

BAYERISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

SITZUNGSBERICHTE

JAHRGANG

1980

MÜNCHEN 1981

VERLAG DER BAYERISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
In Kommission bei der C.H. Beck'schen Verlagsbuchhandlung München

Supraleitung und gemischte Leitung II

von Heinrich Welker

Historisches

Nach der Entdeckung der Supraleitung (SL) durch Kamerlingh Onnes (1911) blieb dieses Phänomen lange Zeit ein theoretisches Rätsel. Erst 1933 konnten Becker, Sauter und Heller [1] die Elektrodynamik der unendlichen Leitfähigkeit mathematisch formulieren. Im gleichen Jahr fand Meißner [2], daß Magnetfelder in den SL nicht eindringen. Damit konnten Gorter und Casimir [3] (1934) die Thermodynamik der SL ($\mu = 0$ -Theorie) entwickeln. Diese Theorie wurde durch F. und H. London [4] (1935) insoferne verfeinert, als die Abschirmung des Magnetfeldes an der Oberfläche des SL nicht abrupt erfolgt, sondern exponentiell mit der Londonschen Eindringtiefe λ_L . Völlig offen ließen diese Theorien die Frage des Auftretens der SL im Periodischen System (P.S.). Diese Frage wurde vom Verfasser [5] in sechs Publikationen angegangen. Die erste, von A. Sommerfeld der Bayerischen Akademie der Wissenschaften vorgelegt, erschien 1938 unter dem Titel „Ein elektronentheoretisches Modell des Supraleiters“ in den Sitzungsberichten. Durch Annahme einer Lücke ΔE im Energiespektrum der Metallelektronen ($\Delta E \approx kT_c$, T_c kritische oder Sprungtemperatur) konnten charakteristische Eigenschaften von SL berechnet werden, z. B. das exponentielle Verschwinden der spezifischen Wärme der SL-Elektronen bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt der Temperatur, die Schwellwertkurve usw. Anschließend stellte sich die Frage nach der physikalischen Natur der Lücke. Der Verfasser kam zu dem Ergebnis, daß die Lücke durch die magnetische Austauschwechselwirkung bei sogenannten gemischten Leitern (d. h. Elektronen- und gleichzeitig Löcherleitern) zustande kommt. Den Schluß der Publikationsreihe bildete die Arbeit „Supraleitung und gemischte Leitung“, in der das Auftreten der SL

im P. S. befriedigend erklärt wurde und auch zutreffende Voraussetzungen über noch unbekanntes SL getroffen wurden.

Die ersten Arbeiten des Verfassers wurden gelegentlich zitiert, die letzteren dagegen völlig ignoriert. Das mag zwei Gründe gehabt haben:

1. Keesom und van Laer [6] (1938) hatten mit „Präzisionsmessungen“ festgestellt, daß die spezifische Wärme der SL-Elektronen einem T^3 -Gesetz genügt, analog dem Debye'schen T^3 -Gesetz für Kristallgitter, und nicht einem Exponentialgesetz. Dies paßte gut zu einer vereinfachten Vorstellung von der Schwellwertkurve mit parabolischer Gestalt. Die Richtigkeit des Exponentialgesetzes wurde erst in den fünfziger Jahren festgestellt.
2. 1950 entdeckten Maxwell [7], ferner Reynolds, Serin, Weight und Nesbitt [8] den Isotopeneffekt ($T_c \sim M^{-1/2}$, $M =$ Masse eines Gitteratoms), zuerst bei Hg-, später auch bei Sn- und Pb-Isotopen. Dies war ein Hinweis, daß die Gitterschwingungen an der Entstehung der jetzt nicht mehr umstrittenen Lücke im Energiespektrum beteiligt sind.

Es entstand 1957 die BCS-Theorie [9] (Bardeen, Cooper, Schrieffer).

In der Theorie des Verfassers war für einen Isotopeneffekt kein Platz. In der Folgezeit stellte sich jedoch heraus, daß der Isotopeneffekt keineswegs eine universelle Eigenschaft aller SL ist. Die von Hardy und Hulm [10] entdeckten A-15-Strukturen mit hohen Sprungpunkten (Nb_3Sn mit 18°K) zeigen ihn nach Matthias [10] überhaupt nicht. Dies nimmt der Verfasser zum Anlaß, die Beziehungen zwischen der alten magnetischen Wechselwirkungstheorie von Elektronen und Löchern und der BCS-Theorie in der vorliegenden Arbeit zu überdenken.

