

## Die Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur zur Supraleitung von Blei

A. EICHLER und J. WITTIG

Physikalisches Institut der Universität Karlsruhe

Eingegangen am 19. September 1968

JAN 23 1969

### Pressure Dependence of the Superconducting Transition Temperature of Lead

A high pressure apparatus has been developed which permits the measurement of the electrical resistance up to pressures of 200 kbar at liquid helium temperatures. Special efforts have been made for the accurate determination of the temperature of the sample above 4.2° K. The pressure dependence of the superconducting transition temperature of lead has been redetermined in order to get a well defined internal high pressure manometer for use at low temperatures.

Eine Apparatur wurde konstruiert, die es ermöglicht, auch bei tiefen Temperaturen Drücke bis etwa 200 kbar zu erzeugen. In dieser Presse wurde der  $T_c$ - $P$ -Zusammenhang der Sprungtemperatur von Blei gemessen durch Anschluß an bekannte Druckfixpunkte bei Zimmertemperatur. Dabei wurde besondere Sorgfalt auf die genaue Temperaturbestimmung oberhalb von 4,2° K verwandt. Mit dieser neuen Messung kann Blei als inneres Manometer in Hochdruckexperimenten bei tiefen Temperaturen verwendet werden.

### Einleitung

Die Anwendung sehr hoher Drücke bei tiefen Temperaturen, die in jüngster Zeit bei Untersuchungen zur Supraleitung unter hohem Druck sehr aktuell geworden ist [1–4], erfordert neue Meßmethoden für den Druck in der Zelle. Um die erforderliche Menge an flüssigem Helium auf die Größenordnung von einigen Litern zu beschränken, müssen die Apparaturen klein bleiben, was bedingt, daß auch die Druckzellen für Drücke von etwa 100 kbar und mehr sehr klein gehalten werden müssen. Damit wachsen die Schwierigkeiten der Druckbestimmung aus der Pressenkraft stark an. Auf diese Schwierigkeiten wird bei der Beschreibung der hier durchgeführten Experimente näher eingegangen.

Ein besseres Verfahren zur Druckbestimmung ist die Verwendung einer Eichsubstanz, die neben der Probe in der Druckzelle montiert ist und als internes Manometer dient. Für Untersuchungen im Bereich der Helium-Temperaturen scheint Blei als Eichsubstanz besonders geeignet, da nämlich die Übergangstemperatur zur Supraleitung von Blei genügend stark druckabhängig ist, um eine Druckmessung mit befriedigender Genauigkeit zu gestatten. Die weiteren Vorteile von Blei sind:

1. Bis 160 kbar erleidet Blei keine Phasenumwandlung, so daß bis dorthin ein stetiger Verlauf  $T_c(p)$  vorliegt.

2. Über den ganzen für uns verfügbaren Druckbereich bleibt  $T_c$  oberhalb der Temperaturgrenze für He<sup>4</sup>.

3.  $T_c(0)$  von Blei ist unempfindlich gegen Kaltverformung der Bleiprobe [5]. Blei kann also auch in solchen Experimenten als Manometer verwendet werden, bei denen der Druck bei 4,2° K geändert wird.

Von Nachteil scheint zunächst der etwas unbequeme Temperaturbereich zwischen 4,2° K und 7,2° K zu sein. In dieser Arbeit wird beschrieben, wie durch geeignete Konstruktion der Druckapparatur Temperaturdifferenzen zwischen Druckzelle und Thermometer vermieden werden.

Die Druckabhängigkeit der Sprungtemperatur von Blei wurde schon von mehreren Autoren untersucht, in den meisten Fällen jedoch nur im unteren Druckbereich bis 40 kbar [6–10]. Eine vorläufige Eichung bis etwa 150 kbar liegt in der Arbeit von WITTIG vor [11]. Die bei dieser Untersuchung verwendete

Technik, bei Zimmertemperatur Kraft anzulegen und mit einer Schraube zu arretieren (clamp-Technik), ergibt beim Verschrauben leicht unkontrollierbare Kraftänderungen. Die eingestellten Drücke wurden über bekannte Phasenumwandlungen bei Zimmertemperatur bestimmt. Dabei besteht die Gefahr, insbesondere bei etwas verzögerten Phasenumwandlungen zu hohe Drücke einzustellen.

Die Arbeit, über die hier berichtet wird, versucht die vorläufige Eichung von WITTIG zu verbessern. Um von den Nachteilen der clamp-Technik frei zu kommen, wurde eine neue Apparatur gebaut, die im ersten Teil der Arbeit beschrieben ist. Der zweite Teil gibt die Druckeichung der Bleiprobe und eine kritische Diskussion der mit der verbesserten Technik erreichten Genauigkeit.

### I. Apparatur

#### a) Presse

Der in Abb. 1 gezeigten Presse liegt als Prinzip eine einfache Schraubtechnik zugrunde, deren wesentlicher Vorteil – insbesondere gegenüber Hebelapparaturen – der große verfügbare Hub ist.

Zwei starke Flansche aus austenitischem Cr-Ni-Stahl (7 und 11)<sup>1</sup> können durch drei Schraubpaare (5) aufeinander zu bewegt werden. In den unteren der beiden Flansche ist ein Topf aus übervergütetem Kupfer-Beryllium eingeschraubt (12), in welchem zwei Druckstempel (14) liegen. Die Kraftübertragung vom oberen Flansch auf die Druckstempel erfolgt über ein Widerlager aus Cu-Be (8), eine Stahlkugel (10) und einen Führungskolben aus Cu-Be (13), der gut in den Topf eingepaßt ist, damit ein Verkappen der Druckstempel gegeneinander vermieden wird. Die Stahlkugel dient zur Zentrierung der beiden Flansche und als Gelenk. Sie kann kleine Fehljustierungen des unteren Flansches aufnehmen, der frei verschiebbar auf den Schrauben liegt. Die ganze Presse hängt an dem mittleren Tragrohr (1) – einem 72 cm langen Contracid-Rohr von nur 0,5 mm Wandstärke und einem Durchmesser von 16 mm, an das oben ein stärkeres Edelstahlrohr angesetzt ist<sup>2</sup>. Dieses ist

<sup>1</sup> Die hier in Klammern angegebenen Zahlen beziehen sich auf Abb. 1.

<sup>2</sup> Dieser Aufbau der Rohre wurde gewählt, um bei ausreichender Stabilität die Wärmeleitung über die Rohre möglichst klein zu halten.



drehbar durch die Abdeckplatte des Kryostatenkopfes vakuumdicht durchgeföhrt, so daß die ganze Apparatur um die Mittelachse geschwenkt werden kann.

