

Supraleitung und gemischte Leitung III

Einleitung

Die BCS-Theorie [1] in ihrer ursprünglichen Form (1957) ging von Cooper-Paaren [2] (1956) aus, die aus zwei negativen Elektronen entgegengesetzt gerichteter Bahnbewegung und entgegengesetzt gerichteten Spins aufgebaut sind. Bereits 1958 konnte N. N. Bogoliubov [3] und unabhängig von ihm J. G. Valatin [4] zeigen, daß der BCS-Hamiltonoperator durch eine einfache lineare Transformation diagonalisiert werden kann. P. G. de Gennes [5] hat diese Transformation verallgemeinert und gelangt zu der Feststellung, daß sich die „Lücke im Energiespektrum“ aus zwei Hamiltongleichungen nullter Näherung $H_0 u = E$ bzw. $H_0^* v = -E v$ berechnen läßt, wobei $u(\mathbf{r})$ und $v(\mathbf{r})$ die gewöhnlichen Eigenfunktionen eines Elektrons bzw. Defektelektrons oder Loches bedeuten. Die Lücke im Energiespektrum berechnet sich daraus in erster Näherung aus gemischten Dichten von der Form $v_n^*(\mathbf{r}) u_n(\mathbf{r})$ (n Summationsindex), in denen Löcher- und Elektroneneigenfunktionen gemeinsam auftreten.

Bereits 1948, also 10 Jahre vor Bogoliubov und Valatin, ist der Verfasser [6] von einer ähnlichen Idee ausgegangen. Aus heutiger Sicht beruht diese Idee darauf, daß in Operatoren der Wellenmechanik (z. B. im elektrischen Strom) die Elektronenladung sowohl in linearer (z. B. im Nullpunktstrom) als auch in quadratischer (z. B. im diamagnetischen Strom) Form auftritt. Auch die für Energiebilanzen wichtige Coulombenergie hängt vom Quadrat der Ladung ab. Bei Koexistenz von Elektronen und Löchern, wie sie in gemischten Leitern vorliegt, kann so durch Vertauschung eines negativen Elektrons mit einem positiven Loch ein neuer Zustand entstehen, der mit dem vorausgegangenen entartet ist, solange schwache Wechselwirkungen vernachlässigt werden. Die „Lücke im Energiespektrum“ ergibt sich aus den Matrixelementen dieser schwachen Wechselwirkungen.

Die Eigenfunktionen nullter Näherung werden als Produkt von vier Determinanten angesetzt. Jede dieser Determinanten ist aus ebenen Wellen freier Elektronen bzw. Defektelektronen mit unter sich parallelen Spins aufgebaut. Während die neueren Arbeiten in erster Linie auf den Ausbau des Formalismus gerichtet sind, gelangt der Verfasser zu detaillierten physikalischen Aussagen. Insbesondere findet er, daß eine nullte Näherung mit den obigen Elektronen- und Löchereigenfunktionen in erster Näherung unbedingt die magnetische Austausch-Wechselwirkung von Elektronen und Löchern berücksichtigen müsse. Der Ausdruck Elektron-Lochpaarung wurde damals nicht verwendet, da er nicht zeitgemäß war. Er wird erst in einer neueren Arbeit des Verfassers [7] eingeführt. 1948 war kein Isotopeneffekt in Supraleitern bekannt. Ganz im Gegenteil, in älteren Untersuchungen von Kamerlingh-Onnes (1922) an Blei konnte mangels Meßgenauigkeit kein derartiger Effekt nachgewiesen werden. Die Idee der Elektron-Lochpaarung erlaubt aber auch eine einfache Berechnung der Wechselwirkung von Elektron-Lochpaaren mit den Gitterschwingungen, deren Ergebnis in der Arbeit „Superconductivity and Mixed Conduction“ [8] erstmals mitgeteilt wird. Magnetische und Gitterwechselwirkung treten also gleichberechtigt nebeneinander. Ihr Größenverhältnis hängt von der Nullpunktsbewegung des Valenzelektronengases einerseits und den elastischen Konstanten der Supraleiter andererseits ab und führt zu Aussagen über den Isotopeneffekt, die von der Erfahrung bestätigt werden. Desgleichen erweist es sich als möglich, die Höhe der Sprungpunkte richtig abzuschätzen.

Bogoliubov und Valatin bleibt die Bedeutung der magnetischen Austauschwechselwirkung verborgen. Sie erkennen auch nicht, daß der Bildung der Elektron-Lochpaarung Grenzen gezogen sind. Nicht jede Näherung der Metalltheorie erfüllt die Voraussetzungen für eine Elektron-Lochpaarung; die tight binding approximation erfüllt sie, die free electron approximation nicht. Für die Elektron-Lochpaarung muß nämlich eine spezielle Symmetriebedingung erfüllt sein. Diese ist im normalleitenden Zustand im allgemeinen nicht realisiert. Der zu ihrer Herstellung erforderliche Energieaufwand $E_{\text{coul red}}$ wird in dieser Arbeit abgeschätzt und soweit wie möglich mit vorhandenen experimen-

tellen Daten [9] und Berechnungen der Bandstruktur [10, 11] verglichen; grundsätzliche Übereinstimmung wird festgestellt. Bei Supraleitern mit hohem Sprungpunkt erweist sich $E_{\text{coul red}}$ als Korrekturglied. Erst beim Vorliegen der noch fehlenden experimentellen Daten kann geprüft werden, ob auch dieses Glied mit der Erfahrung übereinstimmt.

1. Symmetriebeziehungen innerhalb eines Energiebandes

Die wellenmechanische Elektronentheorie der Metalle, die seit 1933 in einer Reihe von Hand- und Lehrbüchern [12] zusammenfassend dargestellt ist, kennt mehrere Verfahren, um das Verhalten eines Elektrons im periodischen Kristallfeld zu beschreiben:

- Die Näherung für tiefe Energien wird nach F. Bloch [13] auch als Näherung vom gebundenen Elektron her (tight binding approximation, TBA) bezeichnet.
- Die Näherung für mittlere Energien nach I. Wigner und F. Seitz [14].
- Die Näherung für hohe Energien nach H. Bethe [15] und R. Peierls [16], auch als Näherung vom freien Elektron her bezeichnet.
- Die Methode der Pseudopotentiale nach J. C. Phillips und L. Kleinmann [17].

Diese Aufzählung berücksichtigt nicht eine Reihe von Verbesserungen dieser Methoden in der jüngsten Zeit.

Den Ausgangspunkt für unsere neuartigen Symmetriebetrachtungen an Kristallelektronen bildet die Näherung für tiefe Energien, mit welcher schon um 1930 die Energiespektren kubischer Gitter, mit s- und p-Zuständen freier Atome als nullter Näherung, berechnet wurden. Wir geben hier die damals gewonnenen Ergebnisse wieder:

s-Zustände,
einfach kubisch:

$$(1 a) \quad E_f = E_0 + C + 2A(\cos ak_x + \cos ak_y + \cos ak_z)$$

flächenzentriert kubisch:

$$(1 b) \quad E_f = E_0 + C + 4A(\cos \frac{a}{2} k_x \cdot \cos \frac{a}{2} k_y + \cos \frac{a}{2} k_y \cdot \\ \cdot \cos \frac{a}{2} k_z + \cos \frac{a}{2} k_z \cdot \cos \frac{a}{2} k_x)$$

raumzentriert kubisch:

$$(1 c) \quad E_f = E_0 + C + 8A \cos \frac{a}{2} k_x \cdot \cos \frac{a}{2} k_y \cdot \cos \frac{a}{2} k_z$$

p-Zustände,
einfach kubisch:

$$(2) \quad \begin{aligned} E_{1f} &= E_0 + C + 2A \cos ak_x + 2B(\cos ak_y + \cos ak_z) \\ E_{2f} &= E_0 + C + 2A \cos ak_y + 2B(\cos ak_z + \cos ak_x) \\ E_{3f} &= E_0 + C + 2A \cos ak_z + 2B(\cos ak_x + \cos ak_y) \end{aligned}$$

$E_f, E_{1f}, E_{2f}, E_{3f}$ sind hier Elektronenenergien im periodischen Gitter als Funktion der Wellenzahl $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$, a die Gitterkonstante, E_0 die Energie des freien Atoms, C das Matricelement der Coulombenergie $U = V - W_m$, wobei V das periodische Potential im Gitter, und W_m das Potential des m -ten freien Atoms bedeutet.

A und B sind Austauschintegrale des Potentials U zwischen Nachbarn:

$$(3) \quad A = \int (\psi^n)^* U \psi^m d\tau$$

($n = m_x \mp 1, m_y, m_z$ usw.) wobei für ψ s-Eigenfunktionen zugrunde gelegt werden. Für die Berechnung von B sind p-Eigenfunktionen zu verwenden.

Wir verzichten hier darauf, die an sich bekannten Energien für p-Zustände flächen- und raumzentrierter kubischer Gitter wiederzugeben und verweisen dazu auf die Literatur [12], insbesondere Sommerfeld und Bethe.

Allen diesen Formeln für die Energie ist eine eigenartige Symmetrieeigenschaft gemeinsam, der bisher keine Beachtung geschenkt worden ist: Teilt man das Energieband durch die Fläche, auf der die Freiheitszahl der Elektronen Null wird – mit anderen Worten an der die effektive Elektronenmasse vom Wert $+\infty$ auf den Wert $-\infty$ springt, in zwei Teile, so erkennt man, daß beide Teile die gleiche Zahl von Zuständen enthalten. Es handelt sich also um eine echte Halbierung des Energiebandes, wobei die untere Hälfte eine positive, die obere Hälfte eine negative Freiheitszahl besitzt. Für s-Zustände ist diese Inversionsfläche, die der energetischen Mitte des Bandes entspricht, gegeben durch:

$$(4) \quad \cos ak_x + \cos ak_y + \cos ak_z = 0.$$

Sie ist also im dreidimensionalen Fall ziemlich kompliziert (Fig. 1).

Im zweidimensionalen Fall degeneriert die Inversionsfläche zu vier Geraden, die durch die Gleichung

$$\cos(ak_x) + \cos(ak_y) = 0$$

wiedergegeben werden. Diese verbinden der Reihe nach die Punkte $\left(\frac{\pi}{a}, 0\right)$, $\left(0, \frac{\pi}{a}\right)$, $\left(-\frac{\pi}{a}, 0\right)$, $\left(0, -\frac{\pi}{a}\right)$ des k -Raumes (Fig. 2). Aus diesem einfachen Bild läßt sich anschaulich entnehmen, daß die durch $k_x = \mp \frac{\pi}{a}$, $k_y = \mp \frac{\pi}{a}$ umgrenzte Brillouinzone durch die Geraden mit Freiheitszahl Null tatsächlich in zwei gleich große Teile geteilt wird.

Für p-Zustände werden die $f = 0$ -Flächen noch komplizierter. An der Tatsache der Halbierung der Brillouinzone durch die $f = 0$ -Fläche ändert sich aber nichts. Für die Elektronen der d- und f-Bänder der Übergangsmetalle wurden analoge Berechnungen wie für s- und p-Bänder noch nicht durchgeführt. Die eben aufgezeigte Halbierungsgesetzmäßigkeit dürfte aber erhalten bleiben und somit eine allgemeine Gesetzmäßigkeit der TBA darstellen.

Darüberhinaus läßt die Bandhalbierung die bereits erwähnten Symmetriebeziehungen deutlich sichtbar werden. Dazu müssen jedem k -Wert der unteren Bandhälfte k -Werte der oberen Bandhälfte zugeordnet werden gemäß folgendem Schema: dem Wert

$k = 0$ entsprechen die 8 Eckpunkte des Würfels der Brillouinzone mit den Koordinaten $\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$, $\left(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$ usw. Auf der $f = 0$ -Fläche entspricht jeder Punkt sich selbst. Im drei- und zweidimensionalen Fall ist das Problem nicht trivial. Einfach ist es nur im eindimensionalen Fall. Hier lautet die Zuordnung:

$$(5) \quad \begin{aligned} k' &= \frac{\pi}{a} - k && \text{für } k > 0 \\ k' &= -\frac{\pi}{a} - k && \text{für } k < 0. \end{aligned}$$

Es fällt auf, daß man zur mathematischen Darstellung eines wohldefinierten physikalischen Sachverhaltes zwei verschiedene Funktionen braucht.

