

BAYERISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

SITZUNGSBERICHTE

JAHRGANG

1964

MÜNCHEN 1965

VERLAG DER BAYERISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN

In Kommission bei der C. H. Beck'schen Verlagsbuchhandlung München

Elektrostatische Effekte in Supraleitern und ihre Deutung

(Mitteilung aus der Kommission für Tieftemperaturforschung
der Bayerischen Akademie der Wissenschaften)

Von Walther Meißner in München

Mit 19 Abbildungen

Vorgetragen am 5. Juni 1964

*Seinem lieben Kollegen
R. W. Pohl zum 80. Geburtstag
gewidmet*

Übersicht

I. Einleitung

II. Versuchsanordnung

III. Versuche

1. Sprungkurven bei isoliertem und bei geerdetem Zinn
2. Unterdrückung der Hysteresis der Sprungkurve durch eine positive oder negative elektrische Spannung zwischen Zinnzylinder und geerdeter Folie
3. Zufällige Änderungen der Spannung am isolierten Zinn in der Nähe des λ -Punktes des flüssigen Heliums
4. Änderung der Spannung von -20 V am Zinn bei konstantem Magnetfeld von $25,5$ Oe und einem He-Dampfdruck von etwa 2 Torr
5. Änderung der Spannung von -65 V am isolierten Zinn bei konstantem Magnetfeld von $25,5$ Oe und einem He-Dampfdruck von etwa 1 Torr
6. Änderung der Spannung von $+60$ V am isolierten Zinn bei konstant gehaltenem Magnetfeld von $25,5$ Oe und einem He-Dampfdruck bis herunter zu etwa 1 Torr
7. Verlauf der Spannung am bei 0 V isoliertem Zinn bei konstantem Magnetfeld von $25,5$ Oe und einem He-Dampfdruck bis herunter zu etwa 1 Torr
8. Besonders starke Änderung der Spannung von -20 V am isolierten Zinn bei konstantem Magnetfeld von $25,5$ Oe und einem He-Dampfdruck bis herunter zu etwa 1 Torr

9. Versuche, bei denen die Spannung von -65 V bei der tiefsten erreichten Temperatur an das Zinn gelegt wurde. Nach erfolgter Isolierung sehr starker Anstieg der Spannung am Zinn sowohl bei dauerndem, wechselndem Magnet wie ohne Magnetfeld

10. Verschiedene andere Versuche

IV. Diskussion der Versuche

V. Deutung der Versuche

VI. Danksagungen

Literaturverzeichnis

I. Einleitung

Elektrostatische Versuche mit Supraleitern wurden, soviel mir bekannt ist, vor den jetzt durchgeführten nur einmal angestellt, und zwar 1935 durch H. London [1]. Seine Messung schloß sich an eine 1935 erschienene Arbeit [2] von M. von Laue, F. London und H. London an. In ihr wurde die durch die F. und H. Londonsche Theorie [3] nicht entscheidbare Frage behandelt, ob in einem Supraleiter bei Vorhandensein eines normal zu ihm gerichteten elektrischen Feldes eine Oberflächenladung entsteht oder ob das elektrische Feld ähnlich tief (10^{-6} bis 10^{-5} cm) wie ein magnetisches Feld eindringt. In letzterem Fall würde sich die Kapazität des Supraleiters etwas (allerdings sehr wenig) ändern. H. London fand durch Versuche bei $1,8^{\circ}\text{K}$, daß sich die Kapazität von zwei sehr wenig von einander entfernten Quecksilberoberflächen nicht änderte, wenn die Supraleitung durch ein Magnetfeld vernichtet wurde. Zur Erzielung der erforderlichen hohen Meßgenauigkeit benutzte H. London hochfrequenten Wechselstrom, weswegen sein Versuch kein rein elektrostatischer war. Doch widersprechen meine Messungen nicht dem Ergebnis von H. London.

Die jetzt durchgeführten Messungen waren rein elektrostatische, für die ein Lutz-Edelmansches Fadenelektrometer [4] verwendet wurde. Die Meßanordnung zeigt schematisch Abb. 1. Es wurde ein polykristalliner Zinnzylinder Sz von $1,2$ cm $\varnothing$ und 6 cm Länge benutzt, der, isoliert durch eine dünne Trolitulfolie J , von einer Platinfolie Fo umgeben war. Bei den elektrostatischen Messungen konnte der Eintritt der Supraleitung nicht durch

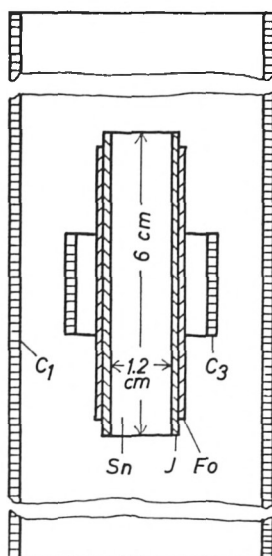


Abb. 1

Schema der Meßanordnung

Sn Zinnzylinder, *J* Trolitulisolierung, *Fo* Platinfolie, *C₁* Magnetfeldspule, *C₃* Flußmeßspule.

Widerstandsmessung ermittelt werden. Es wurde dazu ein mit der Spule *C₁* erzeugtes Magnetfeld verwendet sowie die Meßspule *C₃*, die zur Messung der Flußänderung im Zinn an ein Kriechgalvanometer angeschlossen war. Eine der Hauptmessungen betraf die

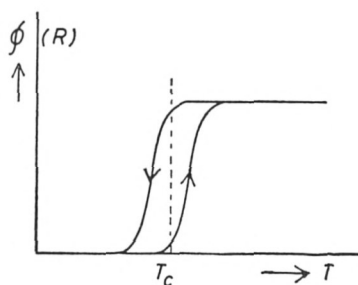


Abb. 2

Hysteresis der Kurven für Magnetfluß Φ oder Widerstand R bei Erniedrigung und Erhöhung der Temperatur T .

Einwirkung einer elektrischen Spannung zwischen Zinn und Folie auf die Hysteresis (Abb. 2), die bei Messung der Flußänderung $\Delta\Phi$ genau wie bei der hier nicht anwendbaren Messung des Widerstandes R zwischen der Änderung bei fallender und steigender Temperatur T auftritt. Dabei ist aber folgendes zu beachten: Die Hysteresis tritt nicht auf, wenn man bei der Widerstandsmessung an jedem Meßpunkt den Meßstrom kommutiert oder bei der Flußmessung etwa nach je 5 s das Magnetfeld der Stärke $\mathfrak{H}$ von 0 auf $\mathfrak{H}$ bzw. von $\mathfrak{H}$ auf 0 umschaltet. In unserem Fall hätte man, um Hysteresis zu erhalten, das Magnetfeld dauernd eingeschaltet lassen und beobachten müssen, wann bei fallender Temperatur der Fluß abnimmt und wann er bei steigender Temperatur wieder zunimmt. Ein Versuch so zu verfahren, stieß

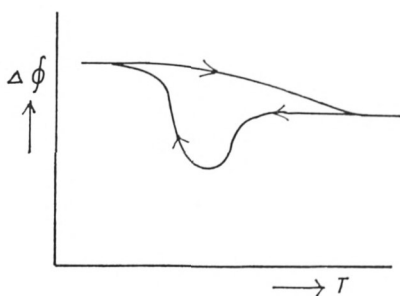


Abb. 3

Meßkurve für $\Delta\Phi$ als Funktion von T , verzerrt durch Inhomogenitätsthermokräfte in den Kupferzuleitungen.

aber auf Schwierigkeiten. Es ergaben sich dabei sehr merkwürdige Änderungen der Anzeige des Flußmessers, wie sie schematisch Abb. 3 zeigt. Ich dachte daran, daß vielleicht Inhomogenitätsthermokräfte in den Zuleitungen schuld wären, wies aber diesen Gedanken zunächst zurück, da die Zuleitungen aus reinstem, eisenfreiem Kupfer dicht aneinanderliegend in Neusilberrohren bis auf Zimmertemperatur geführt waren. Alle – sehr zeitraubenden – Versuche die Erscheinung auf andere Weise, insbesondere als einen Einfluß der Supraleitung zu erklären, schlugen aber fehl. Deshalb wurden schließlich die Zuleitungen aus Kupfer durch solche aus gut getempertem Bleidraht ersetzt, der außerdem, ohne

ihn zu knicken, durch die geraden Neusilberrohre geführt wurde. Die Kupferdrähte konnten nicht getempert werden, da der Isolierlack auf ihnen die erforderliche hohe Temperatur nicht vertrug, während die Bleidrähte nur so wenig erhitzt zu werden brauchten, daß der Isolierlack nicht beschädigt wurde. Außerdem hat Blei eine viel kleinere und gleichmäßiger mit der Temperatur sich ändernde absolute Thermokraft als Kupfer, die zudem ja unterhalb des Sprungpunktes zur Supraleitung null ist. Mit diesen Bleidrähten war dann, wie die reproduzierten Kurven zeigen werden, alles in Ordnung. Auf diese Abhilfe kam ich aber erst ziemlich spät. Deshalb wurde bei den ersten Meßreihen zur Herbeiführung der Hysteresiserscheinungen folgende Methode verwendet (Abb. 4): Es wurde das Magnetfeld nach je 5 s von 25,5

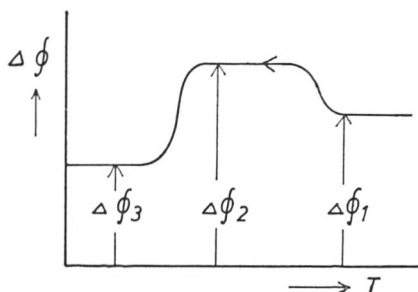


Abb. 4

Meßkurve (schematisch) von $\Delta\Phi$ als Funktion von T bei wechselndem Magnetfeld (25,5 und 51 Oe, je während 5 s).

auf 51 Oe und umgekehrt geschaltet. Daher durchläuft man bei Temperaturfall oder -Anstieg zwei Sprungpunkte, den bei 25,5 Oe und den bei 51 Oe. Bei beiden erhält man, da man nicht auf 0 Oe zurückgeht, Hysteresis. Die in Abb. 4 dargestellte Kurve der Flußänderung, die zunächst unwahrscheinlich erscheint, da $\Delta\Phi$ zunächst bei fallender Temperatur ansteigt, kommt folgendermaßen zustande: Es sei F_{Sp} die Querschnittsfläche der Meßspule, F_{Sn} diejenige des Zinnzylinders. Bei $\Delta\Phi_1$ (Abb. 4) ist das Zinn bei beiden Flußstärken Φ_1 (entsprechend 51 Oe) und $\frac{1}{2}\Phi_1$ (entsprechend 25,5 Oe) noch nicht supraleitend, bei $\Delta\Phi_2$ supraleitend bei $\frac{1}{2}\Phi_1$, bei $\Delta\Phi_3$ supraleitend bei $\frac{1}{2}\Phi_1$ und bei Φ_1 . Daher ist

$$\Delta\Phi_1 = F_{Sp} \left(\Phi_1 - \frac{1}{2} \Phi_1 \right) = \frac{1}{2} F_{Sp} \Phi_1;$$

$$\Delta\Phi_2 = F_{Sp} \Phi_1 - (F_{Sp} - F_{Sn}) \frac{1}{2} \Phi_1 = \frac{1}{2} F_{Sp} \Phi_1 + \frac{1}{2} F_{Sn} \Phi_1$$

$$\Delta\Phi_3 = (F_{Sp} - F_{Sn}) \Phi_1 - (F_{Sp} - F_{Sn}) \frac{1}{2} \Phi_1 = \frac{1}{2} F_{Sp} \Phi_1 - \frac{1}{2} F_{Sn} \Phi_1$$

Hiernach müßte $\Delta\Phi_2 - \Delta\Phi_1 = \Delta\Phi_1 - \Delta\Phi_3 = \frac{1}{2} F_{Sn} \cdot \Phi_1$ sein.

Bei unseren Versuchen ist das aus verschiedenen unwesentlichen Gründen nicht zutreffend, wenn auch die Art der erhaltenen Kurven Abb. 4 entspricht.

II. Versuchsanordnung

Die gesamte Versuchsanordnung ist in Abb. 5 dargestellt. In der Unterschrift sind die verschiedenen Teile erklärt. Im einzelnen sei noch folgendes bemerkt:

Die Vorrichtung zum Einfüllen des flüssigen Heliums ist nicht dargestellt. Das Glasgefäß für das fl. Helium war innen versilbert und geerdet, um Aufladungen derselben zu vermeiden. Der Rührer wurde mit konstanter Drehzahl betrieben. Die Heizspule C_2 wurde zum Einregulieren des Temperaturanstiegs benutzt. Die Zuführung zum Dampfdruckthermometer P verlief in einem evakuierten Rohr, so daß der Druck im Thermometergefäß gemessen wurde. Seine Ablesung erfolgte an einem Quecksilbermanometer mit Spiegelglasskala. Die Wismuthdrähte Bi_I und Bi_r von Haarnadelform hatten bei Zimmertemperatur je 1 Ω Widerstand. Das Galvanometer G_2 zur Ermittlung ihres Widerstandes war ein Lichtzeigergalvanometer. Durch Ablesung von $U_k = U_r - U_I$ konnte noch eine Feldänderung an der Stelle des Bi_r von 0,03 Oe bestimmt werden.

Abb. 6 zeigt die elektrometrische Meßanordnung. Ergänzend zu den Angaben in der Unterschrift ist folgendes zu sagen:

Die Entfernung zwischen Apparatur A, die ja von fl. He und fl. Luft umgeben ist (Abb. 5) und Elektrometer, war so groß, daß die Neusilberrohre N_1 und N_2 mit den innen liegenden Verbindungs-

drähten aus Platin von 0,15 mm $\varnothing$ mehr als 3 m lang waren. Neben dem Edelmannschen Elektrometer, das Mikroskopablesung hat, waren eine Skala zur Ablesung der projizierten Ausschläge des Flußmesserspiegelgalvanometers, das Lichtzeigergalvanometer für die Messung der Wismuthwiderstände und die zugehörigen Strommesser und Regulierwiderstände. Neben dem Helium-Thermostaten mit der Apparatur waren die Ventile zur Einregulierung der Pumpleistung und des He-Dampfdruckes, die Skala des Dampfdruckthermometers sowie Strommesser für Wismuthdrähte, Magnetfeldspulenstrom und Herzstrom. Alle Ablesungen wurden meist von Minute zu Minute vorgenommen und im Protokoll von der technischen Assistentin notiert (Abb. 6).

