

d) Fehlerdiskussion

In Abb. 5 sind zu jedem Meßpunkt Fehlerbalken angegeben. Der Gesamtfehler des Druckes setzt sich zusammen aus folgenden Anteilen:

1. Druckdifferenzen zwischen Pb-Probe und Eichsubstanz,

2. Hysterese-Erscheinungen der Phasenumwandlungen,

3. Kraftänderung des Systems beim Einkühlen.

Diese Anteile sollen jetzt einzeln behandelt werden.

d 1) *Druckunterschiede zwischen beiden Proben.* Da in der Zelle keine homogene Druckverteilung herrscht, muß, um die Anwendbarkeit des Verfahrens sicherzustellen, untersucht werden, wie groß die Druckunterschiede zwischen beiden Proben sein können. Dazu wurden einige Experimente gemacht, bei denen zwei Bleiprobe nebeneinanderlagen. Aus den unterschiedlichen Sprungtemperaturen kann jetzt der Fehler durch Druckdifferenzen in verschiedenen Druckbereichen abgeschätzt werden. Als Beispiel einer solchen Messung ist die mit dem schlechtesten Ergebnis in Abb. 7 gegeben; alle anderen derartigen Tests verliefen günstiger. Sie lieferten folgende Ergebnisse von Bedeutung:

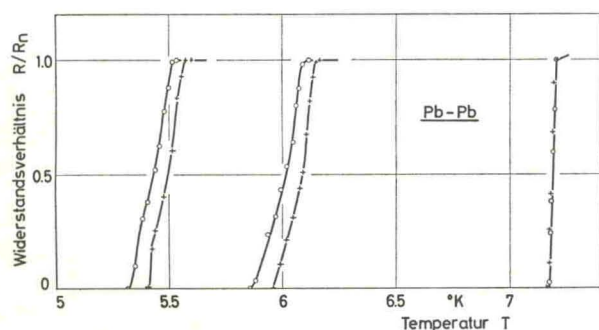


Abb. 7. Messung an einer Pb-Pb-Doppelprobe zur Kontrolle der Druckunterschiede zwischen beiden Proben. + Probe 1; o Probe 2

1. Wie schon oben erwähnt, ändert sich ein einmal eingestelltes Druckprofil bei Drücken über 15 kbar nicht mehr. Es kam in keinem Versuch vor, daß sich bei Erhöhen des Druckes die Lage der beiden Sprungkurven relativ zueinander verschob. Außerdem zeigte sich in den meisten Fällen, daß Strukturen in der Gestalt der Sprungkurven bei Weiterandrücken erhalten blieben.

2. Der Unterschied zwischen den Sprungtemperaturen beider Proben ist stets kleiner als $\frac{2}{3}$ der Breite jeder einzelnen Sprungkurve. Folglich kann man in allen anderen Experimenten die Breite der Bleisprungkurve als Maß des Druckfehlers ansehen.

Dieses Ergebnis ist recht befriedigend. Es zeigt, daß der Druck zwischen beiden Proben nicht stärker variiert, als längs einer Probe zwischen den Potentialabgriffen.

Als weitere Stütze des Meßverfahrens muß wegen der von Experiment zu Experiment verschiedenen Zellengeometrie die Reproduzierbarkeit der Werte dienen. Die Streuung der bei einem bestimmten Druckfixpunkt gemessenen Sprungtemperaturen war jeweils etwa so groß wie die in Tab. 2 angegebenen Breiten der Sprungkurven.

d 2) *Hysterese-Erscheinungen.* Die meisten der in Tab. 1, Spalte 3 aufgeführten Drücke wurden mit anderen Techniken ermittelt als der hier verwendeten; außerdem sind manche beim Andrücken, andere zwischen Andrücken und Entlasten bestimmt worden. Die Differenzen, die dadurch zwischen unseren Umwandlungsdrücken und den aus der Literatur zitierten auftreten — z. B. durch verschiedene Scherkräfte —, sind schwer abzuschätzen, aber wahrscheinlich so klein, daß sie nur wenig zum Gesamtfehler beitragen.

Eine weitere Fehlerquelle besteht darin, daß man die Phasenumwandlungen eventuell überdrückt. Die Größe dieses Fehlers ist abhängig von der speziellen Umwandlung sowie von der Druckerhöhungsrate. Zur groben Kontrolle dieses Effektes dienen die Sprungkurven der Eichsubstanzen, soweit diese supraleitend werden. Es zeigte sich, daß man in ihnen ein empfindliches Meßinstrument für die Druckverteilung in der Zelle zur Verfügung hat. In Abb. 9 (Kurve b) ist die Wismutsprungkurve bei etwa 80 kbar dargestellt. Sie ist deutlich zweigeteilt, wobei jeder Teil einer Phase zugeordnet werden kann (vgl. Teil IIe).¹⁰ Findet man eine solche Übergangskurve, hat man eine Bestätigung dafür, daß der Umwandlungsdruck erstens erreicht und zweitens nicht weit überschritten wurde. Hat dagegen die ganze Probe umgewandelt, so liegt der Verdacht nahe, daß der Umwandlungsdruck überschritten wurde. Die Ergebnisse an den Eichsubstanzen sind in Teil IIe im einzelnen aufgeführt.

