Eine magnetische Erscheinung beim Eintritt der Supraleitung¹

Von KARL STEINER²

(Z. Naturforschg. 4a, 271–275 [1949]; eingegangen am 5. November 1947)

Es wird über Versuche berichtet, bei denen ein Supraleiter sich in einem äußeren Magnetfeld befindet und gleichzeitig von einem elektrischen Strom hinreichender Stärke durchflossen wird. Unter diesen Bedingungen wird nicht nur der Meißner-Ochsenfeld-Effekt beobachtet, sondern vor diesem noch eine magnetische Induktionsänderung von entgegengesetztem (also paramagnetischem) Vorzeichen, die aber erst von einer bestimmten Mindeststromstärke an auftritt; diese hängt außer vom Material auch noch vom Magnetfeld ab. Die Erscheinung selbst konnte sowohl in einem longitudinalen, als auch in einem transversal-zirkularen Magnetfeld — auf die Stromrichtung bezogen — nachgewiesen werden. Auf einen möglichen Zusammenhang mit dem Vorhandensein von *p*-Elektronen in den äußeren Schalen des Atoms wird hingewiesen.

Das Ziel der im folgenden beschriebenen Versuche war, das magnetische Verhalten eines Supraleiters im Übergangsgebiet zur Supraleitung zu untersuchen, wenn sich dieser nicht nur in einem äußeren Magnetfeld befindet, sondern außerdem auch noch von einem elektrischen Strom durchflossen wird. Eine kurze Mitteilung über die ersten Ergebnisse, die gemeinsam mit H. Schöneck gewonnen wurden, ist bereits früher an anderer Stelle erschienen³. Danach tritt unmittelbar vor dem Meißner-Effekt eine magnetische Induktionsänderung von entgegengesetztem (also paramagnetischem) Vorzeichen auf, die aber erst von einer bestimmten Stromstärke an beobachtet wird.

Bei den nachstehend beschriebenen Messungen wurden zwei Versuchsmethoden verwendet:

Die erste Versuchsanordnung zeigt Abb. 1. Ein zylindrischer Stab *S* ist von flüssigem Helium umgeben. Er wird in seiner Längsrichtung von dem elektrischen Strom *I* durchflossen und befindet sich in dem homogenen, parallel zur Zylinderachse gerichteten Magnetfeld $\mathfrak{H}$, das durch eine Spule außerhalb des Heliumgefäßes erzeugt wird. Das Erdfeld ist durch ein Paar Helmholtz-Spulen weitgehend kompensiert. Der Übergang vom normalleitenden zum supraleitenden Zustand erfolgt durch Temperaturerniedrigung bei konstantem $\mathfrak{H}$ und *I*. Zur Messung der dabei auftretenden magnetischen Induktionsänderungen ist auf dem Zylinder *S* eine Induktionsspule *B*₁ aufgewickelt, die mit einem ballistischen Galvanometer $\Delta\mathfrak{B}$ verbunden ist. Außerdem kann noch der

elektrische Spannungsabfall am Supraleiter durch ein Paar Potentialdrähte und ein zweites Galvanometer *R* gemessen werden. Die Anzeige beider Galvanometer wird gleichzeitig auf einem Registrierstreifen photographisch aufgezeichnet.

Die Temperaturerniedrigung bei den Versuchen wurde möglichst gleichmäßig durch Abpumpen des Heliumdampfes über ein Regelventil vorgenommen.

Abb. 1. Versuchsanordnung für longitudinales Magnetfeld ($\mathfrak{H} \parallel I$).

Dadurch entsprach der Zeitachse auf dem Registrierstreifen eine gleichmäßige negative Temperaturänderung. Deren absolute Größe wurde durch regelmäßig nach je 19 mm Hg-Dampfdruckänderung aufgedruckte Lichtmarken festgelegt, die auf den Abbildungen als vertikale Linien zu sehen sind.

Als Beispiel zeigt Abb. 2 eine Registrierung, die an einem Zinn-Einkristall in einem Feld von 1 Oersted und bei einem Belastungsstrom von

¹ Vorgetragen auf der Gautagung der Württemb. Physikalischen Gesellschaft in Stuttgart am 6. Juni 1948. Die Versuche wurden 1939 im Kältelaboratorium der Physikal. Techn. Reichsanstalt in Berlin-Charlottenburg durchgeführt.

² Tübingen, Karlstr. 7.

³ K. Steiner u. H. Schöneck, Verh. dtsh. physik. Ges. (3) 20, 156 [1939]; Physik. Z. 44, 346 [1943].