Elektronenpaarung und Lücke im Energiespektrum

Die BCS-Theorie konnte zeigen, daß durch Paarung von s -Elektronen entgegengesetzten Spins und entgegengesetzter Wellenzahl durch Vermittlung der Gitterschwingungen eine Lücke

im Energiespektrum der Metallelektronen zustande kommt. Diese Lücke unterscheidet sich von dem energy gap bei Halbleitern durch den andersartigen Verlauf der Zustandsdichte D . Während bei Halbleitern

$$(1) \quad D \sim (E - E_c)^{1/2} \text{ bzw. } D \sim (E - E_v)^{1/2}$$

$(E_c \text{ und } E_v \text{ Energien der Bandränder}),$

behält für Cooperpaare D den im Inneren des Energiebandes gültigen Wert (von logarithmischen Singularitäten abgesehen), so daß die metallische Leitung erhalten bleibt. Da die Energielücke erst durch die Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen entsteht, hängt deren Größe von der Debye-Temperatur ab. In diese geht wiederum die Masse M der schwingenden Atome ein. Für die kritische Temperatur der SL (Sprengung der Cooperpaare) gilt demnach (k Boltzmannkonstante):

$$(2) \quad kT_c \approx \Delta E \sim M^{-1/2}$$

In der Tat hat man bei einer Reihe von Supraleitern eine Abhängigkeit von der Isotopenzusammensetzung des betrachteten Metalls gemäß der obigen Beziehung festgestellt. Dies hat man als Beweis dafür angesehen, daß die BCS-Theorie die wahre Theorie der Supraleitung sei.

Ladung eines Paares und Leitfähigkeit

Indessen ist zu bedenken, daß die Stabilität der Cooperpaare gegen thermische Zerstörung zwar ein notwendiges, aber kein hinreichendes Kriterium für Supraleitung darstellt. Die beweglichen Cooperpaare sind nämlich auch als ganzes – mit ihrer doppelten Elektronenladung – dem thermischen Streuprozeß der Gitterschwingungen unterworfen, der zum elektrischen Widerstand führt. Es müßte also noch gezeigt werden, daß Cooperpaare gegen diesen Streuprozeß immun sind. Das Gegenteil ist aber der Fall, wie wir gleich zeigen werden: Der thermische Streuprozeß besteht darin, daß Schallquanten mit Cooperpaaren zusammenstoßen und diese aus ihrer durch das elektrische Feld vorgezeichneten Bahn ablenken. Der Beschleunigungsprozeß muß dann

wieder von neuem beginnen usf. Das Ergebnis einer Kette von derartigen Prozessen ist der elektrische Widerstand.

Diese Stoßprozesse sind zwar in der Elektronentheorie der Metalle untersucht worden. Die Untersuchung wurde aber nicht bis zum letzten Ende durchgeführt. An der Stelle, an der der Wirkungsquerschnitt zwischen Schallquant und Elektron einzuführen war, umging man das zu lösende Problem durch Einführung der Konstante C der Blochschen Leitfähigkeitstheorie.

Um ein genaueres Bild von den Wirkungsquerschnitten dieser Stöße zu erhalten, ziehen wir die Theorien heran, die die Wirkung von Korpuskularstrahlen auf Festkörper – mit anderen Worten die Strahlenschäden – untersucht. Bekanntlich gehen in die Rutherford'sche Streuformel

$$(3) \quad d\sigma = \left(\frac{e^2}{2mv_0^2}\right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \mathcal{S}_1/2}$$

(e Ladung, m Masse, v_0 Geschwindigkeit des stoßenden Elektrons, \mathcal{S}_1 Ablenkwinkel, σ Wirkungsquerschnitt, Ω Raumwinkel) die elektrischen Ladungen der stoßenden Partner jeweils mit der zweiten Potenz ein.

Für Schallquanten einerseits, Elektronen- bzw. Cooperpaare andererseits ergibt sich daraus, daß sich der Wirkungsquerschnitt beim Übergang vom Elektron zum Paar vervierfacht, bei gleichzeitiger Halbierung der Anzahl und Verdoppelung der Ladung. Nach dieser groben Abschätzung vervierfacht sich der elektrische Widerstand durch die Cooperpaarbildung. Von Supraleitung kann keine Rede sein.