Aus der Energiekurve $E_{\mathbf{f}}$ läßt sich durch Differentiation die translatorische Geschwindigkeit herleiten:

$$(6) \quad \mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \text{grad}_{\mathbf{f}} E_{\mathbf{f}}$$

ferner die dazugehörige effektive Masse:

$$(7) \quad \mathbf{f}_{\mathbf{f}} = \frac{1}{3} \frac{m}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E_{\mathbf{f}}}{\partial f_x^2} + \frac{\partial^2 E_{\mathbf{f}}}{\partial f_y^2} + \frac{\partial^2 E_{\mathbf{f}}}{\partial f_z^2} \right).$$

Die Gleichungen (6) und (7) werden in den Lehrbüchern der Elektronentheorie der Metalle bewiesen. Angewandt auf die Energiekurven der tight binding approximation ergeben sich bemerkenswerte Symmetrieeigenschaften (Fig. 3). Wählt man als Bezugspunkt für die Energie die Bandmitte, so verhalten sich in zugeordneten k -Werten die Energien und die Elektronenmassen antisymmetrisch, die Elektronengeschwindigkeiten hingegen symmetrisch. Auch zwischen den Wellenfunktionen der Elektronen ψ_e in der unteren Bandhälfte (u. B. H.) und der Löcher ψ_h in der oberen Bandhälfte (o. B. H.) gelten Symmetriebeziehungen, nämlich $\psi_e = \psi_h$. Dies erkennt man am einfachsten, wenn man nach Kittel [18] die Löcher der o. B. H. durch eine (nach oben) konkave Energiekurve beschreibt, deren tiefster Punkt am oberen Bandrand liegt (Fig. 4) – analog zu den Elektronen der u. B. H. Da in der TBA beide Kurven gleich sind, müssen auch die entsprechenden Schrödingergleichungen für Elektronen und Löcher die gleichen sein

$$(8) \quad \frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi + (E - V)\psi = 0$$

d. h. mit gleichen Werten und Verläufen für $(E - V)$, V potentielle Energie. Daraus folgt

$$(8a) \quad \psi_e = \psi_h.$$

Die Symmetrierelationen gelten zunächst nur für die TBA, nicht hingegen für die Näherung vom freien Elektron her. Das Symmetrieverhalten nach dem Wigner-Seitz-Verfahren und der Pseudopotentialmethode ist noch nicht untersucht worden.

2. Symmetrisch überlappende Energiebänder im Kristall

Die Leitfähigkeit der monovalenten Metalle läßt sich mit einem partiell besetzten Energieband darstellen. Für die mehrwertigen Metalle werden in der Literatur überlappende Energiebänder angenommen. Diese Hypothese erweckt zunächst den Anschein, als ob sie das Pauli-Verbot verletze, welches die Besetzung eines Energiezustandes auf zwei Elektronen antiparallelen Spins begrenzt. Bei überlappenden Energiebändern muß es sich um mehr oder weniger räumlich getrennte Gruppen von Elektronen handeln, deren Dichten so verteilt sind, daß der zur Verfügung stehende Raum möglichst homogen erfüllt wird – selbstverständlich unter Berücksichtigung der örtlichen Potentialunterschiede.

Wir spezialisieren uns zunächst auf zwei „symmetrisch überlappende Energiebänder“, wie schematisch in Fig. 5 a dargestellt. Symmetrie bzw. Antisymmetrie besteht hier zwischen den unbesetzten Plätzen des einen und den besetzten Plätzen des anderen Bandes und bedeutet hier Gleichheit der Breiten von Bändern und Teilbändern, der zugehörigen Zustandsdichten, der translatorischen Geschwindigkeiten, der effektiven Massen usw. Die Behandlung des allgemeinen Falls der unsymmetrischen Überlappung wird in Ziffer 6 auf den symmetrischen Fall zurückgeführt.

Wir führen jetzt für das höher mit Elektronen besetzte Energieband den Löcherbegriff ein. Nach Kittel [18] entsteht das Löcher-

band „durch Inversion des Valenzbandes im Koordinatenursprung“, das bedeutet in unserer schematischen Darstellung durch Spiegelung an der Oberkante des Elektronenbandes. Man beachte, daß dann das Fermi-niveau des Löcherbandes weit über dem Fermi-niveau der Elektronenbänder liegt.

Durch diesen Schritt „neutralisieren“ (bzw. kompensieren) wir die mittlere Ladungsdichte der Valenzelektronen, d. h. wir rechnen die Ladung der Valenzelektronen der Gitter- (bzw. der Ionen-) Ladung zu, wodurch letztere ebenfalls neutralisiert (bzw. kompensiert) wird, wie bereits seit langem aus der Halbleiterforschung bekannt ist. Vergl. dazu R. Becker und F. Sauter [20] (p. 52, Anm. 1). Bei Kittel [18] p. 236–240 wird diese Ladungskompensation nicht erwähnt.

Das unterschiedliche Verhalten von Elektronen und Löchern tritt uns im wellenmechanischen Stromausdruck entgegen.

$$(9) \quad \dot{j} = \mp \frac{eh}{2im} (\psi^* \text{grad } \psi - \psi \text{grad } \psi^*) - \frac{e^2}{mc} \mathfrak{A} \psi \psi^*$$

Im Gradientenglied gilt das Minuszeichen für Elektronen (Ladung $-e$) und das Pluszeichen für Löcher (Ladung $+e$).

Das zweite Glied ist der vom Magnetfeld (Vektorpotential \mathfrak{A}) induzierte Strom (der Larmorstrom oder der Wirbelstrom der Technik). Er ist vom Vorzeichen der beweglichen Ladungsträger unabhängig.

Bisher haben wir nur die Einteilchenwellenfunktionen der Elektronen und der Löcher betrachtet. Für die Berechnung elektronischer Wechselwirkungen ist aber eine genauere Kenntnis der Ordnungsbeziehungen zwischen den beweglichen Ladungsträgern erforderlich. Dazu muß man von der antisymmetrischen Gesamtwellenfunktion, der Slaterdeterminante mit Einschluß des Spins, ausgehen. Es ist allgemein bekannt, daß man mit den Lösungsansätzen zur zugehörigen „Fockschen Gleichung“ bzw. der „Hartreeschen Gleichung“ trotz jahrzehntelanger Bemühungen nicht entscheidend vorwärts gekommen ist. Indessen hat der Verfasser bereits 1948 vorgeschlagen, zur Lösung des Supraleiterproblems von einem Produktansatz mit vier Teilbändern auszugehen (mit ebenen Wellen für die Wellenfunktionen):

$$(10) \quad \begin{vmatrix} e^{ik_N x_N} \dots e^{ik_N x_1} & e^{ik_N y_N} \dots e^{ik_N y_1} & e^{ik_N u_N} \dots e^{ik_N u_1} & e^{ik_N v_N} \dots e^{ik_N v_1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ e^{ik_1 x_N} \dots e^{ik_1 x_1} & e^{ik_1 y_N} \dots e^{ik_1 y_1} & e^{ik_1 u_N} \dots e^{ik_1 u_1} & e^{ik_1 v_N} \dots e^{ik_1 v_1} \end{vmatrix}$$

Hierin bedeuten: x_ν ($\nu = 1 \dots N$) die Koordinaten von Elektronen mit parallelem Spin; y_ν diejenigen mit dazu antiparallelem Spin; u_ν , v_ν entsprechend die Koordinaten für Löcher; $k_1 \dots k_N$ Wellenzahlen. Die Spinkoordinaten sind bereits eliminiert.*

Auch andere Autoren sind aus Gründen der Einfachheit bei der Berechnung von Korrelationen zwischen den Elektronen stets von Determinanten mit ebenen Wellen ausgegangen [19].

Mit (10) berechnet sich die Dichteverteilung der Elektronen parallelen Spins um ein Auelektron (Wellenzahlvektor \mathbf{k}_1) [6] zu:

$$(11) \quad \rho_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int (1 - \cos(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1, \mathbf{r})) d\mathbf{k}_2, \quad |\mathbf{k}_2| \leq k_0.$$

Dabei bedeutet \mathbf{r} den Abstand vom Auelektron und $k_0 = k_N$ den Radius der Wellenzahlkugel. Die Stromdichte der Elektronen parallelen Spins um das Auelektron mit k_1 ist gegeben durch:

$$(12) \quad \mathbf{j}_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{eh}{m} \int \mathbf{k}_2 (1 - \cos(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1, \mathbf{r})) d\mathbf{k}_2, \quad |\mathbf{k}_2| \leq k_0,$$

mit den Komponenten (r, ϑ, φ Polarkoordinaten; k_{1r}, k_{2r} Projektionen von k_1, k_2 auf \mathbf{r})

$$(13) \quad \begin{aligned} j_{\mathbf{k}_1 r} &= \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{eh}{m} \int k_{2r} (1 - \cos(k_{2r} - k_{1r})r) d\mathbf{k}_2, \\ j_{\mathbf{k}_1 \vartheta} &= \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{eh}{m} \int k_{2\vartheta} (1 - \cos(k_{2r} - k_{1r})r) d\mathbf{k}_2 = 0 \\ j_{\mathbf{k}_1 \varphi} &= \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{eh}{m} \int k_{2\varphi} (1 - \cos(k_{2r} - k_{1r})r) d\mathbf{k}_2 = 0. \end{aligned}$$

* Gegen diesen Ansatz könnte der Einwand erhoben werden, daß die vorgenommene Gruppierung der Elektronen und Löcher in vier Determinanten mit unter sich parallelen Spins für die einzelnen Determinanten zu untragbar hohen magnetischen Momenten führe und eine magnetische Katastrophe heraufbeschwöre. Bei der Berechnung der magnetischen Austauschwechselwirkung (und der Gitterwechselwirkung dieses Systems in Ziff. 5) stellt sich jedoch heraus, daß wegen der gewählten Determinantenform dieses Problem sich von selbst eliminiert.

Die Durchführung der Integrationen liefert

$$(14) \quad \rho_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k_0^3 \left(1 + \frac{3}{2} \frac{\cos(k_0 - k_{1r})r + \cos(k_0 + k_{1r})r}{k_0^2 r^2} \right. \\ \left. - \frac{3}{2} \frac{\sin(k_0 - k_{1r})r + \sin(k_0 + k_{1r})r}{k_0^3 r^3} \right).$$

$$(15) \quad \mathbf{j}_{\mathbf{k}_1} = - \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{eh}{m} 2\pi k_0^4 \left(\frac{-\cos(k_0 - k_{1r})r + \cos(k_0 + k_{1r})r}{k_0^2 r^2} \right. \\ \left. + 3 \frac{\sin(k_0 - k_{1r})r - \sin(k_0 + k_{1r})r}{k_0^3 r^3} \right. \\ \left. + 3 \frac{\cos(k_0 - k_{1r})r - \cos(k_0 + k_{1r})r}{k_0^4 r^4} \right).$$

Wir bringen in Fig. 6 Dichte- und Stromverlauf für $|\mathbf{k}_1| = k_1 = k_0$ für 2 Richtungen von \mathbf{r} zur Darstellung ($\xi = k_0 r$):

$$(16) \quad \mathbf{r} \parallel \mathbf{k}_1 : \rho_{\parallel} = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k_0^3 \left(1 + 3 \frac{\cos \xi (\xi \cos \xi - \sin \xi)}{\xi^3} \right) \\ \mathbf{j}_{\parallel} = - \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k_0^3 \left(-2 \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} - 6 \frac{\sin \xi \cos \xi}{\xi^3} + 6 \frac{\sin^2 \xi}{\xi^4} \right)$$

$$(17) \quad \mathbf{r} \perp \mathbf{k}_1 : \rho_{\perp} = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k_0^3 \left(1 + 3 \frac{\cos \xi}{\xi^2} - 3 \frac{\sin \xi}{\xi^3} \right), \quad \mathbf{j}_{\perp} = 0.$$

Die Dichtefunktion (14, 16, 17) beschreibt eine verarmte Zone um das Auelektron mit den Abmessungen $\delta \approx 2\pi/k_0$, die etwa die Gestalt eines Rotationsellipsoids hat, mit der \mathbf{k}_1 -Richtung als Achse. Die Stromdichtefunktion (15, 16, 17) beschreibt im wesentlichen einen zum Strom des Auelektrons entgegengesetzt gerichteten Strom, der längs der Achse am ausgeprägtesten ist, in der Mittelebene senkrecht dazu aber verschwindet. Da gemäß Gleichung (13) dieser Strom ein Radialstrom ist, ist sein Verschwinden in der Mittelebene die Voraussetzung für eine Vorzeichenumkehr beim Durchtreten durch diese. So kommt es, daß trotz des Radialcharakters von $\mathbf{j}_{\mathbf{k}_1}$ die \mathbf{k}_1 -Komponenten dieses Stromes oberhalb und unterhalb der Mittelebene das gleiche Vorzeichen haben, nämlich entgegengesetzt zum Strom des Auelektrons. Derartige Stromverteilungen stehen scheinbar im Widerspruch zur makroskopischen Kontinuitätsgleichung der klassischen Physik. Der Widerspruch klärt sich auf, wenn wir daran denken, daß in der

mikroskopischen Wellenmechanik die Umwandlung von translatorischer Bewegung in oszillatorische möglich ist.* Die Frage nach Stromkorrelationen betrifft nur den translatorischen Anteil; der oszillatorische wird nicht ausgewiesen. Er hat aber beim Durchtritt durch die Mittelebene die Erhaltung der kinetischen Energie zu übernehmen. Betrachten wir ein hinreichend großes Volumen, z. B. das Volumen der verarmten Zone, so stellen wir fest, daß dieses wieder divergenzfrei durchströmt wird, wie es der Kontinuitätsgleichung entspricht. Die oszillatorische Bewegung spielt in der hier mitgeteilten Theorie eine Rolle, die mit den virtuellen Übergängen der BCS-Theorie vergleichbar ist.