1,5 Amp. gewonnen wurde. Die vertikalen Linien sind die eben erwähnten Druckmarken für 470, 451, 432 usw. mm Hg. Oben ist die Widerstandskurve R aufgezeichnet, unten der vom Meißner-Effekt herrührende ballistische Ausschlag. Das von einem Solenoid erzeugte Magnetfeld parallel zur Stabachse war bei diesem Versuch so geschaltet, daß einer Induktionsänderung mit dia-

Abb. 2. Induktionsänderung ΔB und Widerstandsverlauf R für einen Sn-Einkristall; $\mathfrak{H}$ (1,0 Oe) $\parallel I$ (1,5 Amp.).

Abb. 3. Induktionsänderung ΔB und Widerstandsverlauf R für einen Sn-Einkristall; $\mathfrak{H}$ (0,33 Oe) $\parallel I$ (2 Amp.).

magnetischem Vorzeichen ein Ausschlag nach oben entsprach. In den folgenden Abbildungen ist die Feldrichtung und auch die Stromrichtung gelegentlich kommutiert, so daß diamagnetische Ausschläge in der ΔB -Kurve nach unten gerichtet sind und dem Widerstandsabfall ein Ansteigen der R -Kurve entspricht. Die Kurven der Abb. 2 zeigen gegenüber den bisher bekannten Kurven noch nichts Besonderes. Die Widerstandskurve verläuft zunächst ein kurzes Stück (bis A) gekrümmt, dann eine Strecke weit nahezu geradlinig und biegt schließlich in die dem Wert $R=0$ entsprechende Gerade ein. Im gleichen Temperatur-

intervall wird auch der vom Meißner-Effekt herrührende Ausschlag beobachtet, und zwar fällt er in der Hauptsache mit dem mittleren geraden Stück der Widerstandskurve zusammen. Ein dem Meißner-Effekt entgegengesetzt gerichteter Ausschlag ist hier (Abb. 2) noch nicht vorhanden.

Erhöht man nun den Belastungsstrom I auf 2 Amp., so ergeben sich die in Abb. 3 gezeigten Kurven, die in einem Feld von 0,33 Oersted erhalten wurden. Die Widerstandskurve zeigt wieder keine Besonderheiten. Die ΔB -Kurve dagegen zeigt vor dem — wieder nach oben gerichteten — Ausschlag des Meißner-Effekts einen kleinen Aus-

Abb. 4. Induktionsänderung ΔB_1 für einen Sn-Einkristall, ΔB_2 für polykristallines Sn, R_1 Widerstandsverlauf für den Sn-Einkristall; $\mathfrak{H}$ (0,6 Oe) $\parallel I$ (5 Amp.). Links Übergang normalleitend $\rightarrow$ supraleitend (Temperaturabfall), rechts Übergang supraleitend-normalleitend (Temperaturanstieg).

schlag von entgegengesetztem, also paramagnetischem Vorzeichen. Dieser erste Ausschlag fällt mit dem ersten gekrümmten Teil (bis A) der Widerstandskurve R zusammen. Die Richtung dieses Ausschlags ist unabhängig von der Stromrichtung I im Supraleiter. Er kehrt aber, ebenso wie der Meißner-Effekt, seine Richtung beim Kommutieren des Magnetfeldes $\mathfrak{H}$ um, bleibt also entgegengesetzt gerichtet zum Ausschlag des Meißner-Effekts. Abb. 4 zeigt nochmals dieselbe Erscheinung bei größerer Belastungsstromstärke $I=5$ Amp. und einem Magnetfeld von $\mathfrak{H}=0,66$ Oersted. Der erste Ausschlag von ΔB_1 ist jetzt von der gleichen Größenordnung wie der Meißner-Effekt. In der Abb. 4 ist als dritte Kurve noch die Induktionsänderung ΔB_2 an einem polykristallinen Zinnstab aufgenommen, der im wesentlichen das gleiche Verhalten wie der Einkristall zeigt. Infolge der feinkristallinen Struktur findet der Übergang zur Supraleitung lediglich bei etwas höherer Temperatur als beim Einkristall statt.