Mit zwei ähnhch zusammengesetzten Rohren (2), in die unten noch Imbus-Schraubköpfe (4) eingelötet wurden, lassen sich die Schraubbolzen (5) drehen, die

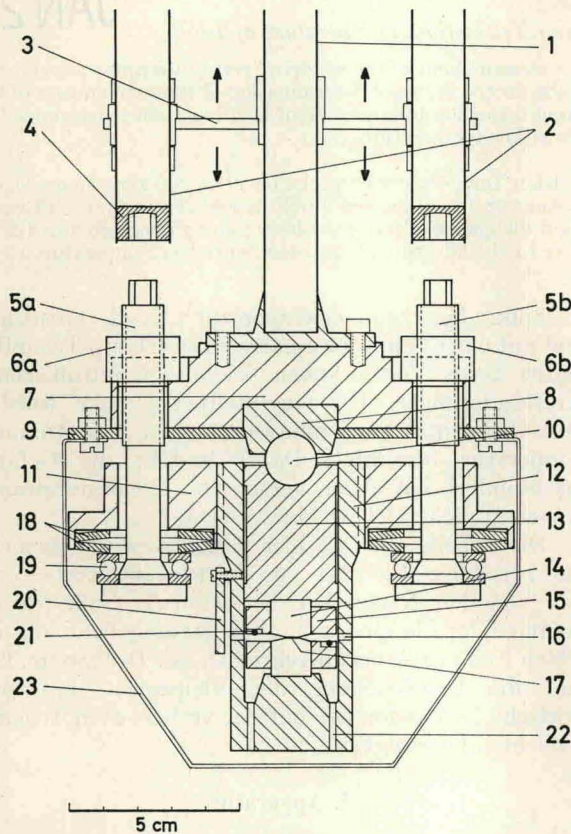


Abb. 1. Querschnittszeichnung der Presse. 1 Tragrohr (Contracid), 2 Drehrohre (Contracid), 3 Führung der Drehrohre (Messing), 4 Imbus-Schraubkopf (dient als Steckschlüssel), 5 Schraubbolzen (Cu-Be), 6 Mutter (Cu-Be): a Rechtsgewinde, b Linksgewinde, 7 Oberer Flansch (V4A), 8 Widerlager (Cu-Be), 9 Kupferplatte als oberer Abschluß des Cu-Käfigs (23), 10 Gelenkkugel (Wälzlagerstahl), 11 Unterer Flansch (V4A), 12 Cu-Be-Topf, 13 Führungskolben (Cu-Be), 14 Oberer Druckstempel (Hartmetall), 15 Schrumpfring (Cu-Be), 16 Bohrung für Kontaktdrähte, 17 Druckzelle, 18 Tellerfedern (Federstahl), 19 Kugellager, 20 Cu-Be-Plättchen für Kompensations-DMS, 21 Thermoresistor, 22 Bohrungen für Probenmontage, 23 Kupferkäfig zur Temperaturhomogenisierung

am Gewindeende einen Sechskant tragen. Die Schraubköpfe sind kugelgelagert (19), die Muttern (6) im oberen Flansch gegen Verdrehung gesichert eingesetzt. Diese Anordnung soll gewährleisten, daß beim Drehen der Schrauben möglichst kein Drehmoment auf den frei beweglichen unteren Flansch und damit auf den unteren Druckstempel übertragen wird. Außerdem wurde jeweils gegenüber einer Schraube mit Rechtsgewinde (a) eine solche mit Linksgewinde (b) angeordnet. Dadurch erreicht man, daß sich beim gleichzeitigen und gleichmäßigen Anziehen bzw. Lösen zweier solcher Schrauben die Drehmomente gegenseitig nahezu aufheben und daß das Tragrohr nur den kleinen überschüssigen Anteil aufzunehmen hat.

Das aufzuwendende Drehmoment beim Anziehen einer einzelnen Schraube beträgt selbst unter hohen Belastungen nicht mehr als 150 bis 200 kpcm. Um Leichtgängigkeit der Schrauben auch bei tiefen Temperaturen zu erzielen, wurde als Schmiermittel eine Mischung aus Trockenmolykote und Teflon verwendet, die sich sehr bewährt hat.<sup>3</sup> Damit man die Schraubpaare nacheinander anziehen kann, muß man die Drehrohre umstecken können. Dafür ist die Apparatur drehbar aufgehängt; ein Justiersechskant auf dem Kryostatenkopf ermöglicht genaues Schwenken um jeweils 60°. Die Dosierbarkeit der Kraft läßt sich etwas variieren durch geeignete Wahl der Tellerfedern (18). Die Tellerfedern sind ein wesentlicher Bestandteil der ganzen Presse. Als weichste Stelle sind sie mit ihrer Federkonstante bestimmend für kleine Kraftänderungen des Systems. Sie wurden mit der Absicht eingebaut, den Hub des Systems zu vergrößern und zu vermeiden, daß beim Anziehen eines zweiten Schraubpaars ein schon angespanntes wieder entlastet und die ganze Kraft schließlich immer nur von einem Schraubpaar getragen würde. Meistens wurden Tellerfedern verwendet, die bei etwa 1,50 t flachgedrückt waren. In einigen Experimenten, bei denen nur kleine Drücke erzeugt werden sollten, kamen weichere Federn mit dem gleichen Gesamthub zum Einsatz.

#### b) Kraftmessung

Zur Bestimmung der Pressenkraft sind an zwei gegenüberliegenden Stellen der Außenseite des Cu-Be-Zylinders (12, Abb. 1) Dehnungsmeßstreifen (DMS) aufgeklebt.<sup>4</sup> Sie sind zusammen mit zwei Kompensationsstreifen auf einem unverspannten Cu-Be-Plättchen (20) zu einer Vollbrücke geschaltet, so daß die Temperaturabhängigkeit der DMS-Widerstände kompensiert ist. Die Verstimmung der Brücke, die ein Maß für die Dehnung der Wand des Cu-Be-Topfes ist, wird mit einem Gleichspannungsverstärker (Keithley 149) gemessen. Die Empfindlichkeit bei Zimmertemperatur beträgt etwa 300  $\mu\text{V}$  pro Tonne aufgewendeter Pressenkraft bei einem Meßstrom von etwa 12 mA.

Es stellt sich heraus, daß sich in unserer Anordnung mit normalen metrischen Schrauben (M 12) 10 t Gesamtlast ohne bleibende Verformung erreichen lassen. Die unter Höchstlast bei Zimmertemperatur auftretenden plastischen Verformungen führen zu einer Kraftabnahme von weniger als 3%.

