

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

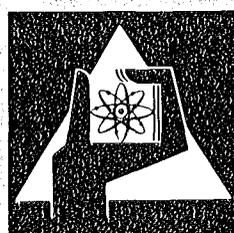
Juni 1975

KFK 2140

Institut für Angewandte Kernphysik

Tunneluntersuchungen an supraleitendem Niobkarbid

J. Geerk



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 2140

Institut für Angewandte Kernphysik

TUNNELUNTERSUCHUNGEN AN SUPRALEITENDEM NIOBKARBID⁺

Jochen Geerk

Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe

⁺von der Fakultät für Physik der Universität (TH), Karlsruhe
genehmigte Dissertation

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit werden Tunnelexperimente an der Übergangsmetal-
verbindung NbC, einem supraleitenden Hartstoff mit NaCl-Struktur
beschrieben.

Die Tunnelioden vom Typ NbC-Ox-Au wurden auf zonengeschmol-
zenem polykristallinem NbC einer Sprungtemperatur von 7,5 K herge-
stellt. Die für Tunnelexperimente wichtige saubere Oberfläche wurde
mit chemischen Präparationsmethoden hergestellt.

Zur Messung der zweiten Ableitung der Strom-Spannungscharakteristik
der Tunnelioden wurde ein Impedanznetzwerk entwickelt, das besonders
geringes Rauschen besitzt und für einen großen Widerstandsbereich der
Tunnelioden ($0.1 \Omega - 1 \text{ k}\Omega$) geeignet ist. Dieses Netzwerk wird in
der Arbeit eingehend beschrieben.

Die Messungen im Spannungsbereich der Energielücke ergaben für
die Energielücke Δ_0 Werte um 1.0 meV, für die Größe $\frac{2\Delta_0}{kT_c}$ ergaben
sich Werte, die nahe dem nach der BCS-Theorie zu erwartenden Werten
von 3,53 liegen.

Bei höheren Diodenspannungen wurden Abweichungen der gemessenen
Tunnelcharakteristik vom durch die BCS-Theorie beschriebenen Verlauf
gefunden. Diese Abweichungen, die durch Auswirkung der akustischen
Phononzustandsdichte von NbC in der effektiven Tunnelzustandsdichte
erklärt werden können, sind im Energiebereich der longitudinalen akus-
tischen Phononen wesentlich schwächer ausgeprägt als im Energiebereich
der transversalen akustischen Phononen. Im Energiebereich der optischen
Phononen konnten Effekte dieser Art nicht nachgewiesen werden.

Aus den Tunneldaten wurde durch Inversion der Selbstenergieglei-
chungen des stark koppelnden Supraleiters mit Hilfe des Rechenprogramms
von McMillan³⁰⁾ die Eliashbergfunktion $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ gewonnen. Für
das Coulombpseudopotential μ^+ ergab sich gegenüber einem nach Morel
und Anderson¹¹⁾ zu erwartenden Wert um 0,1 der reduzierte Wert von
0,040. Diese Abweichung wurde dadurch erklärt, daß bei

dem Tunnelexperiment $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ in gewissen Energiebereichen zu schwach gemessen wurde. Eine Abschätzung des möglichen Fehlers im gemessenen Verlauf von $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ wurde durchgeführt.

Die gemessene Funktion $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ wurde mit einer von Gompf et al.⁴⁶⁾ am NbC gemessenen Phononenzustandsdichte $F(\omega)$ verglichen. Der Quotient aus $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ und $F(\omega)$, der die Elektron-Phonon Kopplungsfunktion $\alpha^2(\omega)$ darstellt, zeigt bei der Energie 17 meV, in der Nähe des steilen Anstiegs von $F(\omega)$, einen etwa 4 meV breiten Peak; sonst zeigt $\alpha^2(\omega)$ einen vergleichsweise glatten Verlauf.

Die Funktion $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ ergab für die Elektron-Phonon Kopplungskonstante λ den Wert 0.51. Der aus T_c und Θ ⁵⁸⁾ nach Mc Millan³⁾ berechnete empirische Wert von λ beträgt 0,64. Damit konnte gezeigt werden, daß bei NbC die akustischen Phononen gegenüber den optischen Phononen den weitaus größten Beitrag zu λ liefern. Dies steht in Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Klein und Papaconstantopoulos⁵⁶⁾, die λ nach einer von Phillips⁵⁵⁾ vorgeschlagenen Erweiterung der Mc Millan-Theorie berechneten.

Es konnte gezeigt werden, daß die in dieser Arbeit gefundene Energieabhängigkeit von $\alpha^2(\omega)$ auf den Wert des mittleren Frequenzquadrates $\langle \omega^2 \rangle$ nur geringen Einfluß hat. Daher bleibt eine von Weber⁵⁾ gefundene Abweichung von einer von Mc Millan³⁾ aufgestellten empirischen Regel, welche in bestimmten Stoffklassen zwischen T_c und der mittleren Kraftkonstanten des Gitters eine feste Beziehung herstellt, weiterhin bestehen.

Tunneling Studies on Superconducting Niobium Carbide

ABSTRACT

In this work tunneling studies on the transition metal compound NbC, a superconducting refractory material, are described and discussed.

Tunneling diodes of the type NbC-Ox-Au were prepared on zone melted polycrystalline NbC with a transition temperature of about 7.5 K. A clean surface, an important condition for tunneling experiments, was produced by chemical preparation methods.

A reactance network suitable for the detailed study of the second derivative of the current-voltage characteristics of superconducting tunneling diodes was constructed. The uniqueness of the network lies in its low noise and in its applicability for a wide range of resistance of the tunneling diodes (0.1 Ω - 1 k Ω). The reactance network is described in detail.

For the energy gap Δ_0 of the NbC samples values of about 1.0 meV were found. The values for $\frac{2\Delta_0}{kT_c}$ were found to be quite close to the BCS-prediction of 3.53.

In the voltage region above the energy gap deviations of the measured tunneling characteristics from the BCS theory were detected. These deviations can be explained by the effect of the acoustic phonon density of states of NbC on the effective tunneling density of states. In the energy region of the optical phonons no structure in the tunneling density of states was detected.

The Eliashberg function $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ of NbC was obtained by analysis of the tunneling data using the computer program of Mc Millan³⁰⁾. The coulomb pseudo-potential μ^* was found to be 0.040, a value which is lower than the value of 0.1 proposed by Morel and Anderson¹¹⁾. It is believed, that this discrepancy is due to a weakening of the measured function $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ in certain energy regions. The possible error in the measured function $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ was estimated.

The function $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ was compared with the phonon density of states $F(\omega)$ of NbC measured by Gompf et al.⁴⁶⁾ and the electron-phonon coupling function $\alpha^2(\omega)$ was calculated.

$\alpha^2(\omega)$ shows at an energy of 17 meV, which is close to the steep increase of $F(\omega)$, a peak of a width of 4 meV. On the rest of the energy range $\alpha^2(\omega)$ shows a rather flat behaviour.

The electron-phonon coupling constant λ calculated from the measured function $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ was found to be 0.51. The value of 0.64 is expected on the basis of T_c and θ_D . This shows, that in NbC mainly the acoustic phonons determine λ . This conclusion is in accordance with the result of Klein and Papaconstantopoulos⁵⁶⁾, who calculated λ of NbC following a proposal of Phillips⁵⁵⁾.

Weber⁵⁾ found for the refractory materials with NaCl-structure a deviation from Mc Millan's³⁾ empirical rule, which connects in certain classes of materials T_c with the mean force constant of the lattice. The energy dependence of $\alpha^2(\omega)$ found in this work has only a small influence on the mean square frequency $\langle\omega^2\rangle$. Therefore the deviation of Mc Millan's rule found by Weber cannot be caused by a strongly energy dependent electron-phonon coupling function $\alpha^2(\omega)$.

INHALTSVERZEICHNIS	Seite
EINLEITUNG	1
1. THEORETISCHE GRUNDLAGEN	3
1.1 Theorie der Supraleitung	3
1.1.1 BCS-Theorie	3
1.1.2 Theorie des stark koppelnden Supraleiters	6
1.2 Theoretische Grundlagen der Tunnelmethode	10
1.2.1 Das Halbleitermodell	10
1.2.2 Der Tunneleffekt beim stark koppelnden Supraleiter	14
1.2.3 Die Abfragetiefe beim Tunnelexperiment	17
2. EXPERIMENTELLE TECHNIK	19
2.1 Herstellung der Tunneldioden	19
2.1.1 Diskussion der verschiedenen Herstellungsmethoden von Tunneldioden und ihrer Anwendbarkeit bei NbC	19
2.1.2 Herstellung der NbC-Proben und chemische Präparation der Oberfläche	21
2.1.3 Herstellung der Tunnelbarriere und der Gegenelektrode	23
2.2 Der Meßkryostat	24
2.3 Beschreibung der elektronischen Meßmethoden	25
2.3.1 Messung von dI/dV im Spannungsbereich der Energielücke	25
2.3.2 Meßverfahren zur Bestimmung der Phononenstruktur	27
2.3.2.1 Adler-Jackson-Brücke	27
2.3.2.2 Anordnung zur Messung der zweiten Ableitung der Diodencharakteristik	29
2.3.2.3 Beschreibung des Auswertungsverfahrens zur Bestimmung der Phononenstruktur	34
3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	37
3.1 Erfahrungen mit der Herstellungsmethode der Tunneldioden	37
3.2 Messungen im Spannungsbereich der Energielücke	39
3.3 Messungen im Spannungsbereich der Phononen	41
3.4 Ergebnisse der Auswertung mit dem Rechenprogramm von Mc Millan	44
3.5 Vergleich der gemessenen Funktion $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ mit Phononenfrequenzverteilungen	48

	Seite
3.6 Auswirkung der Energieabhängigkeit von $\alpha^2(\omega)$ bei der Berechnung von $N(0)\langle g^2 \rangle$	53
LITERATURVERZEICHNIS	58
ANHANG Beschreibung des Rechenprogramms von Mc Millan zur Inversion der Eliashberg-Gleichungen	61

EINLEITUNG

Die Karbide und Nitride der Übergangsmetalle der 4. bis 6. Gruppe weisen viele physikalische Eigenschaften auf, die diese Materialien sowohl in der Grundlagenforschung als auch im Bereich der Technik interessant erscheinen lassen. Wegen ihrer großen Härte heißen diese Verbindungen Hartstoffe. Sie stehen nicht nur aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften hervor, sondern auch dadurch, daß einige von ihnen Supraleiter mit Übergangstemperaturen oberhalb von 18 K sind.

Experimentelle Untersuchungen der Gitterdynamik kubischer Hartstoffe wurden zuerst von Smith und Gläser¹⁾ unternommen. Die gemessenen Dispersionskurven gleichen ungefähr denen von Alkalihalogeniden mit großer Massendifferenz. Bei den supraleitenden Hartstoffen wurden im Gegensatz zu solchen, bei denen bisher keine Supraleitung gefunden wurde, in den akustischen Phonon-Zweigen in eng begrenzten Bereichen der Brillouin-Zone charakteristische Anomalien gefunden. In einer theoretischen Untersuchung von Weber und Bilz²⁾ wurde eine Modellvorstellung erarbeitet, das Doppelschalenmodell, mit dessen Hilfe die Anomalien in den Dispersionskurven erklärt werden konnten. Es zeigte sich, daß die Anomalien durch eine für bestimmte Schwingungstypen auftretende Gitterinstabilität erzeugt werden.

Anhand der von Mc Millan³⁾ aufgestellten Formel für die Übergangstemperatur T_C zur Supraleitung läßt sich bei bekanntem T_C und bei bekannter Debyetemperatur die Elektron-Phonon Kopplungskonstante λ berechnen. Die Kopplungskonstante λ ist gegeben durch den Quotient aus η , einer hauptsächlich von den elektronischen Eigenschaften abhängigen Größe, und $M\langle\omega^2\rangle$, einer gemittelten Kraftkonstanten der Ion-Ion Wechselwirkung. η sollte innerhalb einer Stoffklasse weitgehend konstant bleiben, falls die Elektron-Phonon Kopplungsfunktion $\alpha^2(\omega)$ von ω unabhängig ist. Bei einigen Supraleitern der Nichtübergangsmetalle ist $\alpha^2(\omega)$ tatsächlich nur schwach frequenzabhängig, wie Vergleiche der aus Tunnelmessungen gewonnenen Größe $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ mit den mit Hilfe von Neutronenstreuexperimenten ermittelten Phononenfrequenzverteilungen $F(\omega)$ zeigten. Die Phononenfrequenzverteilungen einiger Hartstoffe wurden von Weber et al.²⁾ berechnet, und zwar unter Anpassung der gerechneten Dispersionskurven an die Meßpunkte von Smith und Gläser.

Später gelang Gompf et al.⁴⁾ die direkte Messung der Phononenzustandsdichte einiger Hartstoffe mittels Neutronenstreuung. Die anhand der Frequenzverteilung ermittelten Kraftkonstanten $M\langle\omega^2\rangle$ waren bei den Hartstoffen mit hoher Sprungtemperatur, z.B. NbC und NbN, bei weitem nicht klein genug, um deren λ Werte zu erklären. In der Stoffklasse der Hartstoffe scheint also η nicht mehr konstant zu sein. Dies deutet darauf hin, daß Hartstoffe mit hohem T_c eine stark frequenzabhängige Funktion $\alpha^2(\omega)$ besitzen. Man kann weiter fragen, ob $\alpha^2(\omega)$ besonders starke Strukturen in den Frequenzbereichen aufweist, in denen bei den Dispersionskurven das soft-mode Verhalten auftritt.

Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, mit Hilfe von Tunnelmessungen an NbC die Funktion $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ zu bestimmen, so daß durch Vergleich mit der aus Neutronenstreuexperimenten bestimmten Größe $F(\omega)$ Aussagen über den Verlauf von $\alpha^2(\omega)$ gemacht werden können.

In Teil 1.1 dieser Arbeit werden die für Tunnelexperimente wichtigen Beziehungen der BCS-Theorie erläutert. Teil 1.2 behandelt die Gap-Gleichungen von Eliashberg, die den Zusammenhang zwischen dem komplexen, frequenzabhängigen Energiegap $\Delta(\omega)$ und $\alpha^2(\omega) \cdot F(\omega)$ beschreiben. Im Teil 1.3 wird gezeigt, auf welche Weise mit Hilfe von Tunnelexperimenten der Verlauf von $\Delta(\omega)$ gewonnen werden kann. In diesem Teil wird auch das Problem der Abfragetiefe bei Tunnelexperimenten angedeutet.

Nach Diskussion der Probleme der Herstellung von Tunneln, die sich speziell bei den Hartstoffen ergeben, werden in Teil 2.1 die in dieser Arbeit angewandten Herstellungsmethoden erklärt. In Teil 2.2 werden die elektronischen Meßmethoden erläutert, mit deren Hilfe die schwachen, durch Phononeneffekte hervorgerufene Strukturen in der Tunnelzustandsdichte gemessen werden können.

Teil 3. zeigt die an NbC gewonnenen Ergebnisse. Es werden die Werte λ und μ^+ diskutiert, die durch Auswertung der Tunneldaten mit dem Rechenprogramm von Mc Millan ermittelt wurden. Die ebenfalls auf diese Weise gewonnene Funktion $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ wird sowohl mit einer von Weber⁵⁾ berechneten als auch mit einer von Gompf et al.⁴⁾ gemessenen Phononenfrequenzverteilung $F(\omega)$ verglichen.

1. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

1.1 Theorie der Supraleitung

1.1.1 BCS-Theorie

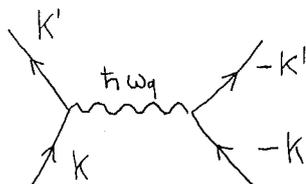
Mit Hilfe der mikroskopischen Theorie der Supraleitung von Bardeen, Cooper und Schrieffer (BCS)⁶⁾ können viele Effekte der Supraleitung befriedigend erklärt werden. Die BCS-Theorie ist auf eine attraktive Wechselwirkung zwischen Elektronen in der Nähe der Fermikante begründet. Ursache dieser Anziehung ist die Elektron-Phonon-Kopplung. Vor Erscheinen der BCS-Theorie hatte schon Cooper⁷⁾ gezeigt, daß zwei energetisch über dem Fermi-see liegende Elektronen einen gebundenen Paarzustand bilden, wenn zwischen ihnen ein anziehendes Potential wirksam ist. Die Energie dieses Paarzustandes liegt unterhalb der des Fermigrundzustands. BCS zeigten dann durch ihr "BCS-Matrix Argument", daß auch die Energie eines Vielelektronensystems bei Anwesenheit einer attraktiven Wechselwirkung zwischen den Elektronen unterhalb des Fermigrundzustands liegt. Der Grundzustand eines Supraleiters wurde von BCS durch eine Linearkombination von Zuständen des Normalleiters gebildet. In diesem Grundzustand sind die Zustände der Einzelelektronen paarweise besetzt. Die Elektronen eines Pairs besitzen entgegengesetzten Spin und Impuls ($\underline{K}\uparrow, -\underline{K}\downarrow$).

Für die Supraleitung interessiert nur derjenige Teil des gesamten Hamiltonoperators, der auf die Elektronenpaare wirkt. Er ergibt sich in der BCS-Theorie zu

$$H = \sum_{\underline{K}\downarrow} \epsilon_{\underline{K}} C_{\underline{K}\downarrow}^{\dagger} C_{\underline{K}\downarrow} + \sum_{\underline{K}\underline{K}'} V_{\underline{K}\underline{K}'} C_{\underline{K}'\uparrow}^{\dagger} C_{-\underline{K}'\downarrow}^{\dagger} C_{-\underline{K}\downarrow} C_{\underline{K}\uparrow}$$

$C_{\underline{K}\downarrow}^{\dagger}$ und $C_{\underline{K}\downarrow}$ sind die herkömmlichen Fermi-Dirac Elektronenerzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Blochzustände des Impulses \underline{K} und des Spins \downarrow .

$\epsilon_{\underline{K}}$ ist die renormierte Blochenergie, $V_{\underline{K}\underline{K}'}$ ist das Matrixelement der effektiven Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Der Feynman-Graph des zweiten Terms von H ist



Ein Elektronenpaar $(K, -K)$ tauscht ein virtuelles Phonon der Energie $\hbar\omega_q$ aus und streut in den Paarzustand $(K', -K')$. Die Spinindizes sind zur Vereinfachung weggelassen.

Das Matrixelement der Paarstreuung $V_{KK'}$ setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Der eine Teil ist meist attraktiv und wird durch die Elektron-Phonon-Kopplung erzeugt, der andere Teil (V^C) ist repulsiv und wird durch die abgeschirmte Coulombwechselwirkung der Elektronen untereinander erzeugt.

$$(1) \quad V_{KK'} = V_{KK'}^{e-p} + V^C$$

Ein Ausdruck für $V_{KK'}^{e-p}$ wurde zuerst von Fröhlich⁸⁾ aufgestellt:

$$(2) \quad V_{KK'}^{e-p} = \frac{2\hbar\omega_q |M_q|^2}{(\epsilon_K - \epsilon_{K+q})^2 - (\hbar\omega_q)^2}$$

q ist der Impuls des ausgetauschten virtuellen Phonons, $\hbar\omega_q$ ist seine Energie. M_q ist das Matrixelement der Elektron-Phonon-Kopplung. Falls $|\epsilon_K - \epsilon_{K+q}| < \hbar\omega_q$ ist, ist $V_{KK'}^{e-p}$ negativ.

Das Matrixelement V^C der Coulombwechselwirkung ist in dem für die Supraleitung wichtigen Energiebereich nahe der Fermikante praktisch energie- und impulsunabhängig.

Der Einfachheit halber setzten BCS

$$V_{KK'} = -V \quad \text{für} \quad -\hbar\omega_0 < \epsilon_K < \hbar\omega_0$$
$$= 0 \quad \text{sonst}$$

ω_0 ist eine feste Phononenfrequenz. BCS approximierten also das Phononenfrequenzspektrum durch ein Einsteinspektrum und setzten außerdem $\epsilon_K - \epsilon_{K+q} = 0$. Die Rechnung von BCS stellt daher eine gute Näherung dar für Supraleiter mit hohem ω_0 , also hoher Debyetemperatur und geringer Elektron-Phonon Kopplung, damit $\epsilon_K - \epsilon_{K+q}$ klein bleibt. Solche Supraleiter heißen schwach koppelnde Supraleiter.

Im Folgenden sind einige vor allem für Tunnelexperimente wichtige Eigenschaften des Supraleiters aufgezählt, die sich aus der BCS-Theorie ergeben.

Die Quasiteilchen des Supraleiters folgen innerhalb der Grenzen $-\hbar\omega_0 < \epsilon_K < \hbar\omega_0$ dem Dispersionsgesetz:

$$(3) \quad E_K = (\epsilon_K^2 + \Delta^2)^{1/2}, \quad \Delta = \text{const.}$$

Hieraus folgt, daß das Anregungsspektrum des Supraleiters eine Energielücke der Größe Δ besitzt. Für $T = 0$ wird $\Delta = \Delta_0$ und ist mit V durch die Integralgleichung

$$(4) \quad \frac{2}{V} = \sum_K \frac{1}{(\epsilon_K^2 + \Delta_0^2)^{1/2}}$$

verknüpft.

Nimmt man an, daß die elektronische Zustandsdichte $D(E)$ des Metalls im normalleitenden Zustand innerhalb des Energiebereichs $-\hbar\omega_0 < \epsilon_K < \hbar\omega_0$ energieunabhängig ist, so folgt für $D(E_F) \equiv N(0)$ aus Gleichung (4)

$$(5) \quad \Delta_0 = \hbar\omega_0 / \sinh \left[\frac{1}{N(0)V} \right]$$

Aus (4) läßt sich die Zustandsdichte $N(E)$ der Quasiteilchen des Supraleiters bestimmen:

$$(6) \quad N(E) = N(0) \frac{|E|}{(E^2 - \Delta_0^2)^{1/2}}$$

Bei $E = \Delta_0$ ist die Zustandsdichte singulär, bei $E \gg \Delta_0$ wird die Zustandsdichte gleich der des Normalleiters.

Bei endlichen Temperaturen wird (4) zu

$$(7) \quad \frac{2}{V} = \sum_K \frac{1}{(\epsilon_K^2 + \Delta^2)^{1/2}} (1 - 2 \cdot F((\epsilon_K^2 + \Delta^2)^{1/2}))$$

$F(E)$ ist die Fermiverteilung. Aus (7) läßt sich das Gap Δ als Funktion der Temperatur bestimmen. Die gestrichelte Kurve in Abb. 17 zeigt den Verlauf des reduzierten Gaps als Funktion der reduzierten Temperatur.

Die Sprungtemperatur T_c des Supraleiters läßt sich aus (7) mit der Bedingung $\Delta = 0$ bestimmen. Es ergibt sich

$$(8) \quad K_B T_c = 1,14 \hbar \omega_0 \exp \left(- \frac{1}{N(0)V} \right)$$

K_B ist die Boltzmann Konstante.