Die Isolierung durch Trolitul (auf Polystyrol-Basis hergestellt) bewährte sich sehr. Trolitul läßt sich leicht bearbeiten und ist in Trichloräthylen löslich. Aus der Lösung kann man gut isolierende Folien herstellen. Die Oberfläche der Isolierstücke läßt sich durch Abschaben mit einem Messer so reinigen, daß die Isolierung ebenso gut ist wie die von poliertem Bernstein, das im Edelmannschen Elektrometer verwendet ist. Waschen des Trolituls in reinstem dest. Wasser oder Alkohol verschlechtert seine Isolierfähigkeit. Die etwa 15 Isolierstellen zwischen Apparatur und Elektrometer hatten, wenn keine Mängel vorhanden waren, zusammen einen Isolierwiderstand $> 10^{15}$ Ohm. In der komplizierten Apparatur traten allerdings bisweilen schwer zu beseitigende Störungen auf. Bei mangelhafter Isolierung kann man durch Einstellen des Widerstandes R_5 und damit der an das Elektrometergehäuse gelegten Spannung eine Kompensierung der Elektrometerentladung erzielen. Der Anschluß des Elektrometers an die gewählte Spannung erfolgte in einem geerdeten Gehäuse durch isolierte, von außen zu betätigende Schalter. Will man eine negative Spannung V_m gegen Erde an das Elektrometer legen bei eingeschaltetem S_5 , so schaltet man S_1 ein und verbindet mit R_3 die gewünschte Spannungsstelle V_m von B_2 . V_1 und V_2 von B_1 haben dann, da V_m die Mitte des zu B_1 parallel liegenden Widerstandes ist, die Werte $V_1 = V_m + \frac{V_1 V_2}{2}$ und $V_2 = V_m - \frac{V_1 - V_2}{2}$. Um positive Spannung V_m gegen Erde zu erhalten, ist S_2 statt S_1 einzuschalten.

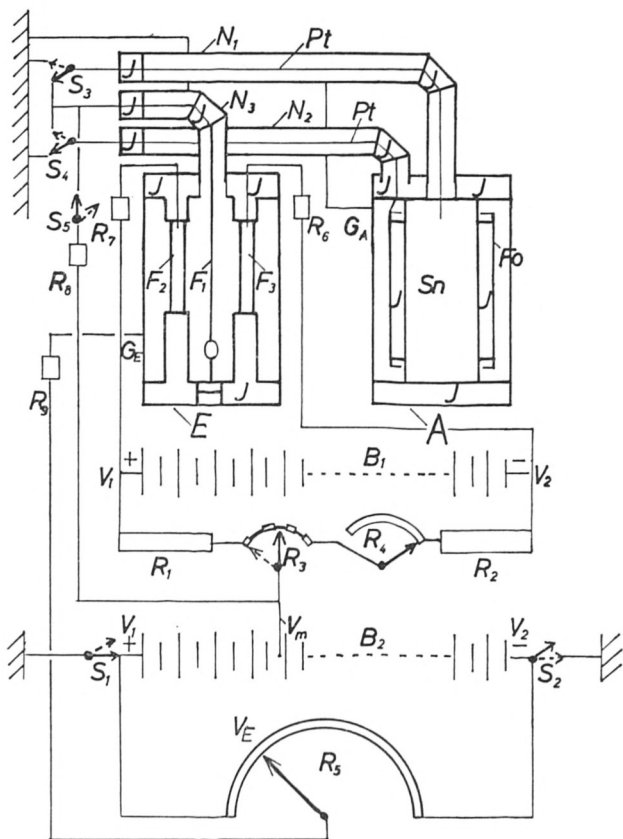


Abb. 6

Elektrometrische Meßanordnung

A Apparatur. *E* Elektrometer. *Sn* Zinnzylinder. *F₀* Platinfolie. *Pt* Platindrahtleitungen. *J* Isolierungen aus Trolitul. *S₃* und *S₄* Schalter zur wahlweisen Schaltung an Erde oder Elektrometer *E*. *N₁*, *N₂* Neusilberrohre. *F₁* Elektrometerfaden. *F₂* und *F₃* Elektrometerschneiden. *N₃* Neusilberrohr für Leitung von *S₃* zu *F₁*. *B₁* Batterie von $V_1 - V_2 = 130$ V mit Verbindungen zu *F₂* und *F₃*. Parallel zu *B₁* Widerstände *R₁* und *R₂*, je $100000\ \Omega$, *R₃* zu 4 mal $50\ \Omega$ zur Empfindlichkeitsbestimmung, *R₄* von $5000\ \Omega$ zur Kompensation der Elektrometerspannungsänderung. *B₂* Batterie von $V_1 - V_2 = 130$ V. Schalter *S₁* und *S₂* zur Erdung von V_1 oder V_2 . *R₅* Regelwiderstand zum Abgreifen der Spannung V_E für Elektrometergehäuse *G_e*. V_m wählbare Spannung von *B₂* für Elektrometerfaden *F₁*. *S₅* Schalter zur Isolierung von *F₁* nebst angeschlossenem *Sn* oder *F₀*.

Die Kapazität S_n gegen F_0 betrug etwa 150 pF, die der Zu-
leitung von S_n zum Elektrometer gegen das geerdete Neusilber-
rohr etwa 50 pF.

III. Versuche

Es wurden mehr als 60 Versuchsreihen durchgeführt. Die cha-
rakteristischen Erscheinungen, die auftraten, seien in der folgen-
den Auswahl der Versuche dargelegt.

1. Sprungkurven bei isoliertem und bei geerdetem Zinn (Abb. 7)

Zinnzylinder und Platinfolie befanden sich direkt im stark ge-
rührten flüssigen Helium. Am Zinn lag keine zusätzliche elek-
trische Spannung gegen Erde. Die Folie war dauernd geerdet.
Das Magnetfeld von 15 Oe Stärke, parallel zur Achse des Zinn-
zylinders, war je 5 s lang ein- und ausgeschaltet, so daß nach dem
in der Einleitung Gesagten keine Hysteresis auftrat. Die Differenz
 f der Ausschläge des Flußmessers bei 15 und 0 Oe, die ein Maß
für die Verdrängung des Flusses aus dem Zinn bildet, ist in der
Abb. in Abhängigkeit vom Druck p des Dampfdruckthermo-
meters aufgetragen. Der Unterschied zwischen den Sprungkurven
bei isoliertem (ausgezogene Kurve) und bei geerdetem Zinn (ge-
strichelte Kurve) von etwa $0,02^\circ$ dürften noch innerhalb der mög-
lichen Meßfehler liegen.

2. Unterdrückung der Hysteresis der Sprungkurve durch eine positive oder negative elektrische Spannung zwischen Zinnzylinder und geerdeter Folie (Abb. 8 u. 9)

Zinnzylinder und Platinfolie befanden sich wieder direkt im
flüssigen Helium. Aus den in der Einleitung dargelegten Gründen
wurde die magn. Feldstärke je 5 s lang auf 25,5 und 51 Oe ge-
halten, um Hysteresis zu erhalten. Die Folie war in beiden Ver-
suchsreihen geerdet. Bei der ersten (Abb. 8) lag keine elektrische
Spannung zwischen Zinnzylinder und Folie. Es wurden bei der
ersten Reihe 1 Versuch mit isoliertem Zinn und dann 2 Versuche

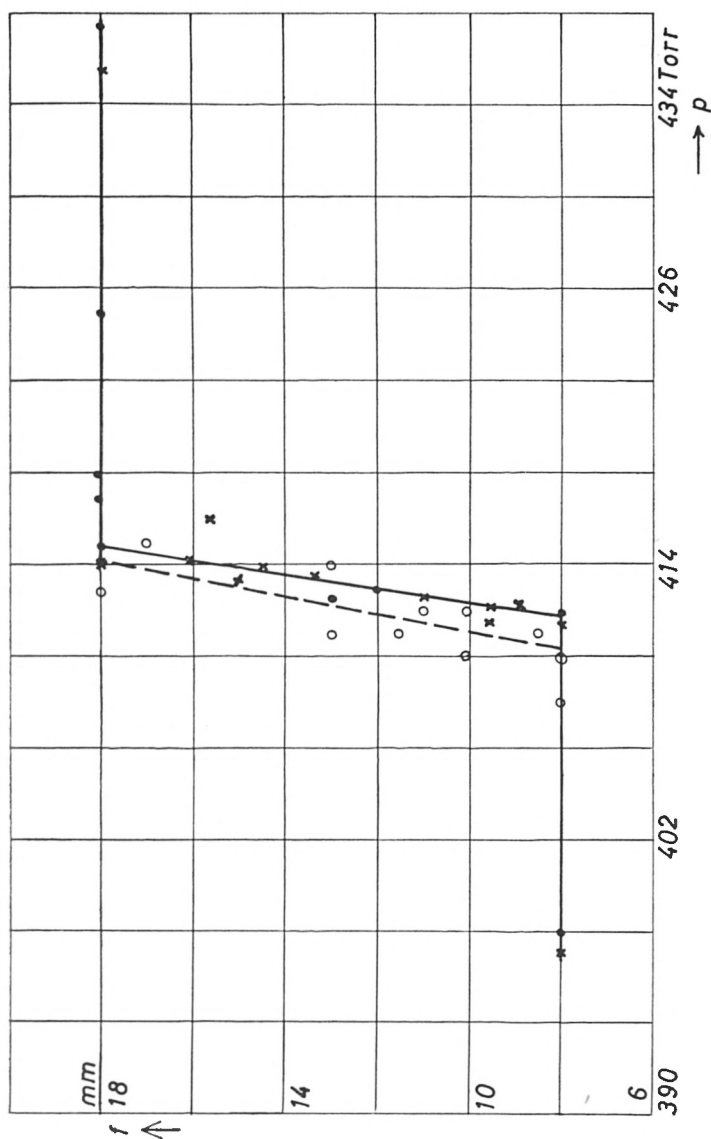


Abb. 7

Sprungkurven bei isolierten und geerdeten Sn . p Heliumdampfdruck. f Unterschied der Flußmesseranzeige bei 0 und 15 Oe, Wechsel der Feldstärke nach je 5 s. ● bzw. × Meßpunkte bei isoliertem Sn vor bzw. nach Meßpunkten 0 bei geerdetem Sn . Folie dauernd geerdet. Eingetragene Meßpunkte teils bei fallender teils bei steigender Temperatur, auf derselben Kurve liegend.

mit geerdetem Zinn durchgeführt, von denen der letzte bei α (Abb. 8) abgebrochen werden mußte. In Abb. 8 ist wieder die Differenz f der Ausschläge des Flußmessers in Abhängigkeit vom Dampfdruck p aufgetragen. Die gezeichneten Kurven sind direkt

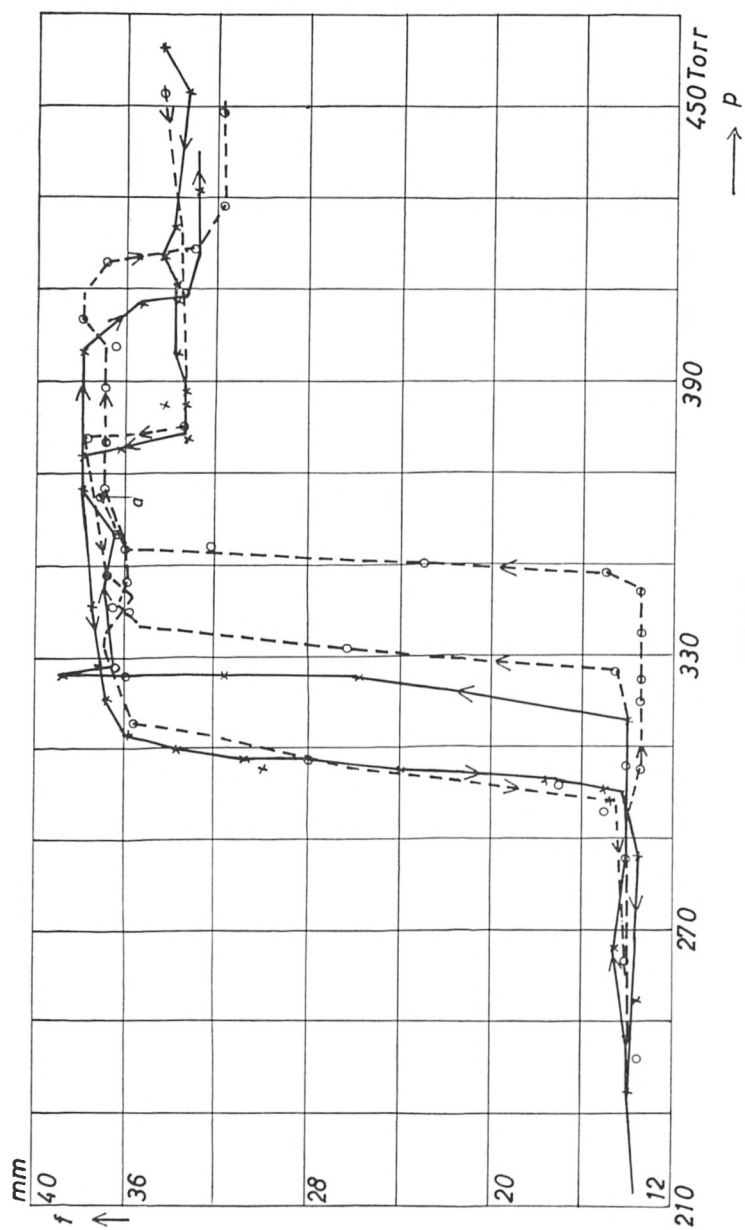


Abb. 8

Sprungkurven mit Hysteresis. p Heliumdampfdruck. f Unterschied der Flußmesseranzeige bei 25,5 und 51 Oe. Wechsel nach je 5 s. Folie geerdet. Ausgezogene Kurven $\times$ bei isoliertem S_{II} , gestrichelte Kurven mit Meßpunkten $\circ$ bei geerdetem S_{II} .

durch die Meßpunkte gezogen. Die Meßpunkte für die beiden Sprünge bei abfallendem p (etwa bei 375 und 310 Torr) lagen ziemlich dicht beieinander, so daß getrennte Kurven kaum gezeichnet werden konnten. Dagegen liegen die Kurven bei ansteigendem p weit von denen bei fallendem p ab und anders bei isoliertem als bei geerdetem Zinn. Es liegt also starke Hysteresis vor. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß der Maßstab von Abb. 8 nur $\frac{1}{5}$ von dem von Abb. 7 ist.