#### c) Gesamtanordnung, Kryostat

Die gesamte Presse hat eine Masse von ungefähr 5 kg. Sie hängt am Tragrohr in ein 85 cm langes gläsernes Heliumdewar mit 14 cm Innendurchmesser. Dieses ist von einem weiteren Dewargefäß für flüssige Luft umgeben. Um Apparatur und Glasgefäß von 80° K auf 4,2° K abzukühlen, benötigt man 1,5 bis 2 l flüssiges Helium. In einem Experiment wurden durch-

<sup>3</sup> Die Qualität der Teflonschmierung hängt sehr stark von dem benutzten Fabrikat ab. "Fluoro Glide" — Film Bonding Grade — Teflonspray der Fa. Chemplast, Wayne, New Jersey, USA, gibt eine ausgezeichnete dauerhafte Schmierwirkung. Bei zu reichlicher Anwendung sind die Schrauben sogar nicht mehr selbsthemmend.

<sup>4</sup> SR 4 Phenolharz DMS (120  $\Omega$ ) der Hottinger Baldwin Meßtechnik GmbH, Darmstadt. Kleber: Phenolharz Klebstoff BC 6035.



schnittlich 5 l flüssiges Helium verbraucht. Eine Roots-pumpen-kombination mit einem Saugvermögen von  $250 \text{ m}^3/\text{h}$  bei  $5 \cdot 10^{-2}$  Torr dient als Helium-pumpe; die tiefste damit erreichbare Temperatur beträgt etwa  $1,20^\circ \text{ K}$ .

Zur Temperaturmessung werden *Allen-Bradley* Kohleresistoren ( $100 \Omega$ ) verwendet, die mit einem *Honeywell* Germanium-Resistor geeicht wurden. Außerdem wurden die Resistoren von Zeit zu Zeit anhand der Sprungpunkte von Blei, Zinn und Thallium sowie des Siedepunktes von Helium auf ihre Reproduzierbarkeit überprüft. Zur Temperaturmessung wird später noch etwas zu sagen sein.

Die Verdampfungsrate der Anordnung beträgt drei Stunden nach dem Überfüllen im stationären Zustand etwa 180 l Gas ( $0,25 \text{ l}$  flüssiges Helium) pro Stunde. Das entspricht einer zugeführten Wärmeleistung von ungefähr  $0,2 \text{ W}$ . Die beim Drehen der Schrauben entstehende Reibungswärme wurde in einer groben Abschätzung zu weniger als  $40 \text{ Wsec}$  pro Umdrehung bestimmt, d. h. bei einer Umdrehung verdampfen etwa  $16 \text{ cm}^3$  flüssiges Helium. Für Messungen oberhalb  $4,2^\circ \text{ K}$  kann die Presse bis maximal  $15 \text{ cm}$  über ihre tiefste Aufhängung hochgezogen werden, so daß sie über den Heliumspiegel im Gasraum zu hängen kommt. Die Verdampfungsrate bei solchen Messungen ist so gering, daß eine normale Heliumfüllung etwa einen Tag reicht.

#### d) Druckzelle

Das Kernstück der Apparatur sind die Druckstempel und die Druckzelle (17 in Abb. 1). Hier wurde die auf BRIDGMAN zurückgehende "opposed-anvil" Technik verwendet, wobei auf den Erfahrungen von WITTIG [12] aufgebaut werden konnte. Zwischen zwei allseitig geschliffenen Druckstempeln aus Hartmetall (Widia GT 05 der *Fa. Fried. Krupp*, Essen oder Tizit MP 850 der *Fa. Metallwerk Plansee*, Reutte, Tirol<sup>5</sup>), die zur Erhöhung der Belastbarkeit noch in gehärtete Cu-Be-Ringe (15) eingeschrumpft sind, wird eine scheibenförmige Druckzelle zusammengepreßt. Die Druckzelle (Abb. 2) — Durchmesser  $3,5 \text{ mm}$ , Dicke  $0,25 \text{ mm}$  — besteht aus einem Pyrophyllitring, in den zwei Specksteinscheibchen eingepaßt sind. Zwischen diesen Scheibchen liegen die Proben,  $20 \mu\text{m}$  dünne Metallstreifen,  $1,8 \text{ mm}$  lang und etwa  $0,1 \text{ mm}$  breit, die mit einer Rasierklinge aus gewalzten Folien ausgeschnitten wurden. Bei der hier verwendeten Doppelprobentechnik werden zwei Proben parallel in die Zelle gelegt, und ihre Enden auf einer Seite übereinandergebogen, so daß sie ein V bilden. Die elektrische Kontaktierung erfolgt über  $50 \mu\text{m}$  dicke Platindrähte, deren flachgewalzte Enden um die Proben geschlungen werden. Die Kontaktdrähte sind durch Nuten im Pyrophyllit aus der Zelle geführt und auf Kupferzuleitungen angelötet. Der Pyrophyllitring ist auf den mit Araldit isolierten Druckstempel aufgeklebt, die Specksteinscheibchen liegen frei darinnen. In allen weiteren Details ist die Probenpräparation wie die bei WITTIG [11, 12] angegebene. Dieser Druckzellentyp hat sich bei allen Experimenten bewährt, in denen der Druck bei Zimmertemperatur geändert wurde. Fast alle Versuche jedoch, den Druck bei  $80^\circ$  oder

$4,2^\circ \text{ K}$  zu erhöhen oder wegzunehmen, führten zur völligen Zerstörung der Zelle. Wegen des kleinen Verhältnisses von Außen- zu Innendurchmesser des Pyrophyllitringes treten sehr hohe Druckgradienten in der Dichtungszone auf. Druckzellen vom Drickamer-Typ [13], die eine breitere Dichtungszone benutzen, erlauben Druckänderungen bei  $77^\circ \text{ K}$  [14]. Da für die hier vorliegende Arbeit Druckänderungen bei tiefen Temperaturen nicht nötig waren, wurde das Problem vorläufig nicht weiter bearbeitet.

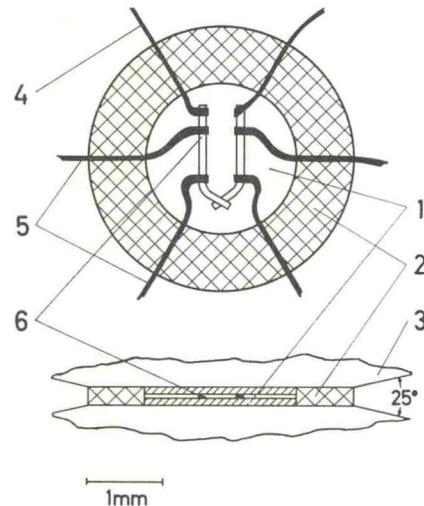


Abb. 2. Druckzelle und Probenanordnung. 1 Unteres Specksteinscheibchen, 2 Pyrophyllitring, 3 Druckstempel (Profil), 4 Stromzuführung, 5 Potentialsonden, 6 Probe

#### e) Elektrische Widerstandsmessung

In Strom-Spannungsmessungen erhält man den elektrischen Widerstand der Proben in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Dabei muß der Meßstrom so klein gewählt sein, daß beim Übergang der Proben zur Supraleitung kein Fehler durch Heizeffekte auftritt (el. Leistung etwa  $10^{-9} \text{ VA}$ ). Die Spannungen, die im Restwiderstandsgebiet der Proben die Größenordnung  $1 \mu\text{V}$  haben, werden mit einem Keithley 148 Nanovoltmeter aufgenommen. Mit besonderer Aufmerksamkeit wurde geprüft, ob der Probenstromkreis elektrischen Kontakt zu den Druckstempeln hat oder während des Experimentes bekommt. Ein solcher Kontakt kann bei sorgfältiger Präparation der Druckzelle praktisch erst dann auftreten, wenn bei Drücken über  $160 \text{ kbar}$  die Hartmetallstempel stark plastisch verformt werden.

