

ung und Ausheilung von Gitterstörungen

zurück, so müssen für Thallium die
sten Werte der Übergangstemperatur

werden, daß die an Legierungen unter-
die Wirkung von Fremdatomen auf
n auch auf physikalische Fehlstellen
erscheint besonders dort von Vorteil,
Legierungen für solche Untersuchungen
bleiben müssen jedoch wegen der kom-
n Metallen die Fragen, die mit einer
"Anzeffektes" zusammenhängen.

zu großem Dank verpflichtet für die Unter-
sationen über die mit dieser Arbeit zusammen-
tschen Forschungsgemeinschaft danken wir

Zeitschrift für Physik 193, 65–72 (1966)

"Superconductivity of Niobium at High Pressures"
Supraleitung von Niob unter hohem Druck

W. GEY und G. v. HEYDEN

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe

Eingegangen am 14. Februar 1966

The influence of allside pressure on the transition temperature T_c of Nb is studied up to pressures of about $25 \cdot 10^3$ kp/cm². T_c goes through a flat minimum at about $5 \cdot 10^3$ kp/cm² and increases remarkably at higher pressures. The average slope of this increase between 10^4 kp/cm² and $2 \cdot 10^4$ kp/cm² equals $3,5 \cdot 10^{-5}$ °K cm²/kp.

1. Einleitung

Zum Einfluß von mechanischen Spannungen insbesondere von allseitigem Druck auf die Übergangstemperatur T_c und das kritische Feld H_c von Supraleitern sind in den letzten Jahren zahlreiche neue Ergebnisse gewonnen worden¹. Dabei zeigte sich im Bereich mäßiger Drucke zwischen den Übergangs- und den Nichtübergangsmetallen ein deutlicher Unterschied, auf den ANDRES, OLSEN und ROHRER² hingewiesen haben. Die klassischen Supraleiter, die zur Gruppe der Nichtübergangsmetalle gehören, zeigen mit Ausnahme des Tl eine recht einheitliche, monotone Absenkung von T_c mit wachsendem Druck. Die Übergangsmetalle haben im Gegensatz dazu einen sehr viel kleineren Druckeffekt, der überdies von Metall zu Metall starke Unterschiede aufweist.

Da auch im Isotopeneffekt für die Übergangsmetalle starke Abweichungen vom Verhalten der klassischen Supraleiter beobachtet worden waren, konnte vermutet werden, daß in beiden Phänomenen ein grundsätzlicher Unterschied von Übergangs- und Nichtübergangsmetallen sichtbar wird.

Um diese Vermutung zu prüfen erscheint es notwendig, die Untersuchungen, insbesondere für die Übergangsmetalle zu höheren Drucken, auszudehnen. Das Beispiel des Tl, dessen Übergangstemperatur bei mäßigen Drucken (ca. 1000 kp/cm²) ein flaches Maximum durchläuft, zeigt deutlich, daß Beobachtungen über einen größeren Druckbereich erforderlich sind, um etwa vorliegende grundsätzliche Unterschiede mit einiger Sicherheit festzustellen.

Unter diesem Gesichtspunkt wurde die vorliegende Arbeit durchgeführt. Als erste Substanz wurde Niob gewählt, da für dieses Metall bisher keine direkten Beobachtungen der Übergangstemperatur unter

¹ LEVY, M., and J. L. OLSEN: Physics of high pressures and condensed phase. Herausgeg. von A. VAN ITTERBEEK. Amsterdam: North-Holland Publ. Co. 1965.

² ANDRES, K., J. L. OLSEN u. H. ROHRER: IBM J. Research 6, 84 (1962).

Druck bekannt sind. Lediglich die Anfangssteigung der $T_c(p)$ -Abhängigkeit konnte aus Messungen der thermischen Expansion unterhalb von T_c bestimmt werden³. Danach ist nur eine sehr geringe Absenkung der Übergangstemperatur des Nb mit wachsendem Druck zu erwarten. Über den weiteren Verlauf der Druckabhängigkeit von T_c können nur Beobachtungen unter Druck Aufschluß geben. Zur Bestimmung dieser Abhängigkeit wurde T_c bis zu Drucken von ca. 25×10^3 kp/cm² gemessen.