Aus Gleichung (14) berechnet sich die Coulombenergie

$$(18) \quad E_{\text{coul}}(k_0, k_1) = \int \frac{e^2 \rho_{t_1}(r)}{r} d\tau.$$

Bei Berücksichtigung der positiven Rumpfladung wird diese mit $k_1 = k_0$:

$$(19) \quad E_{\text{coul}}(k_0, k_0) = -\frac{e^2}{\pi} k_0.$$

Zusammen mit der kinetischen Energie nach dem Virialsatz:

$$(20) \quad E_{\text{kin}} = -\frac{1}{2} E_{\text{coul}}$$

ergibt dies

$$(21) \quad W_{\text{el}}(k_0, k_0) = -\frac{e^2}{2\pi} k_0$$

Wir betrachten (21) als nullte Näherung des zu lösenden Störungsproblems. Aus der Stromverteilung (15) berechnet sich dann die erste Näherung:

* Eine derartige Umwandlung ist in der Halbleiterphysik für das Auftreten extrem hoher Elektronenbeweglichkeit in Si, Ge und III-V-Verbindungen verantwortlich. Auch beim Tunneleffekt durch eine Potentialbarriere stoßen wir auf diesen scheinbaren Widerspruch mit der Kontinuitätsgleichung.

$$(22) \quad W_{\text{magn}}(k_0, k_1) = \frac{eh\mathbf{f}_1}{mc^2} \int \frac{j_1(\mathbf{r})}{r} d\tau,$$

die sich für $k_1 = k_0$ reduziert auf

$$(23) \quad W_{\text{magn}}(k_0, k_0) = \frac{e^2\hbar^2}{m^2c^2} \frac{k_0^3}{2\pi}.$$

Sie hat den Charakter einer magnetischen Wechselwirkung. Diese ist positiv, weil die nächsten Nachbarn des Aufelektrons antiparallel zu diesem strömen (Abstoßung antiparalleler Ströme).

Wenn es gelingt, eine Wellenfunktion anzugeben, die eine Parallelströmung nächster Nachbarn bewirkt, so kommt es zu einem anziehenden magnetischen Term und einer entsprechenden Energieerniedrigung. Die nullte Näherung wäre dann entartet; die Entartung würde durch die magnetische Wechselwirkung aufgehoben.

Die gesuchte Wellenfunktion entsteht dadurch, daß die Wellenfunktion eines Loches in die Determinantenfunktion der Elektronen eingebaut wird. Da Wellenfunktionen von Löchern und Elektronen die gleiche mathematische Form haben, ist die neue Determinantenfunktion nur dann von Null verschieden, wenn die Wellenzahl des Lochs unmittelbar über k_N , der größten Wellenzahl der Elektronen liegt. Bei der Berechnung der Teilchendichten hat sich gegenüber dem ursprünglichen Zustand nichts Nennenswertes geändert. Wegen der Wechselwirkung der positiven Ladung des Loches mit der positiven Rumpfladung minus der Ladung der Leitungselektronen würden sich in (19) bis (21) die Vorzeichen von Minus auf Plus ändern. Dieser Effekt wird aber dadurch rückgängig gemacht, daß das Loch beim Übertritt vom Fermi-niveau des Löcherbandes auf das Fermi-niveau des Elektronenbandes die Energie $2E_{\text{kin}}$ mitbringt und dadurch die Vorzeichenänderung in (21) rückgängig gemacht wird. (21) gilt also sowohl für das Aufelektron mit $|\mathbf{f}_1| = k_0 = k_N$ als auch für das Aufdefektelektron mit $|\mathbf{f}_1| = k_{N+1}$ (Bezeichnungen vergl. Gl. (10), k_{N+1} ist der unmittelbar über k_N gelegene Zustand). Anders bei Berechnung der Stromkorrelationen nach Gleichung (9). Das übergetretene Loch wird jetzt von einer gleichgerichteten elektrischen Strömung umgeben (entsprechend einer entgegengesetzt gerichteten mechanischen Bewegung). Die magnetische Wechsel-

wirkung liefert einen negativen Beitrag, der die Gesamtenergie erniedrigt:

$$(24) \quad W_{\text{mag}} = - \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 c^2} \frac{k_0^3}{2\pi}$$

Er entspricht genau der klassischen Vorstellung zweier entgegengesetzter Ladungen ($+e$ und $-e$), die im Abstand $\delta = 2\pi/k_0$ mit den Geschwindigkeiten $\pm v = \hbar k_0/m$ in entgegengesetzter Richtung aneinander vorbei laufen. Das berechtigt uns, die Elektronendeterminante durch ein negativ geladenes Quasiteilchen – Deltaelektron oder Deltatron – zu ersetzen, das nur einen einfachen Spin aufweist. Die Wirkung der übrigen Elektronen hat sich weginterferiert, ohne daß eine Ladungskompensation durch das Gitter wie bei der Coulombschen Wechselwirkung berücksichtigt werden mußte. Für den bei diesem Übertritt erzielten gesamten Energiegewinn erhält man:

$$(25) \quad \Delta E_{\text{magn}} = \frac{2 \hbar^2 e^2}{m^2 c^2} \frac{k_0^3}{2\pi}.$$

Der Übergang wird als Deltaelektron – Defektelektronpaarung, kurz Elektron-Lochpaarung bezeichnet.

Führen wir in (16) die Dichte \bar{n} der Elektronen gleichen Spins ein, die im symmetrischen Fall gleich der Löcherdichte \bar{p} ist:

$$(25) \quad \bar{n} = \bar{p} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{k_0}{2\pi} \right)^3,$$

so erhalten wir

$$(25) \quad \Delta E_{\text{magn}} = 6\pi \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 c^2} \bar{n}.$$

Mit den komplizierten Wellenfunktionen der TBA ist das vorstehende Problem nie angegangen worden. Für $r \leq \delta$ sollten aber vergleichbare Ergebnisse herauskommen, wegen der universellen, Determinanteneigenschaft, bei zwei gleichen Zeilen zu verschwinden.

Auch die Berücksichtigung der Coulombschen Abstoßung der Elektronen nach Wigner [14] würde zu einer Verarmungszone um

das Auelektron führen. Der Effekt beträgt etwa 30% des Antisymmetrieeffektes. Da er in unüberwindliche Komplikationen führt, soll er nicht berücksichtigt werden.

4. Geschwindigkeiten von Elektron und Löchern in Kristallen

Es erhebt sich die Frage, ob die magnetische Wechselwirkung neben anderen Wechselwirkungen nicht zu vernachlässigen sei. In der Tat ist sie – von Arbeiten des Verfassers abgesehen – in der Elektronentheorie des Festkörpers bisher nie berücksichtigt worden. Indessen hat sich in der Geschichte der Physik und Technik immer wieder gezeigt, daß bei geeigneten Nebenbedingungen auch schwache Kräfte sich durchsetzen. Ein Beispiel bietet die noch im Flusse befindliche Elementarteilchenphysik. Eindrucksvoller ist jedoch die Tatsache, daß die großen elektrischen Leistungen für den Bedarf unserer Wirtschaft mit den auf den schwachen magnetischen Kräften basierenden Dynamomaschinen und nicht mit den auf elektrischen Kräften beruhenden Elektrifiziermaschinen erzeugt werden. Auch in der Transistortechnik sind die wenigen Minoritätsträger das entscheidende Element, während den Majoritätsträgern nur eine background-Rolle zukommt. Ob der magnetischen Wechselwirkung neben anderen schwachen Wechselwirkungen, z. B. der unter Ziff. 5 behandelten Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen eine Bedeutung zukommt, hängt entscheidend von der Größe der translatorischen Geschwindigkeit der Elektronen und Löcher ab. Nur Geschwindigkeiten, die deutlich über $10^6 \frac{\text{m}}{\text{sec}}$ liegen, sind wert, berücksichtigt zu werden. Die Angaben hierzu in der Literatur sind zunächst widersprüchlich. W. Klose [10] gibt für die monovalenten Metalle Geschwindigkeiten $\geq 10^6 \frac{\text{m}}{\text{sec}}$ an, die bei Kupfer den Wert $1,56 \times 10^6$ erreichen. Hingegen liegen die von B. M. Klein, L. L. Boyer und D. A. Papaconstantopoulos [21] für die A-15-Strukturen mitgeteilten Werte im Bereich $(0,210-0,460) \times 10^6 \text{ m/sec}$, also wesentlich darunter. Dies sind aber Mittelwerte über die Fermifläche. Die Maximalwerte

von v , auf die es für die magnetische Wechselwirkung ankommt, liegen um eine Zehnerpotenz höher. Zu ihrer Berechnung müßten wir die TBA heranziehen, angewandt vor allem auf die für die Supraleitung wichtigen d- und f-Bänder. Da ein durchgebildetes TBA-Verfahren nicht zur Verfügung steht, ermitteln wir die gesuchten Spitzengeschwindigkeiten durch eine geeignete Korrektur unseres Verfahrens mit ebenen Wellen.

Dazu gehen wir von der Pseudopotentialmethode nach Kleinmann und Phillips [17] aus, nach welcher außerhalb des Pseudopotentialradius r_e , also für $r > r_e$, die Wellenfunktionen des Kristalls durch ebene Wellen dargestellt werden. Für die Anwendung der Methode bei Halbleitern geht man von einzelnen ebenen Wellen aus, die am Pseudoatomgitter gestreut werden – analog zur Röntgenstrahlung. Für die Zwecke der SL verwenden wir Gesamtheiten von ebenen Wellen, dargestellt in den Determinanten der Gleichung (10). Für das zu wählende Pseudopotential bzw. den Pseudopotentialradius r_e ist zu beachten, daß die Determinantenfunktionen der Elektronen und Löcher vor und nach der Paarung die Nettoladung Null besitzen. r_e wird also der Radius eines neutralen Atoms sein müssen. Wir setzen dafür bis auf weiteres die numerisch bekannten Gellerradien [22]:

$$(26) \quad r_e = r_{\text{Geller}}.$$

Durch die Pseudopotentialmethode wird den wenigen Elektron-Lochpaaren ($\approx 10^{18}$ bis 10^{19} cm^{-3}), die zur Beschreibung des Supraleitungsphänomens erforderlich sind, der beschränkte Raum zwischen den neutralen Atomen zugewiesen (etwa 25% des Gesamtvolumens). Es ist naheliegend, diesen Raum der Phase der Supraleitungselektronen zuzuordnen. Zwingend ist dieses aber nicht, da sich die Tatsache einer Phasenumwandlung erster Ordnung zwischen Supra- und Normalleitung auf elementare Weise aus dem Nichteindringen von Magnetfeldern in den SL erklären läßt. Aus diesen eng begrenzten Zwischenräumen setzen wir die Wellenfunktionen in die neutralen Atome hinein fort:

$$(27) \quad \begin{aligned} \psi & \text{ stetig für } r = r_e \\ \text{grad } \psi & = 0 \text{ für } r < r_e \end{aligned}$$

Auf diese Weise entsteht eine periodische Pseudowellenfunktion, d. h. eine Art Blochfunktion.

Für die zahlenmäßige Berechnung der magnetischen Austauschwechselwirkung verbleibt jetzt die Aufgabe, aus den Pseudowellenfunktionen die translatorischen Geschwindigkeiten von Elektronen und Löchern auszurechnen. Wir greifen auf die Theorie der Dielektrizitätskonstanten (DK) von Clausius und Mossotti (1850) [23] zurück und lassen uns dabei von einer Analogie zwischen der Wellenfunktion ψ und dem elektrischen Potential φ leiten, die beide die gleichen Randbedingungen auf einer Kugeloberfläche erfüllen müssen. Sinngemäße Übertragung, insbesondere der Mossottischen Überlegungen auf unser wellenmechanisches Problem, führt zu einer Vergrößerung der Nullpunktsenergie und damit der magnetischen Wechselwirkung um den Faktor (V_0 Volumen der Elementarzelle, V_1 Volumen der Atome):

$$(28) \quad \eta = \frac{1 + 2V_1/V_0}{1 - V_1/V_0}$$

Mit dieser Korrektur werden die Geschwindigkeiten der an der Paarung beteiligten Elektronen und Löcher sehr hoch. Mit der magnetischen Wechselwirkung allein (d. h. bei Vernachlässigung der Gitterwechselwirkung nach Ziffer 5 lassen sich bereits die hohen Sprungpunkte der A15-Strukturen richtig ordnen (vgl. [8], S. 900, Table 1).

In der TBA entsprechen diese Geschwindigkeiten den Maximalwerten der translatorischen Geschwindigkeiten auf der Fermifläche, die wiederum in der Nähe der Fläche $f = 0$ liegt. Für s-Elektronen und einfach kubische Gitter wird die Maximalgeschwindigkeit erreicht am Durchstoßpunkt der Raumdiagonalen im k -Raum mit der Fermifläche; die Minimalgeschwindigkeit bei $k = \frac{\pi}{a}$, 0 , $\frac{\pi}{2a}$ usw. Damit wird

$$(30) \quad v_{\max}/v_{\min} = \sqrt{3}.$$

Bei den p-, und noch mehr bei den d- und f-Bändern dürften diese Unterschiede noch wesentlich größer werden. So erscheint es plausibel, daß die Mittelwerte bei Klein [21] um eine Größenordnung niedriger liegen. v_{\max} -Werte können approximativ auch

aus den bekannten Bandstruktur-Darstellungen von Nb [10] und A15-Strukturen [11] entnommen werden. Sie liegen im Größenordnungsbereich 10^6 bis 10^7 m/sec.

Indessen ist die gültige Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeit von Elektron-Lochpaaren nach wie vor die Pseudopotentialmethode; denn nur sie berücksichtigt von Anfang an den Paarungseffekt, während die erwähnten Bandstrukturmethoden sich auf den normalleitenden Zustand ohne Paarung beziehen.