Um eine Verbreiterung oder Verschiebung der Sprungkurven durch größere Magnetfelder zu vermeiden, sind die Teile der Apparatur soweit wie möglich aus nichtmagnetischen Werkstoffen hergestellt. Mit einem Magnetfeldmesser (Förstersonde) ließ sich am Probenort eine geringe Verzerrung des Erdfeldes, aber keine Änderung im Absolutbetrag der Feldstärke feststellen. Die beim Schleifen magnetisch aufgespannten Druckstempel brachten eine große Magnetisierung mit. Sie wurden in einem  $50 \text{ Hz}$ -Wechselfeld der Maximalfeldstärke  $1800 \text{ Oe}$  abmagnetisiert, bis mit der Förstersonde an der Oberfläche der einzelnen Stempel weniger als  $3 \text{ mOe}$  gemessen wurden. Als Kontrolle des Magnetfeldes der Stempel im zusammengebauten Zustand dient die Lage und Breite der

<sup>5</sup> Tizit MP 850 zeigte bei Heliumtemperaturen bis herab zu  $1,2^\circ \text{ K}$  keine Widerstandsänderung verursacht durch supraleitende Bestandteile.



Sprungkurve von Zinn (ebenso von Pb und Tl) nach beendetem Hochdruckexperiment. Nach Abmagnetisieren der Stempel liegt die Sprungkurve bei  $3,72^\circ\text{K}$  und ist etwa  $4/100$  grad breit<sup>6</sup>. Die Abmagnetisierung wird vor jedem Experiment wiederholt, da die Druckstempel unter der hohen mechanischen Beanspruchung bei mehrfachem Anlegen des Druckes eine Vorzugsmagnetisierung in ihrer Längsachse erhalten. Wir nehmen trotzdem an, daß auch unter Druck keine größeren Magnetfelder zwischen den Stempeln auftreten als im entlasteten Zustand.

#### f) Temperaturbestimmung

Wie schon oben erwähnt, wurde die Temperatur mit *Allen-Bradley*-Kohlewiderständen gemessen. Damit die Resistoren so gut wie möglich die Temperatur der Druckzelle signalisierten, wurden sie in Kupferband eingewickelt und oben auf den Schruppfingen (15 in Abb. 1) angeklemt.

In den meisten Experimenten genügte ein Thermoresistor am unteren Druckstempel; lediglich in einigen Kontrollversuchen kamen zwei Resistoren zur Verwendung. Dabei stellte sich heraus, daß bei Messungen im Gasraum zwischen beiden Meßstellen trotz des massiven Cu-Be-Topfes, der die Druckstempel umschließt, unerwartet große Temperaturdifferenzen ( $0,1$  bis  $0,4^\circ\text{K}$ ) auftreten konnten. Zur Beseitigung dieser Schwierigkeit wurde die Presse mit einem Käfig (9 und 23, Abb. 1) aus hochleitfähigem Kupferband umgeben ( $\lambda/T = 2,1\text{ W/cm} \cdot \text{grad}^2$  bzw.  $3,5\text{ W/cm} \cdot \text{grad}^2$  nach Tempern), der als Wärmekurzschluß dient und die Temperatur im Innern homogenisiert. Danach wurden keine größeren Temperaturunterschiede als  $1/100$  grad im Bereich von  $4,2$  bis  $9^\circ\text{K}$  zwischen beiden Meßstellen gefunden.

## II. Bleichung

### a) Schwierigkeiten der Druckbestimmung

Eine gebräuchliche Methode der Druckeichung in verschiedenen Hochdruckapparaturen ist der Vergleich des Zellendruckes mit der aufgewendeten Pressenkraft. Ein solches Verfahren führt bei oben beschriebener Zelle aus mehreren Gründen nicht zu exakten Ergebnissen.

Erstens läßt sich der Zellendruck nicht einfach als Quotient aus Pressenkraft und Querschnittsfläche der Zelle berechnen, da er nicht homogen verteilt ist. Er muß am Zellenrand etwa dem Atmosphärendruck gleich und folglich im Zentrum der Zelle größer als der mittlere Druck  $\bar{p} = K/F$  sein. Die Druckverteilung über einem Zellendurchmesser kann man als parabel- oder glockenförmig annehmen. Die Drucküberhöhung in der Mitte  $p(r=0)/\bar{p}$  hängt ab vom Verhältnis Durchmesser zu Dicke der Zelle. Infolge der Herstellungstoleranz der Zellenteile führt das zu verschiedenen Werten der Drucküberhöhung für jeden einzelnen Versuch. Hinzu kommt noch, daß sich die Druckstempel von Experiment zu Experiment ein wenig verformen, so daß schließlich die Geometrie der Zelle nicht über alle Druckexperimente die gleiche ist.

<sup>6</sup> Unter der Breite einer Sprungkurve wollen wir hier wie im folgenden das Temperaturintervall verstehen, in dem der Widerstand der Probe von 10 auf 90% des Restwiderstandes zunimmt.

Als zweites ist das Andrücken ein nicht reproduzierbarer Vorgang. Nach der Montage stellt die Zelle eine ziemlich lockere Packung dar. Die Dichte ist wegen der eingebauten Luft und der Materialinhomogenitäten ungleichmäßig verteilt. Beim ersten Druckanlegen beginnt der Speckstein zu fließen und grobe Dichteunterschiede auszugleichen. Dieser Vorgang ist nach den hier gemachten Erfahrungen bei 15 bis 20 kbar abgeschlossen. Dann hat sich die Zelle formiert, und ein Fließen findet in dem Maße nicht mehr statt. Dichteunterschiede, die bis dahin nicht ausgeglichen sind, bleiben bis zu den höchsten erreichbaren Drücken erhalten und überlagern sich als zusätzliche Druckinhomogenitäten dem Parabelprofil der Druckverteilung. Diese Druckabweichungen sind in ihrer absoluten Größe nahezu unabhängig vom angelegten mittleren Druck; das bedeutet, daß die relative Abweichung zu höheren Drücken hin kleiner wird. Man erkennt daran, daß unsere Druckzelle besser für sehr hohe als für niedrige Druckbereiche geeignet ist. Unterhalb von 15 kbar ist bei den angegebenen Maßen der Zelle ein zuverlässiges Messen unmöglich, da hier die Abweichungen durch Druckinhomogenitäten mit dem mittleren Druck vergleichbar werden.