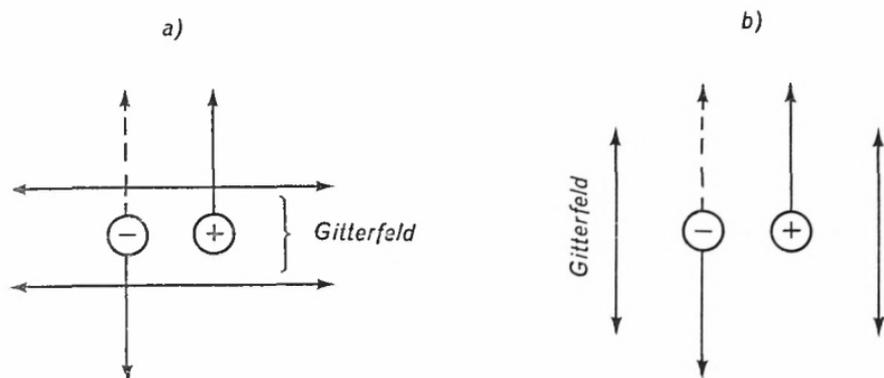
Trotz ihres qualitativen Charakters geben diese Überlegungen einen Hinweis, wie die BCS-Theorie zu verbessern ist, ohne die Idee der Paarbildung preiszugeben. Um die Streuung der Paare auszuschalten, dürfen diese nicht doppelte Ladung haben, sondern müssen Gesamtladung Null besitzen. Dies wird durch Paarung eines negativen Elektrons mit einem positiven Loch erreicht.

Damit der Grundgedanke dieser Art von Paarung möglichst einfach zu verstehen ist, nehmen wir zunächst an, daß Elektronen und Löcher bis auf das Vorzeichen ihrer Ladung gleiche Eigenschaften haben. Da unsere Elektron-Lochpaare nicht punktförmig sind, sondern der Elektron-Lochabstand von etwa 0,5 bis

zu mehreren Atomabständen betragen kann (letzteres wie bei Cooperpaaren), wollen wir die Wechselwirkung von Gitterschwingungen und Elektron-Lochpaaren noch nach einer anderen Methode durchleuchten. Wir verwenden dazu ein Bild, bei dem die akustischen Gitterschwingungen durch die von ihnen erzeugten Wechselfelder dargestellt werden.

Bild 1 a, b stellt zwei typische Grenzfälle dar:

Bild 1



Das Elektron-Lochpaar wird durch entgegengesetzt, nach unten und oben gerichtete Pfeile repräsentiert, die den mechanischen Impuls angeben. Die zugehörigen Ströme von Elektron (gestrichelt) und Loch sind dann parallel nach oben gerichtet. Beim Anlegen eines äußeren Elektrischen Feldes \vec{E} in Paarrichtung werden Elektron- und Lochströme in gleicher Weise vergrößert (oder verkleinert).

Es stellt sich jetzt die Frage, wie die elektrischen Wechselfelder der Gitterschwingungen auf das Paar wirken. Im Falle a) können sie das festgekoppelte Paar nicht beeinflussen; dies ist eine Auswirkung der Neutralität. Es gibt keinen Streuprozess.

Im Falle b) wird sich der translatorischen Bewegung, die auch den Suprastrom trägt, eine gegenläufige, mechanische Wechselbewegung bzw. ein gleichläufiger Wechselstrom überlagern, die den Suprastrom ebenfalls nicht stört.

Auf die Diskussion der Zwischenwinkel, die Unterscheidung von longitudinalen und transversalen Schallwellen soll hier verzichtet werden. Wichtig erscheint dem Verfasser nur, daß deren

Wellenlängen hinreichend groß sind, damit das Paar punktförmig erscheint und die verwendeten Bilder stimmen.

In der Elektron-Lochtheorie der SL tritt anstelle der Ladung $2e$ eines Cooperpaares der doppelte Nullpunktstrom eines Elektrons (oder Loches). Auch mit der letzteren, neuen Vorstellung kann man die Flußsprünge nach Doll und Näbauer erklären, da sie primär ein magnetisches Phänomen sind, das nicht auf den Rückgriff auf elektrische Ladungen angewiesen ist. Da auch Löcher mit Elektronen über Schallquanten wechselwirken können, bleibt der Isotopeneffekt erhalten.

Elektron-Lochpaare sind nur bei gemischten Leitern möglich, bei denen der elektrische Strom gleichzeitig von Elektronen und Löchern getragen wird. Die gemischte Leitung wird im Rahmen des wellenmechanischen Bändermodells als Überlappung von teilweise besetzten Energiebändern in großen Zügen verstanden. Detailkenntnisse fehlen aber. So können sich Elektronen und Löcher nur während ihrer „Ladungsträgerlebensdauer“ exakt am gleichen Ort im Kristallgitter aufhalten. Im stationären Zustand müssen sie verschiedene, durch die Stellung im P.S. und Besonderheiten der Gitterstruktur vorgegebene Plätze und Bahnen einhalten. Bei tiefen Temperaturen können sich Elektron-Lochpaare nur im Rahmen dieser vorgegebenen Struktur bilden, d. h. die beiden Paarpartner müssen einen Mindestabstand einhalten (z. B. von 0,5 Atomabständen, wie bereits gesagt).* Auch die starke Coulombsche Anziehung von Elektron und Loch kann daran nichts ändern. Die Paarbildung wird somit zum Effekt erster Ordnung auf einer Grundstruktur nullter Ordnung. Supraleitung wird damit – energetisch betrachtet – zum kleinen Effekt, neben den großen Coulombschen Wechselwirkungen.

