

Isotopeneffekt und Druckkoeffizient der Übergangstemperatur zur Supraleitung in der Eliashberg-Theorie

W. Kessel

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Braunschweig

(Z. Naturforsch. **30 a**, 250—255 [1975]; eingegangen am 14. September 1974)

Isotope Effect and Pressure Coefficient of the Superconducting Transition Temperature within the Eliashberg-Theory

Starting from the observation that both the mass of the ions and their volume control the phonon frequencies by stretching the phonon spectrum, the change of the Eliashberg-equations of the theory of superconductivity regarding these stretchings is considered. General expressions for the isotopic exponent and the pressure coefficient of the transition temperature are derived in which only derivatives of the transition temperature with respect to the fundamental parameters of the theory are involved. A comparison with experimental values shows that lead is not the metal with the highest transition temperature possible under the simple metals.

1. Einleitung

Supraleitung hat nach allgemeiner Ansicht ihren Ursprung in der Wechselwirkung, die durch die Phononen zwischen den Elektronen induziert wird¹. Da die Phononenfrequenzen und damit die Supraleiteigenschaften durch eine Verringerung des Atomvolumens unter hydrostatischem oder zumindest quasi-hydrostatischem Druck auf recht einfachem Wege beeinflusst werden können, sind auf diesem Gebiet bisher eine Reihe von experimentellen Untersuchungen unternommen worden (vgl. die Zusammenfassenden Darstellungen²⁻⁷). Doch obgleich die Wirkung einer Volumenverringerung auf die Schwingungsfrequenzen $\omega_s(\mathbf{q})$ (s Polarisationsindex, \mathbf{q} Wellenzahl) des Gitters recht gut durch eine Grüneisen-Beziehung*

$$\frac{\partial \ln \omega_s(\mathbf{q})}{\partial \ln v} = -\gamma_G \quad (1.1)$$

(v ist das Atomvolumen, γ_G die Grüneisen-Konstante) wiedergegeben wird^{8,9}, ist die theoretische Vorhersage der Änderungen der Supraleiteigenschaften, insbesondere der Übergangstemperatur T_c , unter Druck bisher nicht in der zu wünschenden Allgemeinheit gelungen. Das liegt wohl daran, daß das Phononenspektrum in die Theorie der Supraleitung zwar in recht einfacher Form eingeht^{1,10,11} (vgl.

Abschnitt 2), daß jedoch die Berechnung der Übergangstemperatur und anderer meßbarer Größen wegen des nichtlinearen Charakters der Eliashberg-Gleichungen schwierig ist.

Ähnlich gelagert sind die Schwierigkeiten bei Änderungen der Ionenmasse M_I durch Verwendung unterschiedlicher Isotope. Ihre Wirkung auf das Phononenspektrum wird durch die Beziehung

$$\frac{\partial \ln \omega_s(\mathbf{q})}{\partial \ln M_I} = -\frac{1}{2} \quad (1.2)$$

zwar exakt beschrieben. Die Auswirkungen auf die Übergangstemperatur lassen sich jedoch aus den oben genannten Gründen theoretisch nur schwer erfassen, wenn auch die experimentelle Situation sehr einfach ist; bekanntlich wird an Supraleitern der Isotopeneffekt in der Form

$$T_c M_I^{a_1} = \text{const} \quad (1.3)$$

(a_1 ist der Isotopenexponent) beobachtet¹¹⁻¹³.

Vergegenwärtigt man sich die Analogie zwischen den Beziehungen (1.1) und (1.2), so wird man einen Zusammenhang zwischen dem Isotopenexponenten und dem Druckkoeffizienten vermuten. Olsen u. a.¹⁴ haben aus gemessenen Volumenkoeffizienten und Isotopenexponenten phänomenologisch einen Zusammenhang herausgelesen, der von Nakajima¹⁵ durch die Annahme gedeutet wird, daß die verschiedenen Isotopen eines Elementes unterschiedliche Atomvolumina besitzen.