5. Die Wechselwirkung der Elektron-Lochpaare mit den Gitterschwingungen

Für die Gitterwechselwirkung der Elektron-Lochpaare wurde in II keine Formel angegeben. Ursprünglich war daran gedacht worden, zu ihrer Berechnung nach dem BCS-Rezept [1] zu verfahren. In dieser Arbeit soll der Beitrag der Gitterschwingungen auf einer neuen Grundlage berechnet werden. Die Nullpunktenergie der Gitterschwingungen beträgt:

$$(31) \quad \begin{aligned} E &= \frac{1}{2} \hbar \omega \\ \omega &= \sqrt{\frac{\text{Kraftkonstante } K}{\text{Masse } M}} \end{aligned}$$

Ihre Amplitude berechnet sich zu:

$$(32) \quad A = \sqrt[4]{\frac{\hbar^2}{KM}}$$

Mit dieser Amplitude komprimiert und dilatiert die Schallwelle wechselweise Gitterbereiche mit Linearabmessungen von der halben Wellenlänge. In den komprimierten Bereichen verkleinert sich der Elektron-Lochabstand, in den dilatierten Bereichen vergrößert er sich entsprechend. Für die Berechnung der Wechselwirkungsenergie der Determinanteneigenfunktion mit der Schallwelle wird (wegen der $\frac{1}{r}$ -Abhängigkeit der Elektron-Lochanziehung) der Beitrag der komprimierten Bereiche den der

dilatierten Bereiche überwiegen. Für die angenäherte Berechnung wird man also die Differenz der in Fig. 3 a dargestellten Ladungsverteilungen jeweils mit den Abständen $\delta/2 - A/\sqrt{2}$ und $\delta/2 + A/\sqrt{2}$ benutzen ($A/\sqrt{2}$ Mittelwert). Diese Differenz ist repräsentiert durch den Differentialquotienten in Fig. 7. Wiederum zeigt sich, daß für $r \gg \delta/2$ die wirksame Ladungsdichte rasch auf Null abfällt und wesentliche Beiträge nur für $r \approx \delta/2$ geliefert werden. Es ist so, als ob *ein* Aufelektron nur mit *einem* Nachbarloch wechselwirken würde, wobei dessen Ladung um den Faktor A/δ reduziert ist.

Die Coulombwechselwirkung eines Elektron-Lochpaares, das sich zur Hälfte seiner Lebensdauer in einer Verdichtung zur anderen Hälfte in einer Verdünnung befindet, beträgt nach (19):

$$(33) \quad \frac{1}{2} \left(-\frac{e^2}{\delta/2 + A/\sqrt{2}} - \frac{e^2}{\delta/2 - A/\sqrt{2}} \right) \\ = -\frac{e^2}{\delta/2} \left(1 + \frac{1}{2} \left(\frac{A}{\delta/2} \right)^2 + \dots \right)$$

Dabei wurde gesetzt:

$$(33a) \quad \delta = 2\pi/k_0.$$

Der Coulombsche Energiegewinn eines Paares, dessen Achse parallel zur Fortpflanzungsrichtung der longitudinalen Schallwelle orientiert ist, beträgt demnach

$$(34) \quad 4 \frac{e^2}{\delta} \left(\frac{A}{\delta} \right)^2 = \frac{3\bar{n}e^2h}{\pi\sqrt{KM}}$$

Bei diesem Kompressions- und Dilationsprozeß wird die Elektronendichte und damit die kinetische Energie im Mittel nicht verändert und braucht daher nicht berücksichtigt werden.

Elektronen und Löcher können sich der Einwirkung der gerichteten Schallwelle dadurch zum Teil entziehen, daß sie in dazu senkrechte Richtungen ausweichen. Dadurch wird die Wechselwirkung auf $1/3$ verringert. Damit wird der Gitterbeitrag zur Lücke im Energiespektrum.

$$(35) \quad \Delta E_{\text{lat vibr}} = \frac{\bar{n}e^2h}{\pi\sqrt{KM}}$$

Die in Ziffer 4 vorgenommene Korrektur muß hier nicht gemacht werden. Anders als bei der Nullpunktenergie wäre im Verhältnis A/δ Zähler und Nenner in gleicher Weise durch die neutralen Pseudopotentialradien zu korrigieren, so daß sich die Einflüsse der Atomradien aufheben. Der Zahlenfaktor 6 bei $\Delta E_{\text{lat vibr}}$ in [8] ist hier durch den Faktor 1 ersetzt. Dieser ist wiederum zu klein, da in (35) die Beiträge angeregter Gitterschwingungen und virtueller Übergänge nicht berücksichtigt sind.

6. Einstellung der Symmetrie in unsymmetrisch überlappenden Energiebändern

Die in Ziffer 2 beschriebene Symmetrie von Elektron- und Lochzuständen ist zunächst eine Eigenschaft eines mathematischen Modells. Sie wird sich nur dann als physikalische Realität erweisen, wenn die zur Herstellung der Symmetrie erforderliche Energie – reduzierte Coulombenergie genannt – durch die in Ziffer 4 und 5 behandelten Wechselwirkungen überkompensiert wird, so daß eine Energieerniedrigung resultiert.

Bei monovalenten Metallen (nur s-Elektronen) müßten die für Symmetrisierung benötigten Partner (p-Elektronen) erst erzeugt werden. Der Energieaufwand, um ein s-Elektron in die höher gelegenen p-Zustände überzuführen, wäre von Coulombscher Größenordnung und damit um Zehnerpotenzen größer als der durch die kleinen Energien der magnetischen und der Gitterwechselwirkung erzielbare Energiegewinn. Der symmetrische Zustand kann sich deshalb nicht einstellen; Supraleitung ist ausgeschlossen.

Bei mehrwertigen Metallen, die stets gemischte Leiter sind, ist der Energieaufwand für die Symmetrisierung wesentlich kleiner, hängt aber sehr differenziert von den Eigenschaften der überlappenden Bänder ab. Bei einer s-p-Überlappung (Be, Al) ist er noch relativ hoch, aber durch die magnetische und die Gitterwechselwirkung bereits überkompensiert. Mit steigender Zahl der Valenzelektronen bleiben die s-Bänder voll besetzt, dafür kommen aber die überlappenden Bänder der p-, d- und f-Elektronen mit 3, 5 bzw. 7 entarteten Zuständen ins Spiel. Die Ele-

mente V und N_b werden deshalb relativ hohe Sprungpunkte aufweisen; denn einerseits führen die fünf Valenzelektronen zu einer hohen Nullpunktsgeschwindigkeit, andererseits wird der Energieaufwand zur Herstellung der symmetrischen Elektronenstruktur wegen der Vielzahl ähnlicher Eigenfunktionen immer kleiner.

Für die Abschätzung der reduzierten Coulombenergie mit Hilfe der Elektronen- und Löcherdichten beschränken wir uns auf eine Darstellung, in die nur die Dichten n und p der Elektronen und Löcher eingehen. Wir vermeiden damit die Komplikation, die die Berücksichtigung der Bandstruktur des festen Körpers mit sich bringt. Dafür brauchen wir zur Kontrolle unserer Ergebnisse die experimentelle Kenntnis von n und p . Die vorliegenden Halleffektmessungen reichen nicht aus, um n und p unmittelbar vor dem Eintritt der SL zu bestimmen, wohl aber um unsere Formeln plausibel erscheinen zu lassen. Weiter helfen könnten galvanometrische Messungen an Abrikosovstrukturen (Typ II Supraleiter), für die zur Zeit weder eine Theorie noch Messungen vorliegen [9].

Die Coulombschen Anziehungskräfte zwischen den Nettoladungen der Valenzelektronen und denen des Gitters begünstigen $n \neq p$. Die Wechselwirkungskräfte zwischen den Elektronen, den Löchern und zwischen Elektronen und Löchern begünstigen $n = p$. Beide Anteile wollen wir berechnen, um den Energiebetrag für Symmetrisierung kennenzulernen.

Die Elektronen-Gitterwechselwirkung

Die mikroskopischen Ladungsdichten der zur Diskussion stehenden Größen seien (mit ψ normiert)

$$(36) \quad e\rho = e\psi\psi^*.$$

Dann ist der räumliche Mittelwert der Elektronen und Löcherdichte (Faktor 2 wegen Spin):

$$(36a) \quad -e\bar{\rho}_{el} = -2e(n - p)$$

und der räumliche Mittelwert der Gitterladungen:

$$(36b) \quad +e\bar{\rho}_{\text{lat}} = +2e(n-p).$$

Nur die Mittelwerte der Dichtefunktionen ρ_{el} und ρ_{lat} sind (bis auf das Vorzeichen) gleich. Für die Dichtefunktionen selbst gilt

$$(36c) \quad \rho_{\text{el}} \neq |\rho_{\text{lat}}|$$

d. h. ρ_{el} ist in den Zwischengitterräumen groß, in denen wiederum ρ_{lat} klein ist bzw. verschwindet. Mit der Valenzzahl z und der symmetrischen Dichte $\bar{n} = (n+p)/2$ wird die Ladung eines Gitterbausteins

$$(37) \quad +e \int \rho_{\text{lat}} d\tau = ez \frac{n-p}{\bar{n}},$$

die zugehörige Ladung der Valenzelektronen

$$(37a) \quad -e \int \rho_{\text{el}} d\tau = -ez \frac{n-p}{\bar{n}}.$$

Damit läßt sich die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Gitter und Valenzelektronen abschätzen:

$$(38) \quad \begin{aligned} E_{\text{coul, lat-el}} &= -e^2 \int \frac{\rho_{\text{lat}} \rho_{\text{el}}}{r} d\tau_1 d\tau_2 \\ &\approx -\frac{e^2}{\delta_{\text{eff}}} z^2 \left(\frac{n-p}{\bar{n}} \right)^2 \\ &\approx -\frac{2\sqrt{2}e^2 z^2}{a} \left(\frac{n-p}{\bar{n}} \right)^2. \end{aligned}$$

Hier bedeutet $\delta_{\text{eff}} = d/2$ den Abstand: Gitterpunkt-Schwerpunkt der Valenzelektronen und d den Abstand von Nachbaratomen im Gitter. In flächenzentrierten kubischen Gittern (Beispiel Pb) ist $d = a/\sqrt{2}$ ($a =$ Gitterkonstante). Subtilere Effekte wie die Polarisation der Valenzelektronenwolke sind bei dieser pauschalen Betrachtung vernachlässigt.

Die kinetische Energie und die Coulomb-Wechselwirkung der Valenzelektronen

Die Nullpunktsenergien sind proportional zu $n^{5/3}$ bzw. $p^{5/3}$.* Mit $n-p = \Delta n$ wird:

* Vgl. auch [24], Gl. (4.32), p. 145.

$$\begin{aligned}
 n^{5/3} &= (\bar{n} + \Delta n)^{5/3} \\
 &= \bar{n}^{5/3} \left(1 + \frac{5}{3} \frac{\Delta n}{\bar{n}} + \frac{5}{9} \left(\frac{\Delta n}{\bar{n}} \right)^2 + \dots \right) \\
 p^{5/3} &= \bar{n}^{5/3} \left(1 - \frac{5}{3} \frac{\Delta n}{\bar{n}} + \frac{5}{9} \left(\frac{\Delta n}{\bar{n}} \right)^2 - \dots \right) \\
 n^{5/3} + p^{5/3} &= 2 \bar{n}^{5/3} \left(1 + \frac{5}{9} \left(\frac{\Delta n}{\bar{n}} \right)^2 + \dots \right) \\
 &> 2 \bar{n}^{5/3}
 \end{aligned}$$

Die Coulombenergien sind proportional zu $n^{4/3}$ bzw. $p^{4/3}$.*

$$\begin{aligned}
 (39a) \quad n^{4/3} + p^{4/3} &= 2 \bar{n}^{4/3} \left(1 + \frac{2}{9} \left(\frac{\Delta n}{\bar{n}} \right)^2 + \dots \right) \\
 &> 2 \bar{n}^{4/3}.
 \end{aligned}$$

Damit wird für $n \neq p$ der zusätzliche Aufwand an kinetischer und Coulombscher Energie aller Valenzelektronen (Faktor 2 wegen des Spins):**

$$(40) \quad E_{\text{val}} = 2 \left(\frac{3}{10} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\bar{n}}{4\pi} \right)^{2/3} \frac{5}{9} - \frac{3}{2} e^2 \left(\frac{3\bar{n}}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{2}{9} \right) \left(\frac{\Delta n}{\bar{n}} \right)^2.$$

Der gesamte Energieaufwand zur Symmetrisierung beträgt:

$$(41) \quad \Delta E_{\text{Coul, red}} = \left[\frac{\hbar^2}{6m} \left(\frac{3\bar{n}}{4\pi} \right)^{2/3} - \frac{2e^2}{3} \left(\frac{3\bar{n}}{4\pi} \right)^{1/3} - \frac{e^2 z^2}{\delta_{\text{eff}}} \right] \left(\frac{n-p}{\bar{n}} \right)^2.$$

Wie es sein muß, verschwindet er für $n = p$. Beim Faktor in eckigen Klammern wirken Beiträge gleicher Größe gegeneinander. Den das negative Vorzeichen von $\Delta E_{\text{Coul, red}}$ bestimmenden Beitrag dürfte jedoch das Glied $-e^2 z^2 / \delta_{\text{eff}}$ liefern, das sein Übergewicht dem Faktor z^2 ($= 16$ für Pb) verdankt.