Abb. 9 zeigt nun die entsprechenden Versuche bei einer Spannungsdifferenz von $+65$ V bzw. -65 V zwischen isoliertem Zinn und geerdeter Folie, wobei außer der Flußdifferenz auch die Änderung der Spannung U_e am Zinn mit dem Elektrometer verfolgt wurde. Die Meßpunkte von f liegen bei abfallendem und ansteigendem p bei beiden Sprungkurven so dicht beieinander, daß nicht getrennte Kurven gezeichnet werden konnten. Eine Hysteresis größer als die Meßgenauigkeit ist nicht feststellbar! Die in Abb. 9 eingetragenen Kurven für die Änderung von U_e schneiden die Sprungkurven sowohl bei der Ausgangsspannung $+65$ V wie bei solcher von -65 V ohne jeden erkennbaren Sprung und ohne Neigungsänderung. Entsprechend einer Meßgenauigkeit von etwa 2 mV ist die Spannungsänderung von U_e durch den Sprung von $f < 2/65 \cdot 10^{-3}$, also $< 3 \cdot 10^{-5}$. Will man eine Änderung von U_e entsprechend dem Versuch von H. London auf Kapazitätsänderung schieben, so ist zu berücksichtigen, daß die Kapazität S_n gegen Folie nur etwa $\frac{2}{3}$ der Gesamt-Kapazität bis zum Elektrometer ist. Die mögliche Kapazitätsänderung von S_n gegen Folie wäre also $< 5 \cdot 10^{-5}$, eine Genauigkeit die etwa der von H. London erzielten entspricht. Eine Kapazitätsänderung ist also auch bei uns nicht festzustellen. Wesentlicher für uns ist, daß beim Durchgang durch die Sprungkurve keine wesentliche Änderung von U_e stattfindet.

Um festzustellen, ob die gesamte Änderung von U_e auf nicht völlige Isolierung zu schieben ist, wurde sowohl bei $+65$ V wie bei -65 V Anfangsspannung der Dampfdruck oberhalb des Dampfdruckes bei den Sprungkurven 10 min lang konstant gehalten. Die Änderung von U_e in dieser Zeit ist nur etwa $\frac{1}{3}$ von der Änderung des U_e in gleicher Zeit bei fallendem oder steigen-

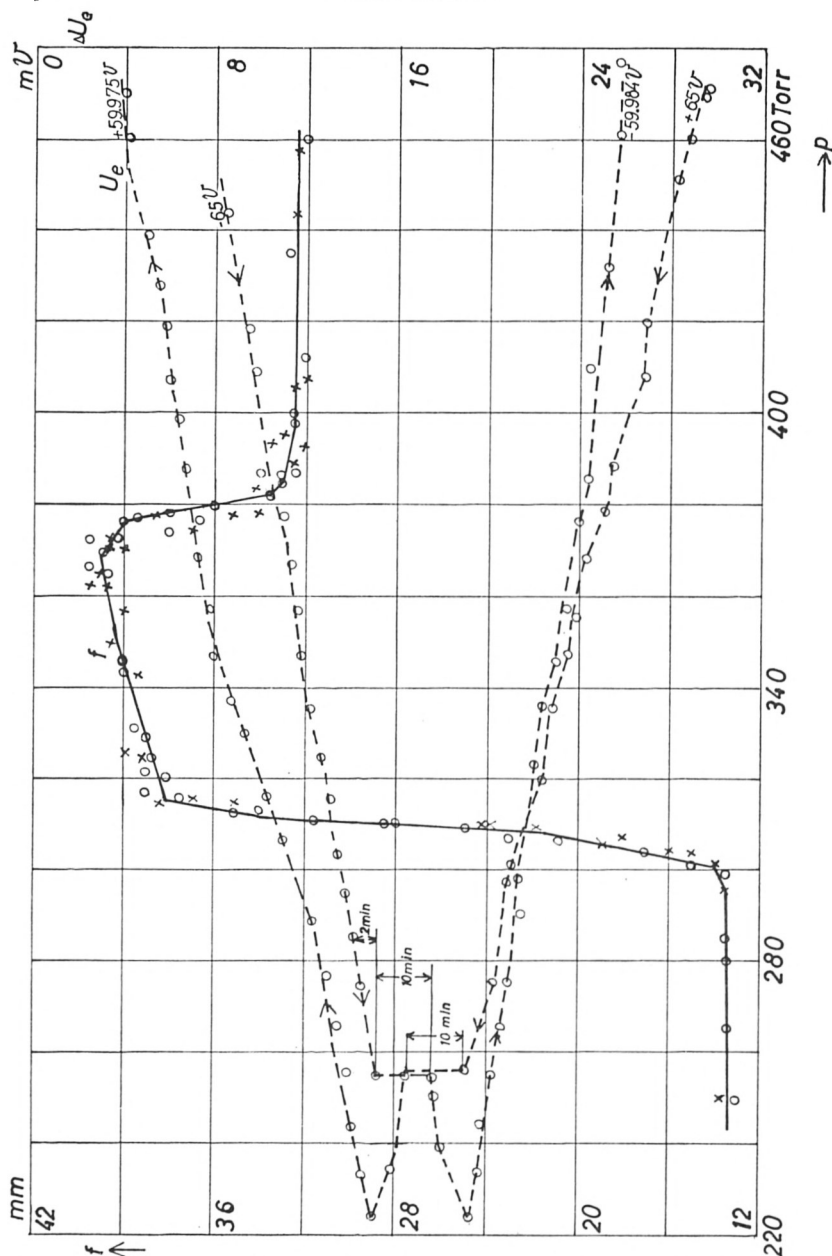


Abb. 9. Sprungkurven ohne Hysteresis bei Spannung von + 65 V (Meßpunkte $\times$) und - 65 V (Meßpunkte $\circ$) am Sn (Ausgezogene Kurve). f wie bei Abb. 8. Unterschied der Flußmesseranzeige bei 25,5 und 51 Oe. Folie dauernd geerdet. Eingetragene Meßpunkte teils bei fallender, teils bei steigender Temperatur. - Gestrichelte Kurven Spannungsänderung ΔU_e der am Sn liegenden Spannung von + oder - 65 V.

dem Dampfdruck. Es müssen also noch andere Gründe für die U_c -Änderung vorhanden sein als die nicht völlige Isolierung des Zinns.

3. Zufällige Änderungen der Spannung am isolierten Zinn in der Nähe des λ -Punktes des flüssigen Heliums

Bei der Fortsetzung der Versuche in tieferen Temperaturen kamen wir mit der zunächst zur Verfügung stehenden Pumpe nur etwa bis zum λ -Punkt des flüssigen Heliums $2,2^\circ\text{K}$ herunter. Dabei entstand eine stärkere zeitliche Änderung der Spannung U_c des isolierten Zinns, als sie bis dahin beobachtet wurde. Es trat der Verdacht auf, daß dies mit dem λ -Punkt des flüssigen Heliums zusammenhängen könnte, da das Zinn sich direkt im flüssigen Helium befand. Deshalb brachten wir um Zinn und Folie herum eine hohlzylindrische Hülle aus dünnem Neusilberblech an, die mit Helium von einem Druck gefüllt wurde, der tiefer als der Dampfdruck des Heliums bei der tiefsten Beobachtungstemperatur war. Auch die Zuleitungen zum Zinn und der Folie wurden nun durch evakuierbare Neusilberrohre herangeführt. Außerdem wurde eine Anschlußmöglichkeit an eine größere Pumpe hergestellt, mit der wir bis etwa unter 1 Torr Dampfdruck herunterkamen. Es zeigte sich, daß die Wärmeübertragung durch die Hülle zur Folie und zum Zinn bei Füllung mit Helium so gut war, daß keine wesentlichen Temperaturunterschiede zwischen Dampfdruckthermometer und Zinn auftraten. Dies wurde mit einem zeitweilig am Zinn angebrachten Kohlewiderstandsthermometer festgestellt. Bei den weiteren Versuchen wurde in den Diagrammen nun als Abszisse die Zeit statt des Dampfdrucks gewählt und der Dampfdruck, so wie U_c usw. als zeitabhängige Ordinate eingetragen.

Die Versuche zeigten, daß die stärkere Änderung von U_c mit dem λ -Punkt des Heliums nichts zu tun hatte, sondern vielmehr mit dem zufälligen Konstantwerden des Dampfdrucks in der Nähe des λ -Punktes. Die entsprechende Erscheinung trat viel deutlicher in möglichst tiefen Temperaturen auf, wie die im folgenden aufgeführten Versuche zeigen. Bei ihnen waren schon an der Flußmeßspule Zuleitungen aus getempertem Blei angebracht, so daß die Flußänderung f auch bei konstant gehaltenem Magnetfeld bestimmt werden konnte.

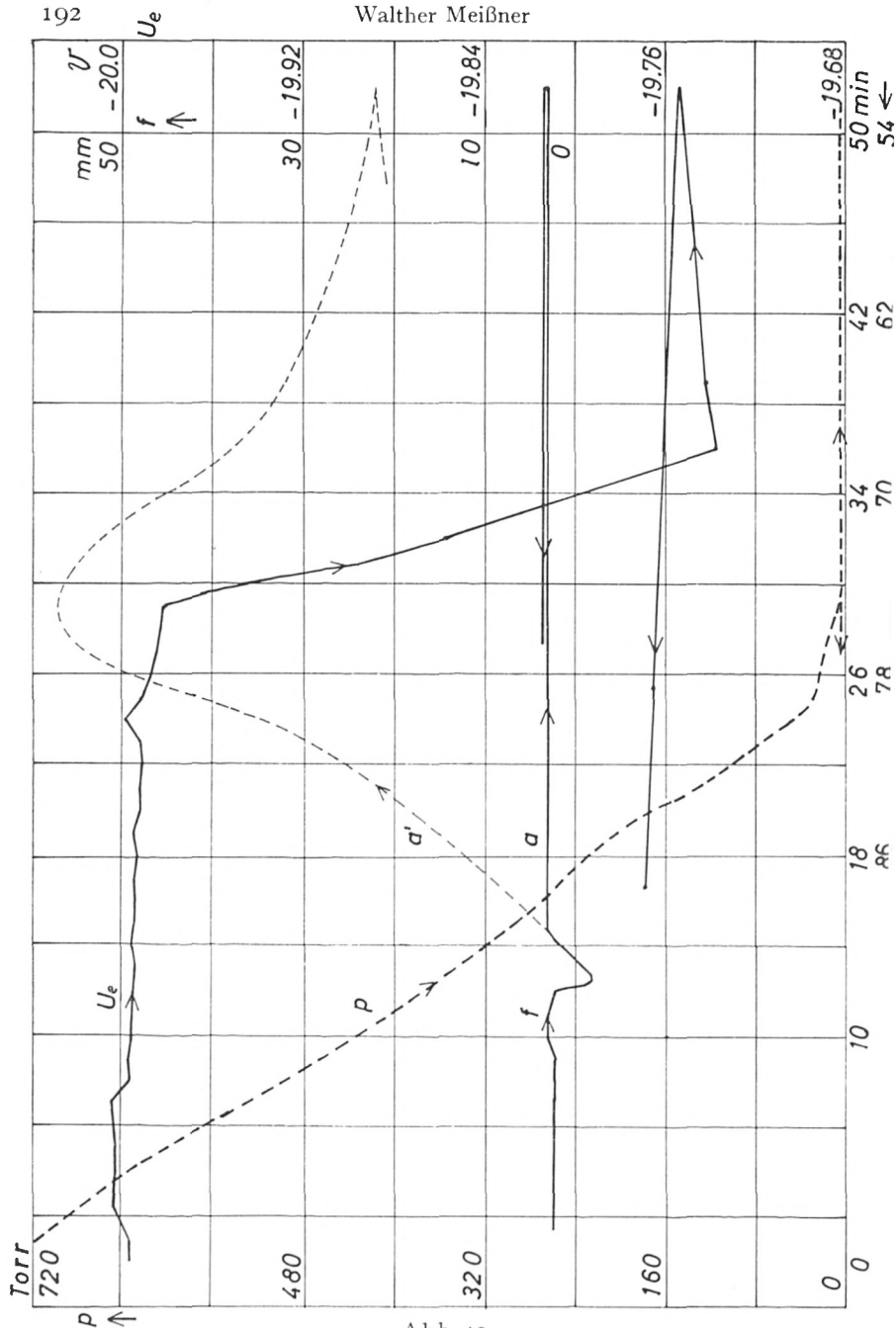


Abb. 10

p Dampfdruck. f Änderung der Flußmesseranzeige bei konstantem Magnetfeld 25,5 Oe in Abhängigkeit von der Zeit. U_e Spannung von anfänglich -20 V am isolierten Sn. Sprung von U_e bei etwa 1 Torr Dampfdruck. Folie ständig geerdet.