In dieser Arbeit soll demgegenüber gezeigt werden, daß aus der Theorie auch direkt eine Beziehung zwischen Druckkoeffizient und Isotopenexponent

* Gleichung (1.1) ist eine Definition verallgemeinerter Grüneisen-Konstanten, wenn man λ_G nicht konstant annimmt, sondern zuläßt, daß γ_G mit s und \mathbf{q} variiert. Rechnungen für verschiedene Frequenzen zeigen jedoch, daß γ_G in der Brillouin-Zone nur sehr wenig variiert (vgl.⁹, Seite 129). Nach Leibfried und Ludwig (vgl.⁸, Seite 439) läßt sich das verstehen, wenn man annimmt, daß die die Schwingungsfrequenzen bestimmenden Koppelungsparameter (Kraftkonstanten) — sofern sie nicht verschwinden — alle von der gleichen Größe sind.

Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Kessel, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, D-3300 Braunschweig, Bundesallee 100.



folgt, wenn man beachtet, daß die Gln. (1.1) und (1.2) beide eine Dehnung des Phononenspektrums beschreiben. Daher kann die Annahme¹⁵ fallen gelassen werden, daß die im Kern fixierte Masse eines Atoms die Ausdehnung seiner Elektronenhülle mitbestimmt. In Abschnitt 2 werden dazu die Parameter der Eliashberg-Gleichungen bei einer Dehnung des Phononenspektrums untersucht und anschließend in Abschnitt 3 die Lösung der Eliashberg-Gleichungen für ein gedehntes Phononenspektrum auf den ungedehnten Fall zurückgeführt. Abschnitt 4 behandelt den Einfluß der Dehnung auf die Übergangstemperatur, während Abschnitt 5 die Ergebnisse auf Änderungen des Atomvolumens und der Ionenmasse spezialisiert.

2. Dehnung des Phononenspektrums

Betrachten wir die Dehnung

$$\partial \ln \omega_s(\mathbf{q}) / \partial \ln x = -I' \quad (2.1)$$

des Phononenspektrums.

Sie beschreibt den Volumeneffekt der Gl. (1.1), wenn $x = v$ und $I' = \gamma_G$ gesetzt wird, und den Isotopeneffekt für $x = M_I$ und $I' = \frac{1}{2}$. Die Integration liefert

$$\beta = \frac{\omega_s(\mathbf{q})}{\omega_s^0(\mathbf{q})} \left(\frac{x}{x^0} \right)^{-I'}, \quad (2.2)$$

wobei sich hier und im folgenden Größen mit darüber gesetzter 0 auf das ungedehnte Spektrum beziehen sollen.

In die Eliashberg-Gleichungen gehen die Phononenfrequenzen über die Wechselwirkungsfunktion^{10, 11}

$$\alpha^2(\omega) F(\omega) = \frac{1}{2 M_I N(\varepsilon_F)} \sum_s \oint_{\varepsilon = \varepsilon' = \varepsilon_F} \frac{d^2 k d^2 k'}{(2\pi)^6 \nu \nu'} \quad (2.3)$$

$$\cdot \frac{|m_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|^2}{\omega} \delta[\omega - \omega_s(\mathbf{k} - \mathbf{k}')]]$$

ein. Dabei ist $N(\varepsilon_F)$ die Zustandsdichte an der Fermi-Kante, m das Matrixelement für die Streuung eines Elektrons aus dem Zustand \mathbf{k}' in den Zustand \mathbf{k} unter Absorption oder Emission eines Phonons der Frequenz $\omega_s(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$, $\nu = |\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon|$ und $\nu' = \nu(\mathbf{k}')$; die Integration ist über die Fermi-Fläche $\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_F$ zu führen (die Elektronenenergie wird dazu im ausgedehnten Zonenschema betrachtet). Die Dehnung des Phononenspektrums geht, da alle übrigen Größen unverändert bleiben, nur in die Deltafunktion ein und führt auf:

$$\alpha^2(\omega) F(\omega) = \frac{1}{\beta^2} \alpha^2 \left(\frac{\omega}{\beta} \right) F \left(\frac{\omega}{\beta} \right). \quad (2.4)$$

Wie in¹⁶ gezeigt wird, ist es vorteilhaft, die Wechselwirkungsfunktion in den Wechselwirkungsparameter

$$\lambda = 2 \int_0^{\omega_0} \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2(\omega) F(\omega) \quad (2.5)$$

