

$$\partial T / \partial x_2 \ll \partial T / \partial x_1,$$

wenn

- a) der elektronische Anteil der Wärmeleitfähigkeit klein gegenüber der Isolator-Gitterleitfähigkeit ist, $\kappa_{e,ij} \ll \kappa_g^{(0)}$, und diese nicht wesentlich durch die Streuung von Phononen und Elektronen reduziert wird, $\delta \kappa_{g,ij} \ll \kappa_g^{(0)}$,
- b) die Effekte in starken magnetischen Feldern untersucht werden. Im $\lim H = \infty$ verschwinden $\kappa_{e,ij}$ und $\delta \kappa_{g,ij}$ für $i \neq j$.

In nichtentarteten Halbleitern beträgt bei tiefen Temperaturen der elektronische Anteil der Wärmeleitfähigkeit weniger als 1% der Isolator-Gitterleitfähigkeit. Dagegen ist $\delta \kappa_{g,ij}$ nun in den reinen

Halbleitern ($n < 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) wesentlich kleiner als $\kappa_g^{(0)}$. In dotierten Halbleitern sollte $\kappa_g^{(0)}$ durch Streuung von Phononen an Elektronen meßbar reduziert werden und nach Maßgabe dieser Reduktion eine transversale Temperaturdifferenz auftreten, sofern die thermomagnetischen Effekte, wie es im allgemeinen der Fall ist, adiabatisch gemessen werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Teil der quantitativen Ergebnisse mit einer programmgesteuerten elektronischen Ziffernmaschine (PERM, T.H. München) berechnet. Für die Anleitung zum Programmieren der Parameterintegrale $K_0^{(n)}$, $K_p^{(n)}$ und für die freundliche Hilfe bei der Durchführung der Rechnungen möchte ich den Herren Priv.-Doz. Dr. BAUER, Dr. SAMELSON und insbesondere Dr. SCHECHER aufrichtig danken.

Nicht-Supraleiter bei tiefen Temperaturen

Von HERMANN WEYERER

(Z. Naturforsch. 13 a, 402—404 [1958]; eingegangen am 13. März 1958)

Ausgehend von Überlegungen zur Supraleitung² wird das Elektronenpaarmodell^{2a} auch zur Erklärung einiger Erscheinungen von Nicht-Supraleitern bei tiefen Temperaturen verwendet. Die Widerstandsanomalien finden hierbei eine qualitative Deutung; die zu einem Wiederanstieg des elektrischen Widerstandes führenden Beimengungen werden in Übereinstimmung mit dem Experiment festgelegt, die Grenze zur Supraleitung hin aufgezeigt. Auf Grund von Meßergebnissen⁸ erscheint es möglich, die Ferromagnetika, welche ja bereits als Beimengungen zu einem Nicht-Supraleiter die Minimumanomalien herbeiführen, unter sehr speziellen Bedingungen zu einer Supraleitung zu veranlassen.

Die Vermutung, daß die Supraleitung mit den Widerstandsanomalien von Nicht-Supraleitern bei tiefen Temperaturen irgendwie zusammenhängen könnte, wurde schon mehrmals geäußert¹. Im Anschluß an den Deutungsversuch der Supraleitung durch ein Elektronenpaarmodell² tritt nun die Frage auf, ob sich dieses Modell auch hier sinngemäß anwenden läßt. Weil der plötzliche Widerstandsabfall im Supraleiter erst nach Überschreiten der kritischen Elektronenpaar-Dichte $n_g(\text{cm}^{-3})$ eintritt, ist sofort der Hinweis gegeben, daß diese Grenzzahl n_g bei den im normalleitenden Zustand verharrenden Metallen nicht erreicht sein könnte. Gestützt wird diese Vermutung u. a. dadurch, daß die Alkalimetalle und Edelmetalle (großer Reinheit), welche kein Widerstandsminimum ausbilden¹, bis zu Temperaturen von mindestens 0,1 °K herab auch keine Supraeigenschaften zeigen. Daß andererseits eine Tendenz zur

Supraleitung hin besteht, darf z. B. aus dem gemessenen Abfall der spezifischen Wärme geschlossen werden: An Ag wurde oberhalb $T \approx 4^\circ \text{K}$ eine breite Übergangskurve beobachtet³. Man kann sie als unterdrücktes und verbreitertes „Sprungintervall“ auffassen, bei welchem also der Lawinenmechanismus des Phasenüberganges Normalphase – Supraphase ausbleibt. Auch andere Erscheinungen, wie z. B. die Abschwächung der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes im Bereich tiefer Temperaturen können in diesem Sinn gedeutet werden.