Aus (8) und (5) folgt die wichtige Beziehung

$$(9) \quad \frac{2\Delta_0}{K_B T_c} = 3,53$$

Gleichung (9) läßt sich an vielen Supraleitern experimentell nachprüfen. Bei den Supraleitern, die die Voraussetzungen der BCS-Theorie nur schlecht erfüllen, also bei den stark koppelnden Supraleitern, liegt $\frac{2\Delta_0}{K_B T_c}$ stets höher als der BCS-Wert. Z.B. erhält man für Pb den Wert 4,3, für Nb den Wert 3,9 und für Hg den Wert 4,6. Bei den meisten Hochtemperatursupraleitern, darunter versteht man Supraleiter mit Sprungtemperaturen über 15 K, liegt $\frac{2\Delta_0}{K_B T_c}$ über 4,0. Diese Abweichungen von den BCS-Voraussagen, sowie Abweichungen beim Isotopeneffekt, Abweichungen vom BCS-Verlauf der Zustandsdichte (Gleichung (6)), Abweichungen vom Verlauf des kritischen Magnetfeldes H_{c2} als Funktion der Temperatur, die gerade bei den für die Anwendung interessanten Hochtemperatursupraleitern auftraten, führten dazu, eine Theorie für starkkoppelnde Supraleiter zu entwickeln.

1.1.2 Theorie des stark koppelnden Supraleiters

Eine Theorie des stark koppelnden Supraleiters muß die echte Energieabhängigkeit des Matrixelementes $V_{KK'}^{e-p}$ (Gleichung (3)) berücksichtigen. Der Verlauf von $V_{KK'}$ als Funktion von $\Delta E = \epsilon_K - \epsilon_{K+q}$ hat für festes $\hbar \omega_q$ einen Resonanzcharakter. Abb. 1 zeigt den Verlauf von $V_{KK'}$ als Funktion von ΔE für ein Einsteinspektrum. Liegt ΔE oberhalb der Energie des ausgetauschten virtuellen Phonons ω_0 , so wirkt $V_{KK'}$ abstoßend. Der gestrichelte Verlauf

deutet die Näherung für V_{KK} an, die die BCS-Theorie verwendet.

Zur physikalischen Erklärung des Resonanzverhaltens wird oft der Vergleich mit einer erzwungenen Schwingung gezogen: Liegt die der zwischen den Elektronen ausgetauschte Energie ΔE entsprechende Frequenz unterhalb der Frequenz der Gitterschwingung, so schwingt das Gitter in Phase mit, und zwischen den Elektronen herrscht Anziehung, die sich bei der Annäherung an die Resonanzfrequenz noch verstärkt. Überschreitet ΔE die Resonanzfrequenz, so schwingt das Gitter gegenphasig, und es setzt Abstoßung ein. Wird ΔE sehr groß im Vergleich zu $\hbar\omega_0$, so vermag das Gitter der Schwingung nicht mehr zu folgen, die Elektron-Phonon-Kopplung verschwindet, und als Wechselwirkungspotential zwischen den Elektronen bleibt das abstoßend wirkende, abgeschirmte Coulombpotential V^C übrig.

Ein großer Anteil der Paarbindungsenergie wird durch das starke Absinken von V_{KK} in der Nähe der Resonanz, also durch Energieüberträge ΔE der Größenordnung $\hbar\omega_q$ erzeugt. Liegt $\hbar\omega_q$ in der Nähe der Debyeenergie $\hbar\omega_D$ des Gitters, so kann, da bei Supraleitern mit starker Elektron-Phonon-Kopplung die Lebensdauer der Quasiteilchen mit $E = \hbar\omega_D$ sehr kurz ist, die der Lebensdauer entsprechende Energieunschärfe vergleichbar groß werden mit ΔE . Das Quasiteilchenbild der BCS-Theorie ist daher bei stark koppelnden Supraleitern unter Umständen nicht mehr anwendbar. Eine weitere wichtige Eigenschaft einer Theorie des stark koppelnden Supraleiters ist die Berücksichtigung von Retardierungseffekten, d.h. von Laufzeiteffekten der virtuellen Phononen.

Eine Theorie des stark koppelnden Supraleiters, die alle oben genannten Anforderungen erfüllt, wurde 1959 von Eliashberg⁹⁾ veröffentlicht. Eliashberg bediente sich bei seiner Theorie der Greensfunktionsmethode. Er berechnete die Greensfunktion des stark koppelnden Supraleiters durch Störungsrechnung, bei der als nullte Näherung der BCS-Grundzustand verwendet wurde. Der Entwicklungsparameter war $\frac{\hbar\omega_D}{E_F}$. Diese Größe liegt bei den meisten Metallen zwischen 10^{-1} und 10^{-2} . Migdal¹⁰⁾ hatte schon vorher gezeigt, daß über eine Störungsrechnung mit diesem Entwicklungsparameter aufgestellte Ausdrücke für die Elektron-Phonon-Kopplung auch im Falle starker Kopplung rasch konvergieren.

Mit Hilfe der Greensfunktion berechnete Eliashberg die Selbstenergie und das Energiegap des Supraleiters. Unter der Annahme, daß die Anisotropie der Fermifläche nicht ins Gewicht fällt, gelten nach Eliashberg bei $T = 0$ für das energieabhängige Gap $\Delta(\omega)$ folgende gekoppelte Integralgleichungen, die auch Eliashberggleichungen genannt werden:

$$\Delta(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} \int_{\Delta_0}^{\infty} d\omega' \operatorname{Re} \int \frac{\Delta'}{(\omega'^2 - \omega'^2)^{1/2}} \mathcal{I} \\ \times \int_0^{\infty} d\omega_0 \alpha^2(\omega_0) F(\omega_0) \left(\frac{1}{\omega' + \omega - \omega_0 - i\delta} - \frac{1}{\omega' - \omega + \omega_0 - i\delta} \right) \\ - \frac{\mu^+}{Z(\omega)} \int_{\Delta_0}^{\omega_C} d\omega' \operatorname{Re} \int \frac{\Delta'}{(\omega'^2 - \Delta'^2)^{1/2}} \mathcal{I}$$

$$\int [1 - Z(\omega)] \mathcal{I} \omega = \int_{\Delta_0}^{\infty} d\omega' \operatorname{Re} \int \frac{\omega'}{(\omega'^2 - \Delta'^2)^{1/2}} \mathcal{I} \\ \times \int_0^{\infty} d\omega_0 \alpha^2(\omega_0) F(\omega_0) \left(\frac{1}{\omega' + \omega - \omega_0 - i\delta} - \frac{1}{\omega' - \omega + \omega_0 - i\delta} \right)$$

- ω ist die von der Fermikante aus gemessene Energie. ($\hbar = 1$)
 $Z(\omega)$ ist die frequenzabhängige, komplexe Renormierungsfunktion.
 $\Delta(\omega)$ ist die frequenzabhängige, komplexe Energiegapfunktion.
 $F(\omega)$ ist die Phononenzustandsdichte.
 $\alpha^2(\omega)$ ist reell und beschreibt die Elektron-Phonon-Kopplung.
 μ^+ ist eine dimensionslose, energieunabhängige und reelle Größe, die die Stärke der Coulombabstoßung zwischen den Elektronen beschreibt.
 μ^+ ist gegeben durch

$$\mu^+ = \frac{N(0) \langle V \rangle_s}{1 + N(0) \langle V \rangle_s \ln \left(\frac{E_F}{\omega_C} \right)}$$

und es gilt

$$N(0) \langle V \rangle_s = a^2 \ln \left(\frac{1+a^2}{a^2} \right)$$

mit

$$a = \frac{K_S}{2K_F}$$

K_F ist die Fermiwellenzahl und K_S ist die reziproke Thomas-Fermiabschirmlänge des abgeschirmten Coulombpotentials.

Nach Morel und Anderson¹¹⁾ liegt μ^+ bei den meisten Supraleitern bei Werten um 0,1 .

ω_C ist eine obere Abschneideenergie. Oberhalb ω_C verschwindet $Z(\omega)$, d.h. Renormierungseffekte der Elektron-Phonon-Wechselwirkung werden vernachlässigbar. Meist wird $\omega_C = 10 \omega_D$ gesetzt.

Im Verlauf des Realteiles von $\Delta(\omega)$, der die energieabhängige Paarbindungsenergie darstellt, als Funktion der Energie ω spiegelt sich der Verlauf von $V_{KK'}$ als Funktion von ΔE wider. Der Grund dafür ist, daß bei einem virtuellen Phononenaustauschprozeß, falls $E_{K+q} < E_K$ ist, der Endzustand E_{K+q} mit hoher Wahrscheinlichkeit bei $E_{K+q} = \Delta_0$ liegt, da hier die Dichte der Endzustände singulär ist. Ebenso liegt für einen Prozeß mit $E_{K+q} > E_K$ der Anfangszustand E_K mit hoher Wahrscheinlichkeit bei $E_K = \Delta_0$. Also gilt für die wahrscheinlichsten Streuprozesse

$$\Delta E = \omega - \Delta_0 = \bar{\omega}$$

Abb.2 zeigt schematisch den Verlauf von $\text{Re}\Delta(\omega) = \Delta_1(\omega)$ und $\text{Im}\Delta(\omega) = \Delta_2(\omega)$ als Funktion von $\bar{\omega}$, falls $\alpha^2(\bar{\omega}) F(\bar{\omega})$ ein Einsteinspektrum ist mit einem Peak bei ω_0 . Für $\bar{\omega}$ unterhalb von ω_0 ist $V_{KK'}$ negativ, es besteht Anziehung zwischen den Elektronen und der Realteil des Gaps ist positiv. Δ_1 hat für $\omega = \Delta_0$ den Wert Δ_0 und ist für $\omega \ll \omega_0$ energieunabhängig wie es auch in der BCS-Theorie der Fall ist. Bei Energien oberhalb ω_0 wird Δ_1 negativ, da hier $V_{KK'}$ positiv wird durch Überwiegen der Coulombabstoßung. Der Imaginärteil des Gaps beschreibt Dämpfungseffekte und ist daher eine integrale Eigenschaft von $\alpha^2 F$. Also wird Δ_2 in der Nähe der oberen Grenzenergie des Peaks in $\alpha^2 F$ maximal.

Bei einem realen Phononenspektrum ergeben sich die Verläufe von Δ_1 und Δ_2 durch Überlagerung der Resonanzen bei der Vielzahl der einzelnen Phononenfrequenzen. Abb.3 zeigt Δ_1 und Δ_2 als Funktion von $\bar{\omega}$ unter Voraussetzung eines realen Phononenspektrums. Schrieffer, Scalapino und Wilkins¹²⁾

simulierten $\alpha^2(\bar{\omega}) F(\bar{\omega})$ von Pb durch zwei Lorentzpeaks bei 3,5 und 9 meV und berechneten mit Hilfe der Eliashberggleichungen die Gapfunktion $\Delta(\omega)$. Grob betrachtet, beschreibt Δ_2 ein breites Maximum, wobei die Breite dieses Maximums vergleichbar groß ist mit der Energie der maximalen Phononenfrequenz. Die Energieunschärfe der Anregungszustände der Elektronenpaare ist also vergleichbar groß mit der Energie der Anregungszustände selbst. Dies ist ein sichtbarer Beweis dafür, daß, wie schon weiter oben gesagt, beim stark koppelnden Supraleiter das Quasiteilchenbild der BCS-Theorie versagt.

Da mit Hilfe der Eliashberggleichungen bei bekannten $\alpha^2 F$ die Gapfunktion $\Delta(\omega)$ berechnet werden kann, ist auch der umgekehrte Weg möglich, nämlich die Berechnung von $\alpha^2 F$ aus dem gemessenen Verlauf von Δ_1 und Δ_2 . Dies ist eine sehr wichtige Anwendungsmöglichkeit der Eliashberggleichungen, da bei vielen Supraleitern über den Verlauf von Δ_1 und Δ_2 mit Hilfe der Tunnelmethode Aussagen gemacht werden können; hierauf wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen.

1.2 Theoretische Grundlagen der Tunnelmethode

1.2.1 Das Halbleitermodell

Eine der elegantesten und genauesten Methoden zur Messung des Energiegaps und der Zustandsdichte von Supraleitern ist die Tunnelmethode. Im Experiment wird ein Metall-Isolator-Metall (abgekürzt: M-I-M) "Sandwich" hergestellt durch Oxidation einer Metalloberfläche zur Bildung einer Isolationsschicht, auf welche dann das zweite Metall aufgedampft wird. Legt man zwischen beiden Metallen eine Spannung an, so fließt aufgrund des quantenmechanischen Tunneleffekts ein elektrischer Strom. Sind beide Metalle normalleitend, so ist die Strom-Spannungscharakteristik bei kleinen angelegten Spannungen (einige mV) näherungsweise linear. Ist eines der Metalle jedoch supraleitend (M-I-S Sandwich), so wird die Charakteristik nichtlinear. Die erste Ableitung $\frac{dI}{dV}$ steht dann in engem Zusammenhang mit der Zustandsdichte des Supraleiters.

Eine erste Interpretation von Tunnelexperimenten an Supraleitern hat Bardeen¹³⁾ gegeben. Der Supraleiter wird dabei in einer Einteilchen-Näherung betrachtet (im sogenannten Halbleitermodell). Man nimmt also an, daß die Quasiteilchen des BCS-Supraleiters wie die Elektronen eines Normalleiters behandelt werden können. Der Supraleiter entspricht bei endlicher Temperatur einem Halbleiter im Eigenleitungsbereich. Bardeen hat in seiner Arbeit gezeigt, daß beim schwach koppelnden Supraleiter das Halbleitermodell des Tunneleffekts eine gewisse Berechtigung besitzt.

Abb. 4 zeigt das Entstehen der nichtlinearen I-V Charakteristik einer M-I-S-Tunnelodiode. Es gilt $k_B T \ll \Delta_0$. Rechts ist der Normalleiter(b), links der Supraleiter (a). Die Ordinate ist der Energie bzw. Spannungsmaßstab, auf der Abszisse ist die Zustandsdichte aufgetragen. Zwischen Supraleiter und Normalleiter befindet sich die Tunnelbarriere. Wird zwischen Normalleiter und Supraleiter eine Spannung V angelegt, so fließt, falls $|V|e < \Delta_0$ ist, praktisch kein Strom, da die Elektronen im Gap des Supraleiters keine Zustände finden können. Wird $|V|e > \Delta_0$, so setzt sprunghaft Stromfluß ein; bei hohen Spannungen ($|V|e \gg \Delta_0$) nähert sich der Strom der gestrichelt angedeuteten Ohmschen Geraden.

Bardeen¹³⁾ zeigte, daß zur Berechnung des Tunnelstromes die "goldene Regel" angewandt werden kann. Daher kann die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen z.B. von einem besetzten Zustand a auf der linken Seite der Barriere in einen unbesetzten Zustand b auf der rechten Seite tunnelt, geschrieben werden als

$$P_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi}{K} |M_{ab}|^2 N_b(E) (1 - F_b)$$

$N_b(E)$ ist die Zustandsdichte in b, F_b ist die Fermifunktion. M_{ab} ist das Tunnelmatrixelement. Nach Bardeen wird M_{ab} allein durch den Verlauf der Wellenfunktion des tunnelnden Elektrons in der Barriere bestimmt. Da das Energiegap des Supraleiters in der Barriere verschwindet, ist die Form der Wellenfunktion in der Barriere und damit das Tunnelmatrixelement unabhängig davon, ob die beiden Metalle supraleitend sind oder normalleitend.

Liegt die Tunnelbarriere parallel zur Y,Z-Ebene, so ergibt sich das Tunnelmatrixelement zu¹⁴⁾

$$|M_{ab}|^2 \approx \frac{1}{N_x^a} \frac{1}{N_x^b} \frac{E_F(V_0 - E_F)}{V_0^2} \exp[-2d\alpha\beta]$$

$$\alpha = \frac{2m(V_0 - E_F)}{\hbar^2}$$

$$\beta = \left(1 + \frac{E_F}{V_0 - E_F} \frac{\Theta^2}{2}\right)$$

Dieser Ausdruck für $(M_{ab})^2$ gilt für den Fall, daß beide Metalle etwa die gleiche Fermienergie E_F besitzen.

$N_x^{a,b}$ sind die eindimensionalen Zustandsdichten $\frac{L}{\pi} \left(\frac{dE}{dK_x}\right)^{-1}$ in x-Richtung in Metall a bzw. b.

V_0 ist die Höhe der Tunnelbarriere.

Θ ist der Winkel zwischen dem Impulsvektor des einfallenden Elektrons und der x-Richtung. Durch die Exponentialfunktion ist $|M_{ab}|^2$ nur groß für einen schmalen Bereich von Θ um 0° . Der physikalische Grund dafür ist, daß für schräg anlaufende Elektronen die Barriere effektiv dicker wird. Für im Experiment verwendete Tunnelkathoden ist ein wirksamer Winkelbereich von $\Theta = \pm 10^\circ$ typisch.

Aus der Tunnelwahrscheinlichkeit $P_{a \rightarrow b}$ läßt sich durch Integration über alle Anfangszustände a der Tunnelstrom $I_{a \rightarrow b}$ berechnen zu

$$I_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} |M_{ab}|^2 N_a(E) F_E(E) F(E-eV) dE$$

V ist die angelegte Spannung, e die Elementarladung.

$I_{b \rightarrow a}$ läßt sich in gleicher Weise berechnen. Die Summe der Ströme $I_{a \rightarrow b}$ und $I_{b \rightarrow a}$ ergibt den tatsächlich im Experiment gemessenen Tunnelstrom I :

$$(10) \quad I = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} |M_{ab}|^2 N_a(E) N_b(E-eV) (F(E-eV) - F(E)) dE$$

Für $T = 0$ vereinfacht sich (10) zu

$$(11) \quad I = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_0^{eV} |M_{ab}|^2 N_a(E) N_b(E-eV) dE$$

Ist b ein Normalleiter, so gilt in guter Näherung

$$N_b(E) \approx N_b(0) = \text{const.}$$

Dann wird

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} N_b(b) \int_0^{eV} |M_{ab}|^2 N_a(E) dE$$

Ist Metall a supraleitend und schreibt man

$$N_a(E) = N_a(0) \rho(E)$$

so ergibt sich, wenn man zur Kennzeichnung des supraleitenden Falles I mit dem Index "s" versieht,

$$I_s = \frac{2\pi e}{\hbar} N_b(0) N_a(0) \int_0^{eV} \rho(E) dE |M_{ab}|^2$$

und $\left. \frac{dI}{dV} \right|_s$, die dynamische Leitfähigkeit, ist

$$\left. \frac{dI}{dV} \right|_s = \frac{2\pi e}{\hbar} N_b(0) N_a(0) |M_{ab}|^2 \rho(eV)$$

Da im normalleitenden Fall

$$\rho(E) = 1$$

gilt, ist im normalleitenden Fall

$$\left. \frac{dI}{dV} \right|_n = \frac{2\pi e}{\hbar} N_b(0) N_a(0) |M_{ab}|^2$$

Damit ergibt sich die wichtige Beziehung

$$(11) \quad \delta \equiv \frac{\frac{dI}{dV}|_S}{\frac{dI}{dV}|_N} = \rho(eV).$$

Für BCS-Supraleiter ist $\rho(eV) = \frac{|E|}{(E^2 - \Delta_0^2)^{1/2}}$

Ergänzend ist zu bemerken, daß $\frac{dI}{dV}|_N$ nicht den normalleitenden Zustandsdichten proportional ist, da diese in $|M_{ab}|^2$, wenn auch eindimensional, reziprok vorkommen.

Bei endlichen Temperaturen tritt anstelle von Gleichung (11) der Ausdruck

$$(12) \quad \delta = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(E) K(E, eV) dE$$

mit

$$K(E, eV) = \frac{\exp\left(\frac{E-eV}{k_B T}\right)}{\left(1 + \exp\left(\frac{E-eV}{k_B T}\right)\right)^2} \cdot \frac{1}{k_B T}$$

$K(E, eV)$ ist die Ableitung einer um eV auf der Energieskala verschobenen Fermifunktion und hat als Funktion von E die Form einer Glockenkurve der Halbwertsbreite $3,5 k_B T$. $3,5 k_B T$ ist also die natürliche Auflösungsgrenze zur Bestimmung von $\rho(E)$ bei Verwendung von M-I-S Tunnelnennern.

1.2.2 Der Tunneleffekt beim stark koppelnden Supraleiter

Der von Bardeen¹³⁾ berechnete Ausdruck für die Tunnelwahrscheinlichkeit, aus welchem der Tunnelstrom folgt, gilt nur für schwach koppelnde Supraleiter. Bei den stark koppelnden Supraleitern bricht die Quasiteilchen-näherung aufgrund von Lebensdauerereffekten auf einem großen Teil der Energieskala zusammen. Ein Ausdruck für den Tunnelstrom im Falle des stark koppelnden Supraleiters wurde von Schrieffer, Scalapino und Wilkins¹²⁾ angegeben. Die Autoren benutzten dabei einen von Cohen, Falicov und Phillips¹⁵⁾ für das Tunnelproblem geschaffenen Hamilton-Formalismus. Bei energieunabhängigem Tunnelmatrixelement ergibt sich für den Tunnelstrom

$$I = \text{const.} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} N_T^a(E) N_T^b(E) N_T^b(E-eV) [F(E-eV) - F(E)] dE$$

Formal ist dieser Ausdruck mit dem von Bardeen identisch. Der Unterschied besteht darin, daß die $N_T^{a,b}$ nur noch als "effektive Tunnelzustandsdichten" zu interpretieren sind.

Schrieffer, Scalapino und Wilkins¹²⁾ berechneten die effektiven Tunnelzustandsdichten in dem für Vielteilchensysteme besonders geeigneten Greensfunktion-Formalismus. Die Greensfunktion $G(r, r', t, t')$ ist eine zentrale Größe in diesem Formalismus und stellt die Wahrscheinlichkeitsamplitude dar, ein Teilchen, das sich zur Zeit t am Ort r befindet, zur Zeit t' am Ort r' im Volumenelement wiederzufinden.

$N_T^{a,b}$ lassen sich aus der nach K und E transformierten Greensfunktion des Metalls a bzw. b berechnen.

$$(13) \quad N_T(\omega) = \sum_K A(K, \omega) = \frac{N(0)}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon_K \text{Im } G(K, \omega)$$

$A(K, \omega)$ ist die Spektralfunktion von Metall a bzw. b .

Für den stark koppelnden Supraleiter ist

$$G(K, \omega) = \frac{1}{Z(\omega)} \left[\frac{\omega + \hat{\varepsilon}}{\omega^2 - \hat{\varepsilon}^2 - \Delta^2(\omega) + i\delta} \right] \quad (\hbar = 1)$$

dabei ist

$$\hat{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_K}{Z(\omega)}$$

Wird $G(K, \omega)$ eingesetzt in (13), so ergibt sich als effektive Tunnelzustandsdichte des stark koppelnden Supraleiters

$$(14) \quad N_T(\omega) = N(0) \text{Re} \frac{|\omega|}{(\omega^2 - \Delta^2(\omega))^{1/2}}$$

Ist Δ energieunabhängig und reell, so erhält man das BCS-Resultat.