Abb. 4 zeigt außerdem im rechten Teil das Verhalten beim Übergang vom supraleitenden zum normalleitenden Zustand, wenn die Temperatur durch Hochheizen des Helium-Bades erhöht wird. Die sonstigen Versuchsbedingungen waren dieselben wie beim Übergang zur Supraleitung. Der Zeitachse ist im rechten Teil der Abbildung eine Temperaturzunahme proportional. Dementsprechend wird zuerst der bei tieferer Temperatur verschwindende Meißner-Effekt registriert. Daran

Abb. 5. Größe des Ausschlags α mit paramagnetischem Vorzeichen in Abhängigkeit von der Belastungsstromstärke I im Supraleiter; Parameter ist das äußere Magnetfeld $\mathcal{H}$. Links oben sind die Schnittpunkte I_0 der einzelnen Kurven mit der Abszisse als Funktion des zugehörigen $\mathcal{H}$ aufgetragen ($\mathcal{H} \parallel I$).

anschließend wird ein dem Meißner-Effekt entgegengesetzt gerichteter Ausschlag beobachtet, der dem Verschwinden der Induktion mit paramagnetischem Vorzeichen zuzuordnen ist. Da bei Temperaturerhöhung der Meißner-Effekt *verschwindet*, ist der zugehörige Ausschlag *entgegengesetzt* gerichtet wie im linken Teil der Abbildung. Die ballistischen Ausschläge fallen wieder mit den entsprechenden Teilen der Widerstandskurve zusammen.

Trägt man nun die bei konstantem Magnetfeld $\mathcal{H}$ für verschiedene Belastungsströme I des Stabes gemessenen Ausschläge α , die von der Null-Linie der Induktionskurve bis zum Scheitelpunkt gemessen wurden, als Funktion der Stromstärke I

auf, so erhält man Kurven, wie sie Abb. 5 am Beispiel eines 3 mm dicken Zinn-Einkristalls zeigt. Wesentlich an diesen Kurven scheint mir zu sein, daß sie unter endlichem Winkel in die Abszissenachse einmünden; und zwar liegt der Einmündungspunkt bei um so größerer Stromstärke, je größer das äußere Magnetfeld ist. Es ist demnach zur Beobachtung der Erscheinung bei einer bestimmten Feldstärke eine gewisse Mindeststromstärke I_0 notwendig. Trägt man diese Mindest-

Abb. 6. I_0 als Funktion des zugehörigen $\mathcal{H}$ für verschieden dicke Stäbe. Sn; — In; ---- Tl.

stromstärke I_0 über der zugehörigen Feldstärke $\mathcal{H}$ auf, so erhält man die in Abb. 5 links oben eingezeichnete Gerade, welche die Ordinatenachse im Punkt I_0' schneidet. I_0' ist offenbar diejenige Mindeststromstärke, unterhalb welcher die Erscheinung im Feld $\mathcal{H} = 0$ nicht mehr beobachtet würde. Tatsächlich verschwindet der Ausschlag α ebenso wie der des Meißner-Effekts beim Feld $\mathcal{H} = 0$, auch wenn die Belastungsstromstärke zur Erzeugung des Ausschlags groß genug ist. Die $\alpha, \mathcal{H}$ -Kurven für $I = \text{const.}$ gehen alle durch den Koordinatenursprung.

Entsprechende Kurvenscharen wie in Abb. 5 wurden für verschieden dicke Zinn-Einkristalle, für Indium und für Thallium aufgenommen und aus diesen der Zusammenhang von I_0 und $\mathcal{H}$ entnommen. Eine Zusammenstellung dieser Ergebnisse zeigt Abb. 6. Die punktierten Geraden sind

an Sn-Einkristallen von 21,5 mm, 12 mm, 6 mm, 3,3 mm und 3,0 mm $\varnothing$ gemessen. Die Neigung der Kurven nimmt mit abnehmendem Stabdurchmesser ab, die Kurven münden aber überraschenderweise alle bei derselben Stromstärke $I_0 = 1,2$ Amp. in die Ordinate ein.

Entsprechendes gilt für die ausgezogenen Geraden, die an Indium von 9,5 mm, 6,0 mm und 4,0 mm $\varnothing$ erhalten wurden. Auch diese Kurven schneiden alle bei der gleichen Stromstärke $I_0' = 0,6$ Amp. die Ordinate, die aber von der bei Sn beobachteten verschieden ist.

Die gestrichelte Kurve schließlich wurde bei einem Thalliumstab von 6,0 mm $\varnothing$ erhalten. Die Messungen wurden bei 3 Magnetfeldstärken durchgeführt. Die die Meßpunkte verbindende Gerade schneidet die Ordinate bei $I_0 = 0,6$ Amp., also demselben Wert, der auch für Indium gefunden wurde.

Es tritt also bei diesen Messungen eine Mindeststromstärke I_0' auf, die für die einzelnen Metalle charakteristisch zu sein scheint. Diese ist für In und Tl gleich groß, für Sn gerade doppelt so groß wie für die ersten.