Die Bildung der Energielücke kommt in diesem Modell der gemischten Leiter folgendermaßen zustande: Durch die Schallwellen entstehen im Kristallgitter abwechselnd komprimierte und dilatierte Gebiete, die von Elektronen und Löchern mit hoher Nullpunktgeschwindigkeit ($\approx 10^8 \frac{cm}{sec}$) durchlaufen werden ($v_{El} = v_1$ bzw. $v_{Loch} = v_2 \gg v_{Schall}$). In ersteren kommen sich

*Anmerkung bei der Korrektur siehe Seite 50 am Schluß.

die erwähnten Plätze und Bahnen von Elektronen und Löchern näher, in letzteren rücken sie auseinander. Wegen der besonderen Form des Coulombgesetzes ($\frac{1}{r}$ -Abhängigkeit) ist die Zunahme in Coulombscher Anziehung zwischen Elektron und Loch in den komprimierten Gebieten größer als deren Abnahme in den dilatierten Gebieten, so daß eine negative Wechselwirkungsenergie pro Paar resultiert. Dieser Tatbestand wird mathematisch durch Matrixelemente höherer Ordnung ausgedrückt.

Supraleitung im Periodischen System

Cooperpaare können sich in reinen Elektronenleitern bilden. Dies sind die Alkalimetalle (Li, Na, K, Rb, Cs), sowie Cu, Ag und (mit Einschränkung) Au. Obwohl diese Elemente einen weiten Bereich der Elektronendichte bzw. des Elektronenvolumens (von 7 bis 70 \AA^3) überstreichen, werden sie nicht supraleitend, allenfalls nur Au mit einem extrem niedrigen Sprungpunkt. Die Verfechter der BCS-Theorie machen geltend, daß bei Cu und Ag wegen der ausgezeichneten Normalleitung die Gitterwechselwirkung zu klein sei, um einen meßbaren Sprungpunkt herbeizuführen. Dem kann man entgegenhalten, daß bei tieferen Temperaturen Al noch besser leitet als Cu und trotzdem ein SL mit $T_c = 1,14$ °K ist, nämlich weil es mit seinen 3 Valenzelektronen ein gemischter Leiter, d. h. gleichzeitig Elektronen- und Löcherleiter ist.

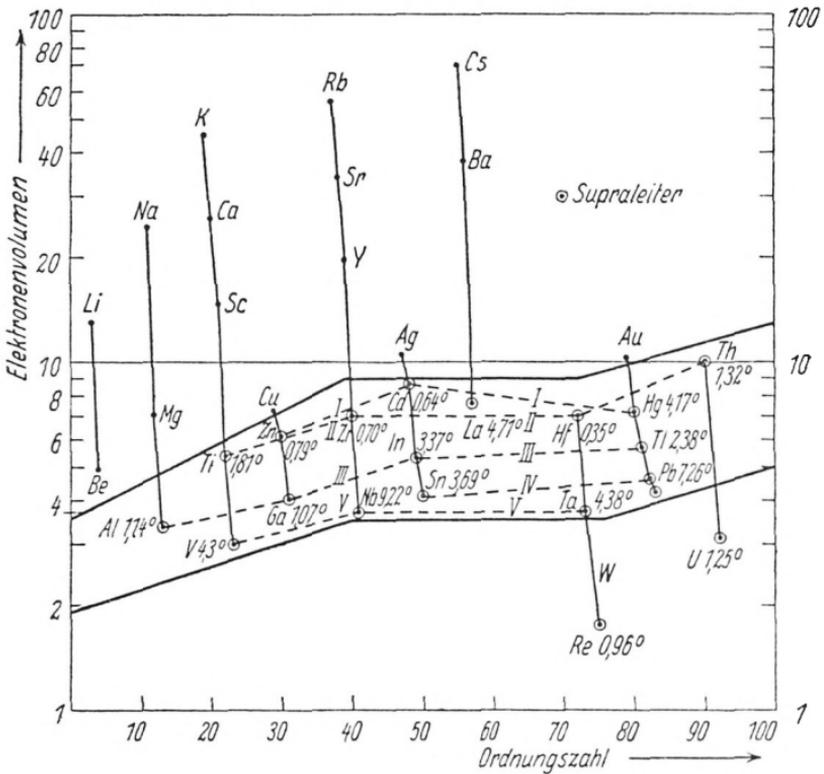
Die Berücksichtigung der unterschiedlichen Atommassen ($M_{Al} = 27,0$; $M_{Cu} = 63,6$) würde für Cu immer noch einen Sprungpunkt $T_c > 0,9$ °K liefern.