Für $\omega^2 \gg \text{Re } \Delta^2(\omega)$ vereinfacht sich (14) zu

$$(15) \quad \frac{N_T(\omega)}{N(0)} \approx 1 + \frac{\Delta_1^2(\omega)}{2\omega^2} - \frac{\Delta_2^2(\omega)}{2\omega^2}$$

Besitzt die Größe $\alpha^2(\bar{\omega})F(\bar{\omega})$ einen Peak bei ω_0 , so erzeugt der entsprechende Verlauf von $\Delta(\omega)$ (siehe Abb. 2) in $\frac{N_T(\omega)}{N(0)}$ nach Gleichung (15) bei $\bar{\omega} = \omega_0$ eine resonanzartige Struktur. Dies ist in Abb. 5 wiedergegeben. Die gestrichelte Kurve deutet den Verlauf bei energieunabhängigem Δ , also den BCS-Verlauf der Zustandsdichte an. Gleichung (15) zeigt, daß die Abweichung vom BCS-Verlauf in der Größenordnung $\frac{\Delta_2^2}{\omega_0^2}$ liegt. Bei stark koppelnden Supraleitern, z.B. bei Pb betragen diese Abweichungen vom BCS-Verlauf 5×10^{-2} , bei schwach koppelnden Supraleitern, z.B. bei Al, nur 10^{-4} .

Abweichungen der Tunnelzustandsdichte vom BCS-Verlauf, die durch die Energieabhängigkeit der Gapfunktion $\Delta(\omega)$ erzeugt werden, sind schon bei einer Vielzahl von Supraleitern gemessen worden. Abb. 6 zeigt das Ergebnis einer Tunnelmessung an Pb von Mc Millan und Rowell¹⁶⁾. Auf der Ordinate ist hier die Größe

$$P(\omega) = \frac{N_T(\omega)}{N(0)} \cdot \frac{(\omega^2 - \Delta_0^2)^{1/2}}{|\omega|} - 1$$

aufgetragen, die im Folgenden in Anlehnung an die Literatur als "Phononenstruktur" bezeichnet wird. Auf der Abszisse ist die von der Gapkante gemessene Energie $\bar{\omega}$ aufgetragen. Man erkennt zwei starke Resonanzen, die bei den Energien des transversalen und longitudinalen Peaks im Phononenspektrum von Pb liegen.

Ist der Verlauf der Phononenstruktur $P(\omega)$ eines Supraleiters bekannt, so ist es mit Hilfe der Eliashberggleichungen möglich, die Funktion $\alpha^2(\omega) \cdot F(\omega)$ dieses Supraleiters zu bestimmen. Die Bestimmung von $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ erfolgt durch einen iterativen Rechenprozeß, bei dem versucht wird, eine solche Funktion $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ zu finden, deren zugehörige Gapfunktion $\Delta(\omega)$ eingesetzt in $N_T(\omega)$ einen Verlauf $P(\omega)$ erzeugt, der mit dem gemessenen möglichst gut übereinstimmt. Neben $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ erhält man auf diese Weise auch die Gapfunktion $\Delta(\omega)$, die Renormierungsfunktion $Z(\omega)$ und das Coulombpseudop-

potential μ^+ . Ein Rechenprogramm, das diese "Inversion" der Eliashberggleichungen ermöglicht, wurde von Mc Millan aufgestellt und wird im Anhang kurz erläutert.

Nach Morel und Anderson¹¹⁾ ist für μ^+ praktisch immer ein Wert um 0,1 zu erwarten. Im Rechenprogramm von Mc Millan erscheint μ^+ als Anpassungsparameter, der sowohl auf Änderungen von $\Delta(\Delta_0) \equiv \Delta_0$, als auch auf Änderungen in $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ sehr empfindlich reagiert. Ist in einem gewissen Energiebereich $P(\omega)$ abgeschwächt gemessen worden, so hat dies über ein in diesem Energiebereich reduziertes $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ ein zu kleines μ^+ zur Folge. Die Güte einer Tunnelmessung läßt sich daher aus dem Wert von μ^+ beurteilen.

Bei Pb sind von Rowell und Mc Millan¹⁷⁾ die Tunnelmessungen und nachfolgenden Berechnungen von $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ und μ^+ sehr genau und kritisch durchgeführt worden. Durch Messungen weit oberhalb der Debyeenergie, wo Vielphononenprozesse sichtbar werden, gelangten sie zu dem Ergebnis, daß die Eliashberggleichungen den Supraleiter Pb mit einem maximalen Fehler von $\pm 0,1$ % in der Gapfunktion $\Delta(\omega)$ beschreiben. Außerdem stimmte der Verlauf von $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ sehr gut mit dem aus Neutronenstreuexperimenten bestimmten Phononenspektrum überein. Ähnlich erfolgreich waren auch Tunnelmessungen an Sn, In, Hg und Tl. Große Schwierigkeiten ergaben sich bei Tunnelmessungen an Übergangsmetallen und deren Verbindungen, was unter anderem durch zu kleine, oft sogar negative μ^+ -Werte angezeigt wird. Hier machen sich Verfälschungseffekte bemerkbar, die durch die beim Tunnelexperiment wirksame Abfragetiefe des Supraleiters erzeugt werden. Auf die Probleme der Abfragetiefe soll im nächsten Abschnitt eingegangen werden.

1.2.3 Die Abfragetiefe beim Tunnelexperiment

Verfälschungseffekte durch die begrenzte Abfragetiefe machen sich beim Tunnelexperiment dann bemerkbar, wenn der Supraleiter im überwiegenden Bereich innerhalb der Abfragetiefe nicht mehr die Volumeneigenschaft besitzt. Ist der Supraleiter im Bereich der Abfragetiefe z.B. durch T_C -erniedrigende Stoffe, oft ist dies im Kristallgitter eingebauter Sauerstoff, kontaminiert, so mißt man beim Tunnelexperiment eine abgeschwächte Phononenstruktur $P(\omega)$ und dadurch ein reduziertes μ^+ .

Das Ziel einer theoretischen Untersuchung¹⁸⁾ ist die Berechnung der effektiven Tunnelzustandsdichte eines Supraleiters mit einem ortsabhängigen Energiegap $\Delta(\omega, \vec{r})$. Liegt die Tunnelbarriere parallel zur Y-Z-Ebene, so ist es sinnvoll, nur Variationen von Δ in x-Richtung zuzulassen. Die Rechnung geht von Gleichung (13) aus. Für das ortsabhängige Problem wird allerdings eine Spektralfunktion $A(K, \omega)$ verwendet, die nur in den Y, Z und t Koordinaten nach Impuls und Energie fourriertransformiert ist. Daher wird zur Bildung von N_T die Spektralfunktion nur noch über K_y und K_z aufsummiert. Unter der Annahme, daß die in x-Richtung veränderliche Gapfunktion $\Delta(x, \omega)$ nur wenig von einer ortsunabhängigen Gapfunktion $\Delta(\omega)$ abweicht, ist also $\delta\Delta(x, \omega) = \Delta(\omega) - \Delta(x, \omega)$ klein, so ergibt sich nach Rowell und Mc Millan¹⁸⁾ für die Änderung $A(K, \omega)$ der zu $\Delta(\omega)$ gehörigen Spektralfunktion $A(k, \omega)$:

$$(16) \quad \delta A(K_{Y,Z}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int dx \frac{\exp\left(\frac{2iZ(\omega) \cdot \omega x}{\hbar v_{Fx}}\right)}{(\hbar v_{Fx})^2} \frac{\Delta(\omega)}{Z^3(\omega)} \delta\Delta(x, \omega)$$

Neben einem durch $\operatorname{Re} Z(\omega)$ erzeugten oszillierenden Anteil, der den Tomash-Effekt¹⁹⁾ verursacht, kommt im Integranden ein exponentieller Anteil vor, der durch $\operatorname{Im} Z(\omega)$ hervorgerufen wird. Die Funktion $\delta\Delta(x, \omega)$ wird also in x-Richtung mit einer mit wachsendem x, also wachsender Tiefe, exponentiell abfallenden Gewichtsfunktion abgetastet. Die charakteristische Abtasttiefe ist gegeben durch den Reziprokwert des Faktors vor x im Exponenten:

$$l = \frac{\hbar v_{Fx}}{2 \omega \operatorname{Im} Z(\omega)}$$

Die energieabhängige Länge l ist dann besonders klein, wenn $\operatorname{Im} Z(\omega)$ groß ist, dies ist meist in der Nähe der Debyeenergie der Fall. Vergleichsweise große Abtasttiefen haben die Supraleiter der Nichtübergangsmetalle. Z.B. ergibt sich für Pb bei $\omega = \omega_D$ eine Abtasttiefe von 500 Å. Sehr geringe Abtasttiefen haben dagegen die Supraleiter der Übergangsmetalle. Der Grund dafür sind neben starker Elektron-Phonon-Kopplung, die große Werte von $\operatorname{Im} Z(\omega)$ zur Folge hat, vor allem die niedrigen Fermigeschwindigkeiten dieser Supraleiter. Die niedrigen Fermigeschwindigkeiten der Übergangsmetalle werden durch die starken Änderungen der elektronischen Zustandsdichte in der Nähe der Fermikante verursacht. Bei Ta und Nb betragen die Abtasttiefen bei Energien nahe ω_D etwa 60 bzw. 30 Å. Da diese Stoffe zudem

noch sehr empfindlich auf Verunreinigungen reagieren, stellen sich an die Oberflächenpräparation extrem hohe Anforderungen. Tatsächlich ist bisher trotz Anwendung modernster UHV-Techniken bei Nb noch keine einwandfreie Tunnelmessung gelungen. Die beste bisher veröffentlichte Tunnelmessung²⁰⁾ an diesem Übergangsmetall zeigt in der Phononenstruktur $P(\omega)$ eine etwa um den Faktor 4 abgeschwächte Resonanz der longitudinalen Phononen. Aufgrund des quadratischen Zusammenhangs zwischen Gapfunktion und Phononenstruktur kann man folgern, daß T_c in der Tiefe von 30 Å etwa um einen Faktor 2 gegenüber dem Volumenwert erniedrigt war. Dazu genügt bereits eine Konzentration von 4 Atomprozent an interstitiellem Sauerstoff²¹⁾.

2. EXPERIMENTELLE TECHNIK

2.1 Herstellung der Tunnelioden

2.1.1 Diskussion der verschiedenen Herstellungsmethoden von Tunnelioden und ihrer Anwendbarkeit bei NbC.

Die meisten erfolgreichen Tunnelmessungen wurden bisher an Supraleitern der Nichtübergangsmetalle durchgeführt. Die Gründe dafür sind, wie im Abschnitt 1.2.3 erläutert wurde, die große Abfragetiefe dieser Materialien, die geringe Empfindlichkeit der Sprungtemperatur auf Verunreinigungen mit Sauerstoff und Stickstoff und der im Vergleich zu Übergangsmetallen und deren Verbindungen niedrige Siedepunkt. Die letzte genannte Eigenschaft ermöglicht oft die Herstellung der Tunnelioden in der Form von Al-Al₂O₃-Supraleiter Schichtpaketen. Die Probleme der Herstellung einer reinen Oberfläche und der Tunnelbarriere sind bei Tunnelioden dieser Form leicht zu bewältigen. Die hohe erforderliche Verdampfungstemperatur der Übergangsmetalle und ihre starke Sauerstoffaffinität führen jedoch zur Zerstörung der 10-12 Å dicken Al₂O₃-Tunnelbarriere. Bei den Übergangsmetallen und deren Verbindungen können daher Tunnelioden nur in der Form (Übergangsmetall)-(Oxyd des Übergangsmetalls)-(Gegenelektrode aus leicht zu verdampfenden Nichtübergangsmetall) hergestellt werden. Ergänzend ist zu bemerken, daß bisher noch kein erfolgreiches Tunnelexperiment an einem Supraleiter gelungen ist, bei dem die Tunnelbarriere "künstlich" hergestellt

wurde, also z.B. durch Aufdampfen einer 10 \AA dicken Isolatorschicht aus Al_2O_3 , SiO_2 oder Ge. Nach einer neueren Untersuchung²²⁾ scheint es sogar grundsätzlich unmöglich zu sein, Tunnelioden auf diese Art herzustellen.

Aufgrund der geringen Abfragetiefe bei Tunnelexperimenten an Übergangsmetallen muß der Oxidation eine Reinigung der Oberfläche vorangehen. Die wirksamste Reinigungsmethode ist das Aufschmelzen des Metalls in einem Ultrahochvakuum im Bereich um 10^{-11} Torr. Mit dieser Methode war Shen²⁰⁾ erfolgreich bei Ta, bei Nb konnte ein Teilerfolg erzielt werden. Die meisten Übergangsmetallverbindungen mit A15 und B1 Struktur (zu letzteren zählt auch NbC) werden weit vor Erreichen ihres Schmelzpunktes instabil; die Nichtübergangsmetallkomponente diffundiert aus dem Gitter heraus²³⁾. Bei diesen Verbindungen kann u.U. eine reine Oberfläche durch Herstellung der Verbindung in einem geschlossenen UHV-Prozeß erzielt werden. Shen²⁴⁾ gelang auf diese Weise ein Tunnelexperiment an Nb_3Sn , das durch Eindiffusion von Sn im Nb hergestellt wurde. Leider ist bei allen anderen Übergangsmetall-Nichtübergangsmetall-Verbindungen mit hohem T_c , besonders bei den Hartstoffen, der Dampfdruck der Nichtübergangsmetallkomponente bei den erforderlichen Diffusionstemperaturen so hoch, daß zur Herstellung eher eine Hochdruckumgebung erforderlich ist.

Die Herstellungsverfahren der Kathodenzerstäubung und des Aufdampfens aus mehreren Aufdampfquellen haben meist den Nachteil, daß neben der gewünschten Phase der Verbindung auch andere Phasen in der Schicht vorkommen, die den Tunnelstrom beeinflussen.

Die Tunnelexperimente, bei denen die Oberfläche mit chemischen Methoden gereinigt worden war, blieben bei A15-Supraleitern und bei den reinen Übergangsmetallen bisher erfolglos. Bei den supraleitenden Hartstoffen, z.B. bei NbC und NbN, kann man eine größere Abfragetiefe als bei den reinen Übergangsmetallen und den A15-Supraleitern erwarten. Eine Berechnung der elektronischen Zustandsdichte von Mattheis²⁵⁾ am NbN zeigt nämlich, daß NbN, und dies läßt sich wohl auf andere ähnliche Hartstoffe verallgemeinern, keine scharfen Strukturen der elektronischen Zustandsdichte in der Nähe der Fermikante besitzt, und daher eine höhere Fermigeschwindigkeit als die A15-Supraleiter und die reinen Übergangsmetalle haben sollte. Tatsächlich

gelang es Zeller²⁶⁾ auf TaC mit Hilfe chemischer Präparationsmethoden Tunnelnioden herzustellen. Dieser Erfolg von Zeller und die Tatsache, daß die oben aufgezählten UHV-Methoden bei NbC nicht anwendbar sind, führten dazu, daß in der vorliegenden Arbeit ebenfalls chemische Oberflächenpräparationsmethoden angewandt wurden.

2.1.2 Herstellung der NbC Proben und chemische Präparation der Oberfläche

NbC-Proben in kompakter Form wurden durch Zonenschmelzen in der Kristallziehanlage des Instituts für Angewandte Kernphysik hergestellt. Ausgangsmaterial waren dabei aus stöchiometrischem NbC-Pulver gesinterte Rundstäbe von 10 mm \varnothing der Firma Cerac. Ein zu rasches Abdampfen des Kohlenstoffs während des Zonenschmelzprozesses wurde durch eine Argonatmosphäre mit einem Druck von 12 atm verhindert. Die benötigte Hochfrequenzleistung betrug 40 kW. Die Ziehgeschwindigkeit betrug 10 cm/h. Der Zonenschmelzprozeß wurde für jede Probe jeweils zweimal durchgeführt. Bei nur einer Zonenschmelzung war das Material zwar bereits kompakt, besaß aber viele Kohlenstoffausscheidungen, wie lichtmikroskopische Untersuchungen und auch Tunnelversuche zeigten. Bei der zweiten Zonenschmelzung gingen diese Ausscheidungen offenbar in Lösung. Die in diesem Verfahren gewonnenen NbC-Stäbe waren polykristallin mit einem Kristallitdurchmesser von etwa 3-5 mm. Die Stäbe wurden mit Hilfe einer Diamantsäge in Längsrichtung halbiert. Die Schnittfläche, auf der später die Tunnelnioden angebracht wurden, wurde mit Diamantpaste spiegelnd poliert. Nach Ultraschallreinigung in Aceton, Trichloräthylen und Methanol wurde die Oberfläche chemisch präpariert.

Die chemische Präparation erfolgte in zwei Schritten. Der erste Schritt war die Abtragung der vom mechanischen Polieren geschädigten Oberflächenschicht, der zweite war die Oberflächenendbehandlung.

Der erste Schritt erfordert besonders hohe Ätzzraten. Hohe Ätzzraten an dem chemisch sehr widerstandsfähigen NbC können mit einem Gemisch von 40 % HF und 60 % HNO₃ bei einer Temperatur von 100°C erzielt werden. Es zeigte sich jedoch, daß dieses Gemisch auch bei sehr homogenen NbC-Einkristallen nur unter starker Kraterbildung ätzte. Bei polykristallinen

Proben erfolgte die Ätzung besonders stark an den Korngrenzen, so daß oft die Probe auseinanderfiel, bevor die Fläche, auf der die Tunnelioden angebracht werden sollten, genügend abgeätzt war. Es wurde deshalb versucht, ein Ätzverfahren zu entwickeln, das diese Nachteile vermied. Dies konnte durch elektrolytisches Ätzen der Proben mit Gleichspannung erreicht werden. Die NbC-Probe diente als Anode, als Kathode wurde reines Platin verwendet. Der Elektrolyt war reine, konzentrierte HF, die Spannung betrug 8-25 V. Bei diesem anodischen Ätzprozeß bildet sich auf der Probe ein schwarzer Überzug, der, wenn er dünn genug ist, Interferenzfarben zeigt. Dieser Überzug ist hochisolierend und besteht, wie ein Rückstreuexperiment mit 2 MeV α -Teilchen zeigte, hauptsächlich aus Kohlenstoff. Hat diese Schicht überall auf der Probenoberfläche eine solche Dicke erreicht, daß die Probe gegenüber der Anodisierungsspannung isoliert wird, so stoppt der Ätzvorgang. Dieser Zeitpunkt kann durch Registrieren des Elektrolysestromes leicht ermittelt werden. Der Kohlenstoffüberzug ist in fast allen üblichen Säuren unlöslich. Als besonders geeignetes Lösungsmittel wurde ein frisch angesetztes Säuregemisch aus 70 % H_2SO_4 und 30 % H_2O_2 gefunden. Dieses Säuregemisch ist ein sehr starkes Oxidationsmittel. Nach Auflösung des Überzuges kann, falls erforderlich, der Ätzvorgang wiederholt werden. Da dieses Ätzverfahren auf NbC eine metallisch spiegelnde Oberfläche erzeugt, sind auf der geätzten Oberfläche starke Verunreinigungen nur noch in Tiefen geringer als 500 Å unter der Oberfläche zu erwarten.

Beim zweiten Schritt, der Oberflächenendbehandlung, soll die Oberfläche nur 500 bis 1000 Å tief abgeätzt werden; die Gefahren der Kraterbildung und der zu starken Korngrenzenätzung sind daher gering. Im Laufe der Experimente erwiesen sich für die Oberflächenendbehandlung zwei Ätzverfahren als geeignet. Bei beiden Ätzmethoden wird elektrolytisch geätzt, bei Verfahren (1) in einem wasserfreien Elektrolyten, bei Verfahren (2) in einem wasserreichen Elektrolyten.

Bei Verfahren (1) wurde die Probe in Methanol mit Ultraschall gereinigt und danach in einem Gemisch von 20 % H_2SO_4 und 80 % Methanol anodisch geätzt. Als Kathode wurde reines Platin verwendet. Bei einer Spannung von 8 V betrug die Ätzzeit etwa 30 sec. Sehr wichtig bei diesem Ätzverfahren ist, wie sich herausstellte, daß das Methanol und die Schwefelsäure wasser-

frei sind und außerdem, daß ein Säuregehalt von 20 % nicht überschritten wird. Wird eine dieser Bedingungen nicht eingehalten, so setzt in Konkurrenz zum Ätzvorgang anodische Oxidation der Probe ein. Die Probe überzieht sich dabei sehr schnell mit einem Oxidfilm, der Interferenzfarben zeigt und in HF löslich ist. Nach der Ätzung wurde die Probe mehrmals in Methanol mit Ultraschall gereinigt und danach mit ultrareinem Stickstoff trockengeblasen.

Bei Verfahren (2) wurde die Probe in H_2O mit Ultraschall gereinigt und danach in einer Mischung von 70 % HF und 30 % HNO_3 anodisch geätzt. Als Gegenelektrode wurde wieder Platin verwendet. Die Spannung betrug 8 V. Da die Ätzrate in diesem Elektrolyten wesentlich höher ist als bei Verfahren (1), wurde die Ätzzeit auf 5 sec beschränkt. Nach der Ätzung wurde die Probe in H_2O gespült und mit ultrareinem Stickstoff trockengeblasen.

Die Tunneldioden, die mit Hilfe dieser beiden Verfahren der Oberflächenbehandlung hergestellt wurden, wiesen charakteristische Unterschiede auf, die in Abschnitt 3.1 näher erörtert werden.

2.1.3 Herstellung der Tunnelbarriere und der Gegenelektrode

Auf den trockenen Proben wurde als Tunnelbarriere eine Oxidhaut erzeugt. Die Oxidation erfolgte bei Temperaturen von 200 - 250°C unter einem Strom von reinem O_2 . Die Oxidationszeit betrug 1 h. Diese vergleichsweise hohen Oxidationstemperaturen zur Erzeugung einer 10 - 20 Å dicken Oxidhaut (zur Herstellung von Tunnelbarrieren auf Pb, Al, Nb und Ta genügen Oxidationstemperaturen von maximal 50°C) sind in der Reaktionsträgheit der Hartstoffe begründet. Zur Herstellung von Tunnelbarrieren auf NbN wurden bereits von Yamashita et al.²⁷⁾ Oxidationstemperaturen um 250°C angewandt.