Vergleich mit Halleffektmessungen an Supraleitern

Eine interessante Darstellung der Sprungtemperaturen von Supraleitern als Funktion der Hallkonstanten geht auf J. O. Linde und E. Rapp [32] zurück. Sie zeigt, daß die höchsten Sprung-

* Vgl. auch [24], Gl. (4.32), p. 145.

** Vgl. auch [12], A. Sommerfeld u. H. Bethe, Gl. (27.11), p. 485.

temperaturen bei kleinen, positiven oder negativen Werten der Hallkonstante auftreten. Dies ist ein Indiz für den Zusammenhang zwischen SL und gemischter Leitung. Zur Zeit läßt sich aus der Linde'schen Darstellung die uns interessierende Größe $(n - p)/\bar{n}$ nicht entnehmen. Wir können nur schließen:

$$(42) \quad |(n - p)/\bar{n}| < |R_{\text{hall}}| 4e\bar{n}.$$

Die gleiche Unsicherheit besteht bei der Auswertung der eckigen Klammer in (41). Daß der von Linde gefundene Zusammenhang trotzdem zu Recht besteht, wird unterstrichen durch die Tatsache, daß alle Materialien, die einen Nulldurchgang der Hallkonstante als Funktion der Temperatur aufweisen, tatsächlich auch SL sind.

Eine neue Situation ist dadurch entstanden, daß an SL 2. Art (Abrikosovstrukturen), in die das Magnetfeld eindringt, Hall-effektmessungen möglich geworden sind. Zu ihrer Auswertung muß jedoch erst eine Theorie der galvanomagnetischen Erscheinungen an den inhomogenen Typ 2-Supraleitern entwickelt werden und auch die Messungen müssen entsprechend ausgerichtet werden.

In der augenblicklichen Situation können wir jedoch davon ausgehen, daß bei SL mit hohem Sprungpunkt T_c der Beitrag von $\Delta E_{\text{Coul, red}}$ zu vernachlässigen ist und die Berechnungen von T_c auf der Grundlage der magnetischen und der Gitterwechselwirkung durchgeführt werden können.

7. Energielücke, Isotopeneffekt und Sprungtemperatur

Nach (25), (35) und (41) ergibt sich für die Lücke im Energiespektrum bei inkohärenter Überlagerung der Beiträge:

$$(43) \quad \Delta E = \Delta E_{\text{magn}} + \Delta E_{\text{lat vibr}} - \Delta E_{\text{Coul red}}$$

$$(43a) \quad = 6\pi \frac{e^2 h^2}{m^2 c^2} \bar{n} \eta + \frac{c_1 h e^2}{\pi \sqrt{KM}} \bar{n} - c_2(z, \delta_{\text{eff}}, \bar{n}) \left(\frac{n - p}{\bar{n}} \right)^2$$

$$(43b) \quad = 24\pi \mu_B^2 \bar{n} \left[\eta + \frac{m^2 c^2}{6\pi^2 h^2} \frac{h}{\sqrt{KM}} \right] - c_2 \left(\frac{n - p}{\bar{n}} \right)^2$$

$$(43c) \quad = 5,32 \times 10^{-40} \bar{n} \left[\eta + \frac{1,2 \times 10^{-8}}{\sqrt{KM}} \right] - c_2 \left(\frac{n - p}{\bar{n}} \right)^2,$$

wobei $c_1 = 1$, $c_2(z, \delta_{\text{eff}}, \bar{n})$ die eckige Klammer in (41), $\mu_B = \frac{1}{2} \frac{eh}{mc} = 0,916 \times 10^{-20} [\text{erg}^{1/2} \text{cm}^{3/2}]$ und $\lambda_C = \frac{h}{mc} = 3,86 \times 10^{-11} [\text{cm}]$.

Die Gleichungen (43) besitzen die gleiche Struktur wie die Gleichungen für ΔE in [8].

Gln. (43) beschreiben umfassend das Auftreten der SL im periodischen System und bei Verbindungen. Sie zeigen, daß SL nur oberhalb einer kritischen Dichte n_c für Elektronen und Löcher auftreten kann, da die Ungleichheit von n und p mit abnehmender Dichte zunimmt (vgl. S. 55), so daß schließlich der negative Beitrag $\Delta E_{\text{Coul red}}$ überwiegt. Für $n \geq n_c$ nehmen die Sprungpunkte von $T_c = 0$ an zu. Sie zeigen den für $\Delta E_{\text{lat vibr}}$ charakteristischen Isotopeneffekt, da sich die masseunabhängigen Beiträge $\Delta E_{\text{Coul red}}$ und ΔE_{magn} gegenseitig kompensieren. Bei höheren Dichten, d. h. Besetzung von d - und f -Bändern, kann wegen der besseren Voraussetzung für symmetrische Überlappung $\Delta E_{\text{Coul red}}$ vernachlässigt werden. Ob SL mit mehr oder weniger ausgeprägtem Isotopeneffekt auftritt, hängt davon ab, ob die Größe $\eta \sqrt{KM}$ kleiner oder größer ist als $1,2 \times 10^{-8}$ gr/sec (bzw. $1,6 \times 10^{-8}$ nach Gl. (44)). Außerdem sind die Sprungtemperaturen proportional zur Elektronendichte. Damit wird endlich der breite Erfahrungsbereich über das Auftreten der SL im Periodischen System und bei Verbindungen richtig wiedergegeben. Wie bereits in [7], p. 44 bemerkt wird, ist es der BCS-Theorie bis heute nicht gelungen, die Systematik der Sprungpunkte im Periodischen System übersichtlich und einfach darzustellen.

Besonders einfach wird Gl. (43) für die Energielücke bei den extrem hohen Dichten der Valenzelektronen, wie sie in den A15-(β -Wolfram-)Strukturen vorkommen. Für eine erste grobe Berechnung von T_c in [8] genügte es, nur die magnetische Wechselwirkung zu berücksichtigen, die nicht von M abhängt. In der Tat besitzen nach Matthias [27] die A15-Strukturen fast keinen Isotopeneffekt.

Für eine verbesserte Berechnung wird $\Delta E_{\text{Coul red}}$ hinzugenommen. $c_2(z, \delta_{\text{eff}}, \bar{n}) \left(\frac{n-p}{\bar{n}} \right)^2$ ist bei Supraleitern mit hohem

Sprungpunkt nur ein Korrekturglied; es wird daher in den Tabellen zunächst nicht berücksichtigt, so daß wir von der vereinfachten Formel ausgehen können mit $N = 4\bar{n}$:

$$(44) \quad \begin{aligned} \Delta E &= 6\pi\mu_B^2 N\eta + \frac{1,3}{4\pi} \frac{\hbar^2 e^2}{\sqrt{KM}} N \\ &= 1,34 \times 10^{-40} N\eta \left[1 + \frac{1,6 \times 10^{-8}}{\eta \sqrt{KM}} \right]. \end{aligned}$$

In der Tabelle 1 wird der Inhalt der Gl. (44) für die Supraleiter Pb, V_3Si , Nb_3Sn , Nb_3Ge zahlenmäßig dargestellt. Die Zeilen 1 bis 14 bringen die experimentell verfügbaren Konstanten dieser Supraleiter (einschließlich einfacher Umrechnungen). Eine Beschränkung auf wenige Supraleiter war geboten wegen zahlreicher Widersprüche in den Literaturwerten. Zeilen 15 bis 19 bringen die berechneten Werte von ΔE nach (44), die relativen Sprungtemperaturen (bezogen auf Nb_3Sn) und die Exponenten β des Isotopengesetzes, verglichen mit den experimentellen Werten. Die relativen Sprungtemperaturen wurden gewählt, um eine Unsicherheit bei der Berechnung der absoluten Sprungtemperaturen auszuschalten. Offenbar befinden wir uns auf einem richtigen Wege zu einer Übereinstimmung von Theorie und Experiment.

Legen wir für die Berechnung der Sprungtemperatur eine alte Arbeit des Verfassers [25] zugrunde, so gilt:

$$(45) \quad \Delta U = A_0^2 D(\zeta)/2 \quad \text{nach [25], Gl. (3)}$$

$$(46) \quad = V_{g_e} \Delta_0^2/2 \quad \text{nach [20], Gl. (62.25)}$$

$$= D(\zeta) \Delta E^2/2 \quad \text{diese Arbeit.}$$

A_0 , Δ_0 , ΔE bedeuten Energielücken und $D(\zeta)$, V_{g_e} Zustandsdichten. In dem für die SL charakteristischen Bereich um die Freiheitszahl $f \approx 0$ haben wir mit vergrößerten Zustandsdichten (proportional $1/f$) zu rechnen. Die Sprungtemperaturen vergrößern sich dadurch um den Faktor \sqrt{f} gegenüber der Formel für freie Elektronen ($f = 1$), die wir ebenfalls aus [25] (Gl. (10), p. 138) entnehmen:

$$(47) \quad T_c = \Delta E/k \ln 4$$

Dadurch wird eine zahlenmäßige Annäherung an die BCS-Formel [26] (Gl. (1.14), p. 9) erreicht:

$$(48) \quad T_c = 2 \Delta(0)/3,528k.$$

8. Diskussion der Ergebnisse

Daß gemischte Leitung und SL Hand in Hand gehen, wird besonders durch neue Bandstruktur-Berechnungen von A15-Verbindungen nach B. M. Klein, L. L. Boyer, D. A. Papaconstantopoulos und L. F. Mattheis (1978) [11] bestätigt. Ihre Ergebnisse sind in den Fig. 2 bis 15 dieser Arbeit dargestellt für Verbindungen V_3X und Nb_3X mit $X = Al, Ga, Si, Ge$ und Sn . Die Spitzen in den Kurven der Zustandsdichte sind als die Umschlagspunkte von der Elektronen- in die Löcherleitung zu interpretieren. Fermikante links einer Spitze bedeutet Elektronenleitung, rechts einer Spitze Löcherleitung. Die Fermikanten hochspringender SL liegen tatsächlich im Hochtal zwischen zwei Spitzen wie es für gemischte Leiter typisch ist. Am unsichersten ist diese Aussage beim Nb_3Sn , bleibt aber auch hier im Rahmen der Rechengenauigkeit (30 meV) des verwendeten APW-Verfahrens vertretbar. Die niedrigen Sprungpunkte von V_3Ge und V_3Sn werden dadurch zwanglos erklärt, daß hier die Fermikante tief im rechten Abfallbereich einer Spitze liegt. Demnach sind diese Verbindungen von der Elektron-Lochsymmetrie weit entfernt.

Auch die Autoren kommen zu diesem Ergebnis, indem sie unter Absatz D. Nb_3Ge und Nb_3Si auf Seite 6429 schreiben: „These calculations also show that E_F falls between the two peaks, with states around E_I shifting by 1 mRy or less from our original calculation.“

Mit dem Nachsatz soll gesagt werden, daß das Ergebnis unabhängig von den Feinheiten des Näherungsverfahrens ist. Auch kleinere Variationen der Gitterkonstante können es nicht beeinflussen. Auf Seite 6428 schreiben die Autoren auch: „From Table III we find, that $N(E_F) = 107$ (states/Ry unit cell) for

Nb_3Ge , a considerably smaller value than we found in the other high T_c -materials“, obwohl nach der BCS-Theorie Nb_3Ge mit $T_c = 23^\circ\text{K}$ ausgerechnet den höchsten $N(E_F)$ -Wert besitzen müßte. Die Autoren wagen es aber nicht, aus diesen gesicherten Ergebnissen die Konsequenzen zu ziehen, sondern berechnen in einer darauffolgenden Arbeit [21] die Sprungpunkte der A15-Struktur zwar mit Daten ihrer theoretischen Bandstrukturuntersuchung, aber nach den Rezepten einer erweiterten BCS-Theorie. Ihre Ergebnisse sind in Tabelle 2 (Spalte III) dargestellt. Der Sprungpunkt für Nb_3Ge ergibt sich als viel zu klein. Auch für Nb_3Si , für welches Geller einen Sprungpunkt von 30°K erwartet, kommt ein viel zu kleiner Wert heraus. In unserer Betrachtungsweise überwiegt hingegen wegen der mit hohen Dichten verbundenen hohen Nullpunktsgeschwindigkeiten ΔE_{magn} die Beiträge von $\Delta E_{\text{Coul. red}}$ und $\Delta E_{\text{lat. vibr.}}$. Vernachlässigen wir daher zunächst die beiden letzteren, so können wir die Sprungtemperaturen hoch springender SL nach dem in [7] (Seiten 46 und 47) angegebenen Verfahren ausrechnen, das die einfachste Form einer Pseudopotentialmethode darstellt. Wir müssen uns dabei auf die hoch springenden A15-Strukturen beschränken, da wir bei unserer Berechnungsmethode davon ausgehen, daß bei diesen Verbindungen die Elektron-Lochsymmetrie bereits weitgehend vorliegt. Mit Gitterkonstanten nach Y. Tarutani und M. Kudo [28] und Gellerradien [22] ergeben sich die mit Hilfe von ΔE_{magn} berechneten T_c -Werte (Tabelle 2, Spalte II). Spalte I bringt die gemessenen T_c -Werte nach Izyumov und Kurmaev (1974) [29]. Wie es sein muß, sind die berechneten Werte (Spalte II) etwa um 10% zu groß, da $\Delta E_{\text{Coul. red.}}$ und $\Delta E_{\text{lat.}}$ mangels verfügbarer Daten nicht berücksichtigt werden konnten. Wir glauben aber vorhersagen zu können, daß der bis heute gemessene T_c -Wert von 19°K für Nb_3Si zu tief liegt. Er sollte über dem Wert 23°K für Nb_3Ge liegen. Die derzeitige Diskrepanz mag darin begründet sein, daß die elektronisch dicht gepackten Strukturen schwer im stöchiometrischen Zustand herstellbar sind. Durch Erstarren aus der Schmelze können Nb_3Si und Nb_3Ge überhaupt nicht stöchiometrisch erhalten werden. Neue Herstellungsverfahren (z. B. Aufsprühverfahren, molecular beam epitaxy) müssen zur Anwendung gelangen. Auch bei

Nb_3Ge ist es erst in jüngster Zeit gelungen, den hohen Sprungpunkt von 23°K experimentell zu realisieren.

