Über den Einfluß der Dichte der Leitungselektronen eines Supraleiters auf seine Übergangstemperatur

W. KESSEL

Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig
(Z. Naturforsch. **24 a**, 294—295 [1969]; eingeg. am 12. Dezember 1968)

Nach der BCS-Theorie¹ geht in die Supraleiteigenschaften eines Metalles die Kopplungskonstante

$$g = V D(\varepsilon_F) \quad (1)$$

wesentlich ein. Dabei ist $D(\varepsilon_F)$ die Dichte der Elektronenzustände an der Fermi-Kante ε_F des normalleitenden Zustandes und V die mittlere Wechselwirkungsenergie der Leitungselektronen. Neben der elektrostatischen Coulomb-Abstoßung existiert im Metall eine von den Phononen induzierte anziehende Kopplung der Elektronen, die im Supraleiter die Abstoßung überwiegt. Die Übergangstemperatur T_c ist eine von der Kopplungskonstanten g stark abhängende Funktion

$$k_B T_c = 1,14 \hbar \omega_0 \exp(-1/g). \quad (2)$$

Deshalb drückt sich jede Änderung von g in einer entsprechenden Verschiebung der Übergangstemperatur aus. In (2) bedeutet k_B die Boltzmann-Konstante, $\hbar$ die Plancksche Konstante dividiert durch 2π und ω_0 eine mittlere Phononenfrequenz von der Größenordnung der Debye-Frequenz. Eine Änderung der Zahl der Leitungselektronen bewirkt daher über eine Änderung der Fermi-Energie ε_F eine Verlagerung des Sprungpunktes des betreffenden Supraleiters. Außer durch Untersuchungen an supraleitenden Legierungen² ist diese Verschiebung der Sprungtemperatur an dünnen Metallfilmen durch direkten Elektronenentzug beim elektrostatischen Aufladen³ und beim oberflächlichen Oxidieren⁴ nachgewiesen worden. Nach einer einfachen Analyse⁵ der Experimente ist die Kopplungskonstante g eine monoton abnehmende Funktion der Zustandsdichte an der Fermi-Kante. Eine Erklärung hierfür haben BARDASIS, GLOVER, PRANGE und YORKE⁶ gegeben. Sie erkannten, daß bei der von den Phononen induzierten anziehenden Wechselwirkung nur Impulse, die kleiner oder etwa gleich dem Debye-Impuls sind, zwischen den Elektronen ausgetauscht werden können. Dadurch wird der Wechselwirkungsparameter proportional zu $D(\varepsilon_F)^{-2}$. Für diese Beschreibung wird jedoch von den Autoren nur der durch die Phononen vermittelte Anteil der Wechselwirkung berücksichtigt. Eine Abschätzung des Einflusses der Coulomb-Abstoßung ist aus den Resultaten einer Arbeit von MOREL⁷ möglich.

Er hat den Phononen- und den Coulomb-Anteil der mittleren Wechselwirkung für ein parabelförmiges Elektronenband in Abhängigkeit von dem Parameter

$$a^2 = (k_s/2 k_F)^2 \quad (3)$$

für eine Reihe einfacher Supraleiter berechnet. Dabei ist

$$k_s^2 = 4\pi e^2 D(\varepsilon_F) \quad (4)$$

das Quadrat der reziproken Thomas-Fermi-Abschirmlänge, e die Elektronenladung und k_F der Radius der Fermi-Kugel. In Abb. 1 ist die sich aus den Rechnungen ergebende Abhängigkeit der Kopplungskonstanten g von a^2 für die von MOREL benutzten Supraleiter an-

Abb. 1. Abhängigkeit der Kopplungskonstanten g von dem in (3) definierten Parameter a^2 für eine Reihe einfacher Supraleiter. In dem hier interessierenden Bereich kann der Zusammenhang zwischen g und a^2 durch die Gleichung $g = g_0 + \gamma a^2$ analytisch dargestellt werden.

gegeben. Für den Vergleich mit den Experimenten ist es nun wichtig, daß die Morelschen Überlegungen in gleicher Weise für ein parabelförmiges Löcherband gelten. Für eine parabolische Näherung der Elektronenenergie

$$\varepsilon(k) = \varepsilon_0 \pm \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (5)$$

(ε_0 ist die Energie der Bandkante, m^* ist die effektive Masse des Bandes) hängt nun die Zustandsdichte an der Fermi-Kante mit dem Radius der Fermi-Kugel über

$$D(\varepsilon_F) = \frac{2m^*}{(2\pi\hbar)^2} k_F \quad (6)$$

zusammen. Daher ist die Kopplungskonstante auch in dieser Näherung eine abnehmende Funktion der Zustandsdichte, genauer $g = \alpha D(\varepsilon_F)^{-1} + g_0$ (s. Abb. 1).

¹ J. BARDEEN, L. N. COOPER u. J. R. SCHRIEFFER, Phys. Rev. **108**, 1175 [1958].

² D. M. GINSBERG, Phys. Rev. **136**, A 1167 [1964]. — R. I. GAYLEY, Phys. Letters **13**, 278 [1964].

³ R. E. GLOVER u. M. C. SHERRILL, Phys. Rev. Letters **5**, 248 [1960].

⁴ W. RÜHL, Z. Phys. **159**, 428 [1959]; **186**, 190 [1965]; **196**, 464 [1966].