(ω_0 ist die obere Grenzfrequenz des Phononenspektrums) und Gewichtsfunktion $G(\omega)$

$$\alpha^2(\omega) F(\omega) = \frac{1}{2} \lambda G(\omega) \quad (2.6)$$

aufzuspalten, wobei die Gewichtsfunktion der Normierungsbedingung

$$\int_0^{\omega_0} \frac{d\omega}{\omega} G(\omega) = 1 \quad (2.7)$$

genügt. Gleichung (2.4) liefert für den Wechselwirkungsparameter

$$\lambda = \lambda^0 / \beta^2 \quad (2.8)$$

und für die Gewichtsfunktion

$$G(\omega) = G^0(\omega/\beta). \quad (2.9)$$

Da die Wechselwirkungsfunktion nur in den Integralkernen

$$K_{\pm}(\omega, \omega') = \frac{1}{2} \int_0^{\omega_0} d\omega_q G(\omega_q) \cdot \left\{ \frac{1}{\omega' + \omega_q + \omega + i0} \pm \frac{1}{\omega' + \omega_q - \omega - i0} \right\} \quad (2.10)$$

der Eliashberg-Gleichungen auftritt, ist der Effekt der Dehnung des Phononenspektrums, abgesehen von der Änderung des Wechselwirkungsparameters λ , allein in den Gleichungen

$$K_{\pm}(\omega, \omega') = K_{\pm}^0(\omega/\beta, \omega'/\beta) \quad (2.11)$$

enthalten.

3. Transformation der Eliashberg-Gleichungen bei der Dehnung des Phononenspektrums

In diesem Abschnitt soll die Aufspaltung der Wechselwirkungsfunktion explizit durchgeführt und die Änderung des Wechselwirkungsparameters unberücksichtigt bleiben. Seine Änderung wird im Abschnitt 4 aufgegriffen. Unter dieser Voraussetzung lassen sich die Eliashberg-Gleichungen für die Elek-

tron-Renormalisierungsfunktion $Z(\omega)$ und die Lückenfunktion $\Delta(\omega)$ in der Form

$$\begin{aligned} \omega[1 - Z(\omega)] &= \lambda O_1(\omega, T, \{\Delta(\omega)\}), \\ \Delta(\omega)Z(\omega) &= \Delta_\infty + \lambda O_2[\omega, T, \{\Delta(\omega)\}] \end{aligned} \quad (3.1)$$

schreiben¹⁶. Die beiden Funktionen O_i sind durch

$$\begin{aligned} O_1[T, \omega, \{\Delta(\omega)\}] &= \int_0^\infty d\omega' \operatorname{Re} \left\{ \frac{\hbar \omega'}{V(\hbar \omega')^2 - \Delta^2(\omega')} \right\} \\ &\quad * \{K_-(\omega, -\omega') f(-\hbar \omega') + K_-(\omega, \omega') f(\hbar \omega')\} \\ O_2[T, \omega, \{\Delta(\omega)\}] &= \hbar \int_0^\infty d\omega' \operatorname{Re} \left\{ \frac{\Delta(\omega')}{V(\hbar \omega')^2 - \Delta^2(\omega')} \right\} \\ &\quad * \{K_+(\omega, -\omega') f(-\hbar \omega') + K_+(\omega, \omega') f(\hbar \omega')\} \end{aligned} \quad (3.2)$$

gegeben, wobei die geschweifte Klammer $\{\Delta(\omega)\}$ in der Argumentenliste zum Ausdruck bringt, daß die Funktionen O_i von der Lückenfunktion insgesamt abhängen. Die Temperatur T geht nur über die Fermi-Verteilungsfunktion

$$f(E) = (\exp \{E/k_B T\} + 1)^{-1} \quad (3.3)$$

(k_B Boltzmann-Konstante) ein.

Der Wert der Energielücke bei sehr großen Frequenzen ist mit der Lückenfunktion über die Gleichung:

$$\begin{aligned} \Delta_\infty &= -\mu F(\omega_c, T, \{\Delta(\omega)\}) \\ &= -\mu \hbar \int_0^{\omega_c} d\omega \operatorname{Re} \left\{ \frac{\Delta(\omega)}{V(\hbar \omega)^2 - \Delta^2(\omega)} \right\} [1 - 2f(\hbar \omega)] \end{aligned} \quad (3.4)$$

verknüpft. Dabei ist μ das von Morel und Anderson eingeführte Coulomb-Pseudopotential¹⁷ und $\hbar \omega_c$ eine Energie, die je nach Supraleiter von der Größenordnung der Fermi-Energie oder der Energie der oberen Bandkante ist. Sie liegt weit oberhalb der Grenzwerte $\hbar \omega_0$ des Phononenspektrums. $\Delta(\omega)$ nimmt daher in diesem Frequenzbereich den konstanten Wert Δ_∞ an.