Bei diesen hohen Drucken werden durch die unvermeidlich auftretende plastische Verformung Gitterfehler erzeugt, die nach früheren Beobachtungen⁴ die Übergangstemperatur ebenfalls verändern können. Um von diesem Einfluß der Gitterfehler freizukommen, ist es notwendig eine Druckapparatur zu verwenden, die es gestattet, den Druck bei He-Temperaturen anzulegen und wegzunehmen. Ein mehrfaches Durchlaufen der $T_c(p)$ -Kurve ermöglicht es, die irreversiblen Änderungen durch den Druck von den irreversiblen Einflüssen der Gitterfehler weitgehend zu trennen.

2. Experimentelles

Das Niob wurde von der Firma Vacuumschmelze in Drahtform bezogen*. Nach Auswalzen des Drahtes auf eine Dicke von ca. 0,02 mm wurden die Proben mit einer Länge von ca. 2 mm und einer Breite von ca. 0,2 mm ausgeschnitten. Nach dieser Vorbehandlung betrug das Restwiderstandsverhältnis R_n/R_{273} ungefähr 0,05, die Übergangstemperaturen der Proben lagen zwischen 9,4 und 9,5 °K.

Durch Glühen des ausgewalzten Bandes im Ultrahochvakuum ($p \approx 10^{-9}$ Torr) konnten für das verwendete Niob Restwiderstandsverhältnisse bis zu 10^{-3} erreicht werden.

Die Messung der Übergangstemperatur in Abhängigkeit vom Druck erfolgte in einer Druckzange, die von BUCKEL und GEY⁵ beschrieben wurde. Diese Anordnung gestattet es Drucke bis zu ca. 25×10^3 kp/cm² bei He-Temperaturen mehrfach anzulegen und wieder wegzunehmen.

Der Übergang zur Supraleitung wurde durch eine Strom-Spannungsmessung bestimmt. Der Meßstrom betrug 10 mA. Eine Variation des Meßstromes zwischen 5 und 20 mA ergab nur eine Verschiebung der Übergangstemperatur, die innerhalb der Meßgenauigkeit lag. Um Thermospannungen möglichst zu vermeiden, wurden die Spannungsabgriffe mit einem durchgehenden Cu-Draht bis zum Gleichspannungsverstärker geführt. Die auftretenden Spannungen lagen bei den geglühten Proben mit den kleinen Restwiderständen bei etwa 1 µV.

* Der Reinheitsgrad betrug 99,9%.

³ WHITE, C. K.: Cryogenics 2, 292 (1962).

⁴ MINNIGERODE, G. v.: Z. Physik 154, 442 (1959).

⁵ BUCKEL, W., u. W. GEY: Z. Physik 176, 336 (1963).

Die Anfangssteigung der $T_c(p)$ -Abhängigkeit ist durch die thermischen Expansion unterhalb von T_c bedingt. Nur eine sehr geringe Absenkung der Übergangstemperatur mit wachsendem Druck zu erwarten. Über die Abhängigkeit von T_c können nur Beobachtungen Auskunft geben. Zur Bestimmung dieser Übergangstemperaturen wurden bei Drücken von ca. 25×10^3 kp/cm² gemessen. Die Messungen werden durch die unvermeidlich auftretenden Gitterfehler erzeugt, die nach früheren Erfahrungen ebenfalls verändern können. Um diese Fehler freizukommen, ist es notwendig, die Messungen so zu gestalten, die es gestattet, den Druck bei jeder Messung wegzunehmen. Ein mehrfaches Durchgehen durch den Übergang ist es, die irreversiblen Änderungen durch die Einflüsse der Gitterfehler weitgehend

Experimentelles

Die Probe war eine Niob-Vacuumschmelze in Drahtform, behandelt auf eine Dicke von ca. 0,02 mm, einer Länge von ca. 2 mm und einer Breite von ca. 0,5 mm. Diese Vorbehandlung betrug das Restwiderstandsverhältnis auf ca. 0,05, die Übergangstemperaturen auf ca. 9,5 °K.