4. *Änderung der Spannung von -20 V am Zinn bei konstantem Magnetfeld von $25,5\text{ Oe}$ und einem He-Dampfdruck von etwa 2 Torr . (Abb. 10)*

Die Folie war dauernd geerdet, das Zinn wurde bei 4°K unter der Spannung von -20 V isoliert. Aus der Kurve a für die Flußänderung f sieht man, daß der Ausschlag des Kriechgalvanometers nach etwa 3 min wieder auf seinen alten Wert zurückging und dort dauernd blieb. Die Kurve a' (gestrichelt) wurde einem früheren Versuch entnommen, bei dem die Zuleitungen zur Flußmeßspule noch aus Kupfer waren, wobei die seltsamen, aber völlig reproduzierbaren Ausschläge auftraten. Die Änderung von U_e nach Erreichung und Konstanz des tiefsten Dampfdruckes betrug, wie man sieht, 240 mV in 7 min . Dann ging diese Änderung langsam etwas zurück, wahrscheinlich, weil der Dampfdruck etwas anstieg. Der Versuch mußte vor stärkerem Dampfdruckanstieg und daher vor dem Durchlaufen der Sprungkurve des Zinns bei steigendem Druck abgebrochen werden.

5. *Änderung der Spannung von -65 V am isolierten Zinn bei konstantem Magnetfeld von $22,5\text{ Oe}$ und He-Dampfdruck von etwa 1 Torr (Abb. 11)*

Wie beim Versuch 4 war die Folie wieder dauernd geerdet und das Zinn wurde bei 4°K unter der Spannung von -65 V isoliert. Der Flußmesser war verbessert und zeigte die Sprünge bei Druckabfall und Druckanstieg an. Die starke Änderung von U_e trat diesmal erst 12 min nach Erreichung des tiefsten Druckes von etwa $0,9\text{ Torr}$ ein, ging aber in diesem Fall erst zurück, als der Dampfdruck anstieg. Der Rückgang erfolgte unregelmäßig und wurde stark erst bei Errechnung von 660 Torr Dampfdruck. U_e schien sich aber dann sehr dem Anfangswert bei Beginn des Versuchs zu nähern.

6. *Änderung der Spannung von $+60\text{ V}$ am isolierten Zinn bei konstant gehaltenem Magnetfeld von $25,5\text{ Oe}$ und einem He-Dampfdruck bis herunter zu etwa 1 Torr (Abb. 12)*

Die Folie war wieder dauernd geerdet und die Magnetfeldstärke dauernd $25,5\text{ Oe}$. Das Zinn wurde bei 4°K unter der Spannung von $+65\text{ V}$ isoliert. Die Flußänderung hatte schon vor der Sprungkurve merkwürdigen Verlauf und auch bei sinkendem

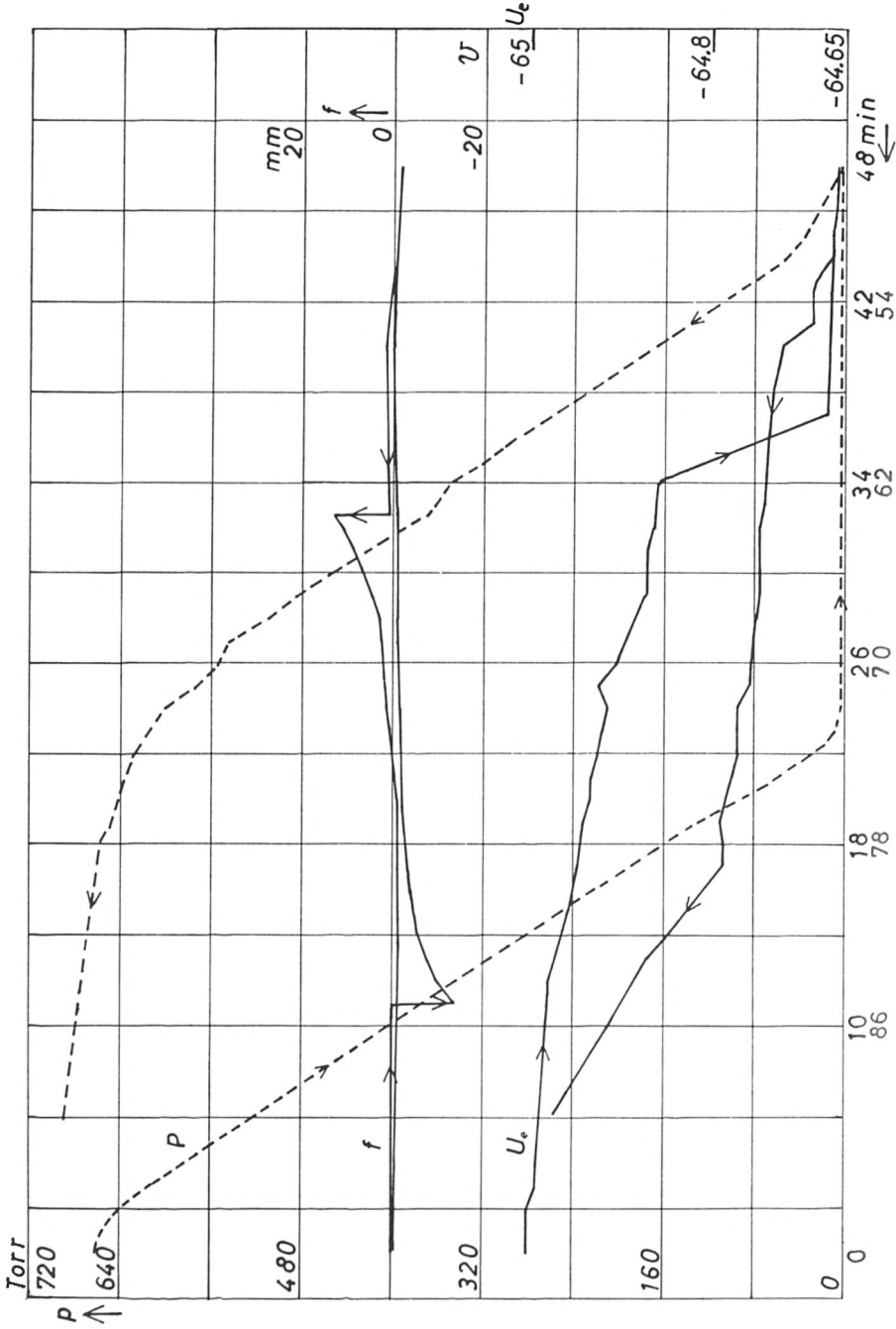


Abb. 11. Versuch ähnlich dem nach Abb. 10, aber mit $U_e = -65$ V statt -20 V am isolierten Sz.

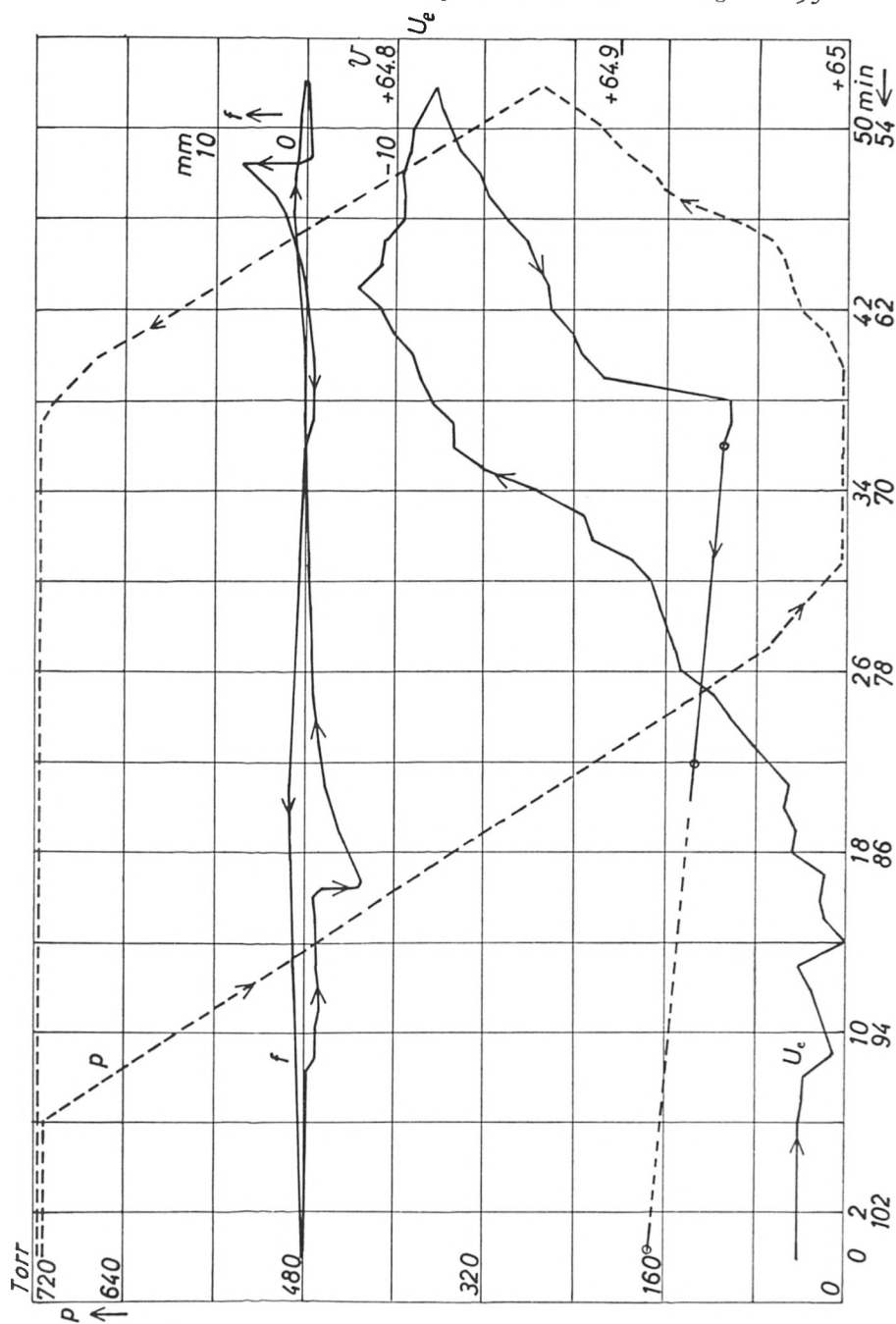


Abb. 12

Versuch ähnlich dem nach Abb. 11, aber mit $U_e = +65$ V am isolierten Sn .

Dampfdruck hinter der Sprungkurve. Diesen Flußschwankungen entsprechen besonders bei steigendem Dampfdruck vor der Sprungkurve starke Schwankungen der Spannung U_e am Zinn. Erst nach der Sprungkurve fällt U_e stark ab, und zwar noch beim Druckanstieg bis 50 Torr, insgesamt um 190 mV. Die Änderung war also etwa ebensoviel wie bei den Versuchen 4 und 5 mit -60 bzw. -65 V Anfangsspannung am Zinn. Der Wiederanstieg von U_e bis zum Druck von 720 Torr erfolgte rasch, fiel dann aber 40 min lang, wohl wegen nicht völliger Isolierung, allmählich ab. Gerade hieraus sieht man aber deutlich, daß die großen aufgetretenen Änderungen von U_e nicht von mangelnder Isolierung herühren.

7. Verlauf der Spannung am bei 0 V isoliertem Zinn bei konstantem Magnetfeld von 25,5 Oe und einem He-Dampfdruck bis herunter zu etwa 1 Torr (Abb. 13)

Die Folie war wieder dauernd geerdet. Das Zinn wurde bei 4°K nach Erdung isoliert. Die Magnetfeldstärke war dauernd 25,5 Oe. Außer der Spannung U_e am Zinn und der Änderung f des Flusses wurde bei diesem Versuch auch die Differenz $U_k = U_r - U_l$ der Widerstände der Wismuthdrähte Bi_r (zwischen Flußmeßspule und der Hülle um Zinn und Folie) und Bi_e (am Dampfdruckthermometer) von Minute zu Minute abgelesen. Man sieht aus Abb. 13, daß bei dem Dampfdruck, bei dem der Magnetfluß Sprünge aufweist, solche auch bei U_k auftreten. Die sonstigen Unregelmäßigkeiten im Verlauf der U_k -Kurve rühren, wie der nächste Versuch zeigt, von nicht genügender Konstanz des Stromes durch Bi_r und Bi_e her. – Die Spannung U_e am Zinn weist nach Abb. 13 nun nur geringe Änderungen auf, ein Beweis, daß die bei den vorhergehenden Versuchen aufgetretenen starken Änderungen der am Zinn liegenden Spannung von -20 V, -65 V und $+65$ V nicht durch Unwesentliches hervorgerufen sind.