Widerstandsminimum

Während sich der elektrische Widerstand bei Proben aus Ag und Au (vielleicht auch Cu, Mg, Ni), falls sie in einem Zustand großen Reinheitsgrades

* Braunschweig, Bundesallee 100.

¹ D. K. C. MACDONALD, Hdb. Phys. 14, 152 ff. u. 188 ff. [1956].

² H. WEYERER, Z. Naturforsch. 13 a, 286 [1958].

^{2a} Es wurde in der bereits zitierten Arbeit² entwickelt.

³ W. H. KEESOM u. J. A. KOK, Physica 1, 770 [1934].



vorliegen, mit fallender Temperatur einem konstanten Wert nähert, tritt ein Wiederansteigen des Widerstandes auf, wenn als zweite Komponente Mn, Fe, Co; Ga, In; C, Si, Ge, Sn, Pb oder Bi enthalten ist¹. Hier handelt es sich also um Elemente mit nicht abgeschlossener p- und d-Schale; gerade sie sind nach² zu einer Elektronenpaarbildung fähig. Mit Ausnahme der ersten (paramagnetischen) Gruppe sind sie als Supraleiter oder als Bestandteile von supraleitenden Verbindungen bekannt. Werden als Beimengungen aber Ag, Au und Ni zulegiert, so bleibt die Minimumanomalie aus. Diese Elemente besitzen (praktisch) ein s-Elektron; bei ihnen ist nachgewiesen, daß sie bis herab zu 0,05 °K nicht supraleitend werden. Berücksichtigt man noch den Befund, daß die Nicht-Supraleiter Au und Bi eine supraleitende Verbindung Au_2Bi ausbilden, so wird man zu folgender Erklärung veranlaßt:

Das Widerstandsminimum bei $T = T_m$ kommt dadurch zustande, daß die Zahl der Elektronenpaare zur Supraleitung noch nicht ausreicht ($n < n_g$) und daß ihre Beweglichkeit mit sinkender Temperatur abnimmt; diese wird durch ein angelegtes elektrisches Feld von einer bestimmten Mindestgröße an gefördert (s. auch nächsten Abschnitt).

Im Nicht-Supraleiter (Alkali-, Edelmetalle) ver helfen die zulegierten p- und d-Elektronenspende zu einer Elektronenpaarbildung. Die Elektronenpaare, von denen stets ein von der Gittertemperatur abhängiger Bruchteil dissoziiert ist, vermögen unter dem Einfluß von Gitterstößen zu wandern. Bezeichnet man ihre Platzwechsel- oder Diffusionsenergie mit E_m und setzt sie mit kT_m gleich, so folgt nach bekannten Überlegungen⁴ für die Verweilzeit τ in ihren (abgeschirmten) „Potentialtälern“ bzw. für die mittlere Diffusionsgeschwindigkeit v

$$\tau = \tau_0 e^{T_m/T} \quad \text{bzw.} \quad v = v_0 e^{-T_m/T}.$$

Die Wahrscheinlichkeit für einen schrittweisen Platzwechsel nimmt also exponentiell mit der Temperatur zu. Der Selbstdiffusionskoeffizient⁴ $D_0 = D e^{E_m/kT} = l^2/6 \tau_0$ erhält mit der freien Weglänge $l = 10^{-6}$ cm angenähert den Wert $10^{-12}/6 \cdot 10^{-13} \sim 1$ cm/s, eine Größe, die z.B. als Wachstumsgeschwindigkeit supraleitender Lamellen in Erscheinung tritt². Nach diesen Überlegungen müßte die Minimumtemperatur $T_m \leq T_s$ der Größenordnung nach mit den Werten

der Sprungtemperaturen T_s der Supraleitung übereinstimmen, was auch experimentell bestätigt ist.