Die Probe wurde im Ultrahochvakuum ($p \approx 10^{-6}$ Torr) in einer wendete Niob Restwiderstandsverhältnis

Die Übergangstemperatur in Abhängigkeit vom Druck wurde von BUCKEL und GEY⁵ beschrieben. Bei Drücken bis zu ca. 25×10^3 kp/cm² wurde die Übergangstemperatur konstant gehalten und wieder wegzunehmen.

Die Messung wurde durch eine Strom-Spannungsmessung mit einem Strom von 10 mA. Eine Variation des Stromes von 10 mA ergab nur eine Verschiebung der Übergangstemperatur. Um die Genauigkeit der Messungen zu erhöhen, wurden die Spannungsabgriffe an der Probe bis zum Gleichspannungsverstärker angeschlossen. Die Messungen lagen bei den geglühten Proben bei etwa 1 µV.

(1962).

Physik, 154, 442 (1959).

Physik, 176, 336 (1963).

Zur Temperaturbestimmung diente ein Kohlewiderstand der Firma Allen und Bradley mit einem Widerstandswert von 100 Ω bei Zimmertemperatur. Die Eichung erfolgte über den Siede- bzw. Tripelpunkt des Wasserstoffs und den Siedepunkt des He. Eine Schwierigkeit bei der Temperaturbestimmung ergab sich durch die Notwendigkeit im He-Gas zu messen. Obwohl der Thermoresistor in einer Bohrung der Zange unmittelbar neben der Druckzelle angebracht war, traten bei schnellen Temperaturänderungen im Kryostaten deutliche Temperaturdifferenzen zwischen Probe und Thermoresistor auf. Es wurden deshalb vor jeder Messung gleichartige Bedingungen im Kryostaten hergestellt. Außerdem wurde der Übergang möglichst langsam durchlaufen. Unter diesen Bedingungen konnten Verschiebungen der Übergangstemperatur auf etwa 10^{-2} °K genau bestimmt werden.

Die Spannungen an der Probe und am Thermoresistor wurden mit einem Punktschreiber registriert.

3. Experimentelle Ergebnisse

In Fig. 1 sind einige Übergangskurven bei verschiedenen Drücken wiedergegeben. Da bei diesen Untersuchungen nicht so sehr der absolute Wert der Temperatur sondern hauptsächlich die Verschiebung unter Druck interessiert, ist das Widerstandsverhältnis gegen die Temperaturdifferenz zur ungedrückten Probe aufgetragen. Bei kleinen Drücken tritt deutlich eine Erniedrigung der Übergangstemperatur auf, wobei allerdings einige Bereiche mit hohem T_c entstehen. Mit wachsendem Druck wird T_c größer; die Übergangskurven werden stark verbreitert. Für diese Verbreiterung sind offenbar zwei Effekte verantwortlich. Einmal führen Inhomogenitäten des Druckes längs der Probe zu einer Verbreiterung. Zum anderen können auch Inhomogenitäten in der Konzentration der Gitterfehler, die durch die plastische Verformung beim Drücken entstehen, eine Verbreiterung der Übergangskurve bedingen. Der irreversible Einfluß der Gitterfehler* wird nach dem Entlasten sichtbar (gestrichelte Kurve). Die Übergangstemperatur wird durch die erzeugte Fehlordnung erhöht. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Beobachtungen an kaltverformten Nb-Proben⁴.

Die merkliche Verbreiterung gegenüber der ursprünglichen Übergangskurve ohne Druck muß wohl Inhomogenitäten der Gitterstörung zugeschrieben werden. Andererseits ist diese Übergangskurve nach Entlasten wesentlich steiler als diejenige bei 21×10^3 kp/cm². Daraus ist zu schließen, daß bei den hohen Drücken auch beträchtliche Druckinhomogenitäten auftreten können. Die bei mäßigen Drücken (5×10^3 kp/cm²)

* Natürlich können auch elastische Verspannungen bei der Deformation erzeugt werden, die beim Entlasten eingefroren bleiben.

beobachteten Bereiche mit hohem T_c sind wohl durch eine lokale Verformung zu verstehen.