Als weiterer Effekt von Einfluß auf die Druckverteilung ist das Ausbrechen des Materials am Rand der Zelle zu nennen. Auch das ist ein Vorgang, der sich beim ersten Anlegen des Druckes in den unteren Druckbereichen abspielt. Dabei bröckelt ein von Versuch zu Versuch verschiedener Anteil des Pyrophyllitringes nach außen weg. Dieser Verlust an tragender Substanz bewirkt eine größere Drucküberhöhung und einen schärferen Gradienten.

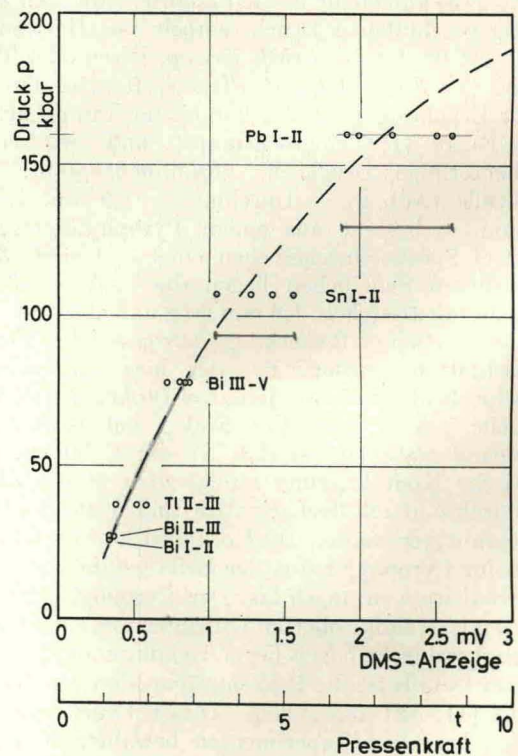


Abb. 3. Zusammenhang zwischen Zellendruck und Pressenkraft. Die Meßpunkte stellen voneinander unabhängige Experimente dar. Die Verstimmung der DMS-Brücke ist der Kraft proportional;  $300\ \mu\text{V}$  entsprechen einer Kraft von etwa einer Tonne



Alle diese Erscheinungen führen dazu, daß der Zusammenhang zwischen dem Druck am Probenort<sup>7</sup> und der Pressenkraft nicht reproduzierbar ist. Das wird illustriert durch die Abb. 3, in der für verschiedene Experimente aufgetragen ist, bei welcher Pressenkraft eine Phasenumwandlung bekannten Druckes beobachtet wurde.

### b) Prinzip der Druckeichung

Die fehlende Reproduzierbarkeit im Kraft-Druck-Zusammenhang zeigt eindringlich die Notwendigkeit eines inneren Manometers auf. Aus den in der Einleitung angeführten Gründen bietet sich als druckabhängige Meßgröße speziell für Tieftemperaturexperimente die Sprungtemperatur  $T_c$  von Blei an. Ihre Druckabhängigkeit soll auf folgende Weise bestimmt werden:

Nach der in Teil Id) beschriebenen Doppelprobentechnik wird neben die Bleiprobe eine Probe einer Eichsubstanz gelegt, die bei einem bekannten Druck bei Zimmertemperatur eine Phasentransformation erleidet. Damit diese Umwandlung in elektrischen Messungen gut zu beobachten ist, muß sie sich in einer sprunghaften Änderung des elektrischen Widerstandes äußern.

An die Zelle wird nun die Kraft in Schritten von 300 kp angelegt, worauf jeweils kurze Wartezeiten von ein bis zwei Minuten folgen, damit sich in der Zelle ein Gleichgewichtszustand einstellen kann. Bei Annäherung an eine Phasenumwandlung in der Eichsubstanz wird diese Rate stufenweise bis auf etwa 30 kp pro Schritt herabgesetzt. Sobald das erste Einsetzen der Transformation zu bemerken ist, wird die Belastung nicht mehr verändert. Danach kann sofort eingekühlt und die Sprungtemperatur von Blei gemessen werden. Man erhält auf diese Weise eine Zuordnung von  $T_c$  zu den entsprechenden Umwandlungsdrücken der Eichsubstanzen bei Raumtemperatur.

Eine Zusammenstellung der aus der Literatur bekannten Eichsubstanzen und ihrer Umwandlungsdrücke ist in Tab. 1 gegeben. Namentlich bei den höheren Umwandlungsdrücken herrschen noch relativ große Differenzen zwischen den Angaben der verschiedenen Autoren. Diese Drücke müssen auch heute noch als nicht endgültig festgelegt betrachtet werden.

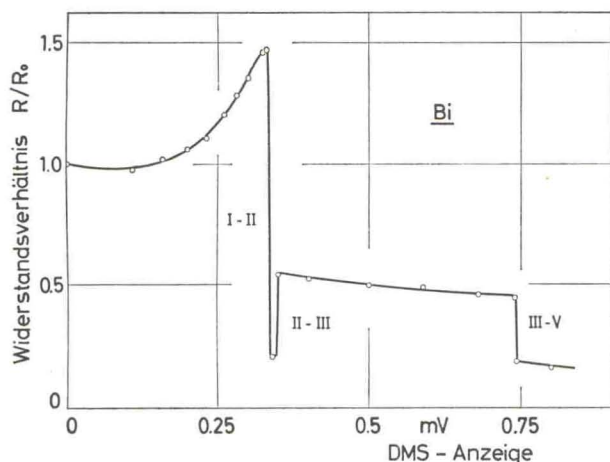


Abb. 4. Widerstandsverlauf von Wismut über der Pressenkraft

<sup>7</sup> Darunter ist der über die Länge zwischen den Potentialsonden gemittelte Druck zu verstehen.

Das bedeutet, daß eine Absolutbestimmung des Druckes nach obigem Verfahren nur vorläufigen Charakter besitzt. Da aber die gemessenen Sprungtemperaturen direkt den Phasenumwandlungen zugeordnet sind, wird bei einer Neubestimmung der Umwandlungsdrücke auch die Eichkurve  $T_c(p)$  korrigiert.