Bei tiefsten Temperaturen strebt $D \rightarrow 0$ und $v \rightarrow 0$; die noch angeregte Gitterenergie beträgt 10^{10} bis 10^{11} Hz, entsprechend 10^{-17} bis 10^{-16} erg. Die Elektronenpaare frieren fest; dabei üben sie auf ihre Umgebung polarisierende Kräfte aus. Dieser Zustand dürfte das Bestreben haben, einen Ordnungsgrad auszubilden, der sich schließlich wie eine Art Überstruktur im Gitter auswirken kann. Grob formuliert: Die von je einem Atom stammenden Elektronen befinden sich beide als Elektronenpaar bei einem einzigen Gitteratom. Sie gehen für die elektrische Leitfähigkeit und auch für die Zahl der beweglichen Elektronenpaare verloren. Daher nimmt mit sinkender Temperatur die elektrische Leitfähigkeit mit $e^{-E_m/kT}$ ab oder der elektrische Widerstand R mit $R/R_m \sim e^{\text{const}/T}$ halbleiterähnlich zu. Diese Abhängigkeit kann durch die Messungen⁵ an Au unterhalb von 2 °K als recht gut bestätigt angesehen werden. Möglicherweise führt nicht nur eine Zulegierung zur Ausbildung des Widerstandsminimums, sondern auch das Einbringen von Fehlstellen in den reinen Nicht-Supraleiter. Vergleiche in diesem Zusammenhang z.B. die Arbeiten von HILSCH und Mitarbeiter⁶. Es ist ja im allgemeinen die Möglichkeit zur lokalen Elektronenpaarbildung an Fehlstellen größer als im regelmäßig aufgebauten Gitter. Für $T \rightarrow 0$ schließlich fällt, letztlich wegen des PAULI-Prinzips, auch dieser Zusatzwiderstand ab, so daß neben dem Widerstandsminimum bei T_m noch ein Maximum bei $T < T_m$ ausgebildet oder angedeutet wird.

Die Minimumtemperatur T_m und gleichzeitig der Minimumwiderstand R_m wachsen zunächst mit größer werdendem Prozentsatz an Beimengungen an, entsprechend der zunehmenden Zahl an (fixierten) Elektronenpaaren mit ihrer mehr und mehr ausgeprägten „Überstruktur“. Doch tritt bereits bei rund 0,01 At.-% eine eigenartige Sättigungserscheinung auf: Die Widerstandsanomalien bilden sich bei weiterhin gesteigerter Zulegierung wieder zurück¹. Nun ist es recht schwierig, die wirklich verfügbare Elektronenzahl in jedem Fall abzuschätzen; sie hängt von vielen Faktoren ab (Elektronenaffinität und Lage der Partner im Periodischen System, Gitterbau und Fehl Ordnungsgrad). Immerhin aber wird eine starke Energieabhängigkeit existieren. Denn die Beimengun-

⁴ J. I. FRENKEL, Statistische Physik, Akademie-Verlag, Berlin 1957.

⁵ A. J. CROFT, E. A. FAULKNER, J. HATTON u. E. F. W. SEYMOUR, Phil. Mag. 44, 289 [1953].

⁶ R. HILSCH u. W. BUCKEL, Z. Phys. 128, 324 [1950]; 146, 27 [1956].

gen verursachen nicht nur, bedingt durch das Lokalisieren von sonst frei beweglichen Elektronen, das Wiederansteigen des elektrischen Widerstandes; sie stellen gleichzeitig unabhängige Streuzentren dar, von denen zu erwarten ist, daß sie im Sinn einer Wiederherstellung des thermischen Gleichgewichts wirken müssen⁷. Ist ihr Bruchteil gleich demjenigen der effektiven Elektronen bei T_m , also gleich $T_m/T_F \sim 10^{-4}$ (kT_F FERMISCHE Grenzenergie, 1 Elektron pro Atom), so dürften sich, nach sehr grober Vereinfachung des Problems, beide Einflüsse die Waage halten. Diese rohe Abschätzung führt auf die richtige Größenordnung von rund 0,01%.