Der hier diskutierte allgemeine Verlauf der Übergangskurven ist bei allen Proben mehr oder weniger ausgeprägt aufgetreten. In Fig. 2 ist die Abhängigkeit der Übergangstemperatur vom Druck dargestellt. Die eingezeichneten Punkte entsprechen jeweils der Halbwertstemperatur. Für die in Fig. 1 dargestellten Übergangskurven ist die Breite des Überganges für $0,1 \cdot R_n < R < 0,9 \cdot R_n$ eingezeichnet. Es erwies sich als notwendig, die

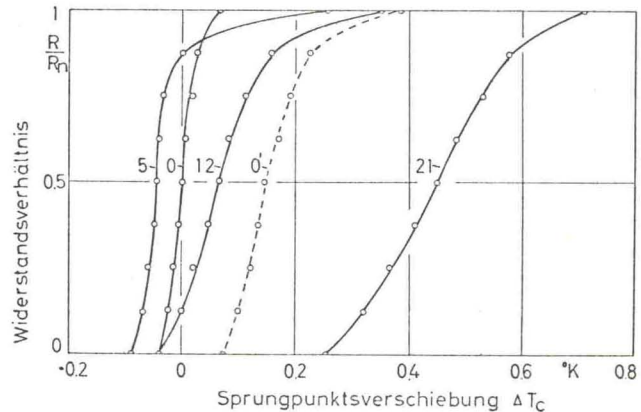


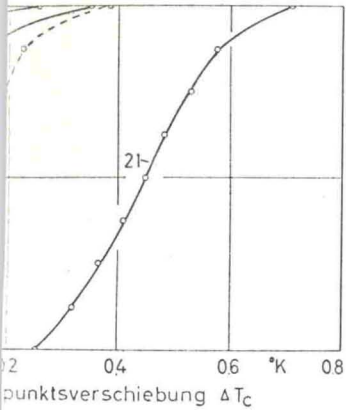
Fig. 1. Übergangskurven von Niob unter Druck. Die Zahlen geben den angelegten Druck in 10^3 kp/cm^2 . Die gestrichelte Kurve wird nach Wegnahme des Maximaldruckes von $21 \cdot 10^3 \text{ kp/cm}^2$ beobachtet. Restwiderstandsverhältnis des Ausgangsmaterials $R_n/R_{273} = 0,05$

Druckzelle nach der Montage zu „formieren“, d.h. einmal vor dem Abkühlen auf hohen Druck zu bringen. Die Kurve 1 gibt die Beobachtung mit einer „formierten“ Druckzelle beim Anlegen des Druckes nach dem Abkühlen wieder. Nach dem Entlasten wird erneut gedrückt und Kurve 2 gefunden. Beide Male durchläuft T_c mit wachsendem Druck ein flaches Minimum.

Diese Abhängigkeit wurde bei allen Proben beobachtet. Beim ersten Anlegen des Druckes, ohne vorher die Druckzelle zu formieren, ergaben die Beobachtungen eine völlig andere Abhängigkeit. Sie ist in Fig. 2 für die dort dargestellte Probe gestrichelt eingezeichnet. Entlastet man nach Durchlaufen dieser „Neukurve“ und nimmt die $T_c(p)$ -Abhängigkeit noch einmal mit der nun bei He-Temperatur formierten Druckzelle auf, so erhält man einen nahezu der Kurve 2 entsprechenden Verlauf.

Die Probe wurde nach diesen beiden Experimenten etwa 24 Std auf Zimmertemperatur gehalten. Durch diese Temperung konnten die Gitterfehler offenbar soweit abgebaut werden, daß die irreversible Verschiebung von T_c durch die Störung völlig verschwand. Das erneute Anlegen von Druck bei He-Temperaturen ergab dann die Kurven 1 und 2.

n T_c sind wohl durch eine lokale Ver-
 e Verlauf der Übergangskurven ist bei
 ausgeprägt aufgetreten. In Fig. 2 ist die
 eratur vom Druck dargestellt. Die ein-
 jeweils der Halbwertstemperatur. Für
 ngskurven ist die Breite des Überganges
 chnet. Es erwies sich als notwendig, die