Unter den Eichsubstanzen ist Wismut besonders gut geeignet, weil es im verfügbaren Druckbereich allein drei Umwandlungen erleidet, die im Widerstandsverlauf deutlich markiert sind (Abb. 4). Auch Tl zeigt eine gut auflösbare Widerstandsänderung. Bei Zinn dagegen beträgt die Widerstandszunahme nur etwa 5% und ist daher schwer zu bemerken. Das kann dazu führen, daß beim Anlegen der Kraft der Umwandlungsdruck überschritten wird<sup>8</sup>.

Tabelle 1. Umwandlungsdrücke von Eichsubstanzen

Eichsubstanz	Phasenumwandlungen	Umwandlungsdruck bei Raumtemperatur (in kbar)	Widerstandsänderung
Wismut	I—II	25,3 .. 25,5 [15]	Abfall 1 : 0,15
		25,4 ± 0,09 [16]	
		26,2 ± 0,8 [17] <sup>a</sup>	
	II—III	26,9 ± 0,19 [16]	Anstieg 1 : 2,3
		29,1 ± 0,8 [17]	
	III—V	90 [13]	Abfall 1 : 0,5
81—82 [18]			
78—82 [19]			
75,7 ± 1,3 [17]			
Thallium	II—III	36,7 ± 0,1 [16]	Abfall 1 : 0,7
		35,4 ± 2,1 [17]	
Zinn	I—II	113 — 115 [21]	Anstieg 1 : 1,05
		107 [22]	
		92 ± 3 [17, 23]	

<sup>a</sup> Dieser Arbeit sind jeweils die beim Andrücken bestimmten Werte der Umwandlungsdrücke entnommen.

### c) Meßergebnisse an Blei

Die nach dem oben besprochenen Verfahren gewonnene Druckabhängigkeit der Sprungtemperatur von Blei ist in Abb. 5 und Tab. 2 angegeben.

Tabelle 2. Druckabhängigkeit der Sprungtemperatur von Blei

Phasenumwandlung	Hier gewählter Wert des Umwandlungsdruckes (kbar)	Sprungtemperatur <sup>a</sup> von Blei (°K)
	0	7,20 ± 0,02
Bi I—II	25,4 [16]	6,21 ± 0,02
Bi II—III	26,9 [16]	6,15 ± 0,04
Tl II—III	36,7 [16]	5,79 ± 0,06
Bi III—V	78 [19]	4,70 ± 0,04
Sn I—II	107 [22]	4,16 ± 0,06

<sup>a</sup> Als Sprungtemperatur sei die Mitte der Sprungkurve definiert ( $R/R_n = 0,5$ ). Das entspricht etwa einer Mittelung über die verschieden stark komprimierten Teile der Probe.

Neben der Sprungtemperatur sind in Tab. 2, Sp. 3 auch noch die Breiten der Sprungkurven angegeben.

<sup>8</sup> Eine wertvolle Ergänzung der durch oben besprochene Umwandlungen definierten Druckskala stellen die beiden Phasenübergänge in Barium bei 55 und 140 kbar dar [13, 17, 20]. Leider ist es uns nicht gelungen, eine erfolgreiche Messung an Barium zu machen, da bei der Kleinheit der Proben jeder Kontakt mit Luft oder Wasser zur sekundenschnellen völligen Zerstörung des Bariumstreifens führt.



Zu jedem Druckfixpunkt wurden mindestens drei unabhängige Messungen gemacht (Ausnahme Bi I–II; vgl. Teil IIe). Bei der Angabe der Sprungtemperaturen wurde dem Experiment das meiste Gewicht verliehen, bei dem der Druck allem Anschein nach dem Umwandlungsdruck am nächsten kam; in den meisten Fällen war das jeweils die höchste an einem Eichpunkt gemessene Sprungtemperatur. Die zugehörigen Übergangskurven zeigt Abb. 6. Um eine Auftragung

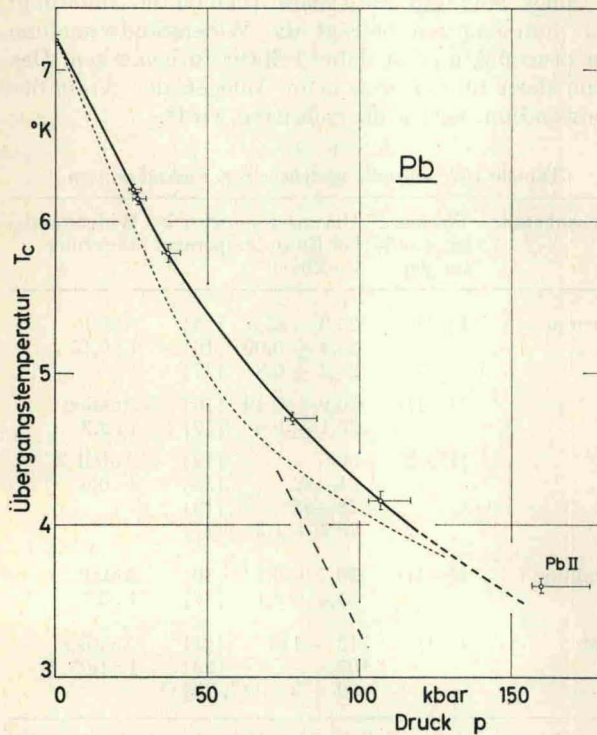


Abb. 5. Druckabhängigkeit der Sprungtemperatur von Blei. Die dünn gestrichelte Kurve zeigt zum Vergleich die vorläufige  $T_c(p)$ -Eichung von WIRTIG [11]

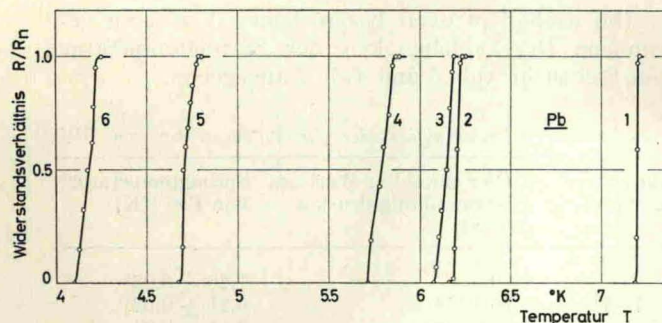


Abb. 6. Die zu den Meßpunkten in Abb. 5 gehörenden Sprungkurven von Blei (vgl. Tab. 2): Kurve 2  $p = 25,4$  kbar, 3  $p = 27$  kbar, 4  $p = 37$  kbar, 5  $p = 78$  kbar, 6  $p = 107$  kbar, 1 nach Entlasten auf  $p = 0$

der Sprungtemperatur über dem Druck vornehmen zu können, mußte hier eine Auswahl zwischen den in Tab. 1, Spalte 3 aufgeführten Druckwerten getroffen werden (s. Tab. 2, Sp. 2). Bis 37 kbar werden die Werte von KENNEDY und LAMORI angegeben, die eigens zur Verwendung als Eichpunkte ermittelt wurden und daher auch in vielen Hochdruckarbeiten als Druckskala dienen. Schwieriger ist es, zwischen den einzelnen Werten der beiden hohen Umwandlungs-

drücke zu entscheiden. Es ist wahrscheinlich, daß die Drücke der älteren Angaben zu groß sind. Demnach müßten die niedrigsten Werte in Tab. 1 dem wahren Umwandlungsdruck am nächsten kommen. Auf der anderen Seite scheint aber das Verfahren von JEFFERY et al. [17], Drücke anhand von theoretisch berechneten Kompressibilitäten von NaCl zu bestimmen, noch nicht genügend gesichert (vgl. LARSON et al. [24], sowie HAYGARTH et al. [20]), so daß hier den oben angegebenen mittleren Druckwerten der Vorzug gegeben wurde.