Die Dehnung des Phononenspektrums führt über die Gln. (2.11) auf

$$O_i[\omega, T, \{\Delta(\omega)\}] = \beta \dot{O}_i\left(\frac{\omega}{\beta}, \frac{T}{\beta}, \left\{\frac{\Delta(\beta \omega)}{\beta}\right\}\right), \quad (3.5)$$

während man für den Wert der Lückenfunktion bei großen Frequenzen

$$\begin{aligned} \Delta_\infty &= -\beta \mu F\left(\frac{\omega_c}{\beta}, \frac{T}{\beta}, \left\{\frac{\Delta(\beta \omega)}{\beta}\right\}\right) \\ &= -\beta \mu F\left(\frac{\omega_c}{\beta}, \frac{T}{\beta}, \left\{\frac{\Delta(\beta \omega)}{\beta}\right\}\right) - \mu \Delta_\infty \int_{\omega_c}^{\omega_c/\beta} \frac{d\omega}{\omega} \end{aligned}$$

erhält. Hier ist die Tatsache berücksichtigt, daß $\Delta(\omega)$ bei der Frequenz ω_c konstant gleich Δ_∞ ist. Außerdem ist $\hbar \omega_c$ sowohl gegenüber Δ_∞ als auch $k_B T$ sehr groß, so daß einmal Δ_∞ unter der Wurzel gegenüber $\hbar \omega$ und zum andern die Fermi-Verteilungsfunktion gegenüber der 1 vernachlässigt wurde.

Schließlich ist eine Änderung der Frequenz ω_c bei der Dehnung des Schwingungsspektrums zugelassen. Zwar besteht zwischen der Frequenz ω_c und den Schwingungsfrequenzen des Gitters kein unmittelbarer Zusammenhang, jedoch kann sich ein mittelbarer einstellen, wenn das Experiment, wie bei der Verringerung des Atomvolumens, einen Parameter kontrolliert, der Schwingungsspektrum und Coulomb-Frequenz gemeinsam beeinflusst.

Werden die Integration ausgeführt und alle Glieder mit μ gesammelt, so folgt schließlich:

$$\Delta_\infty = -\beta \bar{\mu} F\left(\frac{\omega_c}{\beta}, \frac{T}{\beta}, \left\{\frac{\Delta(\beta \omega)}{\beta}\right\}\right) \quad (3.6)$$

mit

$$\frac{1}{\bar{\mu}} = \frac{1}{\mu} - \ln\left(\beta \frac{\dot{\omega}_c}{\omega_c}\right). \quad (3.7)$$

Diese Gleichung liefert zusammen mit der Beziehung (3.5) eingesetzt in die Eliashberg-Gleichungen (3.1)

$$\begin{aligned} \frac{\omega}{\beta} [1 - Z(\omega)] &= \lambda \dot{O}_1\left(\frac{\omega}{\beta}, \frac{T}{\beta}, \left\{\frac{\Delta(\beta \omega)}{\beta}\right\}\right), \\ \frac{1}{\beta} \Delta(\omega)Z(\omega) &= -\lambda \bar{\mu} F\left(\frac{\omega_c}{\beta}, \frac{T}{\beta}, \left\{\frac{\Delta(\beta \omega)}{\beta}\right\}\right) \\ &\quad + \lambda O_2\left(\frac{\omega}{\beta}, \frac{T}{\beta}, \left\{\frac{\Delta(\beta \omega)}{\beta}\right\}\right). \end{aligned}$$

Da die Lücken- und Renormalisierungsfunktion eindeutig festgelegt sind, bedeuten diese Gleichungen, daß die Beziehungen

$$\begin{aligned} Z(\omega, T, \lambda, \mu) &= \dot{Z}\left(\frac{\omega}{\beta}, \frac{T}{\beta}, \lambda, \bar{\mu}\right), \\ \Delta(\omega, T, \lambda, \mu) &= \beta \dot{\Delta}\left(\frac{\omega}{\beta}, \frac{T}{\beta}, \lambda, \bar{\mu}\right) \end{aligned} \quad (3.8)$$

gelten müssen. Die Temperatur T und die Wechselwirkungsparameter λ und μ werden hier als Argumente angegeben. Es ist jedoch zu beachten, daß sie zum Teil – so insbesondere μ in der Renormalisierungsfunktion – nur mittelbar auftreten. Die Gln. (3.8) beschreiben den Einfluß einer Dehnung des Phononenspektrums unter der Nebenbedingung, daß der Elektron-Phonon-Wechselwirkungsparameter λ konstant gehalten wird.