Mit einem Auftreten der supraleitenden Phase ist bei diesen geringen Zulegierungen noch nicht zu rechnen. Für $T = 10^\circ\text{K}$ beträgt ja die Grenzdicke $n_g \sim 10^{18}$ Elektronenpaare/cm³. Dieser Wert wird im allgemeinen erst bei einem höheren Prozentsatz an Beimengungen (bzw. bei einem größeren Fehlorderungsgrad des Gitters) erreicht sein, dessen Höhe wohl nur im Einzelfall abgeschätzt werden kann. Bei Au jedenfalls tritt Supraleitung bei einem Bi-Gehalt von 35 At.-% auf: Die Legierung Au₂Bi besitzt einen Sprungpunkt von 1,92 °K.

Ferromagnetika

Es überrascht, daß unter den zur Ausbildung eines Widerstandsminimums befähigten Beimengungen auch Fe, Co und Mn zu finden sind. Nach dem oben und in ² Gesagten läßt dies den Schluß zu, daß durch geeignete, wenn auch sehr spezielle Maßnahmen selbst den Ferromagnetika die Supraleitung aufgezwungen werden kann. In dieser Vermutung wird man z. B. durch Messungen⁸ bestärkt, welche an $2 \cdot 10^{-5}$ bis 10^{-6} cm dünnen Schichten aus Fe und Ge eine erhebliche Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes vom Meßstrom (0 bis 500 μA) feststellen. Die relative Widerstandsabnahme ist um so

deutlicher ausgeprägt, je dünner die Filme sind und je tiefer die Temperaturen liegen. Bei 1,4 °K und bei einer Belastung von 100 μA sank der elektrische Widerstand maximal auf 60% des mit 10 μA gemessenen Wertes ab. Es bietet sich die Deutung an, daß durch die Wirkung des Eigenstromes die ferromagnetische Spinkopplung der Elektronen (dann wohl die 3d–4s-Kopplung!) teilweise überwunden und die Möglichkeit zur Elektronenpaar-Bildung geschaffen worden ist. Voraussetzung ist, daß die Folien dicke etwa der Eindringtiefe δ entspricht².

Wenn vorliegende Deutung richtig ist, müßte dieser Effekt bis zur vollen Ausbildung der Supraleitung gesteigert werden können. Man bringt an derartigen Folien an einzelnen (aufeinanderfolgenden) Stellen zusätzliche („turbulente“) Verengungen oder flache Kerben an. Möglicherweise gelingt es dann, unterstützt durch Zugabe von geeigneten (etwa mit halbgefüllter d- oder p-Schale ausgestatteten) Elementen, die positive Austauschenergie der Ferromagnetika durch einen Lawinenmechanismus hinsichtlich einer Elektronenpaarbildung zu überwinden, womit die normalerweise verbotene Supraleitung erreicht wäre. Eine Entkopplung von ausgerichteten Elektronenspins müßte auch dadurch unterstützt werden können, daß durch ein Wechselfeld mit zeitlich abnehmender Intensität in der Probe die ferromagnetische Spinausrichtung gelöst wird. Es eröffnet sich hier auch der Weg über eine Auffüllung des 3d-Bandes, wodurch der Ferromagnetismus beseitigt wird, wie am Beispiel des Ni mit einer Zulegierung von 60% Cu nachgewiesen ist. Eine weitere Mischkristallbildung mittels suprafördernder Zusätze leitet schließlich, wie im ersten Abschnitt besprochen, ebenfalls zur Supraleitung hin.

Die ferromagnetische bzw. antiferromagnetische Spinausrichtung müßte sich also grundsätzlich unter Energieaufwand entkoppeln und in den spinabgesättigten Grundzustand der Supraleitung überführen lassen.

⁷ H. BETHE, Hdb. Physik 24/2, 509 ff., 540 ff. und 557 ff. [1933].

⁸ R. LAMBEIR, A. VAN ITTERBECK u. G. J. VAN DEN BERG, Physica 16, 907 [1950].