Außer den Meßreihen mit Sn, In, Tl wurden auch einige orientierende Versuche an Hg durchgeführt. Soweit diese wenigen Versuche schon einen Schluß zulassen, tritt bei Hg die magnetische Induktionsänderung mit paramagnetischem Vorzeichen nicht auf. Doch bedarf diese Feststellung einer nochmaligen experimentellen Nachprüfung.

Bei allen bisherigen Versuchen wurde nur die parallel zum Strom I gerichtete Komponente der Induktion im Supraleiter gemessen, zu der auch das äußere Magnetfeld parallel gerichtet war. Um nun auch die senkrecht zum Strom I gerichtete Komponente der Induktionsänderung messen zu können, wurde eine schon früher für andere Zwecke verwendete zweite Versuchsanordnung (vgl. Anm. 4, Abb. 1) benutzt.

Ein Hohlzylinder Z aus dem zu untersuchenden Material wird dabei von einem elektrischen Strom I_Z parallel zu seiner Zylinderachse durchflossen. Auf dem Hohlzylinder sind zwei ringförmige Spulen W und C gewickelt, von denen W als Feldspule, C als Meßspule dient. Das Feld der Spule W ist zirkular gerichtet, also parallel bzw. antiparallel zum (zirkular gerichteten) Feld des Stromes I . Um die Feldverteilung im Hohlzylinder Z möglichst homogen zu machen, war noch in der Achse A des Hohlzylinders ein weiterer normalleitender Stromdraht ausgespannt, durch den ein von außen regelbarer Strom I_A fließt, der dieselbe Richtung wie I_Z hat. Die Versuchs-

methode war im übrigen dieselbe wie beim Vollzylinder.

Die mit der Induktionsspule C und dem ballistischen Galvanometer gewonnenen Registrierkurven zeigen den gleichen Verlauf wie die beim Vollzylinder gewonnenen Kurven, so daß auf ihre Wiedergabe verzichtet werden kann. Trägt man wieder die Größe der Ausschläge α als Funktion der Belastungsstromstärke I_Z auf, so erhält man einen ähnlichen Kurvenverlauf wie beim Vollzylinder, den Abb. 7 für In zeigt. Die Kurve beginnt erst bei etwa 0,7 Amp., also auch bei endlicher Stromstärke, und steigt beschleunigt an. Der

Abb. 7. Ausschlag α in Abhängigkeit von I für In-Hohlzylinder. § zirkular und $\perp I$.

gekrümmte Verlauf der Kurve dürfte auf zwei Ursachen zurückzuführen sein. Einmal liegt hier kein Einkristall, sondern polykristallines Material vor, für das auch beim Vollzylinder ein ähnlicher Kurvenverlauf wie hier gefunden wurde. Dann ist die Magnetfeldverteilung im Hohlzylinder nicht ganz so homogen über den vollen Querschnitt wie beim Stab.

Nach den früheren schlechten Erfahrungen⁵ mit Hohlzylindern aus Sn wurde natürlich durch Kontrollversuche geprüft, ob die bei In beobachteten Ausschläge nicht durch störende Ursachen bedingt sind. Dies war nicht der Fall. Ebenso wie beim Vollzylinder ist das Vorzeichen des 1. Ausschlags (mit paramagnetischem Vorzeichen) unabhängig von der Stromrichtung, sofern das resultierende zirkulare Magnetfeld bei der Stromumkehr von I_Z nicht ebenfalls seine Richtung ändert. Der Ausschlag wechselt aber sein Vorzeichen bei konstanter Stromrichtung, wenn das

⁴ K. Steiner, Physik. Z. 38, 887 [1937].

⁵ K. Steiner u. H. Schöneck, Physik. Z. 40, 43 [1939].

resultierende Magnetfeld seine Richtung umkehrt. Die früher⁴ bei einem ausgebohrten Sn-Einkristall beobachtete Stromverschiebung in die innere Mantelfläche liegt also beim In-Hohlzylinder nicht vor, da sonst der 1. Ausschlag mit der Strom-Richtung sein Vorzeichen ändern müßte.

Es sei darauf hingewiesen, daß die für die einzelnen Metalle charakteristische Mindestgröße I_0' eine Strom-Stärke und nicht eine Strom-Dichte ist. Vorläufig kann hierfür keine Erklärung gegeben werden.