Die hier wiedergegebene Interpretation der Sprungpunkte von A_{15} -Strukturen erfährt eine starke Stütze durch eine Reihe von Untersuchungen der Gitterstruktur, die seit 1965 an A_{15} -Verbindungen [30] vorgenommen wurden. In diesen wird festgestellt, daß die Abkühlung auf T_c von einer Phasenumwandlung (2. Art) von der kubischen in eine tetragonale Struktur begleitet ist. Die Änderung der Gitterkonstanten ist sehr klein (einige Tausendstel), der (positive) Energieaufwand zur Realisierung dieser Struktur beträgt etwa 10% des Energiegewinns durch den Übergang zur SL-Phase. In unserer Interpretation ist dieser relativ kleine Energieaufwand nötig, um die volle Elektron-Lochsymmetrie als Voraussetzung für SL herzustellen.

Nach Ansicht des Verfassers wird diese Auffassung unterstrichen durch neuere theoretische Arbeiten über NbC , NbN , NbO [31]. Wegen der Besonderheiten des Spektrums der Gitterschwingungen kommt es in NbC und NbN (nicht NbO) zu einer bindenden ($p + d$)-Hybridisierung, die mit einer dynamischen Ladungsdichtewelle verbunden ist. Es ist denkbar, wenn auch nicht bewiesen, daß eine geringfügige Tetragonalisierung des vorher kubischen Gitters damit einhergeht. Der Verfasser betrachtet diese Vorgänge als den Prozeß zur Herstellung eines symmetrischen Elektron-Lochzustandes, als Voraussetzung für das Auftreten von Supraleitung. Der ($p + d$)-Hybrid würde die Rolle der Atomeigenfunktion für die Entstehung von symmetrisch überlappenden Energiebändern nach der TBA spielen. Während für die Bildung von ($p + d$)-Hybriden nur lineare Ketten betrachtet werden müssen, halten sich die wenigen Elektron-Lochpaare, die die SL bewirken, in den Zwischenräumen zwischen den Atomen auf. Das Problem ist also wieder ein dreidimensionales geworden.

Den Herren Heywang und Gremmelmaier von der Zentralen Forschung und Entwicklung der Siemens AG möchte ich für wertvolle Ratschläge danken, vor allem aber Herrn Frie für Unterstützung bei der Herstellung von Figuren und Kontrolle von Integrationen.

Ganz besonderen Dank schulde ich aber den Physikern der

Universität Erlangen, die mir in einem theoretischen Seminar die Gelegenheit gaben, die Grundlagen meiner Theorie zu diskutieren und kritisch zu überprüfen.

Nachtrag

Nach Ablieferung des Manuskripts stieß der Verfasser auf Veröffentlichungen, die ebenso wie er (1948) zur Erklärung der Supraleitung von einer Elektron-Lochpaarung ausgehen: J. O. Linde, *Physics Letters* 11, 199 (1964); *Physics Letters* 24A, 111 (1967); L. C. Ho, *Can. J. Phys.* 48, 1939 (1970).

Neueste Untersuchungen, veröffentlicht in: *Superconductivity in d- and f-Band Metals*, herausgegeben von Harry Suhl und M. Brian Maple, Academic Press, New York 1980, legen nahe, daß bei der Umwandlung cubisch \rightarrow tetragonal, die bei A15-Strukturen durch die Einwirkung einer charge density wave bereits bei $T > T_c$ beginnt, tatsächlich Ladungsverschiebungen auftreten, die mit einer symmetrischen Elektron-Lochbandüberlappung in Einklang zu bringen sind: Warren E. Picket, *On the Electronic Structure of A15 Compounds*, Seite 77–85; A. J. Arko, G. W. Crabtree u. Z. Fisk, *Fermi Surface Measurements in A15 Compounds*, Seite 87–98; B. N. Harmon u. K. M. Ho, *Frozen Phonon Calculations for the L(2/3, 2/3, 2/3) Phonon of Niobium and Molybdenum*, Seite 173–179.

Einen Versuch, die direkte Coulombwechselwirkung zwischen Elektronen und Löchern gleicher Masse mit dem Operatorkalkül zu erfassen, unternimmt: Yu. E. Lozovik u. A. V. Klyudnik, *Current States and Domains in Systems with Elektron-Hole Pairing*, *Journal of Low Temperature Physics*, 38, 761 (1980).

Literatur

- [1] J. Bardeen, L. N. Cooper u. J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* 108, 1175 (1957).
- [2] L. N. Cooper, *Phys. Rev.* 104, 1189 (1956).
- [3] N. N. Bogoliubov, *Nuovo Cimento* 7, 794 (1958); *Zh. Eksperim. Teo. Fiz.* 34, 58 (1958); (*Soviet Phys.-JETP* 7, 41 (1958)).

- [4] J. G. Valatin, *Nuovo Cimento* 7, 843 (1958).
- [5] P. G. de Gennes, „Superconductivity of Metals and Alloys“, chap. 5, W. A. Benjamin, New York, 1966.
- [6] H. Welker, *Z. Naturforsch.* 3a, 461 (1948).
- [7] H. Welker, *S.-B. math.-naturwiss. Abt. Bayer. Akad. Wiss.* 37 (1980).
- [8] H. Welker, *Z. Naturforsch.* 35a, 899 (1980).
- [9] Vgl. C. M. Hurd, *The Hall Effect in Metals and Alloys*, Pheumn Press, New York-London 1972.
- [10] W. Klose, *Kleine Einführung in die moderne Festkörperphysik*, Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf (1974), p. 118.
- [11] B. M. Klein, L. L. Boyer, D. A. Papaconstantopoulos u. L. F. Mattheis, *Phys. Rev.* B18, 6411 (1978), insbes. Fig. 2 bis 14.
- [12] A. Sommerfeld u. H. Bethe, *Elektronentheorie der Metalle*, Blaues Handbuch der Physik, Bd. XXIV/2, Julius Springer, Berlin (1933).
H. Fröhlich, *Elektronentheorie der Metalle*, Julius Springer, Berlin (1936).
- [13] F. Bloch, *ZS. f. Phys.* 52, 555 (1929).
- [14] I. Wigner u. F. Seitz, *Phys. Rev.* 43, 804 (1933).
- [15] H. Bethe, *Ann. d. Phys.* 87, 55 (1928).
- [16] R. Peierls, *Ann. d. Phys.* 4, 121 (1930).
- [17] J. C. Phillips u. L. Kleinmann, *Phys. Rev.* 116, 287 (1959); M. L. Cohen u. V. Heine, *Solid State Physics* 24, 37 (1970).
- [18] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg, München, 5. Aufl. (1980), p. 236–240.
- [19] R. Becker u. F. Sauter, *Theorie der Elektrizität* Bd. II, B. G. Teubner, Stuttgart, 8. Aufl. (1959), 273, Abschn. D 2.
- [20] R. Becker u. F. Sauter, *Theorie der Elektrizität* Bd. III, B. G. Teubner, Stuttgart (1968).
- [21] B. M. Klein u. L. L. Boyer u. D. A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. Lett.* 42, 530 (1979), p. 531, Table 1.
- [22] S. Geller, *Acta Cryst.* 9, 885 (1956).
- [23] A. Sommerfeld, *Elektrodynamik*, Dietrich'sche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden (1948), p. 75.
- [24] R. M. White u. Th. H. Geballe, *Long Range Order in Solids*, Academic Press, New York (1979).
- [25] H. Welker, *Phys. ZS.* 44. Jahrg., 134 (1943).
- [26] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, Mc. Graw, New York (1975).
- [27] B. T. Matthias, T. H. Geballe u. V. B. Compton, *Rev. Mod. Phys.* 35, 1 (1963).

- [28] Y. Tarutani u. M. Kudo, *Journal of the Less-Common Metals*, 55 221 (1977).
- [29] Yu. A. Izyumov u. Z. Z. Kurmaev, *Sov. Phys.-Usp.* 17, 356 (1974), Table I.
- [30] L. R. Testardi u. T. B. Bateman, *Phys. Rev.* 154, 402 (1967).
- [31] J. Hafner, W. Hanke u. H. Bilz, *Electron-Phonon Interactions and Phase Transitions*, Plenum Publishing Corporation, New York (1977), p. 200; W. Hanke, J. Hafner u. H. Bilz, *Phys. Rev. Lett.* 37, 1560 (1976).
- [32] J. O. Linde u. Östen Rapp, *Physics Letters* 70A, 147 (1979).

Tabelle 1: Sprungtemperatur und Isotopenkoeffizient von Supraleitern

| Supraleiter | Pb | V ₃ Si | Nb ₃ SN | Nb ₃ Ge |
|--|-------|-------------------|--------------------|--------------------|
| Gittertyp | fzk | A15 | A15 | A15 |
| $a \times 10^8$ cm | 4,94 | 4,73 | 5,29 | 5,14 |
| Z_A in E. Z. | 4 | 6 | 6 | 6 |
| $r_A \times 10^8$ cm | 1,44 | 1,31 | 1,51 | 1,51 |
| Z_B in E. Z. | 0 | 2 | 2 | 2 |
| $r_B \times 10^8$ cm | — | 1,32 | 1,45 | 1,35 |
| η | 3,13 | 8,20 | 10,50 | 12,60 |
| $c_{11} \times 10^{12}$ [dyn/cm ²] | 0,48 | 2,87 | 2,54 | — |
| $K \times 10^{-4}$ [dyn/cm] | 2,40 | 13,50 | 13,60 | — |
| $M \times 10^{22}$ [gr] | 3,45 | 1,18 | 1,67 | 1,47 |
| $\eta \sqrt{KM} \times 10^8$ [gr/cm] | 0,83 | 3,27 | 5,00 | — |
| $1,6 \times 10^8 / \eta \sqrt{KM}$ [cm/gr] | 1,93 | 0,49 | 0,32 | — |
| $N \times 10^{-22}$ [cm ⁻³] | 13,28 | 36,00 | 25,70 | 28,20 |
| $\Delta E \times 10^{16}$ [erg] | 19,50 | 70,40 | 57,00 | — |
| T_c / T_{Nb_3Sn} theor. | 0,33 | 1,19 | 1,00 | — |
| exp. | 0,40 | 0,95 | 1,00 | — |
| theor. | 0,32 | 0,16 | 0,12 | — |
| exp. | 0,48 | — | 0,08 | — |

| | |
|----------------|--|
| a | Gitterkonstante |
| E. Z. | kristallographische Einheitszelle (Volumen a^3) |
| Z_A, Z_B | Zahl der A- bzw. B-Atome in der E.Z. |
| r_A, r_B | Atomradien; $\frac{4\pi}{3} r_A^3, \frac{4\pi}{3} r_B^3$ Atomvolumina (A.V.) |
| $\eta =$ | $\frac{1 + 2V_1/V_0}{1 - V_1/V_0}, V_0 = a^3, V_1 = \Sigma A.V.$ |
| c_{11} | elastische Konstante |
| $K = c_{11} a$ | Kraftkonstante |
| M | Mittlere Atommasse |
| $N = 4\bar{n}$ | Dichte der Valenzelektronen |

Tabelle 2: Sprungtemperatur in °K von A15-Strukturen

| | I | II | III |
|--------------------|----------|---------|--------|
| V ₃ Al | ↓ 11,65 | ↓ 17,94 | ↓ 14,8 |
| V ₃ Ga | 16,5 | 19,0 | 23,0 |
| V ₃ In | ↑ 13,9 | ↑ 14,4 | |
| V ₃ Tl | < 4,2 | | |
| V ₃ Si | ↑ 17,1 | 22,05 | ↑ 18,4 |
| V ₃ Ge | 6,01 | | 5,3 |
| V ₃ Sn | 3,80 | | 1,9 |
| V ₃ Pb | < 4,2 | | |
| Nb ₃ Al | ↓ 18,80 | ↓ 22,1 | ↑ 25,1 |
| Nb ₃ Ga | 20,3 | 22,8 | 22,5 |
| Nb ₃ In | ↑ 9,2 | ↑ 17,8 | |
| Nb ₃ Tl | | | |
| Nb ₃ Si | ↑ > 19,0 | ↑ 29,3 | 3,4 |
| Nb ₃ Ge | 23,2 | 26,4 | 8,2 |
| Nb ₃ Sn | 18,0 | 19,9 | ↓ 12,6 |
| Nb ₃ Pb | < 1,20 | | |

I Experimentelle Werte

II Werte berechnet vom Autor aus ΔE_{magn} nach Gl. (47)

III Werte nach B. M. Klein, L. L. Boyer und D. A. Papaconstantopoulos [21]

Die Pfeile geben zunehmende Sprungtemperaturen an

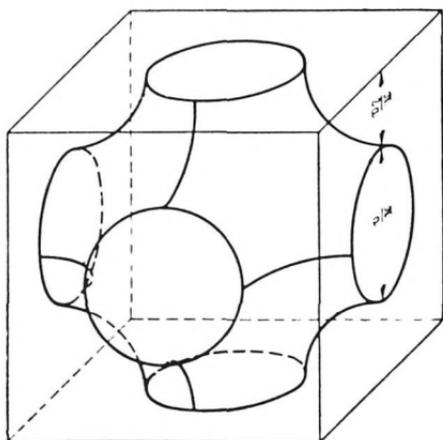


Fig. 1 Tight Binding Approximation (TBA): Fläche konstanter Energie im dreidimensionalen k -Raum (energetische Mitte des Bandes, einfaches kubisches Gitter, s-Term). Die Figur stellt gleichzeitig die Fläche mit der Freiheitszahl Null dar (nach H. Fröhlich [12], p. 36, Abb. 7b).