Die oxidierte Oberfläche wurde mit einem Isolierlack so bestrichen, daß in der Mitte in Längsrichtung der Probe ein schmaler Streifen von 0,2 - 0,5 mm Breite frei blieb. Die Auswahl dieses Lacks ist ein besonderes Problem. Damit der Lack sich nicht bei tiefen Temperaturen von der Probe abschält, sollte er hohe Haftfestigkeit und hohe Elastizität auch bei tie-

fen Temperaturen besitzen. Außerdem sollte die als Gegenelektrode aufgedampfte Metallschicht auf diesem Lack gute Haftfähigkeit haben. Versuche mit dem Tieftemperaturklebstoff Delta Bond 152 ergaben, daß dieser Kunststoff eine gute Haftfestigkeit auf der Probe besitzt, aber ein schlechtes Substrat für die Metallschicht ist. Das von Shen²⁸⁾ verwendete Collodium zeigte, wie auch Photoresistlacke der Halbleiterindustrie, bei tiefer Temperatur oft Abschälung von der Probenoberfläche. Als sehr gut geeignet erwies sich die Lacksorte Formadur A6 (ein Speziallack der Elektrodraht-Industrie) unter der Bedingung, daß der Lack bei 180°C getrocknet wurde. Eine solche hohe Härtungstemperatur ist natürlich nur tragbar, wenn die Oxidationstemperatur der Probe gleich hoch oder höher liegt.

Quer zu dem vom Lack freigelassenen Streifen wurden schmale Metallschichten als Gegenelektrode aufgedampft. Als gut geeignet erwies sich Gold. Silberschichten, die wegen ihrer geringeren erforderlichen Aufdampftemperatur vorzuziehen wären, besaßen schlechte Haftfestigkeit auf dem Lack. Das Gold wurde aus einem Wolframschiffchen verdampft. Das Vakuum betrug während des Aufdampfens $2-3 \times 10^{-5}$ Torr. Die Goldschichten waren 0,2 mm breit und ihr Abstand betrug etwa 2,5 mm. Auf einer etwa 30 mm langen Probe konnten auf diese Weise 11 Tunneldioden angebracht werden.

2.2 Der Meßkryostat

Die Tieftemperaturmessungen wurden in einem Metallkryostaten im Badbetrieb durchgeführt. Am unteren Ende des Kryostateinsatzes war eine Kupferplatte befestigt, auf welche die Probe aufgeklebt wurde. An die Enden der Goldschichten wurden mit reinem Indium 0,1 mm starke Golddrähte als elektrische Zuführungen angelötet. Die Lötunkte hafteten gut auf der Lackschicht. Diese Art der Kontaktierung bewährte sich als mechanisch stabil und elektrisch rauscharm und niederohmig. Die Strom-Spannungskontakte zum Niobkarbid wurden in der gleichen Weise hergestellt. Alle elektrischen Zuführungen wurden zusammen als Bündel aus dem oberen Abschlußflansch des Kryostateinsatzes herausgeführt. Auf dem Flansch war ein 11-stelliger Schalter angebracht, mit dessen Hilfe die Meßelektronik an je eine Tunneldiode angeschlossen werden konnte.

Die Temperatur der Probe wurde mit einem dicht neben der Probe angebrachten geeichten Kohlewiderstand bestimmt. Temperaturen um 1,5 K wurden durch Abpumpen des Heliumgases mit Hilfe einer Drehschieberpumpe erreicht. Temperaturen zwischen 4,2 K und 1,5 K wurden durch Drosselung der Saugleistung eingestellt. War das flüssige Helium im Kryostat verbraucht, so erwärmte sich oberhalb 4,2 K der Probenhalter nur sehr langsam. Auf diese Weise konnten die Tunnelmessungen im normalleitenden Zustand bei etwa 8 K durchgeführt werden. Bei diesen Messungen veränderte sich die Probentemperatur nur geringfügig ($\approx 0,3$ K).

2.3 Beschreibung der elektronischen Meßmethoden

2.3.1 Messung von $\frac{dI}{dV}$ im Spannungsbereich der Energielücke.

Wie in Abschnitt 1.2.1 gezeigt wurde, steht die 1. Ableitung der Strom-Spannungscharakteristik einer supraleitenden Tunnel diode in direktem Zusammenhang mit der Quasiteilchen-Zustandsdichte des Supraleiters. Die Messung der 1. Ableitung kann mit Hilfe einer Modulationstechnik durchgeführt werden, die in Abb. 7 schematisch erläutert ist. Die Abbildung zeigt die Strom-Spannungscharakteristik einer supraleitenden Tunnel diode im Spannungsbereich des Energiegaps. Zur Bestimmung von $\frac{dI}{dV}$ wird einer angelegten Gleichspannung V_0 eine kleine Wechselspannung $\delta V = A \sin(\omega t)$ der festen Frequenz ω überlagert. Der auf diese Weise erzeugte Wechselstrom δI ist der 1. Ableitung $\frac{dI}{dV}$ proportional. Ändert man V_0 langsam und registriert gleichzeitig δI , so erhält man den gesuchten Verlauf der Größe $\frac{dI}{dV}$ als Funktion der Spannung V_0 . Allerdings müssen bei einer solchen Messung zwei wichtige Bedingungen eingehalten werden. Erstens muß die Amplitude A so klein sein, daß die Diodencharakteristik für jedes V_0 im Bereich $V_0 - A$ bis $V_0 + A$ als linear gelten kann. Zweitens darf die Amplitude A nicht von der Leitfähigkeit der Diode abhängen. Das Wechselspannungssignal δV muß daher durch eine Spannungsquelle erzeugt werden.

Oft wird der Messung der Größe $\frac{dI}{dV}$ die Messung von $\frac{dV}{dI}$ vorgezogen. Bei der Messung von $\frac{dV}{dI}$ wird der Diode ein konstantes Stromsignal I aufgeprägt und es wird die Größe δV registriert. δI wird also durch eine Stromquelle erzeugt. Eine Stromquelle ist technisch wesentlich einfacher zu realisieren als eine Spannungsquelle. Im Spannungsbereich der Phononen ist eine Messung von $\frac{dV}{dI}$ aus Gründen der Rauschfreiheit und Einfachheit vorzuziehen. Bei Spannungen unterhalb $\frac{\Delta_0}{e}$ muß aufgrund des in diesem Bereich sehr hohen Tunnelwiderstandes δI sehr klein gehalten werden, damit δV klein genug bleibt. Dasselbe δI hat aber dann bei Spannungen oberhalb $\frac{\Delta_0}{e}$ ein oft unmeßbar kleines δV zur Folge. Bei Messungen im Bereich des Energiegaps ist es daher günstiger, δV fest vorzugeben, d.h. $\frac{dI}{dV}$ zu bestimmen.

Da die Zuleitungswiderstände im Kryostaten oft vergleichbar oder größer als der Tunnelwiderstand sind, kann als Spannungsquelle für δV nur ein aktives Netzwerk, also ein Spannungsfolger, dienen. Ein gut geeigneter Spannungsfolger wurde von Blackford²⁹⁾ beschrieben. Abb. 8 zeigt ein vereinfachtes Schaltbild dieses Netzwerks. G ist ein rauscharmer Operationsverstärker mit FET-Eingängen. Die vier Widerstände R_L symbolisieren die Zuleitungswiderstände im Kryostaten. Der Operationsverstärker ist als Spannungsfolger sowohl für die Wechselspannung δV als auch für die Gleichspannung V_0 geschaltet. Der Diodenstrom δI erzeugt an R_j einen Spannungsabfall, der als Maß für δI mit einem Lock-in-Verstärker gemessen wird. δV wurde von einem batteriegespeisten LC-Oszillator erzeugt und mit Hilfe eines Spannungsteilers auf die gewünschte Größe reduziert. Bei den meisten Messungen lag δV im Bereich von 10-20 μV . Der effektive Ausgangswiderstand dieses Spannungsfolgers ist der Leerlaufverstärkung des Operationsverstärkers umgekehrt proportional. Die Leerlaufverstärkung des Operationsverstärkers fällt mit wachsender Frequenz oberhalb von 5 Hz stark ab. Aus diesem Grunde sollte die Betriebsfrequenz möglichst niedrig liegen. Je niedriger jedoch die Betriebsfrequenz ist, desto höher ist die erforderliche Zeitkonstante am Lock-in-Verstärker. Als Kompromiß zwischen diesen Anforderungen wurde eine Modulationsfrequenz von 115 Hz gewählt. Die Leerlaufverstärkung, die bei Gleichspannungsbetrieb maximal 5×10^5 erreicht, beträgt bei 115 Hz noch 10^4 . Als Zeitkonstante des Lock-in-Verstärkers genügte meist 0,1 sec.

Es ist allgemein üblich, Operationsverstärker am Punkt COM zu erden. In der hier beschriebenen Schaltung müßten dann beide Ausgänge des Oszillators erdfrei sein. Es zeigte sich, daß bei einer Erdung von COM die unvermeidliche Restkapazität des Oszillators gegenüber Erde zu Zusatzströmen über R_j führte, die bei Tunnelwiderständen oberhalb von etwa $2 \text{ K } \Omega$ vergleichbar groß mit dem Tunneldiodenstrom waren. Als günstigster Erdungspunkt wurde der in Abb. 8 angegebene gefunden. Es wurde also ein Oszillatorausgang und, was ein zusätzlicher Vorteil war, ein Eingang des Meßgeräts zur Bestimmung der an der Tunneldiode anliegenden Gleichspannung auf Erde gelegt. Der Operationsverstärker mußte allerdings durch die Wahl dieses Erdungspunktes mit Batterien gespeist werden.

Eine langsam mit der Zeit linear ansteigende Gleichspannung V_0 wurde durch einen als Integrator geschalteten Operationsverstärker erzeugt. Abb. 9 zeigt diese Schaltung. Die Widerstände R_e dienen dazu, eine Konstantspannung einzustellen, die zeitlich integriert wird. Am Ausgang des Operationsverstärkers entsteht dann eine von 0 bis $\pm 10 \text{ V}$ als Funktion der Zeit linear ansteigende Spannung. Die maximale Anstiegszeit war hauptsächlich durch Leckströme im Kondensator C begrenzt und betrug etwa 2 Stunden. Dies war die maximale zur Verfügung stehende Zeit zum Durchfahren einer Meßkurve. Solch lange Zeiten sind bei Messungen mit großer Zeitkonstante (z.B. 10 sec) erforderlich. Dieser Sägezahn-generator wurde auch bei den im Folgenden beschriebenen Apparaturen (Messung von $\frac{dV}{dI}$ und der zweiten Ableitung) zur Erzeugung der Diodenspannung verwendet.

2.3.2 Meßverfahren zur Bestimmung der Phononenstruktur

2.3.2.1 Adler-Jackson-Brücke

Die Kenntnis der Phononenstruktur $P(E)$ ermöglicht, wie in Abschnitt 1.3 gezeigt wurde, mit Hilfe des Programms von Mc Millan³⁰⁾ eine Bestimmung der Funktion $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ und der Größe μ^+ . Für NbC mit einem Energiegap von

1 meV ist der Maximalwert von $P(E)$ bei 5×10^{-3} zu erwarten. Dies läßt sich mit Hilfe von Gleichung (15) aus Abschnitt 1.2.2 abschätzen. Die Meßgenauigkeit von $P(E)$ selbst sollte etwa 10^3 betragen, damit μ^+ genau bestimmt werden kann. Bei einem Tunnelexperiment an NbC sollten also $\frac{dV}{dI}|_n$ und $\frac{dV}{dI}|_s$ mit einem relativen Fehler kleiner als 5×10^{-6} bestimmt werden. Beträgt z.B. die Modulationsspannung $200 \mu V$ so sollte sie auf $200 \mu V \times 5 \times 10^{-6} = 1 \text{ nV}$ genau gemessen werden können. Es werden also extreme Ansprüche an Rauschfreiheit und Driftstabilität der Meßapparatur gestellt, wobei letzteres das schwierigere Problem darstellt. Ein Oszillator mit einer Amplitudenstabilität von 5×10^{-6} ist fast nicht realisierbar. Bei Tunnelioden, bei denen sich $\frac{dV}{dI}|_n$ im Spannungsbereich der Phononen praktisch konstant verhält, läßt sich ein hoher Stabilitätsgewinn durch Anwendung einer Brückenschaltung erzielen. Die Driftvorgänge betreffen dann nur noch den kleinen, nichtkompensierten Anteil von $\frac{dV}{dI}|_s$, der durch supraleitende Effekte erzeugt wird. In dieser Arbeit wurde die Brückenschaltung von Adler und Jackson³¹⁾ verwendet. Da die Schaltung sehr einfach und übersichtlich ist und bereits eingehend beschrieben wurde, sollen hier nur ihre wichtigsten Merkmale aufgezählt werden. Die Brückenwiderstände sind so hoch ausgelegt, daß sie für den Diodenstrom als Strombegrenzer wirken. Da die Schaltung symmetrisch geerdet ist, muß die Differenz zwischen der an der Tunneliode und der am fest eingestellten Vergleichswiderstand abfallenden Modulationsspannung mit einem Differenzverstärker gemessen werden. Die Gleichtaktunterdrückung dieses Differenzverstärkers setzt der Meßgenauigkeit eine obere Grenze. Die Gleichtaktunterdrückung des verwendeten Differenzvorverstärkers PAR 119 beträgt bei der Meßfrequenz von 485 Hz etwa 10^5 .

Leider ließ sich die hohe Meßgenauigkeit und Stabilität der Brücke bei den Tunnelmessungen am NbC nicht voll ausnutzen, da die Tunnelioden meist Änderungen von $\frac{dV}{dI}|_n$ im gesamten Spannungsbereich von 10 % und mehr zeigten. (Der Grund für die starke Änderung von $\frac{dV}{dI}|_n$ als Funktion der Diodenspannung ist ein zu niedriger Potentialwall der Tunnelbarriere, ein Problem, das oft bei Tunnelioden des Typs (Übergangsmetall/ oder Verbindung)-(Oxid des Übergangsmetalls)-(Nichtübergangsmetall) auftritt²⁸⁾). In dieser Arbeit betrug der Stabilitätsgewinn durch die Brückenschaltung daher nur einen Faktor 10. $\frac{dV}{dI}|_s$ und $\frac{dV}{dI}|_n$ konnten mit der Brücke mit einem relativen Fehler von etwa 5×10^{-5} bestimmt werden. Eine auf diese Weise

bestimmte Phononenstruktur $P(E)$ enthält noch nicht alle meßbaren feinen Einzelheiten. Sehr geringe Änderungen von $\frac{dV}{dI}|_s$ und $\frac{dV}{dI}|_h$ lassen sich durch eine elektronisch gemessene zweite Ableitung der I-V-Charakteristik festlegen. Durch numerische Integration der zweiten Ableitung kann man $P(E)$ wesentlich genauer bestimmen als es allein mit der Brücke möglich ist. Die Apparatur zur Messung der zweiten Ableitung der Diodencharakteristik wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

2.3.2.2 Anordnung zur Messung der zweiten Ableitung der Diodencharakteristik

Das in diesem Abschnitt ausführlich beschriebene Netzwerk zur Messung der 2. Ableitung der Diodencharakteristik wurde mit dem Ziel entwickelt, die Vorteile der verschiedenen bisher veröffentlichten Schaltungen in sich zu vereinigen und deren Nachteile möglichst zu vermeiden.

Die 2. Ableitung wird ebenso wie die 1. Ableitung mit Hilfe einer Modulationstechnik gemessen. An die Tunnelodiode wird eine Spannung V angelegt, die gegeben ist durch

$$V = V_0 + V_m \cos \omega t$$

$V_m \cos \omega t$ wird im Folgenden "Grundsignal" genannt; ω ist die Grundfrequenz. Der Tunnelstrom I , der eine Funktion der Spannung V ist, kann in eine Taylorreihe um V_0 entwickelt werden:

$$\begin{aligned} I &= f(V) = f(V_0 + V_m \cos \omega t) \\ &= f(V_0) + \frac{dI}{dV}|_{V_0} \cdot V_m \cdot \cos \omega t + \frac{d^2 I}{dV^2}|_{V_0} \cdot \frac{1}{2!} \cdot V_m^2 \cdot \cos^2 \omega t + \dots \end{aligned}$$

wegen $\cos^2 \omega t = \frac{1}{2} (1 + \cos 2\omega t)$ wird

$$I = I_0 + \frac{dI}{dV}|_{V_0} V_m \cos \omega t + \frac{d^2 I}{dV^2}|_{V_0} \cdot \frac{1}{4} \cdot V_m^2 + \frac{d^2 I}{dV^2}|_{V_0} \cdot \frac{1}{4} V_m^2 \cos 2\omega t + \dots$$

Die Amplitude $G(2\omega)$ der Fourierkomponente der Frequenz 2ω ist also gegeben durch

$$G(2\omega) = \frac{d^2 I}{dV^2} \cdot \frac{1}{4} V_m^2$$

Technisch einfacher als eine Messung des Tunnelstroms ist eine Messung der durch $G(2\omega)$ an der Tunneldiode erzeugten Spannung $U(2\omega)$, die sich ergibt durch

$$(1) \quad U(2\omega) = R_T \cdot G(2\omega) = \frac{1}{4} V_m^2 R_T \frac{d^2 I}{dV^2}$$

R_T ist der dynamische Widerstand an der Stelle V_0 .

Wird der Diode nicht die Modulationsspannung $V_m \cos \omega t$, sondern der technischen Einfachheit halber der Modulationsstrom $I_m \cos \omega t$ aufgeprägt, so ergibt sich wegen

$$V_m = R_T I_m$$

$$(2) \quad U(2\omega) = \frac{1}{4} I_m^2 R_T^3 \frac{d^2 I}{dV^2} = \frac{1}{4} I_m^2 \frac{d^2 V}{dI^2}$$

da die Beziehung gilt:

$$\left(\frac{dV}{dI}\right)^3 \frac{d^2 I}{dV^2} = \frac{d^2 V}{dI^2}.$$

Das folgende Zahlenbeispiel dient dazu, die technischen Anforderungen abzuschätzen, die eine Apparatur zur Messung der 2. Ableitung erfüllen sollte. Bei $R_T = 100 \Omega$, $V_m = 500 \mu V$, und bei einer relativen Leitfähigkeitsänderung von $10^{-3} (\text{mV}^{-1})$, ein Wert, der für die Phononenstruktur von NbC typisch ist, erhält man mit Hilfe von Gleichung (1) für $U(2\omega)$ einen Wert von 60 nV. Diese Spannung sollte mit einem relativen Fehler nicht größer als 10^{-2} gemessen werden. Die Rauschspannung der Apparatur sollte daher unterhalb von 0,6 nV liegen. Dies kann erreicht werden, indem mit Hilfe eines Transformators der Rauschwiderstand der Diode an den Rauschwiderstand der ersten Verstärkerstufe der Apparatur angepaßt wird. Eine weitere Forderung ist, daß das in die Diode eingespeiste Grundsignal praktisch frei von Anteilen doppelter Frequenz ist. Bedingt durch die oben geforderte Meßgenauigkeit sollte der Klirrfaktor des Grundsignals unterhalb von $\frac{0,6 \text{ nV}}{500 \mu V} \approx 10^{-6}$ liegen. Der verwendete Präzisionsoszillator GR 1306 hat einen Klirrfaktor von 5×10^{-4} . Daher muß die restliche noch vorhandene Komponente doppelter Grundfrequenz um den Faktor 500 abgeschwächt werden. Auch der endliche Klirrfaktor des Vorverstärkers schafft Probleme, da das an der Diode abfallende Grundsignal ebenfalls vom Vorverstärker aufgenommen wird. Der Klirrfaktor des verwendeten rauscharmen Vorverstärkers Reeh

VVD 100 beträgt etwa 10^{-4} . Das Grundsignal sollte also um einen Faktor 100 unterdrückt werden, bevor es zusammen mit dem Signal $U(2\omega)$ in den Vorverstärker gelangt.

Zur Messung der 2. Ableitung wird oft die Brückenschaltung von Adler und Jackson³¹⁾ benutzt. Bei genauem Abgleich leistet sie eine gute Unterdrückung des Grundsignals am Eingang des Vorverstärkers. Bei Tunnelnioden mit stark veränderlichem Untergrund, eine Eigenschaft, die oft bei Tunnelniodenexperimenten an Übergangsmetallen beobachtet wird, ist die Brücke über den gesamten Spannungsbereich nicht mehr ausreichend abgleichbar. Ein weiterer Nachteil der Brückenschaltung besteht darin, daß der Vergleichswiderstand, da er auf Zimmertemperatur liegt, immer einen zusätzlichen Rauschanteil liefert.

Bei einem Reaktanznetzwerk zur Messung der zweiten Ableitung, das von Thomas und Rowell³²⁾ entwickelt wurde, werden die Unterdrückung des Grundsignals und die Transformation von $U(2\omega)$ durch Resonanztransformation gleichzeitig vollzogen. Der Nachteil dieser Schaltung, die in leicht abgewandelter Form später auch von Rentsch und Dettmann³³⁾ aufgebaut wurde, besteht erstens darin, daß sie nur für Tunnelnioden geeignet ist, deren Widerstand in einem engen Bereich liegt (z.B. 28-32 Ω) und zweitens darin, daß bei der Resonanztransformation das Eigenrauschen des Resonanzkreises gerade bei der doppelten Grundfrequenz besonders hoch ist.

Abb. 10 zeigt ein Diagramm der in der vorliegenden Arbeit aufgebauten Schaltung zur Messung der zweiten Ableitung. Das Aufbauprinzip ähnelt dem einer Schaltung von Jaklevic und Lambe³⁴⁾. Als Grundfrequenz wurde 485 Hz gewählt. Dadurch werden Interferenzen sowohl des Grundsignals als auch des durch die Diode erzeugten Spannungssignals der doppelten Grundfrequenz mit Oberwellen der Wechselspannung des Versorgungsnetzes vermieden. Das Ausgangssignal des Oszillators wird zur Verbesserung des Klirrfaktors mit Hilfe einer auf 485 Hz abgestimmten Siebkette gefiltert. Der mit mehreren Kupferschirmen ausgestattete Transformator T_1 stellt die Wechselspannung erdfrei zur Verfügung. Mit Hilfe der wählbaren Dämpfungswiderstände R_s wird das Grundsignal auf die gewünschte Höhe eingestellt. Vor Eintritt in die Diode wird der Klirrfaktor des Grundsignals durch die beiden auf eine Resonanzfrequenz von 970 Hz eingestellten Sperrkreise

S_1 und S_2 nochmals erniedrigt. Diese Sperrkreise haben bei der Resonanzfrequenz einen Widerstand von zusammen $1 \text{ M}\Omega$; bei 485 Hz beträgt der Widerstand $20 \text{ K}\Omega$. Da die Widerstände geeigneter Tunnelknoten maximal $2 \text{ K}\Omega$ betragen, wird das Grundsignal bei diesem Netzwerk also durch Stromaufprägung erzeugt. $U(2\omega)$ ist daher mit $\frac{d^2I}{dV^2}$ durch Gleichung (2) verknüpft. $U(2\omega)$ kann nach dem Theorem von Thevenin³⁵⁾ als eine EMK in Serie mit dem dynamischen Widerstand der Diode aufgefaßt werden. Die Sperrkreise S_1 und S_2 verhindern, daß $U(2\omega)$ durch T_1 kurzgeschlossen wird.