Um den Fehler durch etwaiges Überdrücken einer Umwandlung möglichst auszuschließen, wurde jeweils die höchste bei einem Eichpunkt gefundene Sprungtemperatur von Blei ausgewählt — unter den einschränkenden Bedingungen, daß deutliche Beweise für den Einsatz der Umwandlungen vorlagen und daß die Druckgradienten in vernünftigen Grenzen blieben.

d 3) *Kraftänderung beim Einkühlen.* Beim Abkühlen läßt sich eine Änderung der Pressenkraft nicht vermeiden. Zwar wurden die Materialien der einzelnen Pressenteile so gewählt, daß thermische Längenänderungen einen möglichst geringen Einfluß auf die Kraft haben, jedoch ist eine Kompensation der Änderung der elastischen Moduln nicht möglich. Um das Verhalten der Presse in dieser Hinsicht zu untersuchen, wurde folgendes Experiment durchgeführt: Eine bei Zimmertemperatur erzeugte Dehnung des Cu-Be-Topfes wurde nach Einkühlen bei 4,2° K rückgängig gemacht. Zur quantitativen Auswertung waren die DMS vorher in einer speziellen Vorrichtung, die eine bei allen Temperaturen gleiche Dehnung vorgab, bei 4,2° K geeicht worden. Es stellte sich heraus, daß die Dehnung des Cu-Be-Topfes bei 4,2° um 4% abgenommen hatte. Nimmt man eine Zunahme des E-Moduls von Cu-Be um 10% an¹¹, so ergibt sich ein Kraftanstieg beim Einkühlen von etwa 6%. Die Abschätzung ist wegen der vielen eingehenden Meßfehler nicht sehr genau. Einen weiteren Hinweis auf die

¹⁰ Diese Zweiteilung der Sprungkurve ist eine Folge der Zelleigenschaften. Die Druckverteilung längs der Bi-Probe bewirkt die exakte räumliche Trennung der beiden Phasen. Wäre die Phase V in feiner Verteilung vorhanden, was durch Druckspitzen erklärt werden könnte, so müßte in elektrischen Messungen der Übergang zur Supraleitung für die ganze Probe bei 8,5° K beobachtet werden.

¹¹ Eine Zunahme von 10% ist eine grobe Extrapolation des Temperaturganges bei 0° C von $-35,0 \cdot 10^{-5}/\text{grad}$. (Metals Handbook ASM 8. Aufl. Bd. 1, 1961).

Richtung der Kraftänderung erhält man aus den Messungen des el. Widerstandes der Proben. Dieser ist bei Blei nach Wiederaufwärmen auf Zimmertemperatur immer einige Prozent kleiner als vor dem Abkühlen. Das zeigt, daß beim Abkühlen eine kleine Druckerhöhung auftritt, die beim Wiederaufwärmen trotz nachlassender Pressenkraft wegen der Reibungshysterese der Zelle bestehen bleibt.

Diese drei Punkte ergeben zusammen die Fehlergrenzen, wie sie in Abb. 5 eingezeichnet sind. Dabei wurde der Fehler in Richtung höherer Drücke zu 10% angenommen. Darin sind Krafterhöhung beim Abkühlen sowie ein mögliches Überdrücken der Umwandlung enthalten. Da in allen Experimenten der Umwandlungsdruck erreicht wurde und eine Kraftabnahme beim Einkühlen ausgeschlossen werden darf, ist der Fehler zu kleineren Drücken hin gegeben durch die Druckdifferenz zwischen beiden Proben. Diese läßt sich für eine Messung unter dem mittleren Druck $\bar{p}$ aus der Breite der Bleisprungkurve und dem ungefähren Wert des Druckkoeffizienten $(dT_c/dp)_{\bar{p}}$ abschätzen (vgl. II d 1). Die Balken in der T -Richtung geben eine Abschätzung des Temperaturmeßfehlers.

e) Meßergebnisse an den Eichsubstanzen

Wie schon erwähnt, wurde zur Kontrolle des Umwandlungsgrades der Eichproben ihre Übergangstemperatur mitgemessen. Die Ergebnisse zeigten eine hohe Reproduzierbarkeit und geben einen Anhaltspunkt für die Genauigkeit der Druckeichung.