Nimmt man diese Schwierigkeit in Kauf, so kann man versuchen, einen Zusammenhang zwischen den verschiedenen Werten von I_0' für Zinn und für In und Tl und der Anordnung dieser Elemente im periodischen System oder der Anordnung der äußersten Elektronen zu finden. Zu diesem Zweck sind in Tab. 1 die Quantenbahnen der äußersten Elektronen für das freie Atom zusammengestellt. Danach haben In und Tl je 1 p -Elektron, Sn dagegen 2 p -Elektronen als äußerste Elektronen. Bei Hg sind keine p -Elektronen mehr vorhanden. Die Anzahl der p -Elektronen verhält sich also bei Sn, In und Tl wie die Mindeststromstärke I_0' dieser Metalle. Falls es sich bei Hg bestätigt, daß die hier beschriebene Erscheinung nicht beobachtet wird, so wäre ihr Auftreten an das Vorhandensein von p -Elektronen gebunden. Diese Annahme läßt sich an einer Reihe weiterer Supraleiter prüfen, die, soweit sie praktisch in Frage kommen, in Tab. 1 ebenfalls mit ihrer Elektronenanordnung aufgenommen sind.

Theoretisch sind die mitgeteilten Beobachtungen noch nicht zu erklären. J. Stark hat zwar auf Grund

Z	Supra-leiter	T_s	Elektronenschale	
			vorletzte s p d	äußerste s p
82	Pb	7,3	2 6 10 — —	2 2
50	Sn	3,7	2 6 10 —	2 2
81	Tl	2,4	2 6 10 — —	2 1
49	In	3,4	2 6 10 —	2 1
31	Ga	1,1	2 6 10	2 1
13	Al	1,1	2 6	2 1
90	Th	1,4	2 6 2 — — —	2
80	Hg	4,2	2 6 10 — —	2
73	Ta	4,4	2 6 3	2
57	La	4,7	2 6 1	2
41	Nb	9,2	2 6 4	1
23	V	4,3	2 6 3	2
22	Ti	1,8	2 6 2	2

Tab. 1. Elektronenanordnung für verschiedene Supraleiter. Z = Ordnungszahl, T_s = Sprungtemperatur.

seiner Arbeitshypothese über die Entstehung der Supraleitung das Auftreten einer paramagnetischen Magnetisierung erwartet, doch ist diese theoretisch bis heute nicht näher begründet worden. Insbesondere gibt die Arbeitshypothese von Stark keinen Hinweis auf die Notwendigkeit einer Mindeststromstärke I_0 für das Auftreten der hier beschriebenen Erscheinung.

Das wesentliche Ergebnis dieser Untersuchungen ist die Feststellung einer Induktionsänderung mit paramagnetischen Vorzeichen im Übergangsbereich zur Supraleitung, die nur bei Strombelastung und erst von einer bestimmten Mindeststromstärke des Belastungsstromes an beobachtet wird. Diese Erscheinung halte ich bei Sn, In und Tl experimentell für gesichert.

Statistische Schwankungen in Halbleitern

Von H. F. MATARÉ*

(Z. Naturforschg. 4 a, 275—283 [1949]; eingegangen am 6. August 1948)

Es wird auf Grund der Analogie Randschicht-Diode ein Gesetz für die statistischen Schwankungen in einem Halbleiter im statischen Fall aufgestellt. Aus dem statischen Ersatznetzwerk des Halbleiters wird das Rauschquellenersatzbild hergeleitet. Hieraus läßt sich in bekannter Weise das Schwankungsquadrat (Rauschspannungsquadrat) ableiten, wobei die Frage der Rauschtemperatur der Randschicht zunächst offen bleibt. Danach wird die aus Messungen an Dioden und Halbleitern gewonnene analytische Darstellung der Rauschtemperatur der Randschicht eingeführt und so ein praktisches Gesetz für das Rauschspannungsquadrat, d. h. die statistischen Schwankungen des Halbleiters aufgestellt.

Der Mechanismus der Gleichrichtung in Halbleitern führt, wie bekannt ist und vielfach begründet wurde, auf eine diodenähnliche Charakteristik (Strom-Spannungsgesetz)¹⁻³.

* Vaucresson (Seine et Oise), 8 rue Allouard (Frankreich).

¹ N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 171, 27 [1939].

Ein spezifisches Kennzeichen des Halbleiters ist der auch in der Sperrichtung auftretende Stromfluß, der je nach Art und Vorgeschichte der Randschicht eine bestimmte Größe und einen be-

² W. Schottky, Z. Physik 113, 367 [1939] u. 118, 539 [1942].

³ W. Schottky u. E. Spenke, Wiss. Veröff. Siemens-Werke, Bd. 18.