Die an der Diode abfallende Wechselspannung wird durch T_2 hochtransformiert. Die nachfolgende Filterkombination G_1, G_2 unterdrückt das hochtransformierte Grundsignal. Abb. 11 zeigt eine Durchgangskarakteristik dieser Filterkombination. Zur Messung dieser Charakteristik wurde bei A eine Wechselspannung mit niedrigem Innenwiderstand und konstanter Amplitude eingegeben und das Verhältnis zwischen der Amplitude des Ausgangssignals und der des Eingangssignals als Funktion der Frequenz bestimmt. Man erkennt, daß das Eingangssignal bei einer Frequenz von 485 Hz um mehr als einen Faktor 100 abgeschwächt wird, während bei der doppelten Frequenz keine Abschwächung stattfindet. Die Filterkombination hat zwei Nebenresonanzen bei 380 und 610 Hz . Hier findet durch Resonanztransformation Spannungsverstärkung statt. Eine wichtige Nebenfunktion des auf 485 Hz abgestimmten Sperrkreises G_1 besteht darin, die Belastung der Sekundärseite bei der Grundfrequenz gering zu halten. Dadurch kann das Grundsignal leichter an die Diode angelegt werden. Die auf 485 Hz eingestellte Siebkette G_2 wurde so bemessen, daß die Sekundärseite von T_2 bei 970 Hz möglichst gering belastet wurde, damit der Eingangswiderstand von T_2 bei dieser Frequenz möglichst groß wurde. Bei 970 Hz wurde beim Übersetzungsverhältnis $1 : 10$ ein Eingangswiderstand von T_2 von $1,2 \text{ K}\Omega$, bei $1 : 30$ von 900Ω und bei $1 : 100$ von 50Ω erreicht. Das Netzwerk ist also für einen großen Widerstandsbereich der Tunnelknoten geeignet.

Ein wichtiges Erfordernis ist ein geringes Rauschen des Reaktanznetzwerkes. Das Eigenrauschen des Netzwerkes wird vor allem durch den

Verlustwiderstand der Filterkombination auf der Sekundärseite von T_2 erzeugt. Im Frequenzbereich um 970 Hz liefert die Filterkombination praktisch keinen Rauschbeitrag, da die Schwingkreise keine Resonanzfrequenz in diesem Bereich besitzen. Ein besonderes Problem war die Abschirmung des Netzwerkes gegen von außen eingestrahlte Wechselfelder, auf die sowohl der Transformator T_2 als auch die Induktionsspulen der Schwingkreise aufgrund hoher Windungszahlen sehr empfindlich reagieren. Eine Mehrfachabschirmung dieser Bauteile erwies sich als erforderlich. Die magnetischen Spulen wurden einzeln in Gehäuse aus 1 mm starkem Mu-Metall eingebaut. Die Gehäuse wurden mit Platten aus 5 mm starkem Aluminium vollständig umschlossen. Das gesamte Netzwerk wurde in einem doppelwandigen Rack-Einschub aus Mu-Metall untergebracht.

Das Ausgangssignal des Netzwerkes gelangt in einen rauscharmen Vorverstärker (Reeh VVD 100) mit FET-Eingang. Die Spannungsverstärkung des Vorverstärkers betrug 10. Als nächste Verstärkungsstufe folgt ein Selektiv-Verstärker (Reeh LC 115-970). Der Selektiv-Verstärker wurde für dieses Experiment speziell angefertigt. Sein Hauptmerkmal ist eine sehr hohe Weitabselektion von 160 dB/Oktave. Dies wurde durch eine Serienschaltung von 5 einzelnen, separat abgeschirmten Selektiv-Verstärkern erreicht. Die Mittenfrequenz des Verstärkers liegt bei 970 Hz; die effektive Rauschbandbreite beträgt 11 Hz. Durch die hohe Weitabselektion wird die 19. Oberwelle (950 Hz) der Netzspannung bereits um einen Faktor 20 unterdrückt.

Das Ausgangssignal des Selektiv-Verstärkers wurde mit Hilfe eines Lock-in-Verstärkers in eine Gleichspannung umgewandelt, deren Höhe dem Effektivwert des Eingangssignals proportional ist. Die Gleichspannung wurde auf den Y-Eingang eines XY-Schreibers gegeben. Das im Lock-in-Verstärker zur Demodulation erforderliche Referenzsignal wurde durch Frequenzverdoppelung des Grundsignals erzeugt. Abb. 12 zeigt die Schaltung des Frequenzverdopplers. Der Operationsverstärker am Eingang wirkt als Impedanzwandler und 4-facher Spannungsverstärker. Der nächste Operationsverstärker ist als 2-Weg-Gleichrichter geschaltet. Das gleichgerichtete Signal passiert dann einen aktiven RC-Doppel-T-Filter, der auf die gewünschte Frequenz (970 Hz) eingestellt ist. Obwohl LC-Filter leichter zu realisieren sind, wurde hier ein RC-Filter gewählt, da RC-Filter eine wesentlich geringere Abstrahlung erzeugen als LC-Filter.

Abb. 13 zeigt das Ergebnis eines Rauschtests der Apparatur. Die Tunneldiode wurde durch einen Widerstand von $0,1 \Omega$ simuliert, an welchem innerhalb der angegebenen Zeitabschnitte eine Wechsellspannung einer Frequenz von 970 Hz und einer Effektiv-Spannung von 1 nV erzeugt wurde. Das Übersetzungsverhältnis von T_2 betrug 1 : 30. Der Test wurde bei 2 verschiedenen Zeitkonstanten τ des Lock-in-Verstärkers durchgeführt. Man sieht, daß schon bei einer Zeitkonstanten von 0,3 sec der Rauschpegel nur $0,4 \text{ nV}_{\text{eff}}$ beträgt, während bei einer Zeitkonstanten von 3 sec der Rauschpegel bis auf $0,13 \text{ nV}_{\text{eff}}$ heruntergeht. Die Apparatur erfüllt also die oben gestellten Ansprüche hinsichtlich des Rauschens.

Da die Tunneldiode ein ohmscher Widerstand in einem aus Reaktanzen bestehenden Netzwerk ist, hat eine Änderung des Tunnelwiderstandes, die bei brauchbaren Tunnelnioden im Meßbereich der Phononen bis 10 % betragen kann, eine Änderung der Phasenlage des Nutzsymbols zur Folge. Am Anfang der Messung einer 2. Ableitung wird die Phasenlage des Nutzsymbols zum Referenzsignal am Lock-in-Verstärker fest eingestellt. Eine Veränderung der Phase des Nutzsymbols beim Durchfahren einer Meßkurve verursacht einen Meßfehler, da die Ausgangsspannung des Lock-in-Verstärkers von der Phasendifferenz zwischen Nutzsymbols und Referenzsignal abhängt.

Abb. 14 zeigt das Ergebnis einer Messung des durch Phasenänderung des Nutzsymbols hervorgerufenen Meßfehlers als Funktion des Widerstandes R_T der Tunneldiode. Die drei Kurven gelten für die drei möglichen Übersetzungsverhältnisse von T_2 . Zur Aufnahme dieser Kurven wurde R_T bei jedem Meßpunkt um 10 % variiert. Man erkennt, daß bis zu einem Tunnelwiderstand von 900Ω der Meßfehler unterhalb von 1 % bleibt.

2.3.2.3 Beschreibung des Auswertungsverfahrens zur Bestimmung der Phononenstruktur

Das Auswertungsverfahren zur Bestimmung der Phononenstruktur $P(E)$ aus den gemessenen Schreiberkurven teilt sich in 4 Schritte auf:

- a) Bestimmung der Zustandsdichte des Supraleiters aus der mit Hilfe der Adler-Jackson-Brücke im normal- und supraleitenden Zustand gemessenen Leitfähigkeitscharakteristik der Tunneldiode.

- b) Bestimmung der Ableitung der Zustandsdichte des Supraleiters aus der im normal- und supraleitenden Zustand gemessenen 2. Ableitung der Diodencharakteristik.
- c) Integration der Ableitung der Zustandsdichte und Anpassung der Integralfunktion an die in Schritt a) bestimmte Zustandsdichte.
- d) Bestimmung der Phononenstruktur $P(E)$ aus der in Schritt c) ermittelten Zustandsdichte.

In Schritt a) wird die Abszisse (also die Spannungsskala) der mit der Adler-Jackson-Brücke gemessenen Schreiberkurven in ein enges Raster von Punkten mit gleichem Abstand zerlegt. An jedem Punkt des Rasters wird der Quotient

$$\frac{\frac{dV}{dI}|_n}{\frac{dV}{dI}|_s} = \rho_{AJ}(E)$$

gebildet, der die reduzierte Tunnelzustandsdichte darstellt. Der Index AJ von ρ soll kennzeichnen, daß diese Zustandsdichte aus den mit Hilfe der Adler-Jackson-Brücke ermittelten Meßdaten gewonnen wurde. E ist die Energie, gegeben durch das Produkt aus der Elementarladung e und der Diodenspannung V . Obwohl die Adler-Jackson-Brücke eine quantitative Bestimmung der Tunnelzustandsdichte erlaubt, ist die Auflösung jedoch so gering, daß in $\rho_{AJ}(E)$ nur die großen Resonanzstrukturen der Tunnelzustandsdichte sichtbar werden.

Mit Hilfe der elektronisch gemessenen 2. Ableitung lassen sich dagegen auch Feinstrukturen mit hoher Auflösung lokalisieren. Allerdings können aufgrund meßtechnischer Probleme aus der gemessenen 2. Ableitung praktisch keine direkten quantitativen Aussagen über den Verlauf der Zustandsdichte gewonnen werden. In den Schritten b) und c) wird durch eine geeignete Verknüpfung der Meßdaten der 1. und 2. Ableitung eine quantitative Zustandsdichte $\rho(E)$ berechnet, die die gesamte in der 2. Ableitung gefundene Feinstruktur enthält.

Auswertungsschritt b) benutzt die Beziehung:

$$\frac{d\rho(E)}{dE} = \frac{d}{dE} \left(\frac{L_s}{L_n} \right) = \frac{1}{L_n} (L'_s - L'_n \frac{L_s}{L_n})$$

Dabei wurden die Abkürzungen

$$\left. \frac{dI}{dV} \right|_{s,n} = L_{s,n}$$

$$\left. \frac{d^2 I}{dV^2} \right|_{s,n} = L'_{s,n}$$

verwendet.

Mit Hilfe des Reaktanznetzwerks werden im supra-, bzw. normalleitenden Zustand die Spannungen $U_{s,n}(2\omega)$ als Funktion der an die Diode angelegten Gleichspannung gemessen. $U_s(2\omega)$ bzw. $U_n(2\omega)$ sind mit L'_s bzw. L'_n durch Gleichung (2) aus Abschnitt 2.3.2.2 verknüpft:

$$U_{s,n}(2\omega) = \frac{1}{4} I_m^2 \frac{L'_{s,n}}{L_{s,n}}$$

Dabei gilt $I_m = \text{Konst.}$

Für die Ableitungsfunktion der Zustandsdichte nach der Energie ergibt sich daher

$$\frac{d\rho(E)}{dE} = 4 I_m^2 \left(\left(\frac{L_s}{L_n} \right)^3 U'_s(2\omega) - L_s L_n U'_n(2\omega) \right)$$

Da sich L_s und L_n nur sehr wenig voneinander unterscheiden, der Unterschied zwischen $U'_s(2\omega)$ und $U'_n(2\omega)$ dagegen groß ist, gilt meist mit genügender Genauigkeit:

$$\frac{d\rho(E)}{dE} = A \cdot L_n^2 (U'_s(2\omega) - U'_n(2\omega))$$

$\frac{d\rho(E)}{dE}$ wird in demselben Punkteraster wie $\rho_{AJ}(E)$ berechnet. Für L_n wird der Reziprokwert der mit Hilfe der Brücke gemessenen Größe $\left. \frac{dV}{dI} \right|_n$ eingesetzt. Da I_m nicht mit genügender Genauigkeit gemessen werden kann, wird $\frac{d\rho(E)}{dE}$ nur bis auf eine multiplikative Konstante A bestimmt.

In Schritt c) wird die Zustandsdichte $\rho(E)$ nach folgender Gleichung berechnet:

$$\rho(E) = \int_0^E \left(A \frac{d\rho}{dE} \Big|_{E'} + \frac{B}{E^3} + C \right) dE' + D$$

Die Konstanten A, B, C und D werden durch einen Least Squares Fit von $\rho(E)$ an $\rho_{AJ}(E)$ berechnet. Die Funktion $\frac{B}{E^3}$ stellt in guter Näherung die Ableitung der BCS-Zustandsdichte nach der Energie dar. B wurde als Fitparameter eingeführt, um geringe Unterschiede im Energiegap auszugleichen, die durch Temperaturänderungen in der Zeit zwischen der Messung von $\frac{dV}{dI}|_S$ und $U_S(2\omega)$ verursacht werden können. Der Korrekturbeitrag von $\frac{B}{E^3}$ sollte natürlich immer sehr klein sein. Die Größe C wurde eingeführt um eine mögliche Nullpunktverschiebung, die in der Zeit zwischen der Messung von $U_S(2\omega)$ und $U_n(2\omega)$ auftreten kann, auszugleichen. D ist eine Integrationskonstante.

In Schritt d) wird aus $\rho(E)$ die Phononenstruktur $P(E)$ berechnet, die die in das Programm von Mc Millan³⁰⁾ einzugebende Funktion ist. Ist Δ_0 das Energiegap des Supraleiters für $T = 0$, so ist $P(E)$ gegeben durch

$$P(E) = \frac{\rho(E)}{E} \cdot (E^2 - \Delta_0^2)^{\frac{1}{2}} - 1 .$$

3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1 Erfahrungen mit der Herstellungsmethode der Tunneldioden

Eine Tunneldiode des Typs Supraleiter - Isolator - Normalleiter (S-I-N) sollte die folgenden 4 wichtigen Eigenschaften besitzen, um für eine Messung der Phononenstruktur des Supraleiters brauchbar zu sein:

- a) Der Leckstrom der Tunneldiode (darunter versteht man denjenigen Stromanteil, der nicht durch den Tunneleffekt verursacht wird) sollte gering sein, und zwar möglichst kleiner als 5 % des Stromes, der gemessen wird, wenn beide Metall normalleitend sind. Diese Forderung bedingt, daß die als Tunnelbarriere fungierende Oxidschicht geschlossen ist, also keine feinen metallischen Brücken enthält.
- b) Die dI/dV -Charakteristik der Diode im normalleitenden Zustand sollte sich im Spannungsbereich der Phononen um weniger als 10 % verändern. Diese Forderung wird dann erfüllt, wenn die Oxidschicht eine hohe Potentialbarriere bildet. Bei Tunnelexperimenten an NbC ist eine Barrierenhöhe von mindestens 0,7 eV erforderlich, wenn man einen parabelförmigen Verlauf der dI/dV -Charakteristik im normalleitenden Zustand voraussetzt³⁶).
- c) Der Übergangsbereich Oxidschicht-Supraleiter sollte schmal sein, damit Bereiche im Supraleiter innerhalb der Abfragetiefe nicht mit Sauerstoff kontaminiert werden.
- d) Beim Anlegen einer Spannung sollte die Diode eine möglichst geringe Rauschspannung erzeugen. Diese Forderung bedingt eine gute Homogenität der Oxidschicht, da bei inhomogenen Oxidschichten in den Bereichen geringerer Schichtdicke dauernd minimale Durchbrüche auftreten, deren Effekt auf den Diodenstrom sich als Rauschen äußert.

Obwohl mit der in Kap. 2.1 beschriebenen Methode Tunnelioden nur schlecht reproduzierbar hergestellt werden konnten, so können doch durch die große Anzahl (≈ 400) der insgesamt auf NbC hergestellten Ioden einige Schlüsse gezogen werden, mit Hilfe welcher chemischen Oberflächenpräparationsmethoden die Anforderungen a) - d) annähernd erfüllt werden konnten.

Es zeigte sich, daß die wasserreiche Oberflächenbehandlung bei einer Oxidationstemperatur um 220°C Tunnelioden lieferte, die die Anforderungen a) bis c) gut erfüllten. Die Bedingung d) wurde dagegen meistens nicht eingehalten; die Ioden zeigten oft so hohes, mit der Spannung anwachsendes Rauschen, daß im Bereich der longitudinalen Phononen nicht mehr gemessen werden konnte.

Die wasserfreie Oberflächenbehandlung lieferte bei einer Oxidationstemperatur um 220°C Tunnelioden, deren Widerstände um etwa einen Faktor 100 niedriger waren als im Vergleich zu Tunnelioden, die unter sonst gleichen Bedingungen mit der wasserreichen Oberflächenbehandlung hergestellt worden waren. Den letzteren ähnliche Tunnelwiderstände konnten erst durch Oxidation bei 250°C erreicht werden. Solche Tunnelioden besaßen die unter a), c) und d) geforderten Eigenschaften. Schwierigkeiten ergaben

sich hier bei Erfüllung von Bedingung b).

Man kann schließen, daß sich bei der wasserreichen Oberflächenbehandlung nach der Ätzung beim anschließenden Spülen in H_2O schon eine Oxidhaut bildet, die durch die thermische Oxidation noch an Dicke zunimmt. Die wasserfreie Methode liefert dagegen eher eine oxidfreie Oberfläche, allerdings auch eine sauberere; die Tunnelbarriere wird allein durch die thermische Oxidation erzeugt. Die oftmalige Verletzung der Bedingung b) deutet an, daß sich bei der thermischen Oxidation ein Oxid mit zu geringer Sauerstoffkonzentration bildet. Da die wasserfreie Methode die reinere Oberfläche lieferte, wurde diese Methode bei der Mehrzahl der Tunneldioden angewandt. Eine dieser Tunneldioden erfüllte auch Bedingung b) sehr befriedigend, und war daher die beste, die in dieser Arbeit hergestellt wurde.

Ein oft angewandtes Verfahren zur Herstellung einer reinen Oberfläche ist das Bombardement der Oberfläche mit schweren Ionen, deren Energie im keV-Bereich liegt. Tunneldioden auf NbC, bei denen in dieser Arbeit diese Methode angewandt wurde, zeigten immer ein stark reduziertes Energiegap und hohe Leckströme.

Dünne Oxidschichten werden oft durch anodische Oxidation in einem Plasma oder in einem flüssigen Elektrolyten hergestellt. Diese Methode versagte bei NbC völlig. Die auf diese Weise hergestellten Oxidschichten verletzten Bedingung b) in extremer Weise. Die durch anodische Oxidation auf NbC hergestellten Oxidschichten waren vermutlich zu sauerstoffarm.

3.2 Messungen im Spannungsbereich der Energielücke

Abb. 15 zeigt $\frac{dI}{dV}$ -Charakteristiken einer NbC-Ox-Au Tunneldiode im Spannungsbereich des Energiegaps. Als Parameter ist an den Kurven die Meßtemperatur gegeben. Man erkennt, daß T_c etwas unterhalb von 8 K liegt. Der Leckstrom, den man aus der Leitfähigkeit bei $V = 0$ und $T = 1.35$ K nach Verstärkung der Ordinate ablesen kann, betrug bei dieser Tunneldiode 0,5 % des Tunnelstromes.

Aus der $\frac{dI}{dV}$ -Charakteristik kann bei Temperaturen weit unterhalb

T_c das Energiegap mit Hilfe eines iterativen Korrekturverfahrens bestimmt werden: In 0. Näherung ist Δ_0 der Abstand zwischen $V = 0$ und dem Punkt auf der Spannungsachse, bei dem die $\frac{dI}{dV}$ -Charakteristik im supraleitenden Zustand von derjenigen, die zum normalleitenden Zustand gehört, geschnitten wird. Diese 0. Näherung liegt immer unterhalb des wahren Wertes des Energiegaps. Das Verhältnis von Δ_0 zur 0. Näherung, also der Korrekturfaktor, kann aus Tabellen, die von Bermon³⁷⁾ berechnet wurden, abgelesen werden, falls Δ_0 und die Meßtemperatur bekannt sind. Verwendet man in den Tabellen statt Δ_0 die 0. Näherung, so ergibt sich ein etwas zu großer Korrekturfaktor. Die 1. Näherung von Δ_0 , die durch Multiplikation der 0. Näherung mit diesem Korrekturfaktor entsteht, liefert einen Korrekturfaktor, der nun etwas unterhalb des wahren Korrekturfaktors liegt, diesem aber schon sehr nahe kommt. Der relative Fehler der 3. Näherung von Δ_0 beträgt bei der $\frac{dI}{dV}$ -Charakteristik in Abb. 15, die bei der Meßtemperatur von 1,35 K aufgenommen wurde, nur 1 %. Für Δ_0 ergab sich bei dieser Tunnel-diode ein Wert von 1,13 meV bei einem Korrekturfaktor von 1,10. Die meisten in dieser Arbeit am NbC gemessenen Werte des Energiegaps lagen zwischen 0,9 und 1,2 meV.

Zur Ermittlung der Übergangstemperatur zur Supraleitung wurde die Differenz zwischen $\frac{dI}{dV}|_{V=0}$ im supraleitenden und $\frac{dI}{dV}|_{V=0}$ im normalleitenden Zustand über der Meßtemperatur des zum supraleitenden Zustand gehörigen Leitfähigkeitswertes aufgetragen. Bei dieser Art der Auftragung liegen die Meßpunkte in der Nähe von T_c auf einer Geraden, deren Schnittpunkt mit der Abszisse bei T_c liegt. Für die Tunnel-diode in Abb. 15 ergibt dieses Verfahren $T_c = 7,4$ K. Bei den meisten Tunnel-dioden lag T_c zwischen 7,2 und 7,9 K. Die höchste, an reinem NbC bisher beobachtete Sprungtemperatur beträgt 11,1 K. Die reduzierte Sprungtemperatur der in dieser Arbeit verwendeten NbC-Proben kann sowohl durch Verunreinigungen als auch durch Abweichungen von der Stöchiometrie entstanden sein.

Eine chemische Analyse einer NbC-Probe, die unter ähnlichen Bedingungen wie die zu den Tunnelexperimenten verwendeten Proben hergestellt worden war, zeigte nur einen sehr geringen Verunreinigungsgrad. Daher ist offenbar, daß Abweichungen von der Stöchiometrie, bei NbC meist mangeln-

der Kohlenstoffgehalt, die Ursache der Reduktion von T_c ist. Abb. 16 zeigt T_c von NbC in Abhängigkeit des Kohlenstoffgehalts. Die Meßpunkte wurden aus Veröffentlichungen von Giorgi et al.⁴¹⁾ und Toth⁴²⁾ entnommen. Die T_c -Werte der in dieser Arbeit verwendeten Proben lassen auf einen Kohlenstoffgehalt x um 0.92 schließen. Da das gesinterte Ausgangsmaterial der Proben stöchiometrisch war, sind offensichtlich die fehlenden 8 % an Kohlenstoffgehalt beim Zonenschmelzprozeß durch Abdampfen verlorengegangen.

