertemperatur legierungsfreie Doppelschichten aus Sn/In herzustellen, wie Abb. 4 zeigt.

Die am System aus Sn/In gewonnenen Ergebnisse lassen sich auch auf Doppelschichten aus Pb/Bi übertragen. Jedoch wird in diesem System bereits bei 90°K eine merkliche Diffusion beobachtet. Doppelschichten aus „amorphem“ Bi und Pb können ein wesentlich komplizierteres Verhalten zeigen. Insbesondere braucht eine Diffusion bei tiefen Temperaturen nicht unbedingt zu einer Legierung führen, die sich durch eine höhere Spt. von den reinen Komponenten unterscheidet³².

Die von MEISSNER beobachtete hohe Spt. an einem Sn/In-Kontakt kann aus den hier vorliegenden Versuchen nur mit einer Diffusion und Legierungsbildung verstanden werden. In dem besprochenen Versuch werden die Drähte bei Heliumtemperatur mit einem Druck von etwa $5 \cdot 10^3 \text{ kp/cm}^2$ aufeinandergedrückt. Dabei ist eine Kaltverformung der Drähte an der Kontaktstelle unvermeidbar. Während der Kaltverformung kann auch bei tiefen Temperaturen

eine Diffusion stattfinden. Das wird in einem Modellversuch gezeigt: Zwei dünne Streifen aus reinen Sn- und In-Folien von je 8μ Dicke werden lose übereinandergelegt und bei Heliumtemperatur quer zu ihrer Längsrichtung mit einer Stahlkugel bewalzt³³. Dabei werden die Folien unter einem Druck von etwa 10^4 kp/cm^2 aufeinandergedrückt und plastisch deformiert. Vor der Kaltverformung beobachtet man nur die scharfe Sprungkurve der Sn-Folie. Nach der Kaltverformung eines kleinen Teils der Folienlänge mißt man die in Abb. 8 dargestellte Übergangskurve zur Supraleitung. Es sind deutlich drei verschiedene Spt. zu erkennen. Die Spt. von

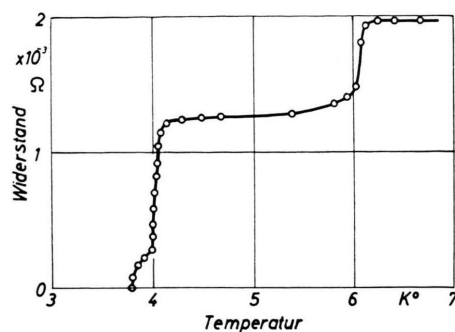


Abb. 8. Durch Kaltverformung aktivierte Diffusion zwischen einer Sn- und einer In-Folie. Die treppenförmige Übergangskurve zur Supraleitung zeigt die Übergangstemperaturen der reinen Sn-Folie, der gestörten Sn-Folie und der gebildeten Legierung.

$3,7^{\circ}\text{K}$ der unbearbeiteten Sn-Folie wird durch Kaltbearbeitung auf $4,0^{\circ}\text{K}$ erhöht³³. Die Spt. von $6,0^{\circ}\text{K}$ kann nur einer Sn/In-Legierung zugeordnet werden, die sich bei der Kaltverformung gebildet hat.

Für eine abschreckend kondensierte Doppelschicht aus Sn/In kann man eine Legierungsbildung ausschließen. Ein solcher Kontakt zeigt dann kein anomales Verhalten der Kontaktwirkung zwischen supraleitendem Sn und noch nicht supraleitendem In. In einer solchen abschreckend kondensierten Schicht haben Sn und In erhöhte Spt. von $4,5^{\circ}\text{K}$ bzw. $4,2^{\circ}\text{K}$. Die Spt. der Doppelschicht aus dünnen Einzelschichten sollte zwischen diesen Werten liegen. In Tab. 1 unterscheidet sich die Spt. der Doppelschicht jedoch nur um $0,02^{\circ}\text{K}$ von der Spt. der Sn-Vergleichsschicht. Ein ähnliches Verhältnis finden wir in allen abschreckend kondensierten Doppelschichten

³¹ H. G. VAN BUEREN, Imperfections in Crystals, North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1960.

³² W. BUCKEL, private Mitteilung.

³³ G. v. MINNIGERODE, Z. Phys. 154, 442 [1959].

aus gleich dicken Sn- und In-Schichten. Die beobachtete maximale Absenkung der Spt. beträgt nur $0,06^\circ\text{K}$. Aus den Kontakten von Supraleitern mit Normalleitern wissen wir, daß die freien Weglängen der Elektronen in beiden Metallen einen Einfluß auf die Größe des Effektes haben. Besonders auffällig ist der Einfluß der freien Weglänge des normalleitenden Metalles. Ein entsprechendes Ergebnis finden wir auch für die gegenseitige Beeinflussung von Supraleitern. Die Spt. der Doppelschicht in Tab. 2 liegt um $0,6^\circ\text{K}$ unter der Spt. der Sn-Schicht und nur $0,2^\circ\text{K}$ über der Spt. der In-Schicht. Diese Beobachtung könnte auch die Versuchsergebnisse von VAN GURP¹⁴ erklären. Aus verschiedenen Gründen (hohe Schmelztemperatur, Getterwirkung) tempert eine Aufdampfschicht aus Aluminium nur sehr unvollkommen aus²⁶. Daher ist die freie Weglänge der Elektronen in einer solchen Schicht sehr klein. Für die relativ dicken Schichten aus Sn und In unter dieser Aluminiumschicht ist deshalb eine merkliche Absenkung der Spt. nicht zu erwarten.

Zusammenfassung

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

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

Zur Technik des Abschreckens von Metallen in Helium II

Von H.-H. KUHLMANN und H. SCHULTZ

OSRAM-Studiengesellschaft, Augsburg

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

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

A small wire specimen can be heated to high temperatures in liquid Helium II by electric current, and quenched by switching off the current. Experimental details about quenching experiments on tungsten wires ($0,030\text{ mm } \phi$) are given. The quenching speed at 2500°K amounts to about $3 \cdot 10^4^\circ\text{K/sec}$. The temperature, as function of time, was recorded oscillographically during cooling down. This technique is particularly qualified for refractory metals.

Die in Metallen bei hohen Temperaturen gebildeten Leerstellen lassen sich durch schnelles Abkühlen einfrieren¹. Bei Gold² oder Platin³ ist die Versuchstechnik einfach. Es genügt, den Edelmetalldraht an Luft elektrisch zum Glühen zu bringen und durch Eintauchen in Wasser abzuschrecken. Aus der zu beobachtenden Zunahme des elektrischen Widerstandes, die am besten als Restwiderstandszunahme bei der Temperatur des flüssigen Heliums ermittelt wird, gewinnt man ein Relativmaß für die Zahl der ein-

gefrorenen Fehlstellen. Bei den weniger edlen Metallen stört die Möglichkeit einer Reaktion mit Bestandteilen der umgebenden Atmosphäre. Die Vermeidung von möglichen Fremdstoffeinflüssen erfordert größeren Aufwand. Bei den Versuchen von DOYAMA und KOEHLER⁴ sowie von CUDDY und MACHLIN⁵ an Silber befand sich die Probe in einem abgeschmolzenen Glaskolben, der reines gasförmiges Helium und ein Ta- oder Ti-Getter enthielt. Im folgenden werden experimentelle Einzelheiten einer

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

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

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

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

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