8. Besonders starke Änderung der Spannung von -20 V am isolierten Zinn bei konstantem Magnetfeld von 25,5 Oe und He-Dampfdruck bis herunter zu etwa 1 Torr (Abb. 14)

Folie wieder dauernd geerdet; Zinn bei der Spannung von -20 V bei 4°K isoliert. Bei diesem Versuch wurde außer U_k

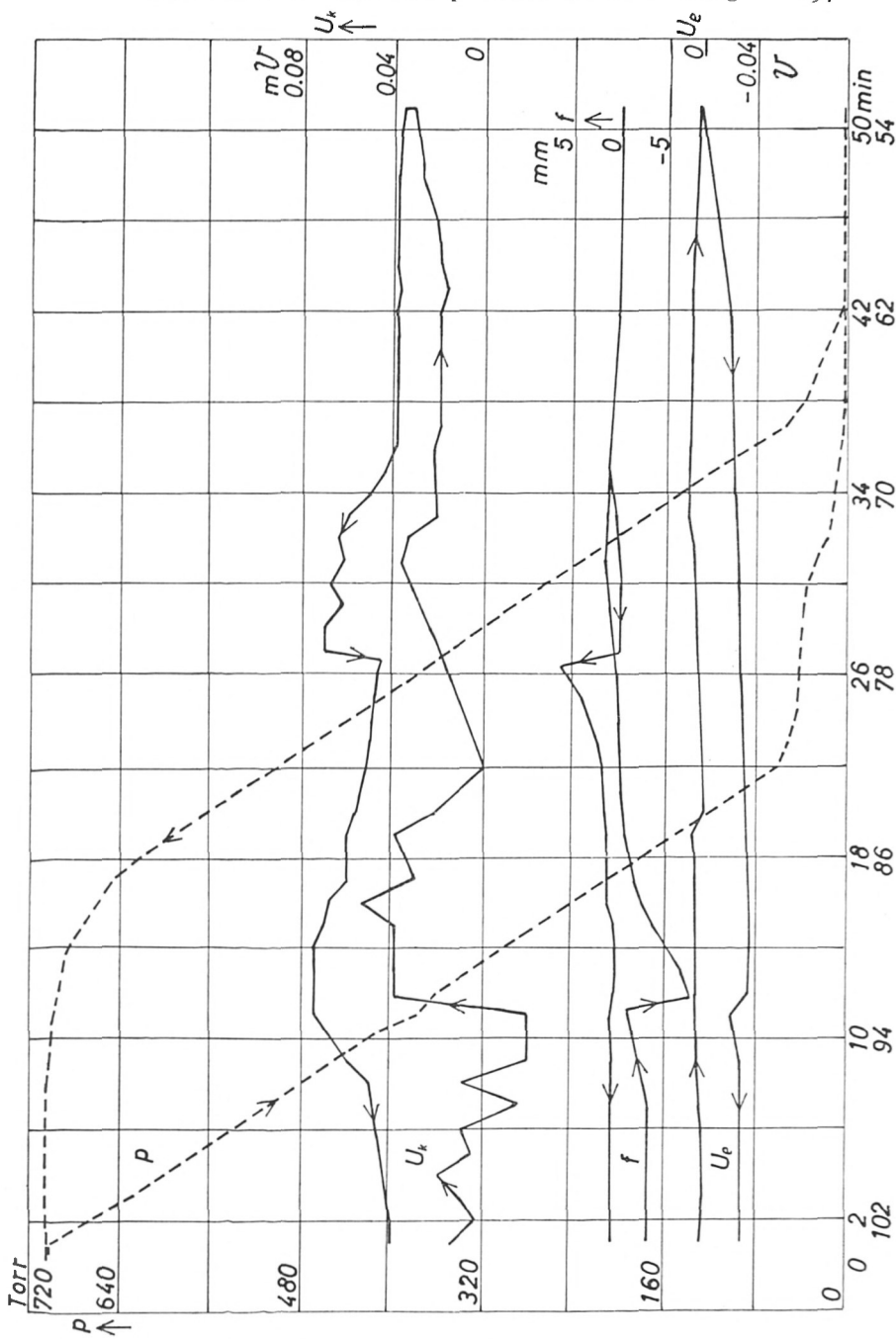


Abb. 13. Folie geerdet. Spannung am isolierten S_n o V. Magnetfeldstärke dauernd 25,5 Oe. p , U_e , f und $U_k = U_r - U_l$ in Abhängigkeit von der Zeit.

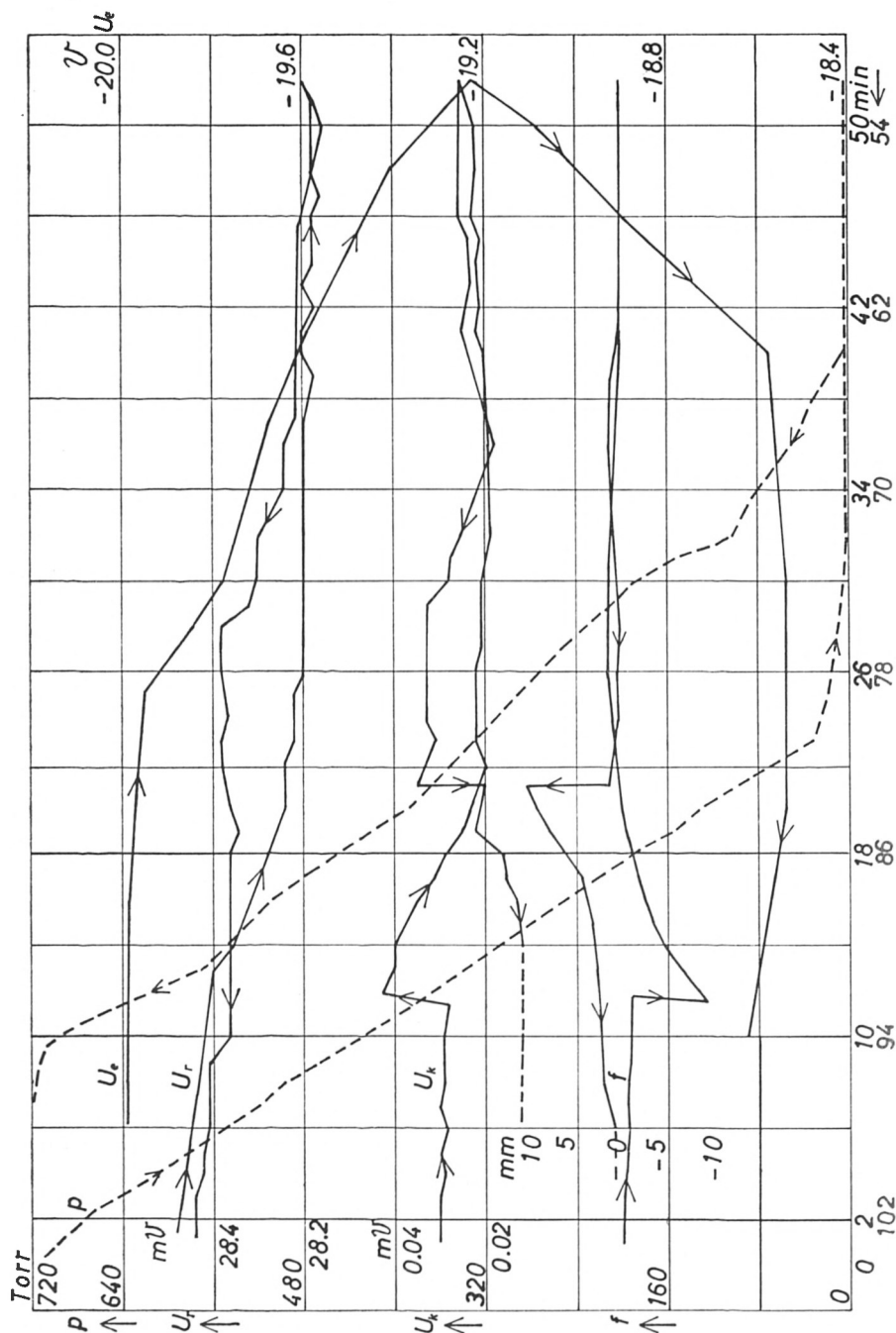


Abb. 14. Wieder -20 V am isolierten Sn. U_e , p , f , U_k und auch U_r in Abhängigkeit von der Zeit. Nicht sprunghafter, sondern allmählicher starker Abfall von U_e bei tiefsten Temperaturen.

auch U_r abgelesen. Vergleich der Kurven für U_r mit denen für U_k zeigt, daß die Schwankungen von U_r zehnmal so groß sind (verschiedener Maßstab!) und die größten an derselben Stelle wie die von U_k liegen. Die unregelmäßigen Schwankungen von U_k haben also nichts mit der Supraleitung zu tun, sondern nur die Sprünge an denselben Stellen, wo der Magnetfluß springt, und sind durch die Verdrängung des Magnetfeldes nach außen hervorgerufen.

Die Spannung U_e am Zinn weist nun bei diesem Versuch viel größere Änderungen (bis 1,4 V) auf als bei den vorhergehenden. Wahrscheinlich war der tiefste erreichte Dampfdruck tiefer als sonst. Er konnte nur auf einige Zehntel Torr abgelesen werden. Bemerkenswert ist, daß die Änderung von U_e nicht so schnell erfolgt wie bei den Versuchen nach Abb. 10 und 11. Deutlich zu erkennen ist, daß die Änderung von U_e nach der ersten Sprungkurve schneller erfolgt als vor ihr. Die Änderung wird dann allmählich noch rascher, hört aber plötzlich auf, als bei min 64 der Dampfdruck erhöht wurde. Die Spannung U_e bleibt dann ziemlich konstant bis zur Erreichung des Drucks von 720 Torr und wurde dann nicht weiter verfolgt.

9. Versuche, bei denen die Spannung von -65 V bei der tiefsten erreichten Temperatur an das Zinn gelegt wurde. Nach erfolgter Isolierung sehr starker Anstieg der Spannung am Zinn sowohl bei dauerndem, wechselnden Magnet (Abb. 15) wie ohne Magnetfeld (Abb. 16)

Die Versuche kamen dadurch zustande, daß bei dem Versuch nach Abb. 15 das Elektrometer einen so starken Ausschlag erhielt, daß der Faden an die Schneide des Elektrometers flog. Bei nochmaligem Anlegen der Spannung U_e von -65 V an das Zinn (und Elektrometer) und anschließender Isolierung erfolgte dann ein sehr rascher Anstieg von U_e um mehr als $0,35\text{ V}$ und dies konnte mehrmals wiederholt werden.

In Abb. 15 ist die Flußänderung in großem Maßstab eingetragen, damit die U_e -Kurven durch die Flußkurven nicht gestört werden. Außerdem werden durch den großen Maßstab Einzelheiten gut sichtbar. Die Magnetfeldstärke wechselte nach je 5 s von $25,5\text{ Oe}$ auf 51 Oe und zurück auf $25,5\text{ Oe}$. Die Änderung von U_e ist schon vor der ersten Sprungkurve etwas groß wegen nicht

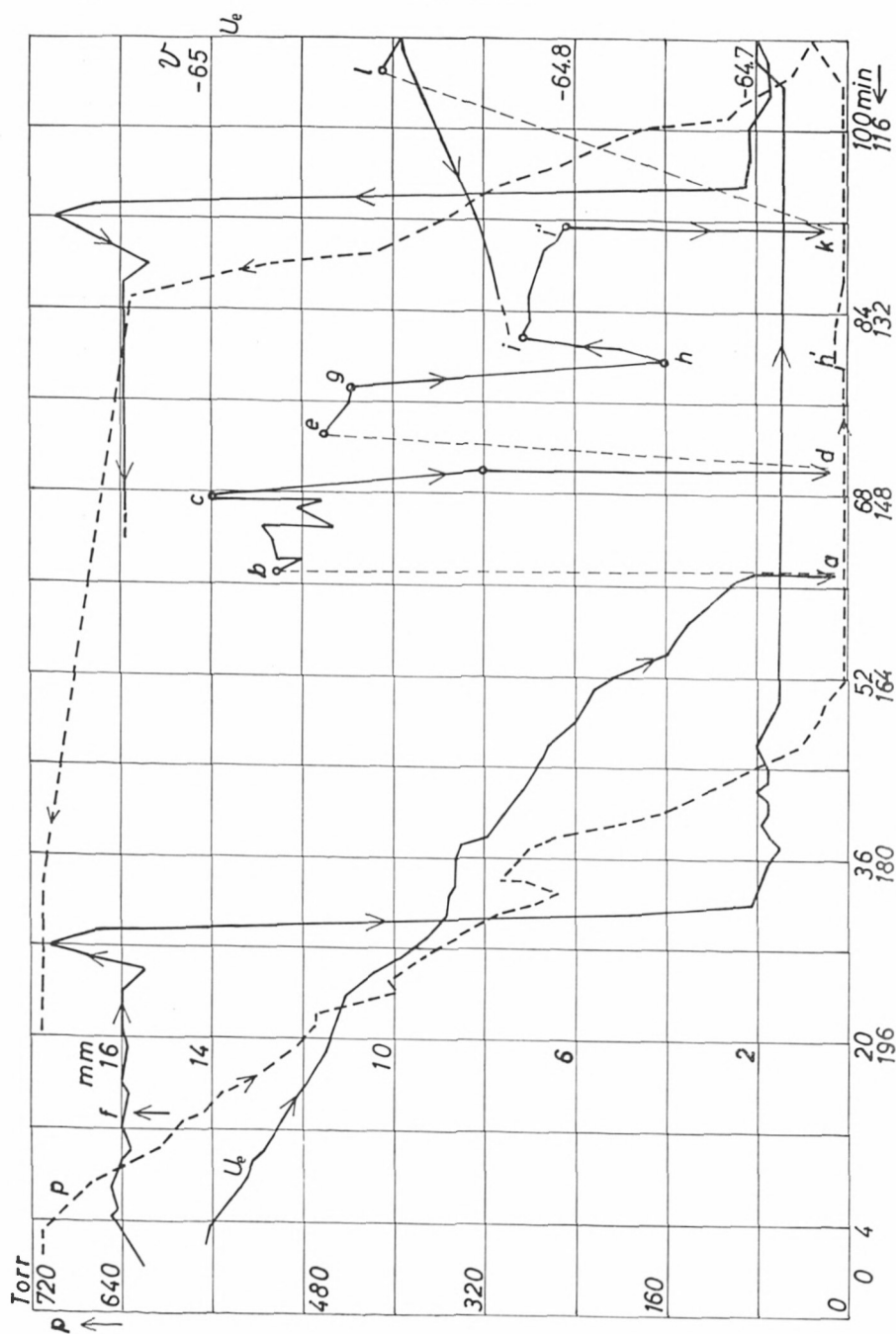


Abb. 15. Versuch ähnlich Abb. 14. Aber bei etwa 1 Torr Dampfdruck neues Legen des Sn an -65 V und neues Isolieren. Daraufhin starke Sprünge von U_e . Magnetfeld dabei wechselnd 25,5 und 51 Oe je 5 s lang.

guter Isolierung. Nach Erreichung des tiefsten Druckes von weniger als 1 Torr änderte sich U_e stark und das Fadenbild flog bei a aus der Skala. Nach erneutem Anlegen der Spannung mit -65 V wurde der Punkt b erfaßt. In etwa 6 min wurde in unregelmäßigen Schritten Punkt c erreicht, von dem aus dann ein plötzlicher Anstieg von U_e bis d und weiter über den Skalenbereich hinaus erfolgte. Nach nochmaligem Anlegen an -65 V und Isolieren des Zinns wurde Punkt e erfaßt (vor dem sicher nicht erfaßte Elektrometeranzeigen lagen). Von e aus trat dann über g wieder rasche Änderung ein. Sie hörte ganz plötzlich auf, als bei h bzw. h' der Dampfdruck um etwa 10 Torr erhöht wurde. Die Spannung U_e sank bei i , stieg aber wieder an, als der Dampfdruck kleiner wurde, bis über k bei i' der Skalenbereich überschritten wurde. Nach nochmaligem Anlegen der Spannung und Isolieren stieg dann U_e bei Steigen des Dampfdrucks allmählich weiter an, bis nach Erreichung des Dampfdrucks von 600 Torr der Versuch abgebrochen wurde.