Die Zahlen geben den angelegten Druck in 10^3 kp/cm^2 .
 des Maximaldruckes von $21 \cdot 10^3 \text{ kp/cm}^2$ beobachtet.
 es Ausgangsmaterials $R_n/R_{273} = 0,05$

zu „formieren“, d.h. einmal vor dem
 bringen. Die Kurve 1 gibt die Beobach-
 tkzelle beim Anlegen des Druckes nach
 m Entlasten wird erneut gedrückt und
 durchläuft T_c mit wachsendem Druck ein

i allen Proben beobachtet. Beim ersten
 er die Druckzelle zu formieren, ergaben
 edere Abhängigkeit. Sie ist in Fig. 2 für
 chelt eingezeichnet. Entlastet man nach
 und nimmt die $T_c(p)$ -Abhängigkeit
 Temperatur formierten Druckzelle auf,
 Kurve 2 entsprechenden Verlauf.

a beiden Experimenten etwa 24 Std auf
 ch diese Temperung konnten die Gitter-
 erden, daß die irreversible Verschiebung
 verschwand. Das erneute Anlegen von
 b dann die Kurven 1 und 2.

Der andersartige Verlauf der Neukurve gegenüber dem Verlauf aller
 weiterer Durchgänge muß wohl auf sehr starke Druckinhomogenitäten
 zurückgeführt werden, die beim Formieren der Druckzelle auftreten.
 Diese Deutung wird unterstützt durch die Tatsache, daß der Verlauf der
 Neukurve von Probe zu Probe verschieden war, was durch Zufälligkeiten
 beim Zusammenbau der sehr kleinen Druckzelle bedingt sein kann. Zu-
 dem wurden bei der Neukurve extrem breite Übergangskurven beobach-
 tet, die ebenfalls auf extreme Druckinhomogenitäten oder stark unter-

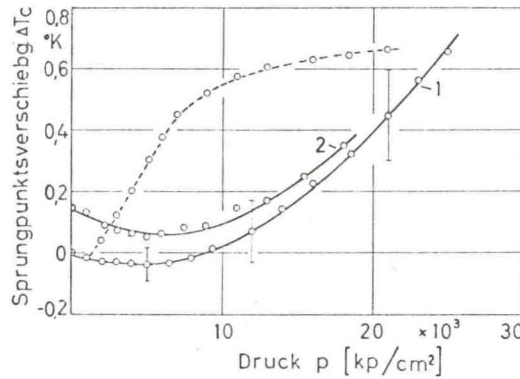


Fig. 2. Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur einer Nb-Probe. Die gestrichelte Kurve wird für
 eine nicht „formierte“ Druckzelle erhalten. Kurve 1 gibt die Abhängigkeit wieder, wie sie in einer for-
 mierten Zelle nach dem Abkühlen von Z. T. beobachtet wird. Kurve 2 kann beim zweiten und wieder-
 holten Anlegen des Druckes bei tiefer Temperatur durchlaufen werden

schiedliche Verformung beim ersten Zusammepressen der Zelle schließen
 lassen.

Die Erzeugung von Gitterfehlern durch das Anlegen hoher Drucke
 bei tiefen Temperaturen muß sich auch im Verhalten des Restwider-
 standes in Abhängigkeit vom Druck bemerkbar machen. In Fig. 3 ist
 der Restwiderstand in Abhängigkeit vom Druck für die Messung dar-
 gestellt, deren Ergebnisse hinsichtlich T_c in Fig. 2 wiedergegeben sind.
 Es ist deutlich die irreversible Zunahme des Restwiderstandes beim ersten
 Anlegen des Druckes an die bei Zimmertemperatur getemperte Probe
 zu sehen. Die reversible Abhängigkeit des Widerstandes vom Druck ist
 nur sehr gering. Es muß besonders erwähnt werden, daß schon das Tem-
 pern bei Raumtemperatur den irreversiblen Zusatzwiderstand weit-
 gehend verschwinden läßt.

Um zu prüfen, ob die beobachtete Abhängigkeit der Übergangstem-
 peratur vom Druck irgendwie durch die Gitterstörungen, die bei den
 ungeglühten Proben den großen Restwiderstand bedingen, beeinflusst ist,
 wurden auch Proben verwendet, die durch Glühen im Ultrahochvakuum
 auf Restwiderstandsverhältnisse von ca. $1,5 \cdot 10^{-3}$ gebracht worden
 waren.