Blei erleidet selbst eine Phasenumwandlung bei ungefähr 160 kbar [13]. Dort wurde wiederholt eine Sprungtemperatur von  $3,6^\circ\text{K}$  gemessen, die der Hochdruckphase zuzuordnen ist (letzter Punkt in Abb. 5). Extrapoliert man den im Druckbereich bis 100 kbar gewonnenen  $T_c$ - $p$ -Zusammenhang bis 160 kbar, so erkennt man, daß sich die Übergangstemperatur von Blei an der Phasenumwandlung nicht stark ändert. Wie groß der geringfügige Anstieg der Übergangstemperatur genau ist, wurde nicht untersucht. Deshalb wird dieser Punkt noch nicht als Eichpunkt verwendet.

Von besonderem Interesse ist die Anfangssteigung der  $T_c(p)$ -Kurve. Man kann sie aus der Auftragung in Abb. 5 entnehmen zu (dickgestrichelte Gerade)

$$(dT_c/dp)_{p=0} = -3,9 \cdot 10^{-5} \text{ grad/bar.}$$

Dieser Wert stimmt gut überein mit denen von GARFINKEL und MAPOTHER ( $-3,84 \cdot 10^{-5} \text{ grad/atm}$ ) [8] sowie SMITH und CHU ( $-3,86 \cdot 10^{-5} \text{ grad/bar}$ ) [9]; dagegen variieren die Angaben der anderen Autoren [6, 7, 10, 11] zwischen  $-4,5$  bis  $-5 \cdot 10^{-5} \text{ grad/bar}$ . Wie in der Fehlerdiskussion ausgeführt wird, ist bei unserem Eichverfahren zu erwarten, daß die bei den beobachteten  $T_c$ -Werten angegebenen Drücke eher zu niedrig als zu hoch sind. Das bedeutet aber, daß alle bisher gefundenen Werte von  $|(dT_c/dp)_{p=0}|$  über  $4 \cdot 10^{-5} \text{ grad/bar}$  zu groß sein dürften. Um die Anfangssteigung eventuell noch etwas genauer zu bestimmen, wurde der Versuch unternommen, bei Drücken kleiner als 15 kbar den  $T_c$ - $p$ -Zusammenhang von Blei zu vergleichen mit dem von Zinn, der in der Arbeit von JENNINGS und SWENSON [25] vorliegt. Doch wie schon berichtet, sind bei solch kleinen Drücken genaue Messungen in unserer Druckzelle nicht möglich. Deshalb kam für diese Experimente eine Zelle der gleichen Dicke, aber mit dem größeren Durchmesser von 4,5 mm zur Verwendung. Bei diesen Abmessungen ist die Drucküberhöhung in der Mitte der Zelle geringer, der Druck also homogener; außerdem zeigte sich, daß sich die große Zelle schon bei kleineren Drücken stabilisierte als die kleine. Dennoch waren die Resultate nicht zufriedenstellend. Eine Kontrollmessung an einer Pb-Pb-Doppelprobe<sup>9</sup> ergab, daß Dichteinhomogenitäten in der großen Zelle schlechter ausgeglichen werden. Die Sprungkurven, die gefunden wurden, waren vergleichsweise breit und auffallend strukturiert. Immerhin ließ sich den durchgeführten Sn-Pb-Vergleichsmessungen die qualitative Aussage entnehmen, daß für Blei

$$|(dT_c/dp)_{p=0}| \leq 4 \cdot 10^{-5} \text{ grad/bar.}$$

Eine genauere Bestimmung ist mit unserer Methode in diesem Druckbereich nicht möglich.

<sup>9</sup> Dieses Verfahren wird in Teil II d1 näher beschrieben.



## 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:

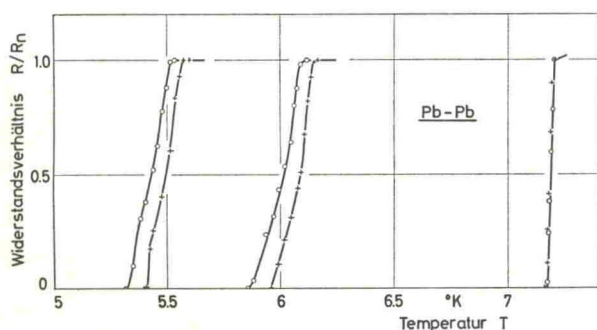


Abb. 7. Messung an einer Pb-Pb-Doppelprobe zur Kontrolle der Druckunterschiede zwischen beiden Proben. + Probe 1; o Probe 2

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).<sup>10</sup> 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% an<sup>11</sup>, 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

<sup>10</sup> 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.

<sup>11</sup> 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 d1). 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.

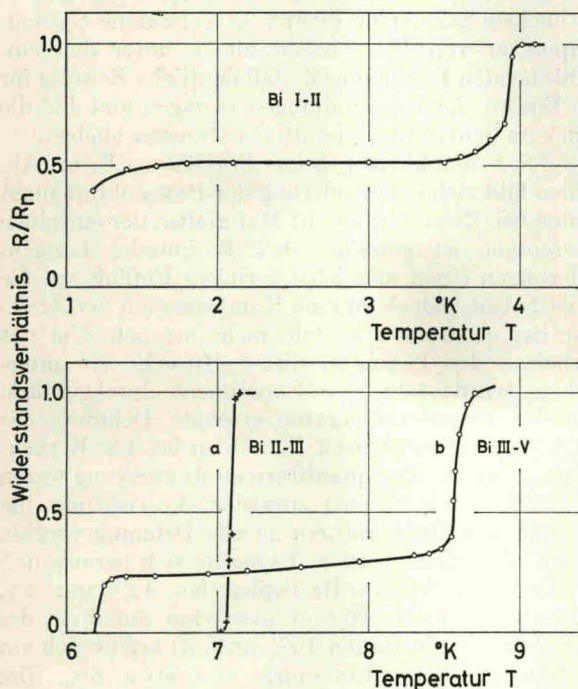


Abb. 8 und 9. Übergangskurven von Wismut, 8 bei 25,4 kbar, 9a bei 27 kbar; 9b bei 78 kbar

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] verwendet<sup>13</sup>. 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,

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

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



daß der Abfall nicht mit derselben hohen Potenz von  $V$  erfolgt, mit welcher der Druck bei Kompression ansteigt.