Abb. 16 gibt einen dem vorstehend beschriebenen ähnlichen Versuch wieder, bei dem das wechselnde Magnetfeld von 25,5 zu 51 Oe erst am Punkt c eingeschaltet wurde. Der Dampfdruck wurde möglichst rasch stark erniedrigt, etwa auf 0,5 Torr und 96 min lang so tief gehalten. Es wurde nur die Spannung U_e am Zinn abgelesen. Bei min 0 betrug sie -65 V und das Zinn wurde dann isoliert. In den ersten 8 min fiel, wie man sieht, U_e noch um etwa 0,2 V, dann stieg U_e in 24 min um etwa 4,7 V bis b , ohne daß ein Nachlassen des Anstieges zu sehen war. Bei b wurde das Zinn wieder an -65 V gelegt und bei a' isoliert. Nun wiederholte sich der Vorgang $a b$ als Vorgang $a' b'$. Der Anstieg von der tiefsten Spannung $-65,2$ V bis b' betrug jetzt etwa 5,3 V, wieder ohne daß ein stärkeres Nachlassen des Anstieges zu bemerken war. Bei b' wurde das Zinn nochmals an -65 V gelegt, isoliert und sodann das wechselnde Magnetfeld (25,5 zu 51 Oe) eingeschaltet. Dies veranlaßte, daß U_e in 26 min um etwa 1,1 V bis auf $-66,2$ V fiel, ohne daß bei d' , wo der Versuch abgebrochen werden mußte, ein Nachlassen des Abfalls zu bemerken war. Mit Rücksicht auf den Versuch Abb. 15 darf man wohl als sicher annehmen, daß der Abfall von U_e einige Zeit nach Erreichen des Punktes d aufhört und dann wieder wie in Abb. 15 ein starker Anstieg statt-

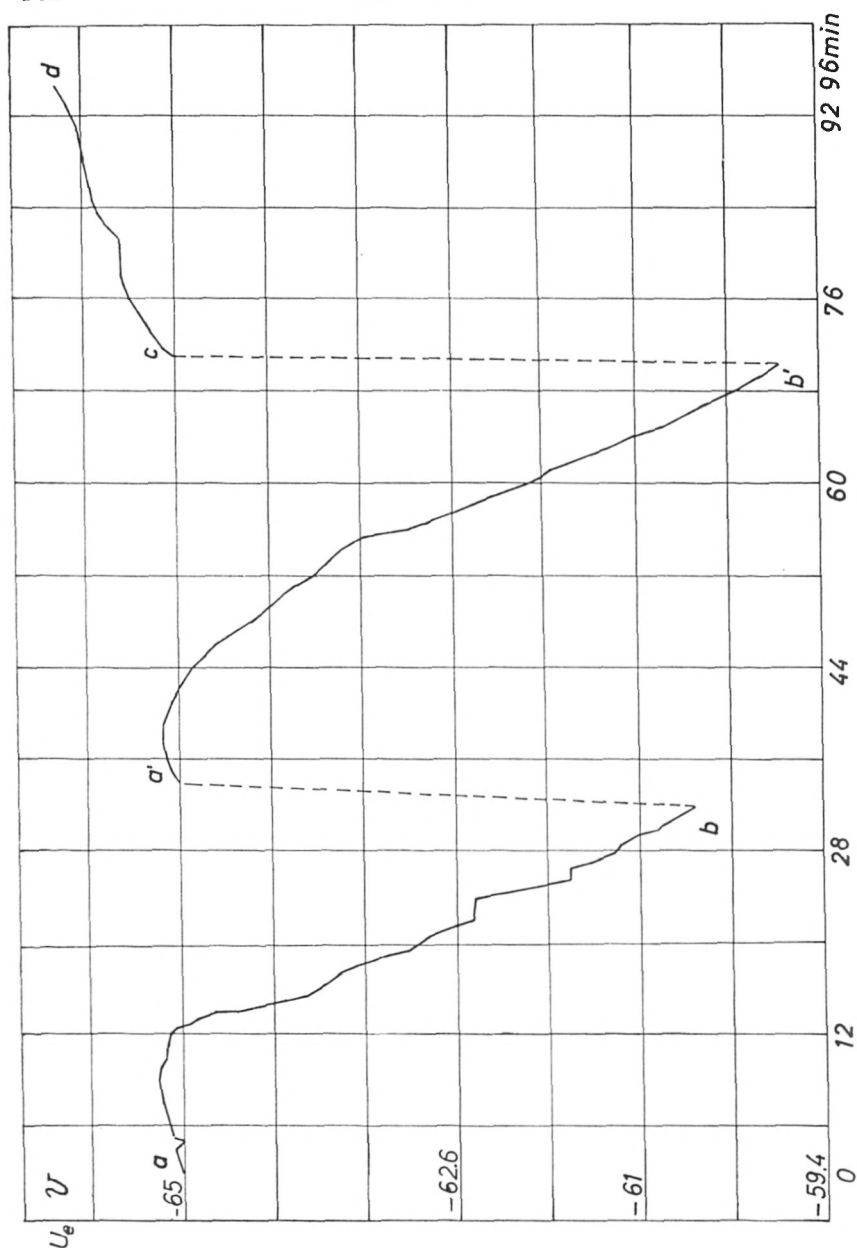


Abb. 16

Messungen bei konstantem Dampfdruck von etwa 0,5 Torr. Magnetfeld 25,5 zu 51 Oe erst bei c eingeschaltet. Bei a , a' und c Anlegen des Sn an -65 V und neues Isolieren. $a'b'$ Wiederholung von ab , Kurve cd zeigt den Einfluß des bei c eingeschalteten wechselnden Magnetfeldes.

gefunden hätte. Aus den beiden Versuchen Abb. 15 und 16 ersieht man jedenfalls, daß in genügend tiefer Temperatur verschiedene Zustände des Zinns vorhanden sind, je nachdem es an einer Spannung liegt oder unter dieser Spannung isoliert, also von der Spannungsquelle gelöst ist. Und dies gilt sowohl bei Vorhandensein eines Magnetfeldes wie ohne dasselbe.

10. Verschiedene andere Versuche

Die Versuche mußten wegen Erkrankung der technischen Assistentin abgebrochen werden. Über die hier nicht im einzelnen besprochenen Versuche möge noch folgendes bemerkt werden: Die Versuche, bei denen das Zinn an $+130$ V oder -130 V gelegt und dann bei 4°K isoliert wurde, ergaben im wesentlichen dasselbe wie die hier behandelten Versuche mit Aufladung des Zinns auf $+65$ oder -65 V.

Versuche, bei denen das Zinn geerdet und die an das Elektrometer gelegte Platinfolie an positive oder negative Spannungen gelegt und dann isoliert wurde, ergaben keine wesentlichen Effekte. Dasselbe gilt für Kontrollversuche, bei denen statt des Zinn-Zylinders ein gleich großer Kupfer-Zylinder verwendet wurde.

Interessant ist der folgende Versuch, der durch Kurven in verkleinertem Maßstab nicht darzustellen ist:

Bei Vorhandensein eines wechselnden Magnetfeldes von $25,5$ zu 51 Oe wurde das an -65 V liegende Zinn bei 4°K isoliert. Dann wurde der Dampfdruck des flüssigen Heliums langsam auf etwa $0,9$ Torr erniedrigt, bei ihm etwa 25 min lang gehalten und nunmehr wieder langsam auf 1 ata erhöht. Während der ganzen Zeit wurde die Anzeige des Elektrometers nach je 10 s abgelesen und notiert und außerdem das Verhalten des Elektrometers genau beobachtet und im Protokoll festgehalten. Es zeigte sich, daß die Änderung der Elektrometeranzeige nicht stetig war. Manchmal blieb die Anzeige sogar 1 min lang konstant und sprang dann plötzlich um einige mV. Meistens waren die Zeiten des Stillstehens kleiner als $\frac{1}{4}$ min.

In tiefsten Temperaturen traten folgende merkwürdige Erscheinungen auf: Mehrmals führte das Elektrometer sich allmäh-

lich verbreiternde hin- und hergehende Ausschläge (Schwankungen) aus, wobei auch größere Ausschläge nach höheren Spannungen zu bis zu 40 mV vorkamen. Einmal führte das Elektrometer während 2 min hintereinander 4 allmählich kleiner werdende Ausschläge von 40, 30, 20, 5 mV aus. Solche Schwankungen wurden auch oft bei anderen Versuchen beobachtet, kurz bevor eine große schnelle Änderung von U_c stattfand. Bei dem eben beschriebenen Versuch trat keine sehr rasche große Änderung auf, sondern U_c stieg in tiefsten Temperaturen allmählich, wenn auch ziemlich rasch, um etwa 0,4 V an.

IV. Diskussion der Versuche

Der Versuch 2 (Abb. 8 und 9) über die Unterdrückung der Hysteresis der Sprungkurve durch eine positive oder negative elektrische Spannung, zwischen Zylinder und geerdeter Folie zeigt wohl für sich allein schon, daß das angelegte elektrische Feld nicht nur unmittelbar an der Oberfläche wirksam ist, sondern im Inneren des Zinns. Denn bei ansteigender Temperatur dringt ja das Magnetfeld bei Durchlaufen der Sprungkurve in das Innere des Zinns ein und bei fallender Temperatur aus ihm heraus und auch im Inneren wird also die Hysteresis durch das elektrische Feld beseitigt. Auffallend ist, daß die Kurven für den abfallenden Fluß nahezu denselben Verlauf bei isoliertem und geerdetem Zinn haben. Wichtig wären Versuche mit einem Einkristall, bei dem ja die Hysteresis in der Regel viel größer ist als beim Polykristall.

Der Versuch 2 und die folgenden Versuche zeigen, daß die Kurve für die Spannung am isolierten Zinn bei positiven und negativen Spannungen zwischen Zinn und Folie beim Durchschreiten der Sprungkurve keine Neigungsänderung erfährt. Dagegen treten unterhalb des Sprungpunktes, wie z. B. Abb. 14 zeigt, mit sinkender Temperatur allmählich stärker werdende Spannungsänderungen am Zinn auf, die aber bei Wiederanstieg der Temperatur aufhören oder entgegengesetzten Sinn annehmen. Die Spannung U_c am Zinn reagiert also offenbar auf die

sich im Innern des Zinns mit sinkender Temperatur neu bildenden Supraelektronen. Warum reagiert U_e nicht auf den sich an der Oberfläche bei der Entstehung der Sprungkurve bildenden Abschirmungsstrom aus Supraelektronen? Vielleicht, weil sie schon vor der Entstehung des Abschirmungsstroms in der Nähe der Oberfläche waren, aber ihre Zahl noch nicht für einen das vorhandene Magnetfeld aufhebenden Abschirmungsstrom ausreichten. Hierauf ist in V nochmals eingegangen.

Ein Vergleich von Abb. 15 und Abb. 16 zeigt, daß der starke Abfall von U_e bei Anwesenheit des wechselnden Magnetfeldes viel rascher erfolgt als ohne dasselbe. Unter Hinzuziehung der Beseitigung der Hysteresis durch das elektrische Feld gewinnt man den Eindruck, daß das elektrische und magnetische Feld gegenseitig eine ordnende Wirkung betreffs der räumlichen Anordnung der beiden Felder bewirken.

Die Versuche 9 (Abb. 15 und 16) zeigen eindeutig, daß die Spannung U_e eine Umordnung der Ladungen im Zinn anzeigt, wenn das Zinn bei konstanter tiefer Temperatur an eine negative Spannung gelegt und dann isoliert wird. Die bei angelegter Spannung aufgezwungene Anordnung der Normal- und Supraelektronen ist offenbar bei isoliertem Zinn nicht die wahrscheinliche.

Die Versuche bei positiver Spannung des Zinns gegen die gerdete Folie sind weniger durchsichtig als die bei negativer Spannung. Das hängt vielleicht damit zusammen, daß die positive Spannung des Zinns entgegengesetzt der natürlichen Austrittsspannung des Zinns ist.

Nach allem scheinen mir die Versuche nicht verständlich, wenn man nicht Ladungen und daher elektrische Potentialdifferenzen im Innern des Supraleiters zuläßt.

V. Deutung der Versuche

Eine Erklärung der Versuchsergebnisse scheint nach dem vorhergehenden Abschnitt nur möglich zu sein, wenn man entgegen den F. und H. Londonschen und M. von Laneschen Gleichungen für die Supraleitung annimmt, daß im elektrostatisch und

thermodynamisch stationären Zustand im Innern des Supraleiters elektrische Ladungen, also auch elektrostatische Felder auftreten. Einen gewissen Hinweis dafür hat man schon im Normalleiter: Nach der Quantenstatistik ergibt sich für die Elektronen im Normalleiter eine mittlere Geschwindigkeit von etwa 10^8 cm s^{-1} und ein Druck von etwa 50 at. In der Grenzschicht gegen einen Isolator wird die Geschwindigkeit der Elektronen und der Druck des Elektronengases durch ein „Austrittspotential“ von etwa -4 V , das der im Inneren des Elektronengases vorhandenen kinetischen Energie der Elektronen entspricht, auf nahezu null herabgedrückt.