Fig. 4 zeigt die Ergebnisse an einer solchen Probe. Hier wurde nach dem Abkühlen der formierten Zelle in einem Schritt ein Druck von $25 \cdot 10^3 \text{ kp/cm}^2$ angelegt (voller Punkt). Nach dem Entlasten wird beim zweiten Anlegen des Druckes die Kurve 1 gemessen. Auch bei diesen Proben wird T_c durch die erste Verformung nach dem Abkühlen irrever-

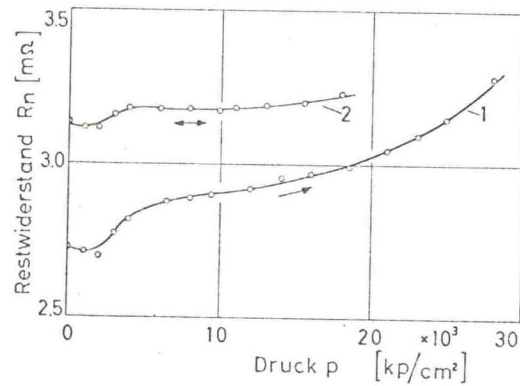


Fig. 3. Druckabhängigkeit des Restwiderstandes der in Fig. 2 dargestellten Probe

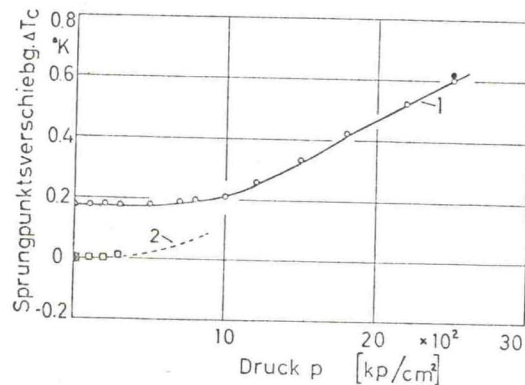
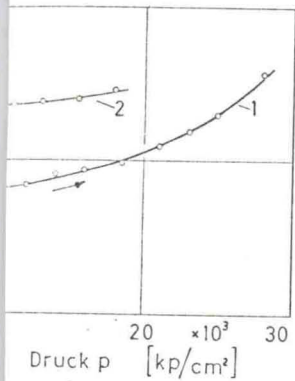


Fig. 4. Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur einer Nb-Probe mit kleinem Restwiderstandsverhältnis. $R_n/R_{273} = 1,5 \cdot 10^{-3}$

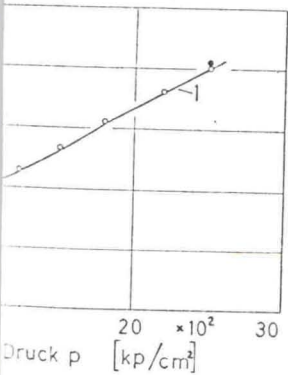
sibel erhöht. Diese Erhöhung kann wieder durch Tempern bei Zimmertemperatur vollständig abgebaut werden. Nachdem diese Probe drei Tage bei Zimmertemperatur gestanden hatte, liegen die Übergangstemperaturen wieder auf den Ausgangswerten. Die Druckabhängigkeit zeigt bei kleinen Drucken den bekannten Verlauf*.

* Da eine Elektrode abbrach, konnte in diesem Experiment nicht der volle Druckbereich durchlaufen werden.

n einer solchen Probe. Hier wurde nach Zelle in einem Schritt ein Druck von (Punkt). Nach dem Entlasten wird beim die Kurve 1 gemessen. Auch bei diesen Verformung nach dem Abkühlen irrever-



Widerstandes der in Fig. 2 dargestellten Probe



angstemperatur einer Nb-Probe mit kleinem Verhältnis. $R_n/R_{273} = 1,5 \cdot 10^{-3}$

in wieder durch Tempern bei Zimmer- werden. Nachdem diese Probe drei standen hatte, liegen die Übergangs- gangswerten. Die Druckabhängigkeit kannten Verlauf*.

