

den ist. Das beim $\text{Gd}(\text{BenzNapht})_3$ gemessene Absinken um 20 cm^{-1} liegt noch innerhalb der durch die Breite der Phosphoreszenzbanden verursachten Fehlergrenze von $\pm 30 \text{ cm}^{-1}$.

Auch in den Absorptionsspektren konnte eine kurzwellige Verschiebung der langwelligsten Bande durch Adduktbildung mit Phenanthrolin beobachtet werden, die in Einklang mit einer visuell feststellbaren Farbaufhellung der Tris-Chelate bei Adduktbildung mit Phenanthrolin steht. Ebenso wie im Phosphoreszenzspektrum tritt auch hier die größte Verschiebung beim $\text{Gd}(\text{AcInd})_3$ auf.

Zum Widerstandsverhalten einiger Supraleiter vom β -W-Typ oberhalb der Sprungtemperatur

G. OTTO und E. SAUR

Institut für Angewandte Physik der Universität Gießen
(Z. Naturforsch. **20** a, 975 [1965]; eingegangen am 19. Juni 1965)

An Einkristallen von V_3Si haben BATTERMAN und BARRETT¹ mit RÖNTGEN-Interferenzmethoden martensitische Phasenumwandlungen bei Temperaturen oberhalb der Sprungtemperatur beobachtet, für die inzwischen auch in elektronenmikroskopischen Untersuchungen² sowie durch Messung des Verlaufs der spezifischen Wärme³ Anzeichen gefunden worden sind. Auch an RÖNTGEN-Pulverdiagrammen von V_3Si und Nb_3Sn sind entsprechende Beobachtungen gemacht worden. Im Anschluß an die erste Arbeit¹ hat HAUSER⁴ über sprunghafte Änderungen des elektrischen Widerstandes von V_3Si , V_3Ga , V_3Ge , V_3Sn und Nb_3Sn berichtet, die er mit dieser Phasenumwandlung erklärt. Inzwischen hat HAUSER⁵ jedoch seine Ergebnisse an V_3Si widerrufen. Wegen der Bedeutung der Frage sind Messungen des Widerstandsverlaufs an einer Reihe von Schmelzproben mit β -W-Struktur auch von uns durchgeführt worden, über die hier kurz berichtet wird.

Die Herstellung der benutzten Proben in einem Lichtbogen-Schmelzofen unter Argon ist bereits in anderem Zusammenhang beschrieben worden⁶. Die polykristallinen Proben sind 35 bis 40 mm lang und bei nahezu elliptischem Querschnitt 6 bis 8 mm breit. Die Sprungtemperaturen der meisten Materialien (V_3Ga , Nb_3Sn , Nb_3Al und Nb_3Ga) erreichen erst nach Tempern unter geeigneten Bedingungen die höchsten Werte.

Der für die Messungen benutzte Zwischengebietskryostat besteht aus zwei ineinander gebauten Kupfergefäßen, von denen das äußere vollständig in flüssigen Wasserstoff taucht, auf dessen Temperatur das innere Gefäß mit Hilfe von Heliumgas abgekühlt wird. Dieses dünnwandige, die Probe enthaltende Gefäß besitzt eine Heizwicklung aus Konstantandraht sowie in Bohrungen an beiden Enden je einen Kohlewiderstand zur Temperaturmessung und ist zur raschen Einstellung des

Durch die vorliegenden Untersuchungen konnte die von METLAY⁴ zur Deutung der Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz von $\text{Eu}(\text{Dib})_3$ und $\text{Th}(\text{Dib})_3$ postulierte Anhebung des Triplettzustandes durch Adduktbildung für Phenanthrolin als Koordinationspartner bestätigt werden. Allerdings kann die in⁴ beobachtete Verminderung der Temperaturabhängigkeit durch Adduktbildung nach unserer Ansicht zumindest nicht vollständig auf die beobachtete Anhebung des Triplettzustandes zurückgeführt werden.

⁴ M. METLAY, J. Electrochem. Soc. **111**, 1253 [1964].

thermischen Gleichgewichts dauernd mit Heliumgas gefüllt. Zu Beginn einer Meßreihe wird das Heliumgas aus dem äußeren Gefäß abgepumpt. Anschließend wird mit verschiedenen Heizströmen die Temperatur des inneren Gefäßes mit der Probe stufenweise erhöht. Die Einstellzeit für das thermische Gleichgewicht beträgt etwa 1 min. Die Widerstandsmessungen erfolgen durch Strom- und Spannungsmessung mit insgesamt vier dünnen Strom- und Spannungsdrähten, die mit Leitsilber an den Probenenden befestigt und mit Glasdurchführungen isoliert aus den beiden Gefäßen herausgeführt sind.

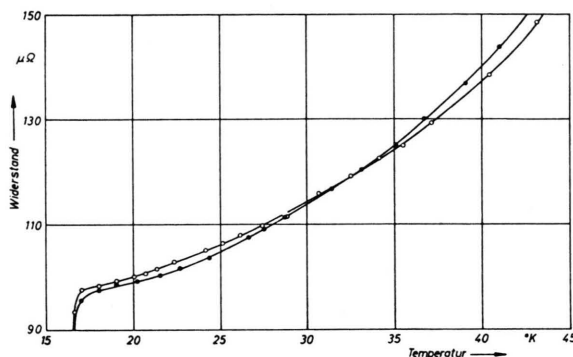


Abb. 1. Temperaturverlauf des Widerstandes einer V_3Si -Schmelzprobe im ungetemperten (○—○—○) und im getemperten (●—●—●, 6 Stdn. bei 1200°C) Zustand.

An keiner der untersuchten Proben (V_3Si , V_3Ga , Nb_3Sn , Nb_3Al und Nb_3Ga) ist die von HAUSER⁴ mitgeteilte sprunghafte Widerstandsänderung oberhalb der Sprungtemperatur beobachtet worden. Als Beispiel sind in Abb. 1 Messungen des Widerstandsverlaufs einer V_3Si -Schmelze im ungetemperten und im getemperten (6 Stdn. bei 1200°C) Zustand von der Sprungtemperatur bis über 40°K wiedergegeben. Der Widerstand nimmt stetig mit der Temperatur zu.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Fraunhofer-Gesellschaft danken wir für die Gewährung von Sachmitteln zur Durchführung dieser Arbeit.

¹ B. W. BATTERMAN u. C. S. BARRETT, Phys. Rev. Lett. **13**, 390 [1964].

² M. J. GORINGE u. U. VALDRE, Phys. Rev. Lett. **14**, 823 [1965].

³ J. E. KUNZLER, J. P. MAITA, E. J. RYDER, H. J. LEVINSTEIN u. F. S. L. HSU, Bull. Amer. Phys. Soc. **10**, 319 [1965].

⁴ J. J. HAUSER, Phys. Rev. Lett. **13**, 470 [1964].

⁵ J. J. HAUSER, Phys. Rev. Lett. **14**, 422 [1965].

⁶ W. KUNZ u. E. SAUR, Proc. 9th. Intern. Conf. Low Temperature Physics (1964, Columbus, Ohio/USA), New York 1965, S. 581.