4. Die Übergangstemperatur

Die Energielücke Δ_0 im Anregungsspektrum eines Supraleiters stimmt mit der Singularität der Wurzel in den Funktionen O_i überein und ergibt sich daher aus der Gleichung

$$\Delta_0 = \text{Re} [\Delta(\Delta_0/\hbar)] . \quad (4.1)$$

Benutzt man die zweite der Gln. (3.8), so kann die Energielücke für das gedehnte Phononenspektrum durch die des ungedehnten ausgedrückt werden:

$$\Delta_0(T, \lambda, \mu) = \beta \dot{\Delta}_0(T/\beta, \lambda \bar{\mu}) . \quad (4.2)$$

Das Verschwinden der Energielücke wiederum

$$\Delta_0(T_c, \lambda, \mu) = 0$$

legt die Übergangstemperatur T_c als Funktion von λ und μ fest, so daß aus Gl. (4.2) die Relation

$$T_c = \beta \dot{T}_c(\lambda, \bar{\mu}) \quad (4.3)$$

für die Übergangstemperatur des Supraleiters mit gedehntem Phononenspektrum entsteht.

In den Experimenten sind die Änderungen des Parameters x in Gl. (2.1) i. a. sehr klein. Es reicht daher aus, und vereinfacht die Relation (4.3) sehr, wenn nur Differentialquotienten nach x betrachtet werden:

$$(\partial \ln T_c / \partial \ln x)_\lambda = -2 \Gamma a \quad (4.4)$$

mit

$$a = \frac{1}{2}(1 - \zeta), \quad \zeta = -\mu \left(\frac{\partial \ln \dot{T}_c}{\partial \ln \mu} \right)_{\lambda, G} \cdot \left(1 - \frac{\partial \ln \omega_c / \partial \ln x}{\partial \ln \omega_0 / \partial \ln x} \right). \quad (4.5)$$

Die Indizes an den partiellen Ableitungen deuten an, welche Größen bei der Differentiation konstant bleiben. Der Differentialquotient der totalen Änderung, der auch die Änderung von λ berücksichtigt,

$$\frac{\partial \ln T_c}{\partial \ln x} = \left(\frac{\partial \ln \dot{T}_c}{\partial \ln \lambda} \right)_{\mu, G} \left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \ln x} \right)_G - 2 \Gamma a \quad (4.6)$$

drückt die Änderung der Übergangstemperatur durch die Änderung der Supraleitparameter aus und ist der Ausgangspunkt zu weiteren Überlegungen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde darauf verzichtet, die Ableitung des Wechselwirkungsparameters nach der Variablen x gemäß der Gl. (2.8) explizit einzusetzen.

5. Isotopenexponent und Druckkoeffizient

Für die Dehnung des Phononenspektrums durch Änderung der Ionenmasse bei Verwendung anderer Isotope ist $x = M_I$ und $\Gamma = \frac{1}{2}$ zu setzen. In der Wechselwirkungsfunktion [Gl. (2.3)] tritt die reziproke Masse außerdem explizit vor dem Fermi-Flächenintegral auf. Das führt dazu, daß λ unabhängig von der Ionenmasse M_I wird:

$$d \ln \lambda / d \ln M_I = 0 . \quad (5.1)$$

Ebenso ist die durch die Coulomb-Wechselwirkung des Elektronensystems bestimmte Frequenz ω_c , von der Ionenmasse unabhängig:

$$\partial \ln \omega_c / \partial \ln M_I = 0 . \quad (5.2)$$

Der Isotopeneffekt hat also den Exponenten

$$d \ln T_c / d \ln M_I = -\alpha_I = -\frac{1}{2}(1 - \zeta_I) \quad (5.3)$$

mit

$$\zeta_I = -\mu (\partial \ln \dot{T}_c / \partial \ln \mu)_{\lambda, G} . \quad (5.4)$$

Diese beiden Gleichungen zeigen, daß Abweichungen des Isotopenexponenten vom Wert $\frac{1}{2}$ den Einfluß der Coulomb-Wechselwirkung auf die Übergangstemperatur aufzeigen, eine Tatsache, die schon von anderen Autoren^{11, 13, 17} bemerkt wurde.