⁵ W. RÜHL, Tagungsbuch der Sommerschule für Supraleitung der DPG, Steibis 1967, S. 127.

⁶ A. BARDASIS, R. E. PRANGE u. E. D. YORKE, in Grundprobleme der Physik dünner Schichten, Göttingen 1965, S. 744. — A. BARDASIS, R. E. GLOVER, R. E. PRANGE u. E. D. YORKE, Technical Report No. 659, University of Maryland 1967.

⁷ P. MOREL, J. Phys. Chem. Solids **10**, 277 [1959].

	Zn	Cd	Al	Pb	In	Tl	Sn	
T_c	0,91	0,56	1,2	7,22	3,57	2,38	3,73	K
g	0,17	0,16	0,17	0,41	0,30	0,28	0,29	
a^2	0,35	0,34	0,35	0,47	0,37	0,30	0,23	
$D(\varepsilon_F)$	0,79	0,71	1,87	2,22	1,40	1,09	1,32	$\times 10^{22} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$dT_c/dn)_{\text{gem}}$	2,4	3,0	0,65	0,25	0,52	0,61	0,31	$\times 10^{22} \text{ K cm}^3$
$(dT_c/dn)_{\text{ber}}$			—	+	—0,72	—0,42	+0,45	$\times 10^{22} \text{ K cm}^3$
						bis	bis	
						—0,94	+0,9	

Tab. 1. Werte der Übergangstemperatur T_c , der Kopplungskonstante g , des in (3) definierten Parameters a^2 , der Zustandsdichte $D(\varepsilon_F)$, der berechneten $(dT_c/dn)_{\text{ber}}$ und der gemessenen $(dT_c/dn)_{\text{gem}}$ Änderung der Übergangstemperatur bei Erhöhung der Leitungselektronendichte für einfache Supraleiter.

Durch Differentiation von (2) nach der Dichte n der Leitungselektronen erhält man schließlich

$$\frac{dT_c}{dn} = \frac{1}{D} \frac{dT_c}{d\varepsilon_F} = -T_c \frac{a^2}{g^2} \frac{dg}{da^2} \frac{d \ln k_F}{d\varepsilon_F}, \quad (7)$$

also die Verschiebung der Übergangstemperatur für jedes der Volumeneinheit hinzugefügte Elektron. Diese Größe kann für die in Abb. 1 angegebenen Supraleiter in der parabolischen Näherung berechnet werden (Tab. 1). Dabei sind die von MOREL angegebenen Daten für T_c und g eingetragen; a^2 ergibt sich mit den Werten von g aus den Kurven von Abb. 1. Die Zustandsdichten $D(\varepsilon_F)$ sind aus den von DAUNT⁸ mitgeteilten Elektronenanteilen der spezifischen Wärme ermittelt worden. Der nach Gl. (7) errechnete Betrag von dT_c/dn ist mit $(dT_c/dn)_{\text{ber}}$ bezeichnet; er ist noch mit ± 1 zu multiplizieren, je nachdem ob in (5) das positive oder negative Vorzeichen genommen wird. In der letzten Zeile stehen die experimentell gefundenen Werte von GLOVER und SHERRILL³ und RÜHL⁴. Während Zn und Cd durch direkten Elektronenentzug bisher noch nicht untersucht worden sind, ist für Al und Pb wenigstens auf das Vorzeichen von dT_c/dn , d. h. die Richtung der T_c -Verschiebung bei Erhöhung der Leitungselektronendichte aus Oxidationsversuchen zu schließen. Die ge-

messenen Werte $(dT_c/dn)_{\text{gem}}$ stimmen für In, Tl und Sn trotz der einfachen parabolischen Näherung (5) für die Energiebandstruktur recht gut mit den berechneten überein. Nach (5) zeigt der Vorzeichenwechsel lediglich an, ob ε_F mehr in der Nähe einer unteren oder oberen Bandkante liegt. Nach den experimentellen Ergebnissen sollte dann bei den Metallen Al, In und Tl überwiegend Elektronenleitung vorliegen, während für die Metalle Pb und Sn Löcherleitung anzunehmen wäre. Wegen der Abweichungen des Fermi-Körpers von der Kugelgestalt sind die Verhältnisse vermutlich komplizierter; benutzt man jedoch die von ANDERSON und GOLD⁹ angegebene Zustandsdichtekurve für Pb, so sollte sich das für Pb tatsächlich auch beobachtete positive Vorzeichen ergeben.

Bemerkenswert sind die errechneten Werte von dT_c/dn für die Metalle Zn und Cd, die im wesentlichen auf einem gegenüber den übrigen Metallen sehr viel kleinerem Fermi-Körper beruhen. Ein solcher Unterschied ist von FARRELL, PARK und COLES¹⁰ für Zn gefunden worden. Sie konnten an Hand von Legierungsexperimenten zeigen, daß der Einfluß der Änderung der Valenzelektronendichte auf die Sprungtemperatur bei Zn mehr als doppelt so groß ist wie bei In und Sn.

⁸ J. G. DAUNT, Progr. Low Temperature Physics, Vol. I, 1955, ed. by C. J. GORTER, S. 202.

⁹ J. R. ANDERSON u. A. V. GOLD, Phys. Rev. **139**, A 1459 [1965].

¹⁰ D. FARRELL, J. G. PARK u. B. R. COLES, Phys. Rev. Letters **13**, 328 [1964].