Das oben beschriebene Iterationsverfahren zur Bestimmung des Energiegaps versagt bei Temperaturen in der Nähe von T_c . In diesem Temperaturbereich kann das Energiegap ebenfalls wieder mit Hilfe der Tabellen von Bermon aus dem Verhältnis von $\frac{dI}{dV}|_{V=0}$ im supraleitenden und im normalleitenden Zustand bestimmt werden. Abb. 17 zeigt den Verlauf des auf $\Delta(T=0)$ reduzierten Energiegaps $\frac{\Delta(T)}{\Delta_0}$ als Funktion der reduzierten Temperatur $\frac{T}{T_c}$. Die Meßpunkte gehören zu 4 verschiedenen Tunnelndioden. Die gestrichelte Linie zeigt den Verlauf, den die BCS-Theorie angibt. Der BCS-Verlauf, von dem stark koppelnde Supraleiter maximal um 0,1 % abweichen,⁴³⁾ wird innerhalb der Meßgenauigkeit gut befolgt.

Der Wert $\frac{2\Delta_0}{k_B T_c}$ lag bei allen brauchbaren Tunnelndioden dieser Arbeit zwischen 3,50 und 3,60. NbC einer Sprungtemperatur bis 8 K ist also unter die schwachkoppelnden Supraleiter einzureihen. Der Grund dafür liegt in der im Verhältnis zu $k_B T_c$ sehr hohen mittleren Phononenenergie dieses Metalls.

3.3 Messungen im Spannungsbereich der Phononen

In Abschnitt 1.2.2 wurde erläutert, daß eine charakteristische Frequenz $\bar{\omega}$ im Phononenspektrum des Supraleiters eine resonanzartige Struktur in der effektiven Tunnelzustandsdichte bei einer Diodenspannung

$$V = \frac{1}{e} (\hbar \bar{\omega} + \Delta_0) \text{ erzeugt.}$$

Im Folgenden wird zur Vereinfachung $\bar{\omega}$ durch ω ersetzt.

Abb. 18 zeigt mit Hilfe der Adler-Jackson-Brücke an 4 verschiedenen Tunnel-

dioden durchgeführte Messungen der 1. Ableitung. Die Meßtemperatur betrug 1.35 K. Auf der Ordinate ist $-\frac{dV}{dI}$ und auf der Abszisse die Diodenspannung in beiden Polaritäten aufgetragen. Die Kurven bei beiden Polaritäten gehören entsprechend ihrer senkrechten Reihenfolge paarweise zu jeweils einer Tunneldiode. Die zur Messung der 1. Ableitung angewandte Verstärkung ist bei allen Kurven die gleiche. Man erkennt, daß alle Kurven bei etwa ± 20 mV eine Stufe aufweisen. Eine solche Stufe entspricht einer Leitfähigkeitsänderung von etwa 0,5 %. In dieser Darstellung wurde der Nullpunkt stark unterdrückt. Die hier aufgetragene Abweichung von $-\frac{dV}{dI}$ vom ohmschen Verlauf ist mit guter Näherung proportional der entsprechenden Abweichung von $\frac{dI}{dV}$ vom ohmschen Verlauf. Der steile Anstieg von $-\frac{dV}{dI}$ bei Spannungen unterhalb von 5 mV ist dem Anstieg von $\frac{dI}{dV}$ zuzuordnen, der durch die BCS-Zustandsdichte hervorgerufen wird. Der Anstieg von $-\frac{dV}{dI}$ bei hohen Spannungen (>25 mV) ist auch in den Charakteristiken dieser Dioden zu finden, die im normalleitenden Zustand gemessen wurden. Daher ist dieser Anstieg als Untergrund zu deuten. Dieser Untergrund, der meist parabelförmig verläuft, ist die Folge einer Deformation der Tunnelbarriere durch die angelegte Spannung³⁶⁾. Bei allen vermessenen Tunneldioden lag die Symmetrieachse des parabelähnlichen Untergrundes nicht bei $V = 0$; daraus kann man schließen, daß die Tunnelbarrieren bereits bei $V = 0$ unsymmetrisch sind. Aus der Polarität der zur Symmetrieachse gehörenden Spannung ergab sich, daß die Tunnelbarriere mit wachsender Tiefe in den Supraleiter an Höhe abnahm. Die Ursache dieses Potentialverlaufs ist u.U. eine mit wachsender Tiefe abnehmende Sauerstoffkonzentration der Oxidhaut. Diejenige Polarität, bei der die Symmetrieachse des Untergrundes liegt, ist zur Bestimmung der Phononenstruktur die günstigste. Bei Diode Nr. 2 in Abb. 18, der besten dieser Arbeit, ist dies bei negativer Polarität der Fall.

Abb. 19 zeigt Charakteristiken der Diode Nr. 2 bei negativer Polarität. Kurve (1) wurde im supraleitenden und Kurve (2) im normalleitenden Zustand gemessen. Die Verstärkung ist höher als die, die bei Messung der in Abb. 18 dargestellten Kurven gewählt wurde. Die Stufe in Kurve (1) bei 20 mV, die jetzt noch deutlicher hervortritt, liegt im Spannungsbereich der transversalen akustischen Phononen. Zwischen 25 mV und 35 mV verläuft Kurve (1) unterhalb von Kurve (2); die größte untere Abstand wird in der Nähe der oberen Abschneidefrequenz der Frequenzverteilung der akustischen Phononen erreicht, hier bei etwa 30 mV. Kurve (2) verläuft

im Bereich der in Kurve (1) auftretenden starken Strukturen praktisch glatt. Bei $V = 0$ zeigt Kurve (2) einen ausgeprägten Peak, der als Nullpunktsanomalie zu deuten ist. Solche Anomalien werden durch magnetische Verunreinigungen in der Tunnelbarriere selbst und im Übergangsbereich Tunnelbarriere-Metall hervorgerufen³⁸⁾. Bei Tunnelbarrieren, die wie im vorliegenden Fall durch thermische Oxidation hergestellt wurden, sind die magnetischen Streuzentren oft durch nicht oder nur schwach gebundene Sauerstoffatome gegeben²⁰⁾.

Besser als eine Messung der 1. Ableitung kann eine Messung der 2. Ableitung der I-V-Charakteristik Feinstrukturen in der effektiven Tunnelzustandsdichte sichtbar machen. Abb. 20 zeigt $\frac{d^2I}{dV^2}$ (genauer: $-\frac{d^2V}{dI^2}$)-Charakteristiken der Tunneldiode Nr. 2 bei negativer Polarität. Positive Ordinatenwerte in diesem Bild entsprechen positiven Steigungen in Abb. 19. Kurve (1) wurde im supraleitenden und Kurve (2) im normalleitenden Zustand gemessen. An Kurve (2) erkennt man deutlich ein mit steigender Spannung anwachsendes Rauschen. Aufgrund dieses Rauschens konnte im Spannungsbereich um 70 mV, wo durch optische Phononen hervorgerufene Strukturen zu suchen sind^{4),5)} nicht mehr gemessen werden. Die durchgezogene Linie in Abb. 21 zeigt den Verlauf der 2. Ableitung im supraleitenden Zustand nachdem der Untergrund (Kurve (2)) von Kurve (1) abgezogen wurde. Auf der Abszisse ist jetzt anstelle der Diodenspannung die von der Spannung Δ_0 , also vom Gaprand aus gemessene Energie $\hbar \omega$ aufgetragen. Die gestrichelte Kurve wurde an Diode Nr. 3 (siehe Abb. 18) gemessen, die im Gegensatz zu Diode Nr. 2 mit der wasserreichen chemischen Präparationsmethode hergestellt worden war. Diode Nr. 3 besaß ein wesentlich höheres Eigenrauschen als Diode Nr. 2. Daher konnte bei Diode Nr. 3 die 2. Ableitung nur mit sehr schlechter Auflösung gemessen werden. Man erkennt jedoch trotzdem, daß bei beiden Dioden die 2. Ableitung sehr ähnlich verläuft.

Eine Interpretation der 2. Ableitung supraleitender Tunneldioden versuchten Scalapino und Anderson³⁹⁾ (SA). Sie untersuchten ausgehend von den Eliashberg-Gleichungen, wie sich Singularitäten im $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ auf die $\frac{d^2I}{dV^2}$ -Charakteristik auswirken. Die Rechnung ergab, daß Steigungsänderungen

und Peaks in $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ bei Tunnelnioden vom Typ S-I-M logarithmische Singularitäten in der 2. Ableitung erzeugen. Bei Tunnelnioden vom Typ S-I-S erhält man dagegen Wurzel-Singularitäten. Bei dem Versuch, gemessene $\frac{d^2I}{dV^2}$ -Charakteristiken zu interpretieren, stellten SA fest, daß aufgrund der hohen erforderlichen Auflösung Singularitäten nur bei Tunnelnioden vom Typ S-I-S lokalisierbar waren, und dies auch nur dann, wenn beide Supraleiter aus demselben Material bestanden. Da in dieser Arbeit aus technischen Gründen nur Tunnelnioden vom Typ S-I-M hergestellt wurden, soll auf eine eingehende Interpretation der 2. Ableitung verzichtet werden. Es soll lediglich angemerkt werden, daß die in der 2. Ableitung zwischen 17 und 30 meV auftretenden starken Strukturen in dem Energiebereich liegen, in dem die von Smith und Gläser¹⁾ gemessenen Dispersionskurven Singularitäten in der Phononenzustandsdichte erwarten lassen. Der bei 12 meV sichtbare negative Peak kann jedoch aus dem Verlauf der gemessenen Dispersionskurven nicht erklärt werden. Die Meßpunkte der Dispersionskurven liegen bei dieser niedrigen Energie zu weit auseinander, um geringe Abweichungen vom glatten Verlauf sichtbar zu machen, wie sie z.B. durch Kohnanomalien⁴⁰⁾ erzeugt werden.

3.4 Ergebnisse der Auswertung mit dem Rechenprogramm von Mc Millan

Die Eingabedaten des Programms von Mc Millan³⁰⁾ zur Inversion der Eliashberg-Gleichungen sind das Energiegap Δ_0 und die Phononenstruktur $P(E)$. $P(E)$ wurde nach dem in Abschnitt 2.3.2.3 beschriebenen Verfahren bestimmt. $P(E)$ sollte bei Energien nahe der Gapkante etwa konstant verlaufen. Der Verlauf von $P(E)$ ist in diesem Energiebereich sehr empfindlich auf den Wert von Δ_0 , der in die Formel, die $P(E)$ definiert, eingesetzt wird. Schon bei geringen Abweichungen vom wahren Wert von Δ_0 weicht $P(E)$ vom konstanten Verlauf stark nach oben oder unten ab. Es bietet sich hier daher eine zweite Möglichkeit zur Bestimmung von Δ_0 . Die Genauigkeit der Bestimmung von $P(E)$ wird allerdings in der Nähe der Gapkante stark eingeschränkt, und zwar dadurch, daß hier aufgrund des starken Anstiegs der Zustandsdichte die Brückenschaltung weit entfernt vom Abgleich betrieben wird. Dies hat in diesem Energiebereich eine starke Streuung der Meßdaten zur Folge. Bei den Tunnelmessungen an NbC setzte diese Streuung unterhalb von 10 meV ein. Abb. 22 a zeigt die Phononenstruktur $P(E)$ der Diode

Nr. 2 als Funktion der von der Gapkante aus gemessenen Energie $\hbar\omega = E - \Delta_0$. Der Verlauf unterhalb von 10 meV wurde nicht gemessen, sondern ist durch eine glatte Kurve gegeben, die durch die in diesem Energiebereich stark streuenden Punkte hindurchgelegt wurde. Die Phononenstruktur zeigt eine große resonanzartige Stufe bei etwa 20 meV und eine kleinere bei 27 meV. Bei diesen Energien zeigt die $\frac{d^2I}{dV^2}$ -Charakteristik, die noch einmal in Abb. 22 b wiedergegeben ist, negative Peaks. Abb. 22 c zeigt die Funktion $\alpha^2(\omega) F(\omega)$, die mit Hilfe des Programms von Mc Millan³¹⁾ unter Eingabe von $P(E)$ und Δ_0 berechnet wurde. $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ erstreckt sich hauptsächlich über den Energiebereich von 15 meV bis 32 meV. Der Peak in $\frac{d^2I}{dV^2}$ bei 12 meV erzeugt bei dieser Energie in $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ eine kleine Stufe. Nach dem Verlauf der Dispersionskurven der Hauptsymmetrierichtungen kann man zwischen 16 und 20 meV Singularitäten in der Zustandsdichte der TA-Phononen erwarten, zwischen 20 und 32 meV liegen Singularitäten sowohl der TA- als auch der LA-Phononen.

Bei einem Energiegap Δ_0 von 0.90 meV ergab die Rechnung für das Coulombpseudopotential μ^+ den Wert 0.040. μ^+ wurde also gegenüber dem nach Morel und Anderson¹¹⁾ zu erwartenden Wert (um 0,1) zu klein gemessen. Dieser zu kleine gemessene Wert von μ^+ ist offenbar die Folge davon, daß die Phononenstruktur in gewissen Energiebereichen abgeschwächt gemessen wurde. Es ergeben sich hier zwei verschiedene Möglichkeiten:

1. In der wahren Funktion α^2F ist der Beitrag der optischen Phononen sehr klein. μ^+ wurde hauptsächlich dadurch reduziert, daß bereits die Phononenstruktur im akustischen Bereich abgeschwächt gemessen wurde.
2. Die im akustischen Energiebereich gemessene Phononenstruktur ist die wahre Phononenstruktur (d.h. sie stimmt mit der des sauberen Materials überein). μ^+ wurde dadurch reduziert, daß in $P(E)$ und damit auch in α^2F der Beitrag der optischen Phononen nicht enthalten ist.

Die Situationen 1 und 2 sind sehr extrem gewählt. Natürlich kann μ^+ gleichzeitig durch eine sehr geringe Abschwächung von α^2F im akustischen Bereich und die Nichtberücksichtigung der optischen Phononen reduziert worden sein.

Im Folgenden soll gezeigt werden, wie man den durch den reduzierten Wert von μ^+ angezeigten Fehler in $\alpha^2 F$ abschätzen kann, falls eine zusätzliche Messung (z.B. des Isotopeneffekts) es erlaubt, zu entscheiden, welche der beiden Möglichkeiten vorliegt.

Trifft Fall 1 zu, so ist die Abschwächung von $P(E)$ vermutlich einer Kontamination des Supraleiters im Bereich der Abfragetiefe zuzuschreiben. Es liegt nahe anzunehmen, daß die Konzentration des Stoffes, der den Supraleiter kontaminiert (d.h. T_C erniedrigt), an der Oberfläche am größten ist und mit wachsender Tiefe abnimmt. Dies ist z.B. bei solchen Konzentrationsprofilen der Fall, wie sie durch Diffusion von der Oberfläche her erzeugt werden. Da die Abfragetiefe l meist, wie schon in Abschnitt 1.2.3 beschrieben, mit wachsender Energie bis zur oberen Grenzfrequenz von $\alpha^2 F$ abnimmt, werden beim Tunnelexperiment mit wachsender Energie immer stärker kontaminierte Bereiche abgetastet. Da $P(E)$ proportional zu $\Delta^2(\omega)$ ist, erscheinen $P(E)$ und damit auch $\alpha^2 F$ mit wachsender Energie kontinuierlich abgeschwächt. Eine Berechnung der Abfragetiefe nach der in Abschnitt 1.2.3 angeführten Formel erfordert die Kenntnis der Fermigeschwindigkeit. Paßt man an den von Simpson⁴⁴⁾ berechneten Verlauf der elektronischen Zustandsdichte von NbC die Zustandsdichte eines freien Elektronengases an, so ergibt sich für V_F der Wert $0,5 \times 10^8$ cm/sec. Die zur Berechnung von l benötigte Funktion $Z_2(E)$ kann mit Hilfe des Programms von Mc Millan berechnet werden. Für die Abfragetiefe ergab sich unter diesen Voraussetzungen bei der Energie e 20 meV der Wert 200 Å und bei 32 meV, also der oberen Grenzenergie von $\alpha^2 F$, der Wert 80 Å.

Zur Abschätzung, wie weit die gemessene Funktion $\alpha^2 F$ von der des reinen Materials abweicht, wurde die gemessene Funktion $P(E)$ durch Multiplikation mit einem energieabhängigen Faktor so verstärkt, daß die Rechnung für μ^+ den Wert 0,11 ergab. Bei der Aufstellung der Verstärkungsfunktion wurden folgende Annahmen gemacht:

Es wurde angenommen, daß der T_C -erniedrigende Stoff (z.B. Sauerstoff) von der Oberfläche her in den Supraleiter eindiffundiert ist. Dabei wurde die spezielle Form einer Konzentrationsverteilung verwendet, wie sie durch Diffusion bei konstanter Quellstärke⁴⁵⁾ entsteht. Die von der Tiefe x abhängige relative Erniedrigung $\chi(x)$ des Energiegaps $\Delta(\omega)$ gegenüber dem

Volumenwert wurde proportional zur Konzentration des kontaminierenden Stoffes angenommen. Weiterhin wurde vorausgesetzt, daß die Abschwächung der gemessenen Phononenstruktur $P(E)$ gegenüber der Phononenstruktur des kompakten Materials bei der Energie E durch $\chi^2(l(E))$ gegeben ist. Dieser Voraussetzung liegt die Annahme zugrunde, daß bei jeder Energie E die Phononenstruktur genau desjenigen Materials gemessen wird, das in der zu E gehörigen Abfragetiefe $l(E)$ liegt. (In Wirklichkeit ergibt sich jedoch, wie die Formel der Spektralfunktion in Abschnitt 1.2.3 zeigt, der Wert der gemessenen Phononenstruktur bei der festen Energie E durch eine Mittelung der Eigenschaften des Materials über die gesamte Tiefenskala x ; dabei wird allerdings die Mittelung mit der exponentiell abfallenden Gewichtsfunktion $\exp(-x/l)$ durchgeführt). Der auf die gemessene Phononenstruktur anzuwendende Verstärkungsfaktor ist durch χ^{-2} gegeben. Trotz dieser starken Vereinfachung ist das Modell in der Lage, die Abschwächung von $P(E)$ qualitativ richtig zu beschreiben. Die durchgezogene Linie in Abb. 23 a zeigt den Verlauf der gemessenen Phononenstruktur. Die gestrichelte Linie zeigt eine verstärkte Phononenstruktur $P_V(E)$. Sie ergab sich, indem ein in der Konzentrationsverteilung enthaltener Parameter, die Diffusionslänge, so eingestellt wurde, daß $P_V(E)$ den Wert $\mu^+ = 0.11$ zur Folge hatte. Die durchgezogene Linie in Abb. 23 b zeigt die gemessene Funktion α^2_F , die unterbrochene Linie ist das Ergebnis der Rechnung mit $P_V(E)$. Man erkennt, daß $P(E)$ maximal um etwa einen Faktor 2 verstärkt wurde und zwar bei hohen Energien, da hier die Abfragetiefe am kleinsten ist. In α^2_F erscheint der Verstärkungseffekt weniger ausgeprägt. Der Verlauf um 27 meV wurde um etwa einen Faktor 1.3 angehoben. Eine derart abgeschwächt gemessene Phononenstruktur, wie die in dieser Arbeit gemessene, hat zwar einen stark reduzierten Wert von μ^+ zur Folge, gibt jedoch α^2_F noch mit vergleichsweise guter Genauigkeit wieder.

Falls die Möglichkeit 2 zutrifft, so könnte diese Tunnelmessung bereits Auskunft darüber geben, wie stark die optischen Phononen maximal in α^2_F beitragen. Dazu müßten die Gapgleichungen mit einer Funktion α^2_F gelöst werden, die aus der im akustischen Bereich gemessenen Funktion und einem in der Nähe der optischen Phononen bei einer Energie um 70 meV liegenden Peak zusammengesetzt ist. Die Höhe dieses Peaks müßte bei konstanter Halbwertsbreite so eingestellt werden, daß sich $\mu^+ = 0.11$ ergibt. Da ein separates Rechenprogramm zur Lösung der Eliashberg-Gleichungen zur Zeit

nicht vorhanden ist, wurde versucht, das Mc Millan-Programm zu dieser Abschätzung zu benutzen. Dazu wurden als Eingabedaten solche Phononenstrukturen verwendet, deren zugehörige Funktion $\alpha^2 F$ in der obengenannten Weise aus einem akustischen und einem optischen Teil zusammengesetzt waren. Es zeigte sich jedoch leider, daß das Rechenprogramm von Mc Millan nicht in der Lage ist, solche Phononenstrukturen richtig zu verarbeiten. Der Grund dafür wird aus der im Anhang gegebenen Beschreibung des Programms ersichtlich.

Abschließend soll noch einmal betont werden, daß anhand der Messungen dieser Arbeit nicht entschieden werden kann, ob der reduzierte Wert von μ^+ eine Folge einer im Bereich der akustischen Phononen bereits abgeschwächt gemessene Phononenstruktur oder der Nichteinbeziehung der optischen Phononen in die Phononenstruktur ist. Jedoch selbst für den Fall, daß μ^+ allein durch Abschwächung im Bereich der akustischen Phononen reduziert wurde, zeigt die Rechnung mit einem einfachen, aber qualitativ richtigen Modell, daß der mögliche Fehler in $\alpha^2 F$ im Energiebereich der akustischen Phononen nicht sehr gravierend ist.

3.5 Vergleich der gemessenen Funktion $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ mit Phononenfrequenzverteilungen

Abb. 24 zeigt die gemessene Funktion $\alpha^2 F$ zusammen mit akustischen Phononenzustandsdichten, die von anderen Autoren auf verschiedene Weise gewonnen wurden. Die durchgezogene Linie zeigt eine Zustandsdichte von NbC, die von Weber⁵⁾ mit Hilfe seines Doppelschalenmodells berechnet wurde. Das Modell wurde an die von Smith und Gläser¹⁾ in den Hauptsymmetrierichtungen gemessenen Dispersionskurven angepaßt. Da Phononenzustandsdichten die nach diesem Verfahren bestimmt wurden, Singularitäten oft sehr drastisch hervortreten lassen, wurde die Zustandsdichte von Weber in dieser Darstellung mit einer Gauß-Funktion gefaltet, deren Halbwertsbreite mit der energetischen Auflösung übereinstimmt, mit welcher $\alpha^2 F$ gemessen wurde. Bei der Betrachtung von Einzelheiten einer solchen Frequenzverteilung ist Vorsicht geboten, da eine Anpassung an die Dispersionskurven der Hauptsymmetrierichtungen natürlich nicht bedeutet, daß auch die Dispersion des Modells in den Nicht-Symmetrierichtungen mit der wahren Dispersion gut genug übereinstimmt. Hier können geringe Fehler zu beträchtlichen Fehlern

in der Phononenzustandsdichte führen. Die offenen Kreise in Abb. 24 sind das vorläufige Ergebnis einer von Gompf et al.⁴⁶⁾ durchgeführten Messung der Phononenzustandsdichte von NbC. Diese Zustandsdichtefunktion wurde nach einer zuerst von Bredov et al.⁴⁷⁾ vorgeschlagenen Technik bestimmt, bei der die Zustandsdichte direkt, d.h. ohne Modellannahmen, durch Messung der inelastischen, kohärenten Neutronenstreuung an polykristallinem Material gefunden werden kann. Eine eingehende Beschreibung dieser Technik und ihrer Fehlergrenzen wurde von Breuer⁴⁸⁾ und Salgado⁴⁹⁾ durchgeführt. Die von Gompf et al. gemessene Frequenzverteilung ist gegenüber dem Ergebnis der Rechnung von Weber als realistischer anzusehen.