Für den Vergleich mit der Literatur muß noch bemerkt werden, daß die Sprungtemperatur T_c nicht als Funktion des Coulomb-Pseudopotentialparameters μ , sondern eines effektiven Parameters μ^* ausgedrückt wird. Nach¹⁶ läßt sich die Sprungtemperatur T_c eines Supraleiters in der Form

$$k_B T_c = 1.135 \hbar \omega_1 \exp \{ -1/g(\lambda, \mu^*) \} \quad (5.5)$$

schreiben. Die Frequenz ω_1 ist unabhängig von λ und μ^* , während $g(\lambda, \mu^*)$ eine lineare Funktion des effektiven Coulomb-Pseudopotentialparameters μ^*

$$\frac{1}{\mu^*} = \frac{1}{\mu} + \frac{1}{1 + \lambda} \ln \frac{\omega_c}{\omega_2} \quad (5.6)$$

ist. (Die Frequenz ω_2 hängt nur von λ , aber nicht von μ ab.) Daher läßt sich die Abweichung vom idealen Isotopeneffekt in der Form

$$\zeta_I = -\mu^* \left(\frac{\partial \ln T_c}{\partial \ln \mu^*} \right)_{\lambda, G} = -\frac{\mu^*}{g} \left(\frac{\partial \ln g}{\partial \ln \mu^*} \right)_{\lambda, G}$$

ausdrücken.

Für den Effekt der Volumenänderungen hat man $x = v$ und $\Gamma = \gamma_G$ zu setzen, so daß sich der Elek-

tron-Phonon-Wechselwirkungsparameter λ nach Gl. (2.8) gemäß

$$\partial \ln \lambda / \partial \ln v = 2 \gamma_G \quad (5.7)$$

ändert. Die Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften vom Atomvolumen, die in den Oberflächenintegralen und dem Matricelement $m_{kk'}$ steckt, ist hierbei vernachlässigt. Nach den Rechnungen von Trofimenkoff und Cabotte¹⁸, die durch Tunnelexperimente von Zavaritzkii u. M.¹⁹ im wesentlichen bestätigt wurden, kann ihr Einfluß in Gl. (5.7) durch einen zusätzlichen Faktor berücksichtigt werden, der – zumindest für die sogenannten einfachen Metalle – sehr nahe bei 1 liegt.

Beachtet man weiter, daß in Gl. (4.6) die Ableitung der Sprungtemperatur nach λ bei konstantem μ auftritt, in der T_c -Formel aber μ^* die natürliche Variable ist, so gilt

$$\left(\frac{\partial \ln T_c}{\partial \ln \lambda} \right)_{\mu, G} = \left(\frac{\partial \ln T_c}{\partial \ln \lambda} \right)_{\mu^*, G} + \zeta_I \left(\frac{\partial (1/\mu^*)}{\partial \ln \lambda} \right)_{\lambda, G} \quad (5.8)$$

Insgesamt erhält man für den Druckkoeffizienten unter Berücksichtigung der Beziehung $\partial \ln \Theta / \partial \ln v = -\gamma_G$ (Θ Debye-Temperatur) den Ausdruck

$$\frac{\partial \ln (T_c/\Theta)}{\partial \ln v} = 2 \gamma_G \left\{ \left(\frac{\partial \ln T_c}{\partial \ln \lambda} \right)_{\mu^*, G} + \zeta_I \left[\left(\frac{\partial (1/\mu^*)}{\partial \ln \lambda} \right)_{\lambda, G} + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\partial \ln \omega_c / \partial \ln v}{\partial \ln \omega_0 / \partial \ln v} \right) \right] \right\} \quad (5.9)$$

in dem ein Anteil abgespalten wurde, der den Isotopenexponenten enthält. Diese Relation ist jedoch so allgemein, daß sie ohne weitere Annahmen über die auftretenden Differentialquotienten keine weiteren Aussagen zuläßt.