Elektrische Ladungen und Spannungen im Supraleiter bei stationärem Zustand desselben erhielt schon 1937 F. Bopp [5] auf theoretischem Wege in einer Arbeit über die Beziehungen der Londonschen Gleichungen zur Beschleunigungstheorie der Supraleitung, auf die auch F. London 1950 in seinem Buch „Superfluids“ [6], S. 54, einging. Die Gleichungen Bopps für Raumladung, Oberflächenladung und Oberflächendoppelschicht ergeben in ihrer bisher vorliegenden Form den Wert null, wenn kein Supraleitstrom fließt. Der Versuch Abb. 16 zeigt jedoch ohne Anwesenheit eines magnetischen Feldes und daher ohne Supraleitstrom einen starken elektrostatischen Effekt, ähnlich wie ja auch der Einfluß der Supraelektronen auf die spezifische Wärme ohne Supraleitstrom nachweisbar ist. F. London [6], S. 54, ging unter Benutzung der Boppschen Arbeit auch auf die Wirkung der Boppschen Raumladungen auf die Normalelektronen ein, ohne dabei in Betracht zu ziehende elektrische Effekte zu finden.

Die Deutung der neuen Effekte scheint mir nicht möglich zu sein, wenn man wie bisher unter Ladungsdichte der Elektronen die Summe der Ladungen von Normal- und Supraelektronen versteht, statt dieselben gesondert zu behandeln. Das Normalelektronengas erfährt wegen des Energieaustausches mit den Restionen einen erheblichen „Reibungswiderstand“ – vgl. z. B. G. Joos [7], S. 414 –, während das Supraelektronengas, wie von F. Bopp, als reibungslos anzusehen ist, wenn auch Streuung durch Phononen stattfindet. Die beiden Gaskomponenten werden sich bei Vorhandensein eines elektrischen Feldes verschieden ver-

halten. Die „Oberflächenladung“, die man zur Erzeugung des oben erwähnten „Austrittspotentials“ zu Grunde legt, ist ja nur ein mathematischer Grenzfall. Man wird sie im Supraleiter, wenn man in ihm überhaupt Raumladungen zuläßt, als konzentrierte Raumladung betrachten können, in der ein sich örtlich änderndes Potentialgefälle vorhanden ist.

Da nach unseren Versuchen bei Überlagerung von Magnetfeld und elektrostatischem Feld an der Oberfläche des Supraleiters das letztere wohl eine ordnende Wirkung auf die magnetischen Vorgänge, aber keinen Einfluß auf die Höhe der Sprungpunkte hat, ist der einfachste Fall, den man der Deutung unserer Experimente zu Grunde legen kann, der statische Zustand bei konstanter Temperatur des Ionengitters und ohne Magnetfeld.

Die Gesamtzahl der Supraelektronen im zu Grunde gelegten Metallkörper hängt nur von der Temperatur ab, ändert sich also bei Anlegen des elektrischen Feldes nicht. Sie ist bei konstanter Temperatur durch die Zahl der Restionen gegeben. Die Gesamtzahl der Normalelektronen kann auch von der an die Oberfläche des Supraleiters gelegten elektrischen Spannung abhängen. Die Summe von Supra- und Normalelektronen ändert sich bei Isolierung nicht. Die Dichte der Normal- und der Supraelektro-

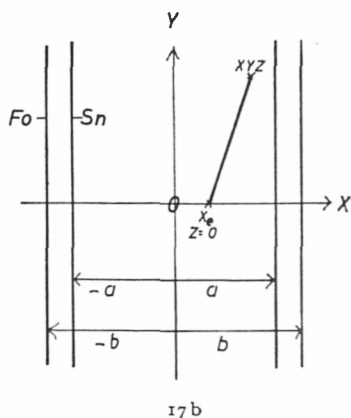
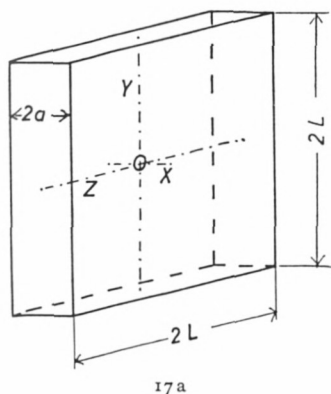


Abb. 17

Schematischer Ersatz des Zinnzylinders durch quaderförmige Platte (17a) und zugehöriges Koordinatensystem (17b). $2a$ Dicke des Sn-Quaders. $b-a$ Abstand der Platinfolie vom Sn. $2a = 42 \text{ mm}$, $b-a = 0,015 \text{ mm}$.

nen wird durch im Innern des Supraleiters auftretende elektrostatische Felder ortsabhängig werden können, ähnlich wie im Normalleiter an der Oberfläche.

Statt des bei den Versuchen verwendeten Kreiszylinders werde eine quaderförmige dünne Platte zu Grunde gelegt (Abb. 17a). Ihre Dicke sei $2a$ entsprechend den Durchmesser des verwendeten Kreiszylinders, ihre Kantenlängen seien $2L$. In der Mitte des Quaders liege der Nullpunkt des Koordinatensystems, dessen x -Achse senkrecht zur Plattenfläche (Abb. 17b) und deren y - und z -Achse parallel zu je einer Quaderkante sei. Im Abstand $x = \pm b$ vom Nullpunkt liege die Platinfolie der Apparatur.

Bei genügend großem L kann eine auftretende Raumladung in der Nähe von $y = z = 0$ als nur von x abhängig angesehen werden. Falls man für das verwendete Zinn 4 freie Elektronen je Atom voraussetzt, mit n_g die Dichte der Restionen, mit n_{ex} und n_{sx} die Dichten von Normal- und Supraelektronen im Punkt x , $y = z = 0$ bezeichnet, mit e die (negative) Ladung des Elektrons, ist die Raumladung (einschließlich der Ladung der Ionen) bei $x, y = z = 0$

$$-e n_{rx} = -e (4 n_g - n_{ex} - n_{sx}) = -\frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}, \quad (1)$$

wobei V das von x abhängige Potential bedeutet.

Die Kraft auf ein Elektron im Punkt $x_1, y = z = 0$, ist dann

$$K_1 = -e \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_1. \quad (2)$$

Zum gleichen Wert kommt man mit $L = \infty$, wenn man die Kraft berechnet, die zusammen von allen Ladungen des ganzen Quaders auf das Elektron bei $x_1, y = z = 0$ ausgeübt wird. Denn sie ist ja bei linearer Überlagerung aller Einzelkräfte mit

$$s^2 = (x - x_1)^2 + y^2 + z^2 \quad (3)$$

$$K_1 = e^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz \left\{ \int_{x_1}^a \frac{n_{rx}}{s^2} \cdot \frac{x - x_1}{s} dx - \int_{-a}^{x_1} \frac{n_{rx}}{s^2} \cdot \frac{x - x_1}{s} dx \right\} = -4\pi e^2 \int_0^{x_1} n_{rx} dx$$

oder bei Ausführung der letzten Integration unter Benutzung von (1)

$$K_1 = -e \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_1 \quad (3a)$$

Dabei sind natürlich die pulsierenden Felder zwischen Restionen und Elektronen nicht berücksichtigt.

Bei Zugrundelegung des Quaders muß n_{rx} a priori verschiedene Bedingungen erfüllen. Erstens muß n_{rx} symmetrisch zur Ebene $x = 0$ sein. Zweitens darf man n_r für $x = 0$ nicht von vornherein gleich null setzen. Drittens muß die Möglichkeit bestehen, daß bei $x = \pm a$ und geordneter Umgebung des Quaders sich das Austrittspotential -4 V ergibt. Ein dem entsprechender Ansatz ist

$$\frac{\partial_2 V}{\partial x^2} = 4\pi e n_{r_0} \left[1 + \sum_i k_i \left(\frac{x}{g_i} \right)^{2f_i} \right]. \quad (4a)$$

Durch Integration folgt daraus

$$\frac{\partial V}{\partial x} = 4\pi e n_{r_0} x \left[1 + \sum_i k_i \frac{1}{2f_i + 1} \left(\frac{x}{g_i} \right)^{2f_i} \right], \quad (4b)$$

$$V = 4\pi e n_{r_0} \frac{x^2}{2} \left[1 + \sum_i k_i \frac{1}{(2f_i + 1)(f_i + 1)} \left(\frac{x}{g_i} \right)^{2f_i} \right]. \quad (4c)$$

Dabei ist für jedes Summenglied $k_i = +1$ oder -1 zu setzen. f_i sind beliebige positive ganze Zahlen, g_i beliebige positive Zahlen.

Die Integrationskonstante in (4b) muß wegen der verlangten Symmetrie null sein. Aber auch die Integrationskonstante in (4c) ist gleich null zu setzen, wenn man Raumladungen im Quader voraussetzt. Denn ein von x unabhängiges V ist nur für $n_{r_0} = 0$ möglich.

Wie können nun Raumladungen, die etwa dem empirischen Ansatz (4) entsprechen, entstehen? Wie schon betont, muß dabei offenbar der Unterschied zwischen Normal- und Supraelektronen die Hauptrolle spielen:

Die Normalelektronen stoßen nach einer freien Weglänge l mit einem Ion zusammen und tauschen Energie aus, während die

Supraelektronen ohne Magnetfeld reibungslos, wenn auch durch Photonen gestreut, bis $+a$ und $-a$ laufen können. Obwohl wir ja zunächst nur den statischen Zustand bei konstanter Temperatur betrachten wollen, sei betreffs seiner Entstehung folgender Gedanke ausgesprochen:

Die bei Temperatursenkung neu entstehenden Supraelektronen werden je zur Hälfte ungehindert, wenn auch gestreut, nach $+a$ und $-a$ laufen und dort durch das Austrittspotential gehemmt werden, so daß zwischen $x = 0$ und $x = \pm a$ ein Dichtigkeitsgradient der Supraelektronen und daher ein elektrisches Feld entstehen mag. Dieses wird auch eine Verschiebung der Normalelektronen und Dichtigkeitsunterschiede derselben hervorrufen, die aber wegen der Zusammenstöße mit den Restionen die Dichtigkeitsunterschiede der Supraelektronen nicht völlig aufheben werden. – Gleichviel ob dieser Gedanke richtig ist oder nicht, wollen wir annehmen, daß auf irgendeine Weise etwas Ähnliches eintritt, und uns fragen, ob dann ein statischer Gleichgewichtszustand für Ladung und Dichte möglich ist. Durch das Vorstehende wird jedenfalls das in IV betreffs der Ansammlung der Supraelektronen nahe der Oberfläche Gesagte ergänzt.

Wir betrachten zunächst das Verhalten der Normalelektronen und knüpfen an die bei Normalleitung in primitiver atomistisch-elektronentheoretischer Weise übliche Ableitung des Ohmschen Gesetzes an (vgl. z. B. G. Joos [7] S. 415). Dazu nehmen wir an, daß im normalleitenden Quader in der x -Richtung, von außen hervorgerufen, ein örtlich und zeitlich konstanter Potentialgradient $\partial V/\partial x$ und ein Strom der Dichte i vorhanden ist. Bei Durchlaufen der freien Weglänge l ist der Zuwachs der kinetischen Energie des Elektrons mit der Masse m_e und der Geschwindigkeit w_{ex} gleich der vom elektrischen Feld geleisteten Arbeit:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{2} m_e w_{ex}^2 \right) l &= -e \frac{\partial V}{\partial x} l \quad \text{oder} \\ m_e w_{ex} \frac{\partial w_{ex}}{\partial x} l &= -e \frac{\partial V}{\partial x} l. \end{aligned} \quad (5)$$

Unter m_e kann dabei die „effektive“ Masse oder in genügender Näherung die Rohmasse verstanden werden.

Bei unelastischem Zusammenstoß mit einem Ion nimmt das Elektron wieder die Geschwindigkeit w_{e_0} an, mit der es nach dem vorhergehenden Zusammenstoß ein Ion verließ. Die an das Ion abgegebene kinetische Energie erzeugt Temperaturerhöhung (Joulesche Wärme), falls sie nicht durch Wärmeableitung verhindert wird. Da die Masse des Elektrons nur etwa 10^{-6} von der des Ions beträgt, ist die bei einem Zusammenstoß entstehende Erhöhung der kinetischen Energie des Ions prozentual sehr gering. – Ist die mittlere zwischen 2 Zusammenstößen erreichte zusätzliche Geschwindigkeit w_e , so wird

$$\begin{aligned} \frac{\partial w_{ex}}{\partial x} l &= 2 w_e \text{ und daher nach (5)} \\ w_e &= -\frac{el}{2m_e w_{e_0}} \cdot \frac{\partial V}{\partial x} \end{aligned} \quad (6)$$

Der Ohmsche Strom hat die Dichte

$$i = e n_e w_e = -\frac{\partial V}{\partial x} \cdot \frac{1}{\varrho} \quad (\varrho = \text{spez. Widerstand}).$$

Einsetzen des Wertes (6) von w_e ergibt

$$l = \frac{2m_e w_{e_0}}{n_e e^2 \varrho}. \quad (7)$$

Für $T = 4^\circ \text{K}$, also im noch normal leitenden Gebiet des Zinns, hat ϱ für das benutzte Zinn etwa den Wert $0,8 \cdot 10^{-20} \text{ s (e. E.)}$, wobei der Restwiderstand eingeschlossen ist. Mit diesem ϱ -Wert erhält man nach (7), wenn man für w_{e_0} den der Quantenstatistik des Elektronengases entsprechenden Wert 10^8 cm s^{-1} verwendet:

$$l = 0,76 \cdot 10^{-3} \text{ cm, abgerundet } l = 1 \cdot 10^{-3} \text{ cm.} \quad (7a)$$

Ähnlich wie bei der Ableitung des Ohmschen Gesetzes und dadurch des Wertes von l kann man nun im supraleitenden Gebiet mit den Normalelektronen vorgehen, falls ein Potentialgefälle vorhanden ist. Aber es wird jetzt dV/dx , w_{ex} und n_{ex} von x abhängig, während l natürlich den Wert (7a) behält.

Die Normalelektronen müssen auch im Supraleiter jeweils nach einer freien Weglänge l wieder durch unelastischen Zusammenstoß mit einem Restion die ohne elektrisches Feld vorhandene Geschwindigkeit w_0 annehmen. Sie können also im Mittel nur auf der Strecke $l/2$ durch das vorausgesetzte elektrische Feld beschleunigt oder verzögert werden, während die Supraelektronen, wenn auch gestreut durch Phononen, bis zur Oberfläche hin getrieben werden können. Gerade durch dies verschiedene Verhalten der beiden Elektronenarten erscheint, wie schon weiter oben gesagt, das Entstehen von Ladungen im Innern des Supraleiters möglich.