Cooperpaare sind auch als Löcherpaare denkbar; diese würden ebenfalls nicht zur SL führen. Außerdem gibt es bei Metallen keine reinen Löcherleiter.

Die überwiegende Zahl der Metalle sind gemischte Leiter mit unterschiedlichen Elektronen- und Löcheranteilen. Eine systematische Darstellung der Zusammenhänge hat der Verfasser in der Arbeit „Supraleitung und gemischte Leitung“ (1949) gegeben. Die Studie zeigte, daß beim Fortschreiten im P. S. um eins – also bei zunehmender Elektronendichte bzw. abnehmendem Elektronenvolumen – die kritischen Temperaturen zunehmen (Bild 2) (einzige Ausnahme die Reihe Hg, Tl Pb).

Bild 2

Die Lage der Supraleiter im Diagramm der Elektronenvolumina.



Die BCS-Theorie ist bis heute nicht in der Lage, diese Sachverhalte wiederzugeben. In Form der „Jellium-Theorie“ [11] liefert sie

$$(4) \quad k T_c \approx \hbar \omega_D e^{-2|N(0)V}$$

$$\text{mit } N(0)V = \frac{1}{2 + 4,7a_0/V_0Z|^{-1/3}}$$

V_0 Atomvolumen, Z Zahl der Valenzelektronen,
 a_0 Bohrscher Radius, ω_D Debyefrequenz.

Die Größe V_0Z ist nicht spezifisch. Je komplizierter die Verbindung, d. h. je größer die Elementarzelle, um so höher müßte der Sprungpunkt werden. Wegen dieses unphysikalischen Ergebnisses soll gar nicht der Versuch gemacht werden, die Jellium-Theorie den Verhältnissen bei Elektronen-Lochpaaren anzupassen.

Elektron-Lochpaare und magnetische Wechselwirkung

Die Elektron-Lochtheorie der SL hat noch einen anderen Aspekt, den der Verfasser bereits in seinen alten Arbeiten veröffentlicht hat: Die magnetische Wechselwirkung von Elektronen und Löchern kann nicht länger vernachlässigt werden. Die parallelen Ströme in Elektron-Lochpaaren ziehen sich an, wirken daher auch energieerniedrigend und lückenbildend. Der Verfasser hat damals die Supraleitung auf sogenannte S-Stellen zurückgeführt. Eine S-Stelle besteht aus einem Auelektron, das von einer parallelen, elektrischen Löcherströmung umgeben ist. Sie ist von der N-Stelle zu unterscheiden, bei der diese elektrische Strömung antiparallel gerichtet ist. Die Lückenbildung beruht hier auf direkter, magnetischer Wechselwirkung. Im Bilde der Quantenelektrodynamik treten hier anstelle der Schallquanten die Quanten des elektromagnetischen Strahlungsfeldes.

Die magnetische Lücke kann keinen Isotopeneffekt erklären. Sie ist zur Beschreibung der Supraleiter geeignet, die keinen Isotopeneffekt zeigen. Dazu gehören die Metalle Ru, Os sowie eine Reihe von Verbindungen mit hoher kritischer Temperatur (z. B. Nb_3Sn mit $T_c = 18^\circ\text{K}$). Einen schwachen Isotopeneffekt zeigen die Übergangsmetalle und viele Verbindungen. Für diese Gruppen muß die Paarbildung durch Gitterschwingungen mit der magnetischen Wechselwirkung kombiniert werden. Durch die Abwendung von der s-Elektronenpaarung und den Übergang zur Elektron-Lochpaarung wird erstere mit der magnetischen Wechselwirkung kompatibel. Resonanzverfestigung erscheint möglich in Analogie zur Resonanzverfestigung zwischen homöopolarer und heteropolarer Bindung nach Heisenberg und Pauling. Die Resonanzverfestigung hat eine erhöhende Wirkung auf die kritische Temperatur.

Kritische Temperatur und Nullpunktsenergie

Das Fehlen eines Isotopeneffektes beim Nb_3Sn , verbunden mit der hohen Sprungtemperatur, kann von der BCS-Theorie nicht erklärt werden. Hingegen ist die magnetische Lücke dazu in der Lage. Die Größe der magnetischen Lücke ist etwa gegeben durch die Energie, die benötigt wird, um die elektrische Parallelströ-

mung in einem Elektron-Lochpaar in eine antiparallele Strömung umzuwandeln. Sie beträgt demnach:

$$(5) \quad \Delta E_{\text{magn}} = 2 \frac{e^2}{\delta} \frac{v_1 v_2}{c^2}$$

$v_{1,2}$ Nullpunktsgeschwindigkeiten,
 δ Abstand von Elektron und Loch.