Vergleicht man das Ergebnis der Tunnelmessung (volle Kreise) mit den Phononenfrequenzverteilungen, so fällt auf, daß die Lage der oberen Grenzfrequenzen sehr gut übereinstimmt. Der steile Anstieg bei 17 meV ist bei α^2F um etwas mehr als 1 meV zu niedrigeren Energien hin verschoben. Hervorragende Übereinstimmung zeigt die Lage der Peaks bei 27 meV in α^2F und der Zustandsdichte von Gompf et al. Auch die bei 30 meV in α^2F auftretende Schulter ist etwas stärker ausgeprägt in der Zustandsdichte von Gompf et al. zu finden. Die Weber'sche Zustandsdichte zeigt hier eine starke Singularität. Es scheint so, als ob bei dieser Energie die von Weber berechnete Dispersionsfläche einen zu großen Beitrag zur Zustandsdichte liefert. Das flache Maximum, das in α^2F zwischen 21 meV und 26 meV erscheint, ist in beiden Frequenzverteilungen vorhanden.

Eine ähnliche stufenartige Struktur, wie sie in α^2F bei 12 meV auftritt, scheint sich bei dieser Energie in der Messung von Gompf et al. ebenfalls anzudeuten. Eine genaue Messung der Dispersion in diesem Energiebereich könnte die Ursache dieser Stufe vielleicht erklären.

Eine auffällige Abweichung zwischen α^2F und der Messung von Gompf et al. ist im Energiebereich zwischen 15 meV und 20 meV zu erkennen. Nimmt man an, daß der Unterschied in der Lage der Anfangskanten durch Ungenauigkeit sowohl der Neutronenmessung als auch durch Fehler bei der Tunnelmessung erzeugt wurden, so fällt doch der breite Peak in α^2F zwischen 16 meV und 20 meV auf, die Neutronenmessung von Gompf et al. verläuft oberhalb der Anfangskante praktisch flach.

Ein physikalisch sinnvoller Vergleich zwischen $\alpha^2 F$ und einer Phononenfrequenzverteilung ist die Bildung des punktweisen Quotienten beider Kurven. Dabei ist allerdings zu bedenken, daß dieser Quotient, der den Verlauf der Elektron-Phonon-Kopplungsfunktion $\alpha^2(\omega)$ beschreiben sollte, sehr empfindlich auf die genaue energetische Lage von Bereichen ist, in denen sowohl $\alpha^2 F$ als auch die Phononenfrequenzverteilung große Steigungen haben.

Abb. 25 zeigt den punktweisen Quotienten aus $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ und der realistischen Phononenzustandsdichte $F(\omega)$ von Gompf et al. Zur Orientierung wurden $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ und $F(\omega)$ ebenfalls in die Abbildung eingetragen. Bei 17 meV zeigt $\alpha^2(\omega)$ einen ausgeprägten Peak einer Breite von etwa 4 meV. In den restlichen Energiebereichen verläuft der Quotient vergleichsweise glatt. Der Abfall von $\alpha^2(\omega)$ bei hohen Energien ist durch die oben besprochene Reduktion von $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ durch Verringerung der Abfragetiefe verursacht; unterhalb von 14 meV zeigt die Neutronenmessung meist eine zu starke Intensität, so daß auch ein Abfall von $\alpha^2(\omega)$ bei niederen Energien zu beobachten ist.

Eine ausgeprägte Struktur in $\alpha^2(\omega)$ im Bereich um 17 meV ist durchaus interpretierbar. Falls die Elektron-Phonon-Kopplung im Bereich der Anomalien der Dispersion ansteigt, ist zu erwarten, daß Anomalien, die an der Brillouinzonegrenze liegen, sich in $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ besonders stark auswirken. Tatsächlich liegt bei etwa 17 meV das Minimum einer Anomalie der transversalen akustischen Dispersionskurve in (ξ, ξ, ξ) -Richtung an der Zonengrenze.

Natürlich sollte auch diskutiert werden, ob der Peak in $\alpha^2(\omega)$ nicht etwa durch unterschiedliche Voraussetzungen bei der Messung von $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ und $F(\omega)$ erzeugt worden sein könnte:

- a) Die Probe, an der die Tunnelmessung durchgeführt wurde, hatte einen Kohlenstoffgehalt von 0,92, dagegen wurde die Phononenzustandsdichte an einer Pulverprobe mit einem Kohlenstoffgehalt um 0,96 durchgeführt. (Die Sprungtemperatur der Pulverprobe lag bei 10 K). Nach Meßdaten von Pintschovius und Reichardt⁵⁰⁾

kann man annehmen, daß in der Probe mit dem geringeren Kohlenstoffanteil die Anomalien in der Dispersion schwächer ausgeprägt sind. Dies hat in der Phononenzustandsdichte eine leichte Verschiebung gewisser Schwingungstypen zu höheren Energien hin, also eine "Verhärtung" des Frequenzspektrums zur Folge. Tatsächlich weicht $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ von $F(\omega)$ im Energiebereich um 17 meV jedoch in der Weise ab, daß $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ gegenüber $F(\omega)$ zu niedrigeren Energien hin verschoben ist. Der Peak in $\alpha^2(\omega)$ kann also nicht durch den Unterschied in der Stöchiometrie verursacht sein.

- b) Die Meßtemperaturen der Proben, an denen $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ bzw. $F(\omega)$ gemessen wurde, waren stark voneinander verschieden. $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ wurde etwa bei 1.5 K gemessen, während $F(\omega)$ bei Raumtemperatur bestimmt wurde. Eine Messung der Phononenzustandsdichte von NbC, die von Reichardt et al.⁵¹⁾ bei 4.2 K durchgeführt wurde, ergab, daß sich $F(\omega)$ bei tiefen Temperaturen insgesamt leicht zu höheren Energien hin verschiebt ($\approx 0,5$ meV). Der Peak in $\alpha^2(\omega)$ kann daher ebenfalls nicht durch unterschiedliche Meßtemperaturen erklärt werden.
- c) Der Peak der transversalen Phononen in der Phononenzustandsdichte von reinem Nb liegt bei etwa 17 meV²⁰⁾. Falls die Probe, an der die Tunnelmessung durchgeführt wurde, im Bereich der Abfragetiefe einen hohen Anteil an reinem Niob enthält, so ist es möglich, daß die gemessene Funktion $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ eine Überlagerung von $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ von NbC mit $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ von reinem Niob darstellt. Auch gegen diese Möglichkeit sprechen jedoch mehrere Gründe:
- Das freie Nb sollte, falls vorhanden, zumindest bei einigen der untersuchten Proben eine von NbC verschiedene Energielücke besitzen. Es ist jedoch bei sämtlichen Tunneln, die in dieser Arbeit hergestellt wurden, nie ein zweites Energiegap beobachtet worden.
 - Nb hat eine wesentlich geringere Abfragetiefe als NbC. Daher ist es bisher nicht gelungen, Phononenstrukturen an Nb-Proben zu messen, deren Oberfläche allein mit chemischen Methoden präpariert worden war.
 - Bei den durch Zonenschmelzen hergestellten Proben wurde bei der chemischen Analyse kein meßbarer Anteil an freiem Nb festgestellt. Das freie Nb dürfte daher erst bei der Herstellung der Tunneln, d.h. bei der chemischen Oberflächenpräparation entstanden sein. Dies wäre jedoch schwer verständlich, da Nb in den verwendeten Säuregemischen wesentlich leichter löslich ist als NbC.

Da die Messungen dieser Arbeit nur an chemisch präparierten Tunnelnioden durchgeführt wurden, kann Fall c) jedoch nicht mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden. Dagegen ist sicher, daß $\alpha^2(\omega)$ von NbC im Bereich der akustischen Phononen höchstens innerhalb der in dieser Arbeit gefundenen Grenzen variiert. Denn falls die Fehlerquelle c) doch zutreffen sollte, so bedeutet dies, daß $\alpha^2(\omega)$ von NbC eher weniger Struktur besitzt als die in dieser Arbeit gefundene Funktion $\alpha^2(\omega)$.

Im nächsten Abschnitt soll untersucht werden, ob die in dieser Arbeit gefundene Energieabhängigkeit von $\alpha^2(\omega)$ ausreicht, um die in der Einleitung erwähnten Diskrepanzen in der Größe $N(o)\langle g^2 \rangle$ zu erklären, die von Weber⁵⁾ im System der Hartstoffe gefunden worden waren.

3.6 Auswirkung der Energieabhängigkeit von $\alpha^2(\omega)$ bei der Berechnung von $N(0)\langle g^2 \rangle$

Aus genauen numerischen Lösungen der Eliashberggleichungen gewann Mc Millan³⁾ unter Verwendung der Phononenzustandsdichte von Nb (als Ersatz für $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ von Nb) für die Übergangstemperatur T_c zur Supraleitung für Systeme mit starker Elektron-Phonon Kopplung folgende Interpolationsformel:

$$(1) \quad T_c = \frac{\Theta}{1,45} \exp \left(- \frac{1,04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^+ (1+0,62\lambda)} \right)$$

Θ ist die Debyetemperatur, oft die obere Abschneidefrequenz der Phononenzustandsdichte. Das Coulomb-Pseudopotential μ^+ liegt, wie schon in Abschnitt 1.1.2 erwähnt, meist um 0,1. Der wichtigste Parameter ist die Elektron-Phonon Kopplungskonstante λ , gegeben durch

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

Mc Millan zeigte in seiner Arbeit³⁾, daß das erste Moment von $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ unabhängig vom Phononenspektrum des jeweiligen Materials ist:

$$(3) \quad \int_0^{\infty} \alpha^2(\omega) F(\omega) \omega d\omega = \frac{N(0)\langle g^2 \rangle}{2M} = \frac{\eta}{2M}$$

$N(0)$ ist die elektronische Zustandsdichte an der Fermikante, M ist die Atommasse, und $\langle g^2 \rangle$ ist der über die Fermifläche gemittelte Wert des Betragsquadrates des Elektron-Phonon Matrixelementes.

Mit Hilfe von (2) und (3) läßt sich λ schreiben als

$$(4) \quad \lambda = \frac{N(0)\langle g^2 \rangle}{M\langle \omega^2 \rangle}$$

mit

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{\int \alpha^2(\omega) F(\omega) \omega d\omega}{\int \alpha^2(\omega) F(\omega) \frac{d\omega}{\omega}}$$

Falls die Näherung

$$(5) \quad \alpha^2(\omega) \approx \text{konst.}$$

gilt, läßt sich $\langle \omega^2 \rangle$ berechnen durch

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{\int F(\omega) \omega \, d\omega}{\int F(\omega) \frac{d\omega}{\omega}}$$

Die Kenntnis der Phononenzustandsdichte ermöglicht also, falls $\alpha^2(\omega)$ frequenzunabhängig ist, Aussagen über $\langle \omega^2 \rangle$ und bei bekanntem λ mit Hilfe von Gl. (4) auch Aussagen über $N(o) \langle g^2 \rangle$.

Innerhalb bestimmter Klassen von Systemen fand Mc Millan³⁾ die empirische Regel

$$(6) \quad N(o) \langle g^2 \rangle = \text{const.},$$

damit

$$\lambda \sim \frac{1}{M \langle \omega^2 \rangle},$$

d.h., innerhalb einer Stoffklasse kann λ nur durch Erniedrigung der Kraftkonstanten erhöht werden.

Eine Begründung für die Regel (6) versuchte Hopfield⁵²⁾ zu geben: Bei schmalen d-Bändern sind in $\langle g^2 \rangle$ nur Übergänge der Elektronen zwischen p- und d-Zuständen dominierend. Es gilt dann angenähert:

$$\langle g^2 \rangle \sim \frac{N_d(o) \cdot N_p(o)}{N^2(o)} ;$$

dabei sind die $N_i(o)$ die Fermizustandsdichten der Partialwelle i .

In den Übergangsmetallen variiert $N_d(o)$, das dort den Hauptbeitrag zu $N(o)$ liefert, stark mit der Atomzahl. $N_p(o)$ bleibt dagegen annähernd konstant. Es folgt daher

$$N(o) \cdot \langle g^2 \rangle \sim \frac{N_d(o) N_p(o)}{N^2(o)} \cdot N(o) \approx N_p(o) \approx \text{const.}$$

Die Regel (6) wurde von Weber⁵⁾ am Mischkristallsystem Nb-Mo über einen großen Bereich von λ bestätigt. Als Grundlage zur Berechnung von $\langle \omega^2 \rangle$ dienten ihm die Phononenspektren dieses Systems.

Bei einer Überprüfung der Regel (6) am System der Hartstoffe muß beachtet werden, daß Gleichung (4) nur für solche Metalle gilt, deren Elementarzelle lediglich Atome mit gleichen Massen besitzt. Die Elementarzelle der Karbide der Übergangsmetalle mit NaCl-Struktur enthält 2 Atomsorten mit stark unterschiedlichen Massen. Um die Formel von McMillan (Gl. 1) auch bei Verbindungen dieser Art verwenden zu können, wurden von Gomersall und Gyorffy^{53) 54)} und von Phillips⁵⁵⁾ Vorschläge zur Erweiterung von Gl. (4) gemacht. Gomersall und Gyorffy kommen zu dem Schluß, daß vor allem solche Phononen λ wesentlich bestimmen, bei denen das leichte Atom mit großer Amplitude schwingt; bei großem Massenunterschied sind dies die optischen Phononen⁵⁵⁾. Eine Rechnung von Klein und Papaconstantopoulos⁵⁶⁾, die nach dem Vorschlag von Phillips⁵⁵⁾ durchgeführt wurde, zeigt, daß λ überwiegend durch die akustischen Phononen bestimmt wird. Rietschel⁵⁷⁾ berechnete die Werte von λ einiger Karbide der Übergangsmetalle mit Hilfe eines isotropen gitterdynamischen Modells unter vollständiger Berücksichtigung der Phononendispersion einschließlich der Polarisationsvektoren. Er kam ebenfalls zu dem Ergebnis, daß die akustischen Phononen im Vergleich zu den optischen Phononen einen weit überwiegenden Beitrag zu λ liefern. Dieses Ergebnis wird durch die Tunnelmessung dieser Arbeit bestätigt. Mit der Funktion $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ von NbC, die nur Beiträge der akustischen Phononen enthält, folgt nach Gl. (2) für λ der Wert 0.51. Da unter Umständen, wie in Abschnitt 3.4 erläutert ist, $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ im oberen Energiebereich der akustischen Phononen zu niedrig gemessen wurde, ist der Wert 0.51 als eine untere Grenze des Beitrages der akustischen Phononen zu λ anzusehen. Dem gegenüber steht der $T_c = 7,6$ K entsprechende empirische Wert 0,64 (siehe unten).

Es ist offenbar, daß (mit Hilfe von Gl. (4)) bereits angenäherte Werte von $N(0)\langle g^2 \rangle$ erhalten werden können, wenn nur akustische Phononen berücksichtigt werden.

Es gilt dann

$$M \langle \omega^2 \rangle = M_{\text{Metall}} \langle \omega^2 \rangle_{\text{ak}}$$

Unter dieser Voraussetzung wurden die in Tabelle 1 dargestellten Zahlenwerte von $N(o) \langle g^2 \rangle$ für ZrC und NbC berechnet. λ wurde aus T_C und Θ mit $\mu^+ = 0,13$ nach Gl. (1) berechnet. Für Θ wurden Werte von Toth⁵⁸⁾ eingesetzt. Bei ZrC, bei dem oberhalb von 0,05 K bisher keine Supraleitung gefunden wurde, wurde der Wert für λ angegeben, der aus $T_C = 0,05$ K folgt. Dieser Wert bringt die Fermizustandsdichte von ZrC, die aus der Messung des elektronischen Anteils der spezifischen Wärme⁵⁸⁾ gewonnen wurde, in gute Übereinstimmung mit der Fermizustandsdichte, die mit Hilfe einer APW-Rechnung bestimmt wurde⁵⁾. VE bedeutet Valenzelektronenzahl pro Einheitszelle. Die Werte für $\langle \omega^2 \rangle^{1/2}$ wurden aus den akustischen Phononenzustandsdichten berechnet.

Man erkennt, daß sich $N(o) \langle g^2 \rangle$ von ZrC und NbC etwa um einen Faktor 2 unterscheidet. Das Frequenzspektrum von NbC ist gegenüber dem von ZrC nicht weich genug, um λ von 0,3 auf 0,64 zu erhöhen. Die Anomalien in der Dispersion von NbC (ZrC besitzt keine solchen Anomalien) bewirken eine Verringerung von $\langle \omega^2 \rangle$ um etwa 20 %.

Das wesentliche Anliegen dieser Arbeit ist es zu prüfen, inwieweit die Näherung, daß $\alpha^2(\omega)$ konstant verläuft, bei den Hartstoffen noch angebracht ist. Falls $\alpha^2(\omega)$ bei NbC bei niederen Frequenzen ein ausgeprägtes Maximum besitzt, könnte der Wert von $\langle \omega^2 \rangle$, der sich dann aus $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ ergibt, durchaus stärker gegenüber $\langle \omega^2 \rangle$ von ZrC reduziert sein. Die Funktion $\alpha^2(\omega)F(\omega)$, die in dieser Arbeit bestimmt wurde, ergibt für $\langle \omega^2 \rangle^{1/2}$ einen Wert von 21.5 meV. Hieraus folgt für $N(o) \langle g^2 \rangle$ von NbC der Wert $6,7 \text{ eV/\AA}^{-2}$. Obwohl die Differenz zu $N(o) \langle g^2 \rangle$ von ZrC nicht so groß ist wie die von Weber⁵⁾ gefundene, so bleibt doch eine Abweichung von Regel (6) bestehen.

Es kann die Frage gestellt werden, ob nicht der Wert von $\langle \omega^2 \rangle$ von ZrC, der ja aus der Phononenfrequenzverteilung gewonnen wurde, zu niedrig ist. Es ist nicht ausgeschlossen, daß $\alpha^2(\omega)$ in ZrC stark energieabhängig ist, und zwar in der Weise, daß besonders die hohen Energien betont werden. Falls dies zuträfe, würde daraus wohl keine Erklärung resultieren für den

im System der Hartstoffe stets beobachteten Zusammenhang zwischen den Anomalien in der Dispersion der akustischen Phononen und λ .

Offenbar ist die beobachtete Erhöhung von $N(o)\langle g^2 \rangle$ im System der Hartstoffe beim Übergang von 8 auf 9 VE nicht die Folge von unter falschen Voraussetzungen ($\alpha^2(\omega) = \text{const.}$) berechneten Werten von $\langle \omega^2 \rangle$. Nach Weber⁵⁾ könnte eine Erhöhung von $N(o)\langle g^2 \rangle$ mit Erhöhung der Valenzelektronenzahl in folgender Weise erklärt werden :

Die Näherung von Hopfield⁵²⁾ vernachlässigt Matrixelemente des Typs $\langle g^2 \rangle_{d-d}$, die jedoch bei starkem Überlapp der d-Wellenfunktionen der Nb-Atome untereinander einen Beitrag zu $\langle g^2 \rangle$ liefern können. Es gilt

$$\langle g^2 \rangle_{d-d} \sim \frac{N_d^2}{N^2(o)} \approx \text{const.}, \text{ also}$$

$$N(o) \langle g^2 \rangle = \text{const. } p-d + \langle g^2 \rangle_{d-d} \cdot N(o)$$

Bei starkem Überlapp der d-Wellenfunktionen vergrößert sich also $N(o)\langle g^2 \rangle$ mit wachsender Fermizustandsdichte $N(o)$. $N(o)$ liegt bei den meisten Hartstoffen mit 9 VE etwa um den Faktor 3 höher als bei den Hartstoffen mit 8 VE.

Erklärt man den Anstieg von $N(o)\langle g^2 \rangle$ in dieser Weise, so läßt sich mit Hilfe des gitterdynamischen Modells von Weber⁵⁾, das die Anomalien richtig beschreibt, auch ein Zusammenhang zwischen λ und der Stärke der Anomalien finden. Im Modell von Weber werden die Anomalien durch eine d-d Wechselwirkung nächster und übernächster Nachbarn im Untergitter der Metallatome erzeugt. Die Anomalien prägen sich mit wachsender Anzahl der d-Elektronen, was mit wachsender Fermizustandsdichte verbunden ist, stärker aus. Bei NbC und damit wohl auch bei ähnlichen Hartstoffen mit 9 VE werden also sowohl die hohen Sprungtemperaturen als auch die Anomalien in der Dispersion durch einen starken Überlapp der d-Wellenfunktionen und eine im Vergleich zu Hartstoffen mit 8 VE hohe Fermizustandsdichte erzeugt. Die direkte Auswirkung der Anomalien auf $\langle \omega^2 \rangle$ ist jedoch gering und damit für T_c weniger entscheidend.

LITERATUR

- 1.) H.G. SMITH und W. GLÄSER, Phys. Rev. Lett. 25, 1611 (1970).
- 2.) W. WEBER, H. BILZ und U. SCHRÖDER, Phys. Rev. Lett. 28, 600 (1972).
- 3.) W.L. Mc MILLAN, Phys. Rev. 167, 331 (1968).
- 4.) F. GOMPF, et al., Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Münster, 1973.
- 5.) W. WEBER, Dissertation, München (1972).
- 6.) J. BARDEEN, L.N. COOPER und J.R. SCHRIEFFER, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- 7.) L.N. COOPER, Phys. Rev. 104, 1189 (1956).
- 8.) H. FRÖHLICH, Phys. Rev. 79, 845 (1950).
- 9.) G.M. ELIASHBERG, Sov. Phys. JETP 11, 696 (1960), 12, 1000 (1961).
- 10.) A.B. MIGDAL, Sov. Phys. JETP 7, 996 (1958).
- 11.) P. MOREL und P.W. ANDERSON, Phys. Rev. 125, 1263 (1962).
- 12.) J.R. SCHRIEFFER, D.J. SCALAPINO und J.W. WILKINS, Phys. Rev. Lett. 11, 336 (1963).
- 13.) J. BARDEEN, Phys. Rev. Lett. 9 147 (1962).
- 14.) W.L. Mc MILLAN und J.M. ROWELL, in "Superconductivity" (Parks) New York, Vol. 1, 574 (1969).
- 15.) M.H. COHEN, L.M. FALICOV, und J.C. PHILLIPS, Phys. Rev. Lett. 8, 316 (1962).
- 16.) W.L. Mc MILLAN und J.M. ROWELL, Phys. Rev. Lett. 14, 108 (1965).
- 17.) W.L. Mc MILLAN und J.M. ROWELL, in "Superconductivity"(Parks) New York, Vol. 1, 601 (1969).
- 18.) W.L. Mc MILLAN und J.M. ROWELL, in "Superconductivity"(Parks) New York, Vol. 1, 580 (1969).
- 19.) W.J. THOMASCH, Phys. Rev. Lett. 15, 672 (1965).
- 20.) L.Y.O. SHEN, in "Superconductivity in d- and f-Band Metals", AIP Conference Proceedings No. 4, ed. by D.H. DOUGLASS, Jr., (American Institute of Physics, New York, 1972).