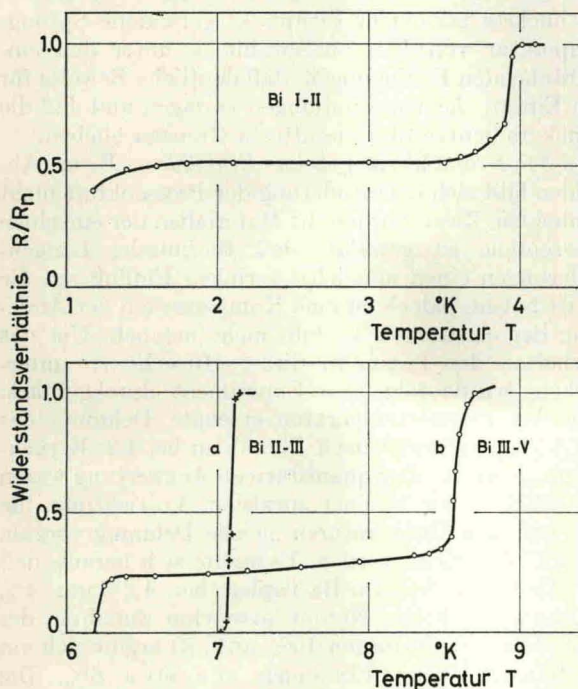


Abb. 8 und 9. Übergangskurven von Wismut. 8 bei 25,4 kbar. 9a bei 27 kbar; 9b bei 78 kbar

Die schönsten Beispiele für teilweise Umwandlung der Eichproben wurden an Wismut gefunden. So ist die Sprungkurve, die auf der Umwandlung Bi I–II gemessen wurde, zweigeteilt (Abb. 8). Der erste Anteil, der bei ungefähr 3,91° K springt, ist wahrscheinlich der Phase Bi II zuzuordnen [26]; der Rest der Probe wird bis 1,2° nicht supraleitend, der Widerstand

scheint aber dann noch einmal abzunehmen. Das deutet darauf hin, daß das Phasendiagramm von Wismut bei tiefen Temperaturen offenbar komplizierter aussieht, als bisher bekannt ist [27]. Leider erwies es sich als schwierig, diese Umwandlung genau einzustellen. Es gelang nur eine Messung bei diesem Fixpunkt; in allen anderen Versuchen wandelten die Proben in die Phase III um, wofür bei dem schmalen Existenzbereich der Phase II wahrscheinlich die Druckerhöhungsrate verantwortlich ist.

Am Bi II–III-Eichpunkt ergaben sich stets durchgehende Sprungkurven bei etwa 7,1° K in guter Übereinstimmung mit CHESTER und JONES [28] (Abb. 9a).

Besonders aufschlußreich sind die Wismutsprungkurven bei der Bi III–V-Umwandlung. Sie zerfallen alle in zwei Teile. Der erste zeigt einen Sprung bei 8,55° K – das ist die Sprungtemperatur der Phase V beim Umwandlungsdruck [11]. Der zweite Teil der Probe wird jeweils bei 6,2° K supraleitend (Abb. 9b). Daraus und mit Kurve a kann man den Druckeffekt der Phase III abschätzen zu

$$dT_c/dp = -1,23 \cdot 10^{-5} \text{ grad/bar.}^{12}$$

Für Thallium wurden in allen Experimenten Sprungtemperaturen von etwa 1,47° K gefunden. Die Proben waren also umgewandelt in die Hochdruckphase [29].

Bei Zinn konnte anhand von T_c jeweils nur eine teilweise Umwandlung in die Phase II festgestellt werden. Der Widerstand begann bei ungefähr 5,4° K abzunehmen, hatte aber bei 1,2° immer noch einen endlichen Wert. Die Gründe hierfür sind in der nur teilweise abgelaufenen Umwandlung bei Zimmertemperatur sowie der möglichen Rückumwandlung beim Abkühlen zu suchen.

III. Zusammenhang zwischen T_c und V für Blei

Für die Theorie ist die Frage interessant, von welchen Parametern der Übergang zur Supraleitung abhängt. Vom Druck p wird vielfach angenommen, daß er nur indirekt über die Volumenänderung auf die Supraleitung einwirkt. Es liegt daher nahe, die Meßergebnisse über dem Volumen V bzw. über der relativen Volumenänderung $\Delta V/V_0$ aufzutragen. Nach der Hypothese von SMITH und CHU [9] sollte sich ein linearer Zusammenhang herausstellen. Eine solche Auftragung wurde hier vorgenommen (Abb. 10). Zur Umrechnung wurden wie bei SMITH und CHU die von BRIDGMAN gemessenen Volumenänderungen von Blei bei Zimmertemperatur und Drücken bis 100 kbar [30] verwendet¹³. In der Tat liegen die Meßpunkte in guter Näherung auf einer Geraden, was andeutet, daß das Volumen als Parameter angemessener ist als der Druck. Allerdings ergibt eine Auftragung von T_c über $\Delta(V^2)/V_0^2$ im Rahmen der Meßgenauigkeit ebenfalls eine Gerade. Nach unserer Meinung ist es daher heute nicht möglich, experimentell zu entscheiden, von welcher Potenz von V die Sprungtemperatur abhängt. Sicher ist lediglich,

¹² Dabei ist allerdings die vereinfachende Annahme gemacht, daß beide Teile der Bi-Probe unter dem Umwandlungsdruck standen.

¹³ Da die Kompressibilitätswerte nur bis 100 kbar vorliegen, wurde der Meßpunkt bei 160 kbar nicht in das $T_c(V)$ -Diagramm eingetragen.