Für die Abschätzung gehen wir davon aus, daß die Nullpunktsgeschwindigkeit im Elektronengas:

$$(6) \quad v_1 \approx v_2 \text{ ist.}$$

Leitungselektronen und Löcher können sich nur außerhalb der positiven, edelgasähnlichen Gitterionen frei bewegen. Die kleinen Ionen können sie bestenfalls durchtunneln. Durch die Beengung der Bewegungsfreiheit erhöht sich die Nullpunktenergie. Der Verfasser schätzte 1949 den Effekt ab, wobei er sich von einer formalen Analogie zur alten Theorie der Dielektrizitätskonstante von Clausius und Mosotti (1850) leiten ließ. Demnach ist die Elektronendichte um den Faktor ε zu vergrößern, bzw. das Elektronenvolumen entsprechend zu verkleinern:

$$(7) \quad v_{el \text{ red}} = v_{el} / \varepsilon$$

$$\varepsilon = \frac{1 + 2V_1/V}{1 - V_1/V}$$

V Volumen der Elementarzelle,

V_1 Volumen der Ionen in der Elementarzelle.

Die Auswirkungen dieses Schrittes auf das P.S. wurden in der oben zitierten Arbeit diskutiert (Bild 3) und sollen hier nicht wiederholt werden. Erwähnt sei nur, daß sich jetzt die Supraleiter Tl, Hg, Pb nach der Höhe ihrer kritischen Temperaturen richtig ordnen.

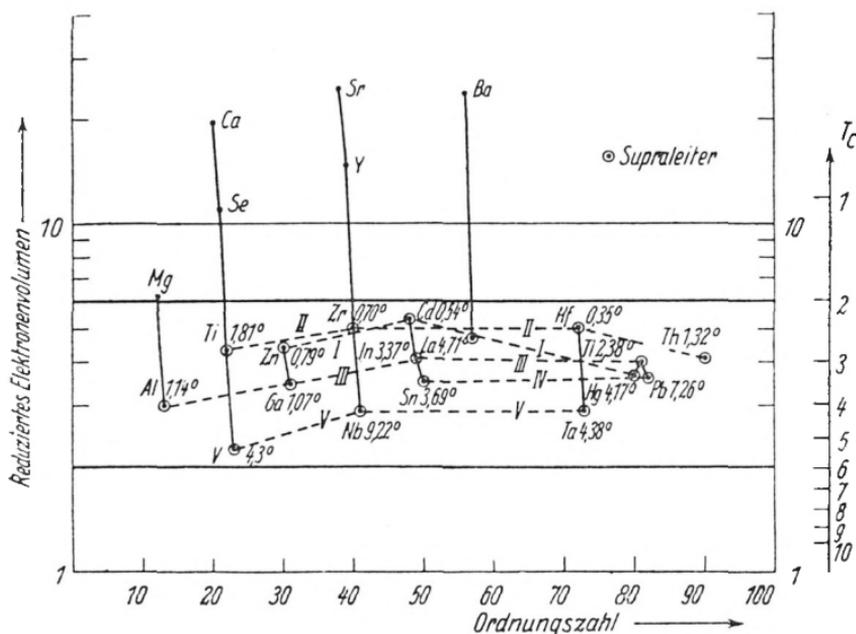
Neu ist es hingegen, die Höhe der Sprungtemperatur beim in der Zwischenzeit entdeckten Nb_3Sn auszurechnen nach der Formel:

$$(8) \quad k T_c \approx \frac{6\pi}{\ln 4} \mu_B^2 / v_{el \text{ red}} = \frac{6\pi}{\ln 4} \mu_B^2 \varepsilon / v_{el}$$

(μ_B Bohrsches Magneton),

Bild 3

Das reduzierte Elektronenvolumen als Funktion der Ordnungszahl mit Lage der Supraleiter.



die aus (5) und (7) leicht abzuleiten ist. Mit Gitterkonstanten und Geller-Radien nach Johnson u. Douglass [12] ergeben sich für Nb_3Sn die folgenden Zahlenwerte:

$$(9) \quad V = a_0^3 = 5,29^3 \text{ \AA}^3 = 148 \text{ \AA}^3$$

$$Z = 6 \times 5 + 2 \times 4 = 38$$

$$v_{el} = \frac{148}{38} \text{ \AA}^3 = 3,9 \text{ \AA}^3$$

$$r_{Nb} = 1,51 \text{ \AA} \quad r_{Sn} = 1,45 \text{ \AA}$$

$$V_1 = 112,34 \text{ \AA}^3$$

$$\epsilon_{Nb_3Sn} = 10,5 \quad v_{el \text{ red}} = 0,37 \text{ \AA}^3$$

$$T_c \approx 20 \text{ }^\circ\text{K}$$

Dies ist ein deutliches Zeichen, daß die magnetische Wechselwirkung berücksichtigt werden muß.