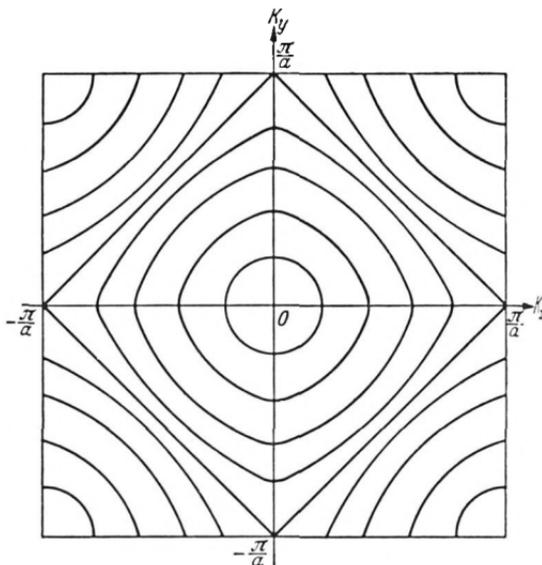


Fig. 2 TBA: Kurven konstanter Energie im k -Raum (zweidimensional, einfaches kubisches Gitter, s-Term). Die energetische Mitte des Bandes liegt auf dem eingeschriebenen Quadrat. Die Figur stellt gleichzeitig die Kurven konstanter Freiheitszahl dar. Auf dem eingeschriebenen Quadrat ist die Freiheitszahl Null (nach [12], p. 36, Abb. 7a).

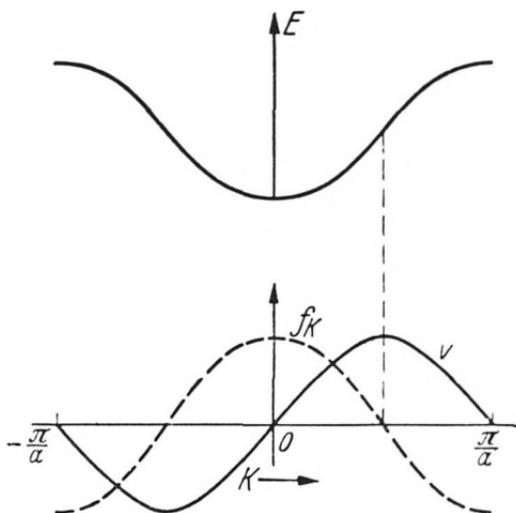


Fig. 3 TBA: Verlauf von Energie E , Geschwindigkeit v und Freiheitszahl f_K , innerhalb eines Bandes, eindimensional (nach [12], p. 27, Abb. 6).

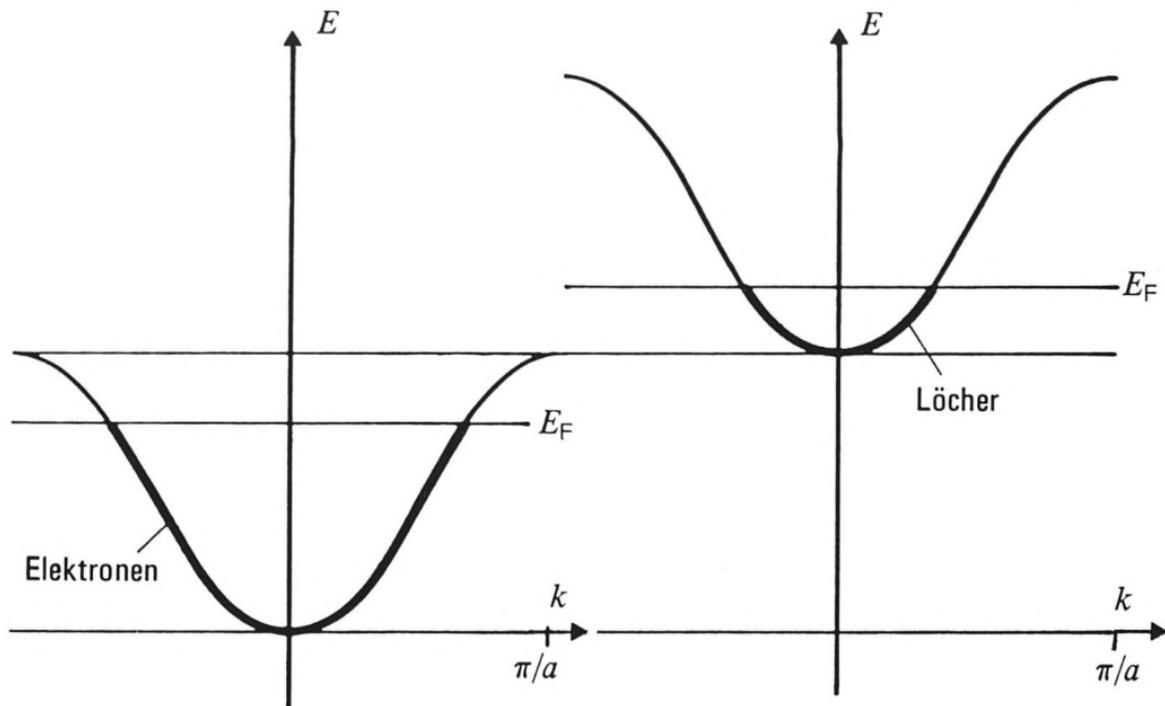


Fig. 4 Hochbesetztes Elektronenband und äquivalentes Löcherband mit Fermi-niveau E_F

———— besetzte Zustände ————— unbesetzte Zustände

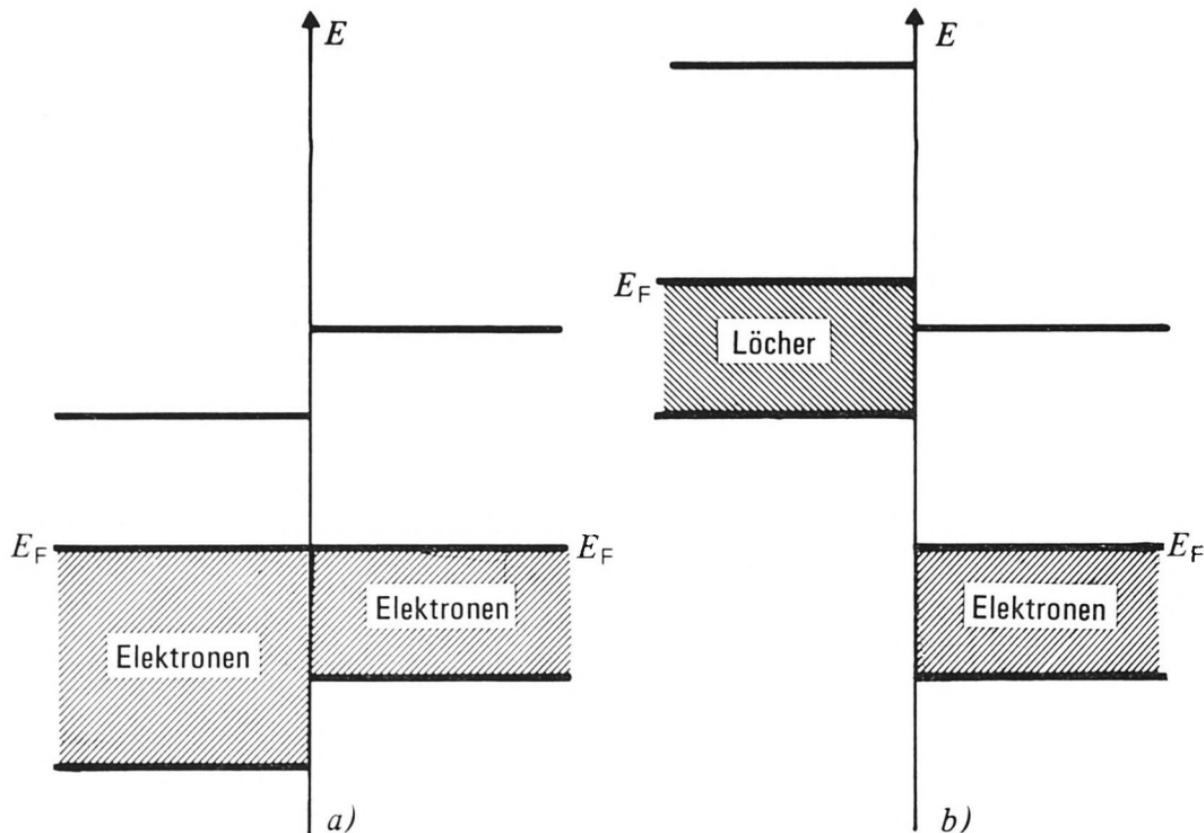


Fig. 5 a) Symmetrisch überlappende Elektronenbänder b) Symmetrisch überlappende Elektronen- u. Löcherbänder mit Lage der Fermi-niveaus.