Ein Gleichgewichtszustand wird durch die mit den Ladungen verbundene Änderung des Gasdruckes entstehen können.

Die Indices e und s mögen sich wieder auf Größen von Normal- und Supraelektronen beziehen. Ist $p_x = p_{ex} + p_{sx}$ der Gesamtdruck der Elektronen am Punkt $x, y = z = 0$, so wirkt auf die Normalelektronen außer der elektrischen Kraft noch die Druckkraft

$$\partial p_{ex} / \partial x = \frac{1}{3} m_e \frac{\partial}{\partial x} (n_{ex} w_{ex}^2), \quad (8)$$

wobei w_{ex}^2 das mittlere Geschwindigkeitsquadrat ist.

Eine entsprechende Beziehung gilt für die Supraelektronen.

Um das Gleichgewicht zwischen elektrischer und Druckkraft berechnen zu können, braucht man noch eine Beziehung zwischen w und n . Diese ist grundsätzlich quantenstatistisch zu erhalten.

In nullter Näherung (mit der z. B. sich nicht die Elektronenwärme ergibt) erhält man bei der Anwendung der Quantenstatistik auf das Elektronengas (Siehe z. B. [7] S. 594) für die Energie U des Elektronengases im Volumen V , z. B. dem des ganzen Quaders,

$$\left. \begin{aligned} U &= CV \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \frac{h^2}{m}; & C &= 0,3 \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \\ n &= \frac{U}{V} = C n^{\frac{5}{3}} \frac{h^2}{m}. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Bei Berechnung von (9) nach der Quantenstatistik ist aber angenommen, daß die Energiedichte u , also n und w , nicht orts-

abhängig sind, was die Aufspaltung des Phasenraumes in das Produkt aus Impulsraum und Lageraum und dadurch Vereinfachung der Rechnung ermöglicht. (Siehe z. B. [7] S. 587). Setzt man in (9) $u = \frac{1}{2} n m w^2$, so erhält man für $n w$

$$n w = n^{\frac{4}{3}} \sqrt{2C} \frac{\hbar}{m}. \quad (10)$$

Für unseren Fall, in dem n und u als ortsabhängig vorausgesetzt sind, ist die aus (10) folgende Beziehung $w^3/n = w_0^3/n_0$ also nicht anwendbar. An der Oberfläche des Quaders ist ja z. B. n sehr groß und w sehr klein.

In Ermangelung einer dem vorliegenden Zweck entsprechenden quantenstatistischen Behandlung des Elektronengases wurde daher bei der Ableitung der im Summar des Vortrags (In diesem Band vorne unter dem 5. Juni) zusammengefaßten Deutungsergebnisse ein Näherungsansatz benutzt. Er knüpfte daran an, daß im Gleichgewichtszustand durch jeden Quaderquerschnitt ebensoviel Elektronen aus- wie eintreten müssen.

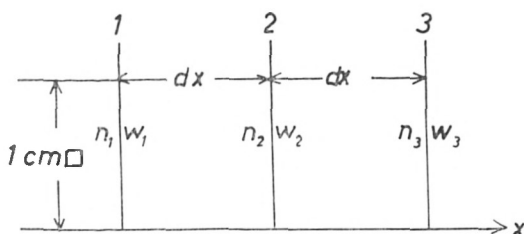


Abb. 18

Zur Ableitung der Beziehung $n_x w_x = n_0 w_0 + C_1 x$.

Wir betrachten (Abb. 18) drei um je dx voneinander entfernte, zur x -Achse senkrechte Schnitte 1, 2 und 3 durch ein Stück unseres Quaders von 1 cm^2 Querschnitt und lassen den Index e fort, da dieselbe Betrachtung auch für die Supraelektronen gilt. Damit ständig die gleiche Zahl n_x Elektronen am Punkt x sind, muß zunächst sein

$$\frac{\partial}{\partial x} (n_x^+ \cdot w_x^+) = \frac{\partial}{\partial x} (n_x^- \cdot w_x^-)$$

oder bei Integration wegen Gültigkeit für alle x

$$n_x^+ w_x^+ = n_x^- w_x^- \quad (11)$$

Da schon der Ansatz (8) für dp/dx nur ableitbar ist, wenn p nach allen Richtungen gleich groß ist, also $p_x^+ = p_x^-$, werde weiter gesetzt

$$w_x^+ = w_x^- \quad (12)$$

und wegen (11)

$$n_x^+ = n_x^- = \frac{1}{2} n_x \text{ für alle } x. \quad (12a)$$

(12) und (12a) angewandt auf Abb. 18 ergibt, wenn w wieder der in $+x$ und $-x$ -Richtung gleich große absolute Betrag ist,

$$n_2 w_2 = n_1 w_1 + \frac{\partial}{\partial x} (n_1 w_1) dx \quad (13a)$$

$$\equiv n_1 w_1 + \frac{\partial}{\partial x} (n_2 w_2) dx - \frac{\partial^2}{\partial x^2} (n_1 w_1) dx^2$$

$$-n_2 w_2 = -n_3 w_3 - \frac{\partial}{\partial x} (-n_3 w_3) dx \quad (13b)$$

$$\equiv -n_3 w_3 - \frac{\partial}{\partial x} (-n_2 w_2) dx + \frac{\partial^2}{\partial x^2} (-n_3 w_3) dx^2$$

(13a) — (13b) ergibt

$$n_2 w_2 - n_1 w_1 - (n_3 w_3 - n_2 w_2) = \frac{\partial^2}{\partial x^2} (n_3 w_3 - n_1 w_1) dx^2 \text{ oder}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} n_1 w_1 - \frac{\partial}{\partial x} n_2 w_2 \right) dx = \frac{\partial^2}{\partial x^2} (n_3 w_3 - n_1 w_1) dx^2 \text{ und weiter}$$

$$n_1 w_1 - n_2 w_2 = -\frac{\partial}{\partial x} (n_1 w_1) dx = \frac{\partial}{\partial x} (n_3 w_3 - n_1 w_1) dx + C_1,$$

also

$$n_3 w_3 = C_1 x + C_2 \text{ oder } n_x w_x = n_0 w_0 + C_1 x. \quad (14)$$

Wegen der vorausgesetzten Ladungen im Innern des Quaders ist n eine Funktion von x und umgekehrt. Bei Gültigkeit von (12a) braucht durch Einsetzen von $x = f(n)$ in (14) die Ausgangsbedingung der Betrachtung nicht verletzt zu werden. Setzt man z. B.

$x = a(n - n_0)/(n_a - n_0)$, so wird

$$n_x w_x = n_0 w_0 (1 + Cx/x_a) = n_0 w_0 (1 + C(n - n_0)/(n_a - n_0)).$$

Mit $C = -1$ wird $w_x n_x = w_0 n_0 (n_a - n)/(n_a - n_0)$, also $w_a = 0$ bei $n_a > n_0$. In Wirklichkeit wird n auch bei Ladungen im Innern erst nahe der Oberfläche stark zunehmen. Daher wird $n_x w_x = n_0 w_0$, womit gerechnet wurde, eine nicht sehr schlechte Näherung sein für den Fall des Supraleiters. Da dabei aber, wie betont wurde, an der Oberfläche Schwierigkeiten auftraten und da außerdem die Frage, ob $w^+ = w^-$ eine brauchbare Annäherung ist, noch offen bleibt, soll von der ausführlichen Wiedergabe der im Summar (In diesem Band vorne unter dem 5. Juni) zusammengefaßten Ergebnisse der versuchten Deutung hier abgesehen werden in der Hoffnung auf ihre strenge quantenstatistische Behandlung, die ja dann auch den richtigen Wert von C geben muß.¹

¹ Fußnote bei der Korrektur:

Zur Prüfung der Beziehung $nw = n_0 w_0 + C_1 x$ habe ich als einfaches Beispiel, in dem die kinetische Energie ortsabhängig ist, den Gleichgewichtszustand der Atmosphäre unter Fortlassung der Sonnen- und Erdstrahlung behandelt. Mit $C_1 = 0$ ergibt sich dabei für Temperatur und Druck in Abhängigkeit von der Höhe x (Index 0 für $x = 0$, Index 1 für die obere Grenze der Atmosphäre):

$$T/T_0 = (p/p_0)^2 = 1 - (2g/p_0 v_0) x; \quad x_1 = x_{\max} = 4 \text{ km.}$$

Die entsprechende Behandlung nach der klassischen Statistik scheint merkwürdigerweise bisher nur für konstante Temperatur, also Ortsunabhängigkeit der kinetischen Energie, durchgeführt zu sein. – Siehe z. B. [7] S. 747/48, wo für die *konstante* Größe β der Wert $1/RT$ abgeleitet ist. Die statistische Behandlung bei Ortsabhängigkeit von T führt, wenn für die obere Atmosphären-grenze $w_1 = n_1 = 0$ gesetzt wird, zu

$$w = w_0 n/n_0; \quad x = (w_0^2/2g) \left(1 - \left(\frac{n}{n_0}\right)^2\right); \quad x_1 = x_{\max} = 13 \text{ km.} \quad (a)$$

Vergleich dieser Werte mit der Beziehung

$$nw = n_0 w_0 + C_1 x = n_0 w_0 (1 + (C/x_1) x) \quad (b)$$

ergibt für C den Wert -1 , durch den (b) in (a) übergeht.

Diese Übereinstimmung ist dadurch möglich, daß auch bei der Statistik nur mit dem Mittelwert von w^2 , nicht mit w^+ und w^- gerechnet wird. Ob dies von Bedeutung ist, bleibt offen.

Da im Supraleiter an der Oberfläche die Dichte der Elektronen nicht null, sondern sehr groß ist, lassen sich natürlich Analogieschlüsse betreffs des Wer-

Aus dem Vorhergehenden kann man vielleicht auch betreffs des nichtstationären Zustandes bei Temperaturänderung etwas schließen. Es wurde schon wahrscheinlich gemacht, daß die Supraelektronen im statischen Zustand nahe der Oberfläche größere Dichtigkeit haben als in der Mitte des Quaders, und zwar in um so stärkerem Maße, je tiefer die Temperatur ist. Dem entsprechen die beobachteten dauernden, teilweise raschen Änderungen der Oberflächenspannung U_e des isolierten Quaders beim Senken der Temperatur.

Betreffs der Beseitigung der magnetischen Hysteresis durch eine an die Oberfläche des Zinns gelegte elektrostatische Spannung war schon in Abschnitt IV dargelegt, daß dieser Effekt nur zu verstehen ist, wenn das elektrische Feld wesentlich in das Innere des Zinns eindringt. Aber zu seiner Deutung reicht die Annahme elektrischer Felder im Innern nicht aus. Sie erklärt nicht, wie der Effekt bei Anwesenheit des elektrischen Feldes zustande kommt. Daß dafür die Theorie von Bardeen und Mitarbeitern [8] einen Anhalt bietet, erscheint nicht sehr wahrscheinlich, denn bei ihr ist ja die Paarung der Elektronen eine Paarung im Quantenraum, nicht eine enge räumliche. Verständlich würde der elektrostatische Effekt, wenn die Supraelektronen im Gegensatz zu den Normalelektronen eine besondere elektrostatische Eigenschaft hätten. Um Klarheit darüber zu schaffen, scheinen mir Versuche mit Supraelektronen im Vakuum vordringlich. Nach meinen Erfahrungen bei den elektrostatischen Versuchen dürften solche Experimente nicht unmöglich sein.¹

VI. Danksagungen

Der deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich vielmals für die zahlreichen Leihgaben, die bei der Durchführung der Ver-

tes von C im Supraleiter nicht ziehen. Er kann nur aus der Quantenstatistik der Supraleiter mit elektrischen Ladungen im Innern gewonnen werden. Aber die Behandlung des Atmosphärenzustandes bei Ortsabhängigkeit der kinetischen Energie ist ein gutes Beispiel dafür, daß in solchen Fällen ein „mechanisches“ Gleichgewicht ohne irreversible Vorgänge wie Wärmeleitung möglich ist.

¹ Eine Zusammenfassung der Arbeit gibt das Summar des Vortrags (In diesem Band vorne unter dem 5. Juni).

suche benutzt wurden. Besonders danke ich ferner den Herren Kollegen F. Bopp, München, und G. Schubert, Mainz, für die Diskussionen über die von mir versuchte Deutung der gefundenen Effekte.

Die Durchführung der Experimente wäre nicht möglich gewesen ohne die Mitarbeit von Herrn Dipl.-Physiker K. Eckert und der technischen Assistentin D. Ibarra. Der erstere stellte ständig das benötigte flüssige Helium her und überwachte die benutzten technischen Geräte. Die letztere hat den Dampfdruck des flüssigen Heliums einreguliert und einen Teil der von Minute zu Minute erfolgenden Ablesungen – oft waren es 5 verschiedene – durchgeführt und notiert. Außerdem war sie in sehr geschickter und verständnisvoller Weise beim Aufbau und bei Abänderungen der Apparatur tätig. Ihnen beiden sei auch vielmals gedankt.

Literaturverzeichnis

- [1] H. London, Proc. Roy. Soc. A vol. 15 (1936) p. 102.
- [2] M. von Lane, F. und H. London, ZS. f. Physik 96, S. 359, 1935.
- [3] F. und H. London, Proc. Roy. Soc. A vol. 149 (1935) p. 71.
- [4] C. W. Lutz, Phys. ZS. 24, S. 166, 460, 1923. 25, S. 282, 1924.
- [5] F. Bopp, ZS. f. Physik 107, S. 623, 1937.
- [6] F. London, Superfluids, vol. I, New York 1959.
- [7] G. Joos, Theor. Physik. 10. Aufl., Leipzig 1959.
- [8] J. Bardeen and J. R. Schrieffer, Progress in Low Temperature Physics, vol. III, Amsterdam 1961. S. 170.