Das verwendete Analogieverfahren zur Berechnung der Nullpunktsgeschwindigkeit stellt die einfachste, aber auch größte Anwendung des Prinzips der „Pseudopotentiale zur Bandstrukturberechnung“ dar. Der Unterschied zwischen Elektronen und Löchern wird dabei vollkommen verwischt. Will man ihn aber erfassen, so müssen zwischen den Gitterionen anstelle des flachen Potentialtopfes realistische, dafür aber kompliziertere Potentialverhältnisse angenommen werden. Bei Verbindungssupraleitern müssen wegen der ungleichen Partner mit unterschiedlichen Ionenladungen auch verschiedene Höhen für die Potentialwälle angesetzt werden. Das so erhaltene Modell ist nach der Thomas-Fermimethode zu behandeln. Sodann ist die oberhalb der Fermienergie gelegene Bragg-Reflexion einzuführen. Je nach Füllungsgrad mit Ladungsträgern kann dann im Gitter zwischen Orten mit Elektronen- bzw. Löcherleitung unterschieden werden. Ein derartiges Verfahren ist nur mit Rechnerhilfe durchführbar.

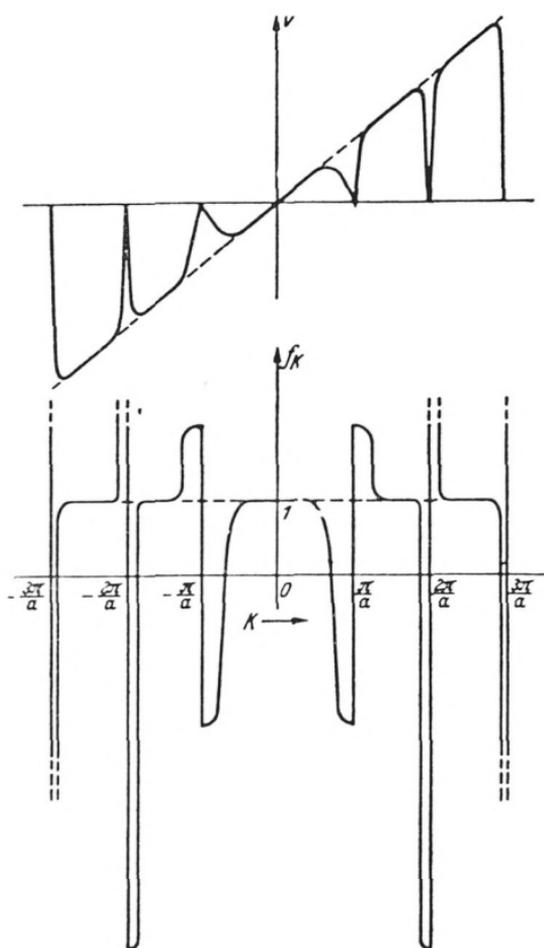
Vorhersagen der Elektron-Lochtheorie der Supraleitung

Aus der Elektron-Lochtheorie der Supraleitung ergibt sich, daß hohe Elektronendichte bei gemischten Leitern hohe Sprungpunkte begünstigt. Die amerikanischen Experimentatoren haben intuitiv nach diesem Prinzip gehandelt – ohne Kenntnis der alten Arbeiten, die alle in deutscher Sprache geschrieben waren. Es ist durchaus zu erwarten, daß mit bewußter Kenntnis des Bauprinzips noch höhere Sprungpunkte als die bisherigen gefunden werden. Durch Hochdruckuntersuchungen an den zu verbessernden Substanzen wäre man in der Lage, festzustellen, ob weitere Verkleinerung der Elektronenvolumina die kritische Temperatur noch im positiven Sinne beeinflußt. Die durch die Ionenvolumina korrigierte Elektron-Lochtheorie kann auch die außerordentliche Erhöhung der kritischen Temperaturen bei Anwendung von äußerem Druck erklären.

Die Elektron-Lochtheorie erlaubt aber auch noch andersartige Vorhersagen. Nach ihr kommt es besonders auf die Umgebung der Energieflächen im Leitungsband an, auf denen die Elektronenleitung in Defektelektronenleitung (Bild 4) umschlägt.

Bild 4

Freiheitszahl f_K und Geschwindigkeit v als Funktion der nichtreduzierten Wellenzahl. --- Dasselbe für freie Elektronen.