in diesem Experiment nicht der volle Druck-

4. Diskussion der Ergebnisse

Die vorliegenden Messungen haben die kleine Anfangssteigung der $T_c(p)$ -Abhängigkeit, die aus Beobachtungen der thermischen Expansion bestimmt worden waren, bestätigt. Sie zeigten jedoch, daß bei höheren Drucken ($p > \text{ca. } 10 \cdot 10^3 \text{ kp/cm}^2$) auch für Nb eine starke Beeinflussung der Übergangstemperatur auftritt. Im Bereich von $10 \cdot 10^3 \text{ kp/cm}^2$ bis $20 \cdot 10^3 \text{ kp/cm}^2$ liegen die mittleren Druckkoeffizienten für alle untersuchten Nb-Proben* zwischen $2,8 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{K cm}^2/\text{kp}$ und $4,4 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{K cm}^2/\text{kp}$, also bei Werten, wie sie dem Betrage nach auch für die sog. weichen Supraleiter beobachtet werden.

Der gesamte Verlauf der Druckabhängigkeit ist jedoch beim Nb grundsätzlich verschieden von dem der sog. weichen Supraleiter. Die von ANDRES, OLSEN und ROHRER² ausgesprochene Vermutung, daß die Übergangsmetalle ein besonderes Druckverhalten zeigen, kann in einem etwas erweiterten Sinne voll aufrecht erhalten werden. Unter diesem Gesichtspunkt erscheint es besonders interessant, auch andere Übergangsmetalle, wie Ta oder V bis zu höheren Drucken zu untersuchen, um festzustellen, ob die am Nb beobachtete Druckabhängigkeit für die Übergangsmetalle charakteristisch ist. Messungen von KÖHNLEIN⁶ bestätigen diese Vermutung.

Eine Deutung der für Nb gefundenen Druckabhängigkeit von T_c im Rahmen einer mikroskopischen Theorie erscheint zur Zeit nicht möglich. Die BCS-Theorie liefert für T_c :

$$T_c = 0,85 \cdot \Theta \cdot \exp - (1/N(0) \cdot V),$$

Θ = Debyesche Grenztemperatur,

$N(0)$ = Zustandsdichte an der Fermikante,

V = Wechselwirkungsparameter der Elektron-Elektron-W.

Aus dem Vergleich mit den weichen Supraleitern, deren Gitter sich nicht grundsätzlich von denen der Übergangsmetalle unterscheiden, wird man annehmen dürfen, daß der wesentliche Einfluß des Druckes auf T_c nicht über die Änderung von Θ sondern über eine Änderung der Größe $N(0) \cdot V$ erfolgt.

Wenn die beobachtete Druckabhängigkeit charakteristisch ist für die Übergangsmetalle, so liegt die Vermutung nahe, daß die besondere Bandstruktur der Übergangsmetalle von Bedeutung ist. Es muß aber offen bleiben, ob die beobachtete T_c -Abhängigkeit direkt einer Verschiebung der Fermikante in den unaufgefüllten Bändern zugeordnet werden kann, oder ob bei einer Verkleinerung der Elementarzelle wesentlich stärkere Veränderungen in der Zustandsdichte auftreten.

* Es wurden 10 Proben untersucht.

⁶ KÖHNLEIN, D.: 1965, noch unveröffentlicht.

Zur weiteren Bearbeitung dieser Frage ist neben der Untersuchung anderer Übergangsmetalle auch notwendig, die Experimente zu höheren Drucken auszudehnen, um festzustellen, ob dabei weitere Strukturen in der $T_c(p)$ -Kurve auftreten.

Wenn die Druckabhängigkeit mit der Struktur der Bänder verknüpft ist, so wäre zu erwarten, daß geeignete Zusätze, etwa mit anderen Valenzen, diese Abhängigkeit verändern. Unter diesem Gesichtspunkt wären Messungen an Legierungen interessant. Die Gitterfehler, bzw. Verunreinigungen, die durch das Glühen im Ultrahochvakuum beseitigt werden konnten, hatten in den vorliegenden Experimenten keinen nachweisbaren Einfluß auf die Druckabhängigkeit von T_c .

Herrn Prof. Dr. W. BUCKEL danken wir für viele wertvolle Ratschläge und Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Bereitstellung von Sachmitteln.