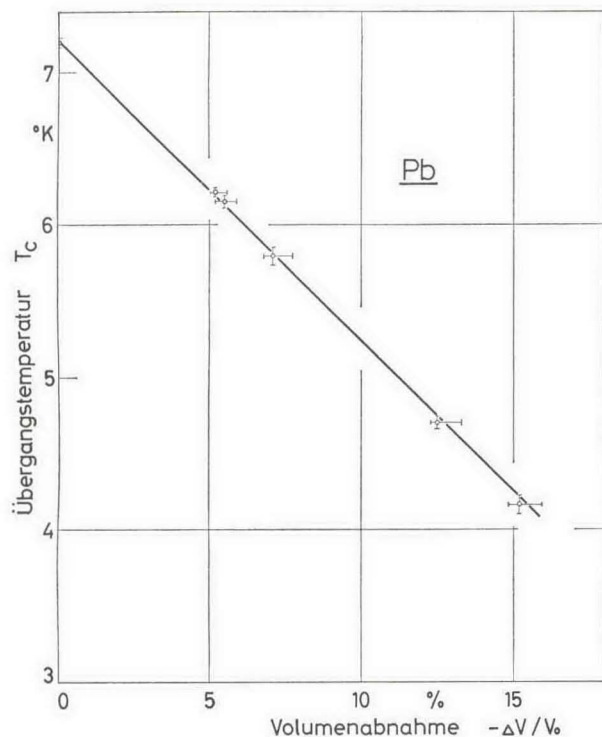


Abb. 10. Sprungtemperatur  $T_c$  von Blei, aufgetragen über der relativen Volumenabnahme

Herrn Prof. Dr. W. BUCKEL danken wir für sein großes Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat. Beim Bau der Apparatur waren uns Diskussionen mit den Herren Dr. F. BAUMANN und H. BÖTTCHER eine gute Hilfe.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei herzlichst für die Bereitstellung von Geräten gedankt. Einer der beiden Autoren dankt insbesondere für das bewilligte Forschungsstipendium.

**Literatur:** 1. WITTIG, J.: Fachbericht auf der Physiker-tagung 1966 in München. — 2. LEVY, M., and J. L. OLSEN:

Superconductivity under pressure. In: Physics of high pressures and the condensed phase. Ed. A. VAN ITTERBEEK. Amsterdam: North Holland Publ. Co. 1965. — 3. BRANDT, N. B., and N. I. GINZBURG: Soviet Phys. Usp. 8, 202 (1965). — 4. LYON, D. N., D. B. MCWHAN, and A. L. STEVENS: Rev. Sci. Instr. 38, 1234 (1967). — 5. BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik 138, 109 (1954). — 6. HAKE, R. R., and D. E. MAPOTHER: J. Phys. Chem. Solids 1, 199 (1956). — 7. BOWEN, D. H., and G. O. JONES: Proc. Roy. Soc. (London) A 254, 322 (1960). — 8. GARFINKEL, M., and D. E. MAPOTHER: Phys. Rev. 122, 459 (1961). — 9. SMITH, T. F., and C. W. CHU: Phys. Rev. 159, 353 (1967). — 10. KÖHNLEIN, D.: Z. Physik 208, 142 (1968). — 11. WITTIG, J.: Z. Physik 195, 228 (1966). — 12. WITTIG, J.: Z. Physik 195, 215 (1966). — 13. BALCHAN, A. S., and H. G. DRICKAMER: Rev. Sci. Instr. 32, 308 (1961). — 14. STAGER, R. A., and H. G. DRICKAMER: Phys. Rev. 133, A 830 (1964). — 15. HEYDEMANN, P. L. M.: J. Appl. Phys. 38, 2640 (1967). — 16. KENNEDY, G. C., and P. N. LAMORI: Some fixed points on the high pressure scale. In: Progress in very high pressure research, p. 304. Ed.: F. P. BUNDY, W. R. HIBBARD, JR., and H. M. STRONG. New York: John Wiley 1961. — 17. JEFFERY, R. N., J. D. BARNETT, H. B. VANFLEET, and H. T. HALL: J. Appl. Phys. 37, 3172 (1966). — 18. GIARDINI, A. A., and G. A. SAMARA: J. Phys. Chem. Solids 26, 1523 (1965). — 19. KLEMENT, W., JR., A. JAYARAMAN, and G. C. KENNEDY: Phys. Rev. 131, 632 (1963). — 20. HAYGARTH, J. C., I. C. GETTING, and G. C. KENNEDY: J. Appl. Phys. 38, 4557 (1967). — 21. STAGER, R. A., A. S. BALCHAN, and H. G. DRICKAMER: J. Chem. Phys. 37, 1154 (1962). — 22. STROMBERG, H. D., and D. R. STEPHENS: J. Phys. Chem. Solids 25, 1015 (1964). — 23. BARNETT, J. D., V. E. BEAN, and H. T. HALL: J. Appl. Phys. 37, 875 (1966). — 24. LARSON, D. B., R. N. KEELER, A. KUSUBOV, and B. L. HORD: J. Phys. Chem. Solids 27, 476 (1966). — 25. JENNINGS, L. D., and C. A. SWENSON: Phys. Rev. 112, 31 (1958). Korrigierte Werte. In: Metallurgy at high pressures and high temperatures. Ed.: K. A. Gschneidner, Jr., M. T. HEPWORTH, and N. A. D. PARLEE; Gordon and Breach: Science Publ. Ltd. 1964. — 26. BRANDT, N. B., and N. I. GINZBURG: Soviet Phys. JETP 12, 1082 (1961). — 27. L'INA, M. A., and E. S. ITSKEVICH: Soviet Phys. Solid State 8, 1873 (1967). — 28. CHESTER, P. F., and G. O. JONES: Phil. Mag. 44, 1281 (1953). — 29. GEY, W.: Solid State Commun. 4, 403 (1966). — 30. BRIDGMAN, P. W.: Proc. Am. Acad. Arts Sci. 76, 1 (1945).

ANDREAS EICHLER und

Dr. JÖRG WITTIG\*

Physikalisches Institut der Universität Karlsruhe  
7500 Karlsruhe

\* jetzt:

Institute for Pure and Applied Physical Sciences,  
University of California,  
San Diego, La Jolla, California 92037.