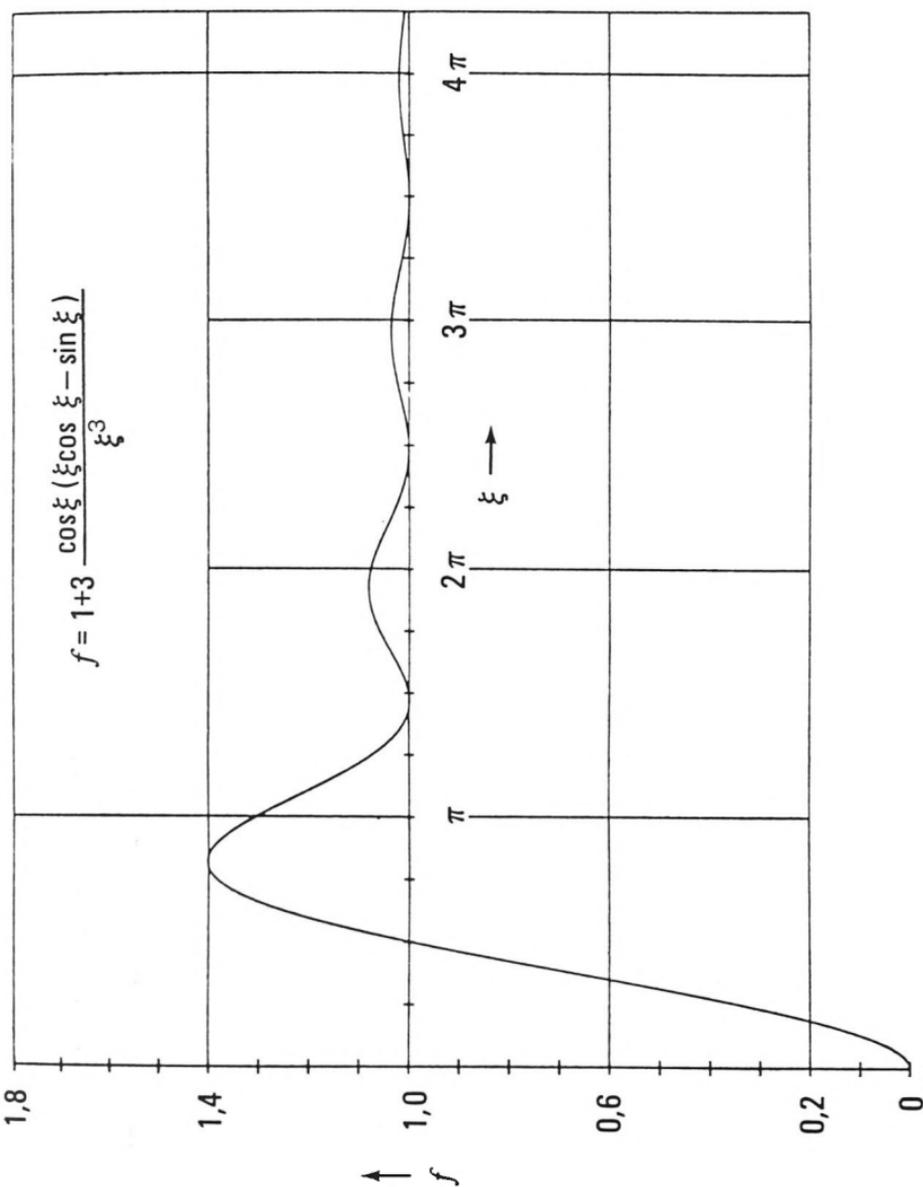
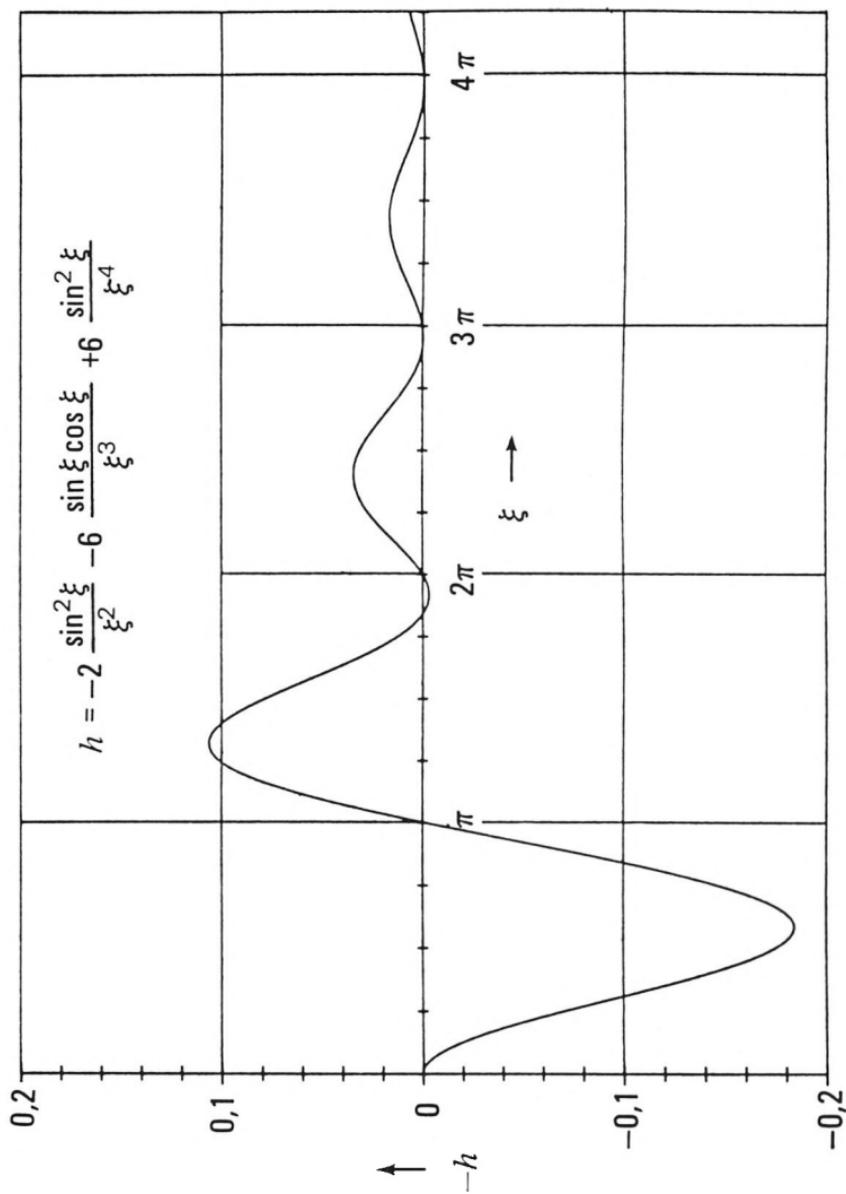
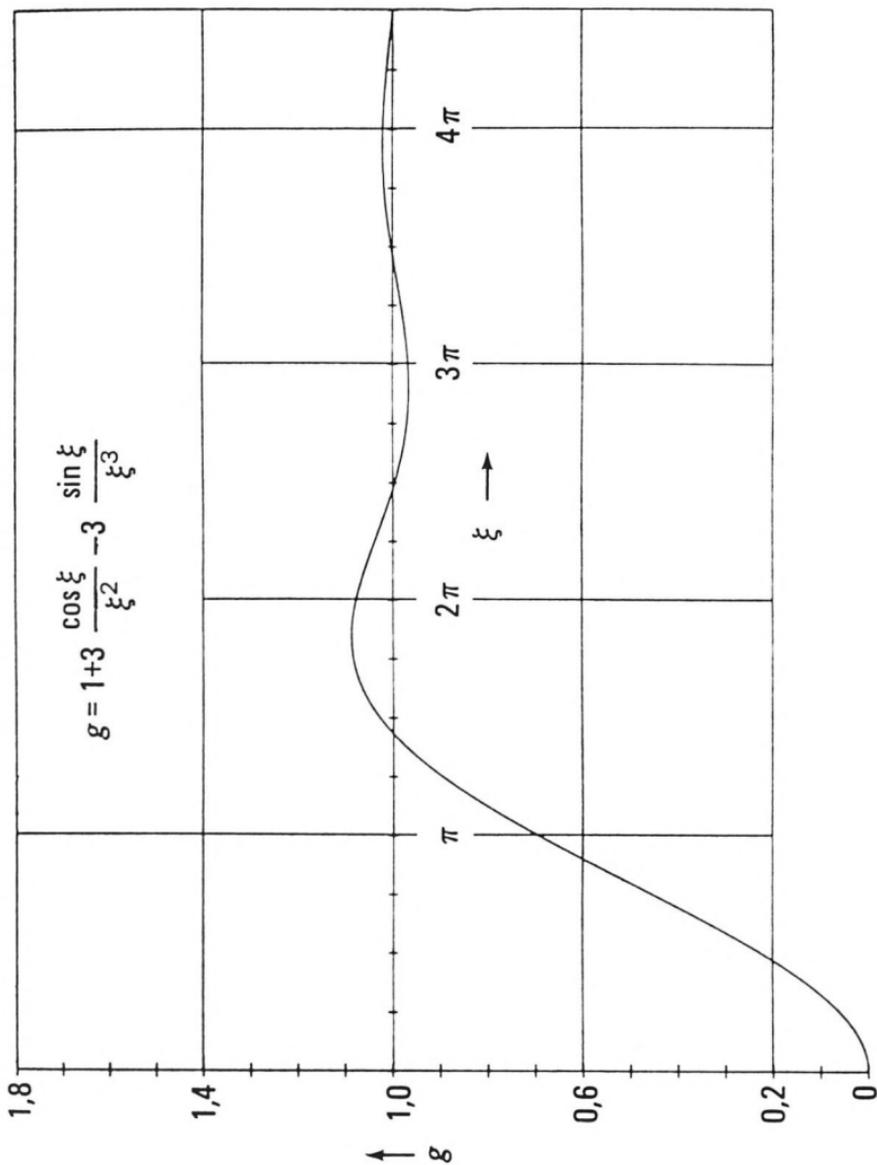


Fig. 6 Dichte- und Stromverlauf um ein Aufelektron mit Wellenzahl $|\mathbf{k}_1| = k_0$.
a) Dichteverlauf für $\mathbf{k}_1 \parallel \mathbf{r}$, $\phi = 0$

b) Stromverlauf für $\mathbf{t}_1 \parallel \mathbf{r}$, $\vartheta = 0$

c) Dichteverlauf für $\mathbf{r}_1 \perp \mathbf{r}$, $\vartheta = \pi/2$

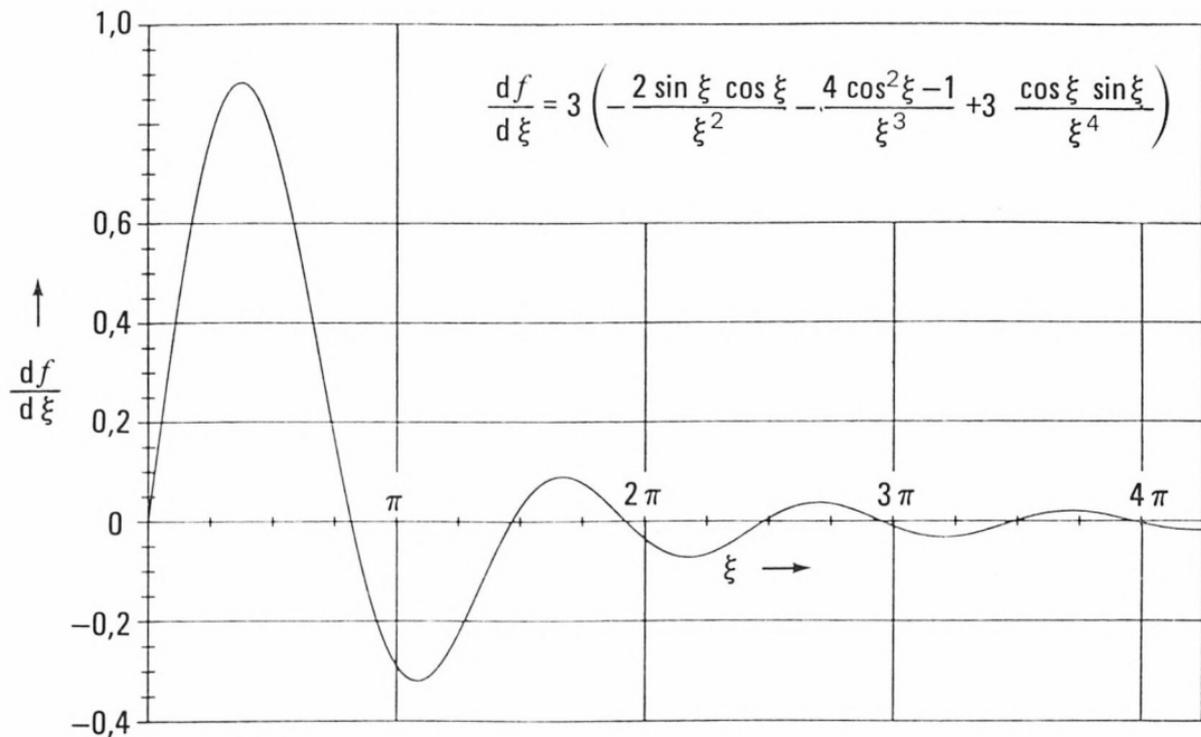
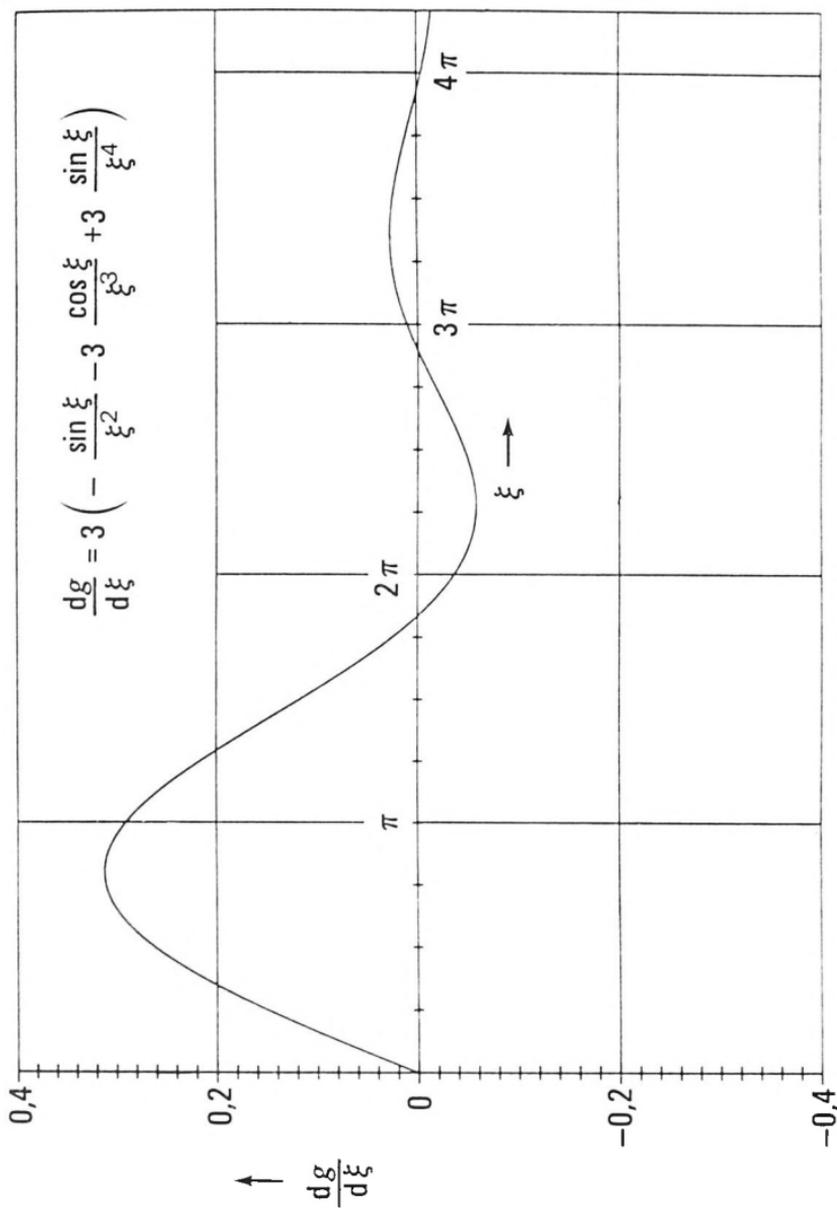


Fig. 7 Ladungsdifferenz komprimierter und dilatierter Bereiche. Dargestellt werden die Differentialquotienten der Figuren 6a und 6c.

a) $\mathbf{f}_1 \parallel \mathbf{r}$, $\vartheta = 0$.



b) $\xi_1 \perp \tau, \vartheta = \pi/2$.