6. Schlußbemerkung

Wir haben gezeigt, daß aus den Eliashberg-Gleichungen eine Relation zwischen dem Volumenkoeffizienten der Übergangstemperatur T_c und dem Isotopenexponenten hergeleitet werden kann, wenn angenommen wird, daß Änderungen des Atomvolumens und Änderungen der Ionenmasse nur eine Dehnung des Phononenspektrums bewirken. Während diese Voraussetzung für den Isotopeneffekt exakt erfüllt ist, gilt sie für den Volumeneffekt nur im Mittel über das ganze Schwingungsspektrum. Da aber experimentell nur geringe Verschiebungen der Schwingungsfrequenzen verwirklicht werden können,

ist diese Voraussetzung, die allen bisherigen Erklärungsversuchen mehr oder weniger explizit zu Grunde liegt, als gute Näherung anzusehen. Das besondere des dargestellten Weges gegenüber anderen Rechnungen liegt darin, daß auf keine spezielle T_c -Formel Bezug genommen wird. Dadurch bleibt die Herleitung und das Ergebnis recht allgemein, ermöglicht aber auch keine unmittelbaren Aussagen. Andererseits wird klar herausgestellt, wie die verschiedenen Parameter der Eliashberg-Gleichungen in den Volumenkoeffizienten und den Isotopenexponenten eingehen, und welche Zusammenhänge Gegenstand weiterer Untersuchungen sein sollten.

Ohne genaue Kenntnis der Differentialkoeffizienten lassen sich nur für diejenigen Supraleiter Aussagen gewinnen, deren Isotopenexponent a_I wenig von dem Idealwert 0,5 abweicht ($\zeta_I \cong 0$), da dann $\partial \ln T_c / \partial \ln \lambda$ aus dem Volumenkoeffizienten der Übergangstemperatur berechnet werden kann. In der Tabelle sind die Werte für diejenigen Metalle zusammengetragen, die einen Isotopenexponenten $a_I = \frac{1}{2}$ zeigen. Mit Ausnahme von Tl ist für die

Tab. 1. Werte der Ableitung der Sprungtemperatur nach dem Elektron-Phonon-Wechselwirkungsparameter λ für eine Reihe einfacher Metalle, deren Isotopenexponent nahezu den Idealwert $a_I = 0,5$ besitzt. Die experimentellen Werte für ζ_I , $d \ln T_c / d \ln v$ und γ_G wurden der Darstellung⁶ entnommen (Tl* vergleiche Text).

Metall	ζ_I	$\left. \frac{d \ln T_c}{d \ln v} \right _{p=0}$	γ_G	$\left(\frac{\partial \ln T_c}{\partial \ln \lambda} \right)_{\mu^*, G}$
α -Hg	0,0	3,3	3,00	1,05
Pb	0,04	2,3	2,84	0,90
Sn	0,04	7,4	2,27	2,13
Tl	0,0	-3,5	2,27	-0,27
Tl*	0,0	2,05	2,27	0,95

übrigen drei Metalle die Ableitung der Übergangstemperatur nach dem Elektron-Phonon-Wechselwirkungsparameter positiv. Daß Tl aus der Reihe ausschert, liegt wohl daran, daß – wie Brandt u. M.²⁰ festgestellt haben – die Änderung seiner elektronischen Eigenschaften eine wesentliche Rolle spielen (die Fermi-Fläche liegt in der Nähe eines konischen Punktes der Brandstruktur²¹). Für Tl gilt damit Gl. (5.9) nicht. Brandt und Mitarbeiter²⁰ haben aus ihren Meßdaten den linearen, von der Brandstruktur unabhängigen Teil ermittelt. Diese Werte sind in der Tabelle unter Tl* eingetragen. Sie passen sich gut den übrigen an.

Die als stark koppelnde Supraleiter angesehenen Metalle Pb und Hg zeigen nach einer abschreckenden

Kondensation in dünnen Filmen eine gegenüber dem Vollmaterial nahezu unveränderte resp. abgesenkte Übergangstemperatur, während die Übergangstemperatur der übrigen einfachen Metalle durch die abschreckende Kondensation erhöht wird. Garland, Bennemann und Müller²² haben das durch die Annahme zu erklären versucht, daß Pb und Hg auf Grund ihrer starken Kopplung in einem Bereich der T_c - λ -Kurve liegen, in dem sich Zunahmen der Kopplungskonstanten anders auswirken als bei den schwach koppelnden Supraleitern. Die Werte der Tabelle zeigen jedoch, daß sich diese beiden Metalle in ihrem Verhalten nicht wesentlich von den übrigen einfachen Metallen unterscheiden. Vielmehr legen die Druckexperimente die Vermutung nahe, daß für die Änderung der Übergangstemperatur bei der abschreckenden Kondensation nicht die Zunahme in λ , sondern vielmehr die Veränderungen in der Struktur der Gewichtsfunktion $G(\omega)$ ausschlaggebend sind. Auf die Tatsache, daß die abschreckende Kondensation durch starke Gitterverzerrungen eine