Beim Durchtritt durch diese Fläche besitzen die Freiheitszahlen nach H. Fröhlich [13] einen Nulldurchgang, die zugehörigen effektiven Massen der Elektronenzustände springen von $+\infty$ auf $-\infty$, die Nullpunktsgeschwindigkeiten erreichen ein Maximum. Die hohe Nullpunktsgeschwindigkeit befähigt die Ladungsträger, diese kritische Fläche des k -Raumes zu durchstoßen. Ein angelegtes elektrisches Feld kann in diesem Bereich keinen Beitrag zum Ladungstransport liefern. Die Gesamtenergie des Elektrons (Translations- + Oszillationsenergie) zeigt an dieser

Stelle keinen außergewöhnlichen Verlauf. Deshalb verhält sich auch die spezifische Elektronenwärme, repräsentiert durch den Koeffizienten γ , an dieser Stelle normal.

Die spezifische Wärme tritt aber auch in anderer Bedeutung bei der Darstellung der Schwellwertkurve auf. Es gilt für das kritische Feld [5] (Phys. Z. S. 1943, Heft 6, S. 138 Gl. [12]):

$$(10) \quad H_c = \sqrt{2\pi/0,58} T_c \sqrt{\gamma_{tr}}$$

Der oszillatorische Anteil der Elektronenbewegung spielt hier keine Rolle, sondern nur der translatorische. Nur dieser geht mit seiner besonders hohen effektiven Masse in den Mechanismus der Aufhebung der Supraleitung durch ein äußeres Magnetfeld ein. Bei Supraleitern, deren Fermienergien möglichst nahe dieser Umschlagfläche liegen, wird also für den translatorischen Koeffizienten γ_{tr} gelten:

$$(11) \quad \gamma_{tr} > \gamma.$$

Die bisherigen Ergebnisse über spezifische Wärme sprechen für diese Deutung. Besonders ausgeprägt müßte dieser Effekt bei den Chevrelphasen sein, an denen Matthias [14] und Ø. Fischer [15] die Supraleitung entdeckten und erforschten. Für diese Supraleiter ist ein extrem hohes H_c/T_c -Verhältnis charakteristisch.

Die besonderen Effekte, die die Elektron-Lochtheorie im Frequenzverhalten der Supraleiter mit sich bringt, werden demnächst behandelt.

In ihrer ursprünglichen Form geht die BCS-Theorie von der Paarfunktion $e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)}$ aus, die weder symmetrisch noch antisymmetrisch ist. Bei M. Tinkham, Introduction to Superconductivity (Mc Graw-Hill, Inc. 1975, Seite 17 unten) ist klargestellt, daß für die Paarbildung nur die symmetrische Funktion $\cos \mathbf{k}(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)$ oder die antisymmetrische Funktion $\sin \mathbf{k}(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)$ brauchbar sein können. Für die Bildung von Elektronenpaaren nach BCS legt Tinkham die cos-Funktion zugrunde. Für die Bildung von Elektron-Lochpaaren ist die Wellenfunktion aus sinus-Funktionen aufzubauen, um die eben beschriebene Abstandskorrelation wiederzugeben.

Literatur

- [1] R. Becker, F. Sauter u. G. Heller, Z. Physik 85, 772 (1933).
- [2] W. Meißner u. R. Ochsenfeld, Naturwiss. 21, 787 (1933).
- [3] C. J. Gorter u. H. B. G. Casimir, Physica 1, 306 (1934).
- [4] F. London u. H. London, Proc. Roy. Soc. (London) A 149, 72 (1935).
- [5] H. Welker, S.-B. math.-naturwiss. Abt. Bayer. Akad. Wiss. 115 (1938); Z. techn. Phys. 19, 606 (1938); Z. Physik 114, 525 (1939); Phys. Z. S. 44, 134 (1943); ZS. Naturf. 3a, 461 (1948); Ann. Phys. 5, 1 (1949).
- [6] W. H. Keesom u. P. H. van Laer, Physica 5, 193 (1938).
- [7] E. Maxwell, Phys. Rev. 78, 477 (1950).
- [8] C. A. Reynolds, B. Serin, W. H. Weight u. L. B. Nesbitt, Phys. Rev. 78, 487 (1950).
- [9] J. Bardeen, L. N. Cooper u. J. R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- [10] G. F. Hardy u. J. K. Hulm, Phys. Rev. (L) 87, 884 (1953); B. T. Matthias, T. H. Geballe u. V. B. Compton, Rev. Mod. Phys. 35, 1 (1963).
- [11] P. G. de Gennes, Superconductivity of Metals and Alloys, p. 104; W. A. Benjamin, INC. New York, Amsterdam 1966.
- [12] G. R. Johnson u. D. H. Douglass, Journal Low Temp. Phys. 14, 565 (1974).
- [13] H. Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle, p. 46, Julius Springer, Berlin 1936.
- [14] B. T. Matthias, Science 175, 1465 (1972).
- [15] Ø. Fischer, Appl. Phys. 16, 1 (1978).