solche Veränderung hervorruft, hat Bergmann^{23, 24} hingewiesen. Wenn aber für die Sprungtemperatur bei der abschreckenden Kondensation nicht so sehr die Änderung in λ , als vielmehr die Änderung in der Gewichtsfunktion $G(\omega)$ verantwortlich ist, dann kann auch aus der angenäherten Konstanz der Übergangstemperatur von Pb nicht geschlossen werden, daß Pb unter den einfachen Metallen der Supraleiter ist, der nahe dem Maximum der T_c - λ -Kurve liegt^{11, 22}. Dieser Annahme widerspricht auch der in der Tabelle angegebene, von Null verschiedene Wert der Ableitung der Übergangstemperatur nach λ .

Danksagung

Ich möchte nicht versäumen, Herrn Professor G. Simon von der Technischen Universität Braunschweig und dem Leiter des Tieftemperaturlaboratoriums der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, Herrn Professor W. Rühl, für ihre lebhaftete Anteilnahme in Diskussionen beim Entstehen dieser Arbeit, zu danken.

¹ J. Bardeen, *Physics Today* **26**, 41 [July 1973].

² C. Swenson, *Solid State Physics* **11**, 41 [1960].

³ M. Levy u. J. L. Olsen, *Physics of High Pressures and the Condensed Phase*, chapt. 13, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1964.

⁴ N. B. Brandt u. N. I. Ginzburg, *Sov. Phys.-Uspekhi* **8**, 202 [1965].

⁵ W. Gey, in: *Sommerschule für Supraleitung*, Steibis/Allgäu, ed. by Fachausschuß für Tieftemperaturphysik der DPG, Karlsruhe 1967, p. 203.

⁶ R. I. Boughton, J. L. Olsen u. C. Palmy, in: *Progr. Low Temp. Physics*, ed. by C. J. Gorter, Vol. VI, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1970.

⁷ N. B. Brandt u. N. I. Ginzburg, *Sov. Phys.-Uspekhi* **12**, 344 [1969].

⁸ G. Leibfried u. W. Ludwig, *Solid State Physics* **12**, 275 [1961].

⁹ J. A. Reissland, *The Physics of Phonons*, John Wiley & Sons Ltd., London 1973, p. 123.

¹⁰ D. J. Scalapino, in: *Superconductivity*, ed. by R. D. Parks, Marcel Dekker, Inc., New York 1969, Vol. I, p. 500.

¹¹ W. L. McMillan, *Phys. Rev.* **167**, 331 [1968].

¹² E. A. Lynton, *Superconductivity*, Methuen, London 1962.

¹³ J. W. Garland, *Phys. Rev. Letters* **11**, 114 [1963].

¹⁴ J. L. Olsen, E. Bucher, M. Levy, J. Müller, E. Corenzwit u. T. Geballe, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 168 [1964].

¹⁵ T. Nakajima, *J. Phys. Soc. (Japan)* **30**, 932 [1971].

¹⁶ W. Kessel, *Z. Naturforsch.* **29a**, 445 [1974].

¹⁷ P. Morel u. P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **125**, 1263 [1962].

¹⁸ P. N. Trofimenkoff u. J. P. Cabotte, *Phys. Rev. B* **1**, 1136 [1970].

¹⁹ N. V. Zavaritskii, E. S. Itskevich u. A. N. Voronovskii, *Sov. Phys. JETP* **33**, 762 [1971].

²⁰ N. B. Brandt, N. I. Ginzburg, T. A. Ignateva, B. G. Lazarev, L. S. Lazareva u. V. I. Makarov, *Sov. Phys. JETP* **22**, 61 [1966].

²¹ V. I. Makarov u. V. G. Baryakhtar, *Sov. Phys. JETP* **21**, 1151 [1965].

²² J. W. Garland, K. H. Bennemann u. F. M. Mueller, *Phys. Rev. Letters* **21**, 1315 [1968].

²³ G. Bergmann, *Phys. Rev.* **33**, 3797 [1971].

²⁴ W. Kessel, PTB-Bericht-W 1-W 2, Braunschweig 1973.