- 21.) W. de SORBO, Phys. Rev. 132, 107 (1963).
- 22.) K.E. GRAY, Solid State Commun. 13, 1787 (1973).
- 23.) C.P. KEMPTER und M.R. NADLER, J. Chem. Phys. 32, 1477 (1960).
- 24.) L.Y.L. SHEN, Phys. Rev. Lett. 29, 1082 (1972).
- 25.) L.F. MATTHEISS, in "Superconductivity in d- and f-Band Metals", AIP Conference Proceedings No. 4, ed. by D.H. DOUGLASS, Jr., (American Institute of Physics, New York, 1972).
- 26.) H.R. ZELLER, Brown Boveri Research Report KLR-71-18, (1971).
- 27.) K. KORNENOU, T. YAMASHITA, und Y. ONODERA, Phys. Lett. 28 A, 335 (1968).
- 28.) L.Y.L. SHEN, Phys. Rev. Lett. 24, 1104 (1970).
- 29.) B.L. BLACKFORD, Rev. Sci. Instrum. 42, 1198 (1971).
- 30.) W.N. HUBIN, Technical Report No. 182, University of Illinois Urbana (1970).
- 31.) J.G. ADLER und J. JACKSON, Rev. Sci. Instrum. 37, 1046 (1966).
- 32.) D.E. THOMAS und J.M. ROWELL, Rev. Sci. Instrum. 36, 1301 (1965).
- 33.) W. RENTSCH und F. DETTMANN, Experimentelle Technik der Physik 21, 389 (1973).
- 34.) J.LAMBE, und R.C. JAKLEVIC, Phys. Rev. 165, 821 (1968).
- 35.) "Pulse and Digital Circuits", J. MILLMAN, Herbert TAUB, McGraw Hill Book Company, Inc., New York, 1956.
- 36.) J.M. ROWELL, in "Tunneling Phenomena in Solids", (E. BURSTEIN und S. LUNDQUIST, ed.) New York (1969).
- 37.) S. BERMON, Techn. Fept. 1, University of Illinois, Urbana, National Science Foundation Grant NSF GP 1100, 1964. (siehe auch ⁵⁹)).
- 38.) J.A. APPELBAUM, Phys. Rev. Lett. 17, 91 (1966).
- 39.) D.J. SCALAPINO, und P.W. ANDERSON, Phys. Rev. A 133, A291 (1964).
- 40.) W. KOHN, Phys. Rev. Lett. 2, 393 (1959).
- 41.) A.L. GIORGI, E.G. SZKLARZ, E.K. STORMS, A.L. BOWMAN und B.T. MATTHIAS, Phys. Rev. 125 837 (1962).

- 42.) C.E. TOTH, M. ISHIKAWA, und Y.A. CHANG, Acta Met. 16, 1183 (1968).
- 43.) W.L. Mc MILLAN und J.M. ROWELL, in "Superconductivity" (Parks) New York, Vol. 1, 148 (1969).
- 44.) R.W. SIMPSON, MSc Thesis University of Florida, Gainesville, Fla. (1969).
- 45.) B.J. BOLTAKS, "Diffusion in Semiconductors", 104 (Infosearch, London, 1963).
- 46.) F. GOMPFF und W. REICHARDT, private Mitteilung.
- 47.) M.M. BREDOV, B.A. KOTOV, N.M. OKUNEVA, V.S. OSKOTSKII und A.L. SHAKH-BUDAGOV, Sov. Phys.-Solid State 9, 214 (1967).
- 48.) BREUER, unveröffentlicht (1973).
- 49.) J. SALGADO, Dissertation, Karlsruhe (1974).
- 50.) L. PINTSCHOVIVUS und W. REICHARDT, private Mitteilung.
- 51.) W. REICHARDT, private Mitteilung.
- 52.) J.J. HOPFIELD, Phys. Rev. 186, 443 (1969).
- 53.) I.R. GOMERSALL und B.L. GYORFFY, J. Phys. F.: Metal Phys., 3, 138 (1973).
- 54.) I.R. GOMERSALL und B.L. GYORFFY, J. Phys. F.: Metal Phys., 4, 1204 (1974).
- 55.) J.C. PHILLIPS, in "Superconductivity in d- and f-Band Metals", AIP Conference Proceedings No. 4, ed. by D.H. DOUGLASS, Jr., (American Institute of Physics, New York, 1972).
- 56.) B.M. KLEIN und D.A. PAPACONSTANTOPOULOS, Phys. Rev. Lett. 32, 1193 (1974).
- 57.) H. RIETSCHEL, private Mitteilung.
- 58.) L.E. TOTH, Transition Metal Carbides and Nitrides (Academic Pr., New York, 1971).
- 59.) S. BERMON, Thesis, University of Illinois, Urbana, 1964.

ANHANG

Beschreibung des Rechenprogramms von Mc Millan zur Inversion der Eliashberggleichungen.

Die Eliashberggleichungen, die in Abschnitt 1.1.2 explizit angegeben sind, legen den Zusammenhang zwischen der Gapfunktion $\Delta(\omega)$, der Funktion $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ und dem Coulombpseudopotential μ^+ fest. Dieser Zusammenhang kann in der folgenden Weise schematisch dargestellt werden:

$$(1) \quad \Delta(\omega) = \int K(\Delta(\omega), \alpha^2(\omega) F(\omega), \mu^+) d\omega \\ \equiv H(\Delta(\omega), \alpha^2(\omega) F(\omega), \mu^+)$$

Beim Tunnelexperiment wird die Phononenstruktur $P^e(\omega)$ gemessen, eine Größe, die mit $\Delta(\omega)$ eng verknüpft ist:

$$P^e(\omega) = \operatorname{Re} \frac{\sqrt{\omega}}{(\omega^2 - \Delta^2(\omega))^{1/2}} \cdot \frac{(\omega^2 - \Delta_0^2)^{1/2}}{\omega} - 1 \\ = P^e(\omega, \Delta(\omega), \Delta_0)$$

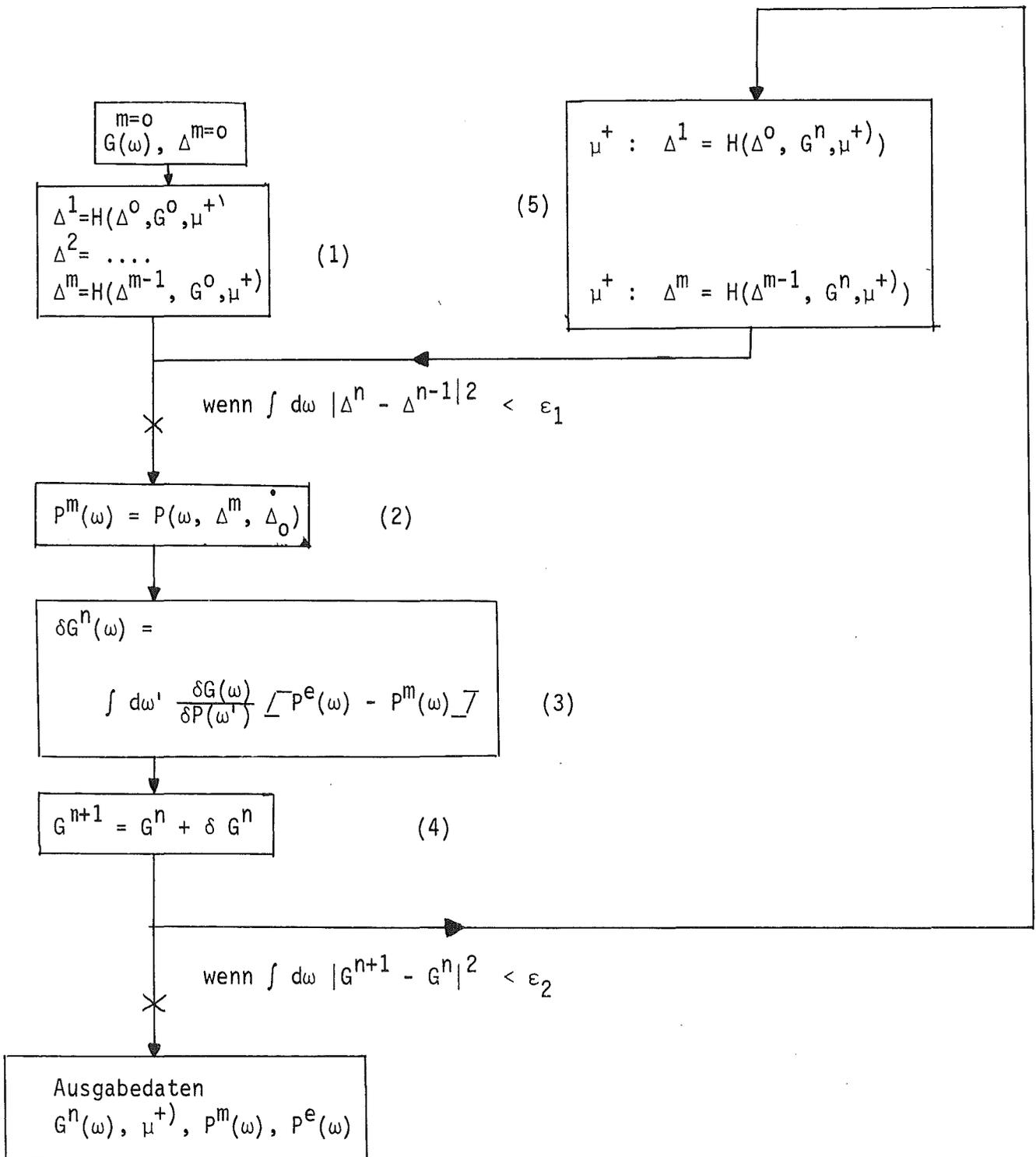
Der Index e wurde angehängt, um für die folgenden Ausführungen die gemessene Phononenstruktur zu kennzeichnen.

Δ_0 ist gegeben durch

$$(2) \quad \Delta_0 = \operatorname{Re} \Delta(\omega = \Delta_0)$$

und wird im Tunnelexperiment gemessen.

Im Rechenprogramm von Mc Millan³¹⁾ wird auf iterativem Wege versucht, eine solche Funktion $\alpha^2 F$ zu finden, daß die daraus über Gleichung (1) resultierende Gapfunktion eine Phononenstruktur erzeugt, die mit der gemessenen übereinstimmt. Der Wert von μ^+ wird durch Gleichung (2) als Nebenbedingung bestimmt. Das folgende Diagramm erläutert die Struktur des Rechenprogramms. Zur Abkürzung der Schreibweise wurde $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ durch die Bezeichnung $G(\omega)$ ersetzt.



Zum Start des Programms werden eine Energiegapfunktion $\Delta^0(\omega)$ und eine Funktion $G^0(\omega)$ benötigt. Beide Funktionen können von beliebiger Form sein. In Block (1) wird durch Iteration die Gapgleichung gelöst, d.h. die zu $G^0(\omega)$ gehörige Gapfunktion aufgesucht. Dazu wird in die rechte Seite der Gapgleichung die nullte Näherung der Gapfunktion, also $\Delta^0(\omega)$, eingesetzt und eine 1. Näherung berechnet. Zur Berechnung der 2. Näherung wird die 1. Näherung auf der rechten Seite eingesetzt usw. Für μ^+ wird der Wert 0,11 eingesetzt. Unterschreitet die Summe der quadratischen Abweichungen zweier aufeinanderfolgenden Näherungen eine festgelegte Grenze ε_1 , so gilt die Gapgleichung als gelöst. In Block (2) wird die zur Gapfunktion gehörige Phononenstruktur berechnet. In Block (3) wird aus der Differenz zwischen der berechneten und der gemessenen Phononenstruktur eine Korrektur zu $G^0(\omega)$ berechnet, die im Block (4) zu $G^0(\omega)$ addiert wird. Die neue Funktion $G^1(\omega)$ kommt der Gesuchten bereits näher als $G^0(\omega)$. Mit $G^1(\omega)$ werden in Block (5) nach dem gleichen Verfahren wie in Block (1) die Gapgleichungen gelöst. Allerdings wird hier μ^+ berechnet, indem $\Delta(\omega)$ als Nebenbedingung Gleichung (2) auferlegt wird. Nach Lösung der Gapgleichungen wird mit $G^1(\omega)$ ebenso wie zuvor mit $G^0(\omega)$ verfahren. Unterschreitet nach n Durchläufen die Korrektur $\delta G^n(\omega)$ einen festgelegten Grenzwert ε_2 , so gilt $G^n(\omega)$ als Lösung und wird zusammen mit der aus $G^n(\omega)$ berechneten Phononenstruktur und dem Wert von μ^+ ausgegeben.

Einige in dieser Arbeit angestellte Testrechnungen zeigten, daß für Phononenstrukturen, die sehr weit auseinanderliegenden Peaks in $\alpha^2 F$ entsprechen, das in Block (3) angewandte Korrekturverfahren nicht mehr zu Konvergenz von $G(\omega)$ führt. Besteht $\alpha^2 F$ aus zwei sehr weit auseinanderliegenden Peaks (dies kann z.B. bei Materialien vorkommen, bei denen die Phononenzustandsdichte der optischen Phononen durch eine breite Energielücke von der Zustandsdichte der akustischen Phononen getrennt ist), so erzeugt der höherenergetische Peak in $P(\omega)$ eine wesentliche geringere Struktur als der niederenergetische, wie aus Gleichung (15) in Abschnitt 1.2.2 ersichtlich ist. Eine sehr geringfügige Differenz zwischen der gemessenen und der berechneten Phononenstruktur im Bereich des hochenergetischen Peaks hat eine sehr große Korrektur δG zur Folge. Hierunter leidet die Genauigkeit der Korrektur unter Umständen derartig, daß

Konvergenzprobleme auftreten. Sollen Phononenstrukturen mit weit-abgetrennten optischen Anteilen, wie sie etwa bei den supraleitenden Hartstoffen vorkommen könnten, mit Hilfe des Programms von Mc Millan ausgewertet werden, so muß das Verfahren der Korrekturbildung von $G(\omega)$ wesentlich verbessert werden.

Tabelle 1

T_c/K	VE	λ	$\langle \omega^2 \rangle^{1/2}$ (meV)	$N(0) \langle g^2 \rangle$ (eV \AA^{-2})
ZrC <0,05	8	0,3	25,4 ⁺)	4,3
NbC 7,6 ⁺⁺⁺⁾	9	0,64	23,0 ⁺⁺⁾ 21,5 ⁺⁺⁺⁺⁾	7,6 6,7 ⁺⁺⁺⁺⁾

⁺) aus $F(\omega)$ von Weber⁵⁾

⁺⁺⁾ aus $F(\omega)$ von Gompf et al.⁴⁶⁾. Da diese Neutronenmessung bei Energien unterhalb von etwa 14 meV eine zu starke Intensität zeigt, wurde unterhalb von 14 meV die von Weber⁵⁾ bestimmte Phononenzustandsdichte von NbC zur Berechnung von $\langle \omega^2 \rangle^{1/2}$ verwendet.

⁺⁺⁺⁾ Mittlere Sprungtemperatur der Tunnelproben.

⁺⁺⁺⁺⁾ aus $\alpha^2(\omega)F(\omega)$, dem Ergebnis der Tunnelmessung.

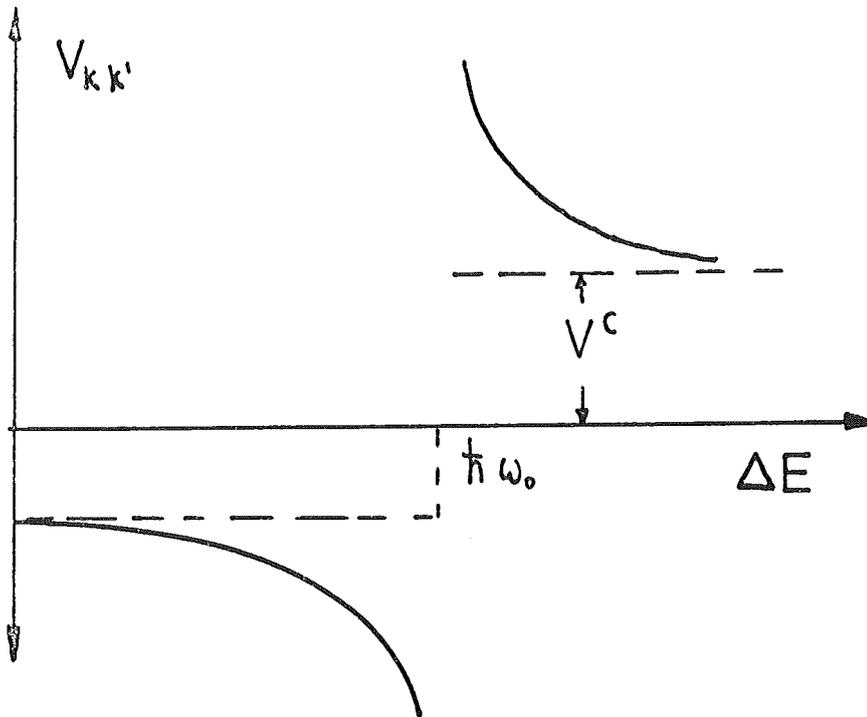


Abb. 1 Verlauf des effektiven Elektron-Elektron Kopplungsmatrixelementes als Funktion der Energie, falls $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ ein Einsteinspektrum ist.

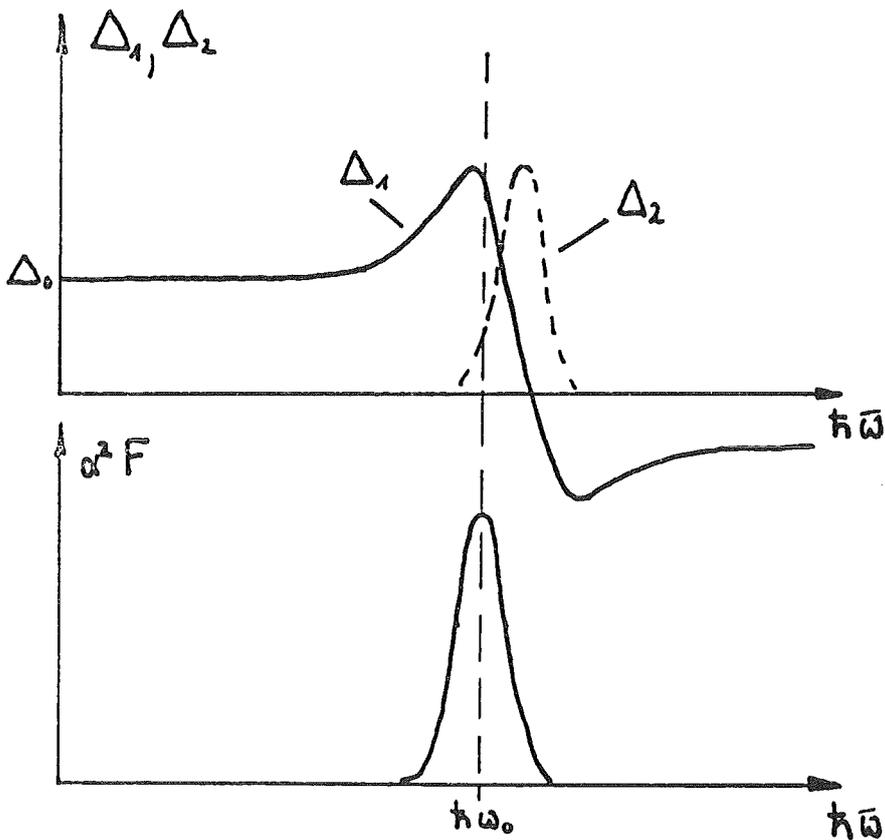


Abb. 2 Verlauf des Realteiles $\Delta_1(\omega)$ und des Imaginärteiles $\Delta_2(\omega)$ des Energiegaps als Funktion der Energie, falls $\alpha^2 F$ bei ω_0 einen Peak besitzt.

$$\hbar\bar{\omega} = \hbar\omega - \Delta_0$$

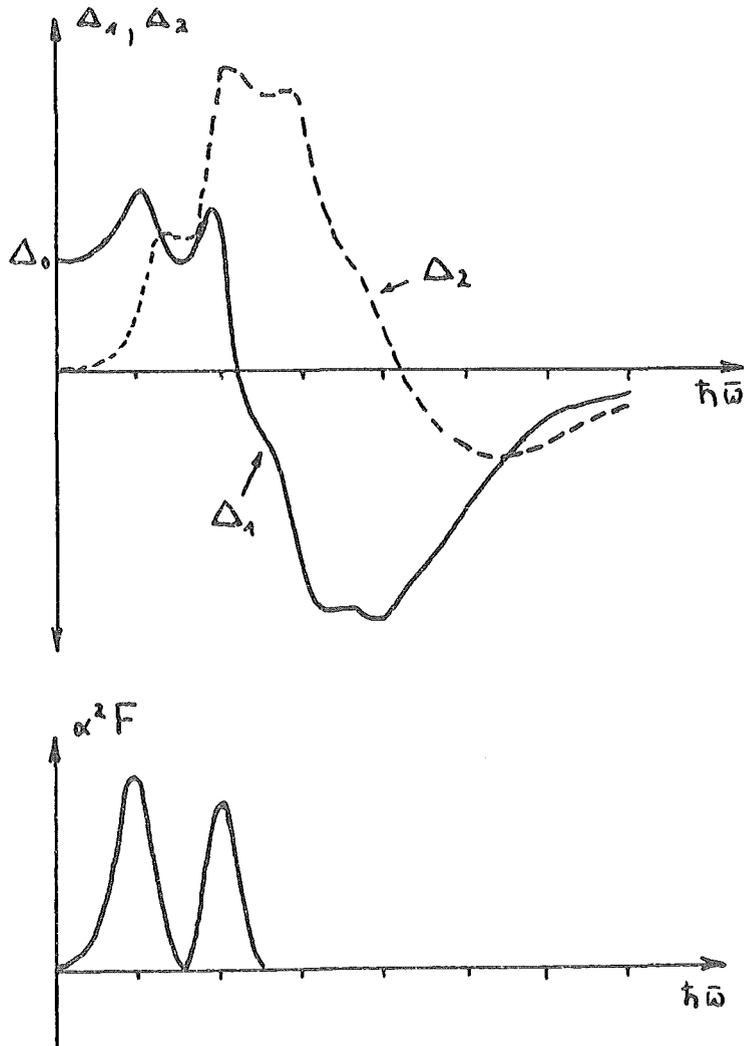


Abb. 3 Verlauf des Realteiles $\Delta_1(\omega)$ und des Imaginärteiles $\Delta_2(\omega)$ der Energiegapfunktion, falls $\alpha^2(\bar{\omega})F(\bar{\omega})$ aus 2²Lorentzpeaks besteht, (nach Schrieffer, Scalapino und Wilkins)¹²⁾

$$\hbar\bar{\omega} = \hbar\omega - \Delta_0$$

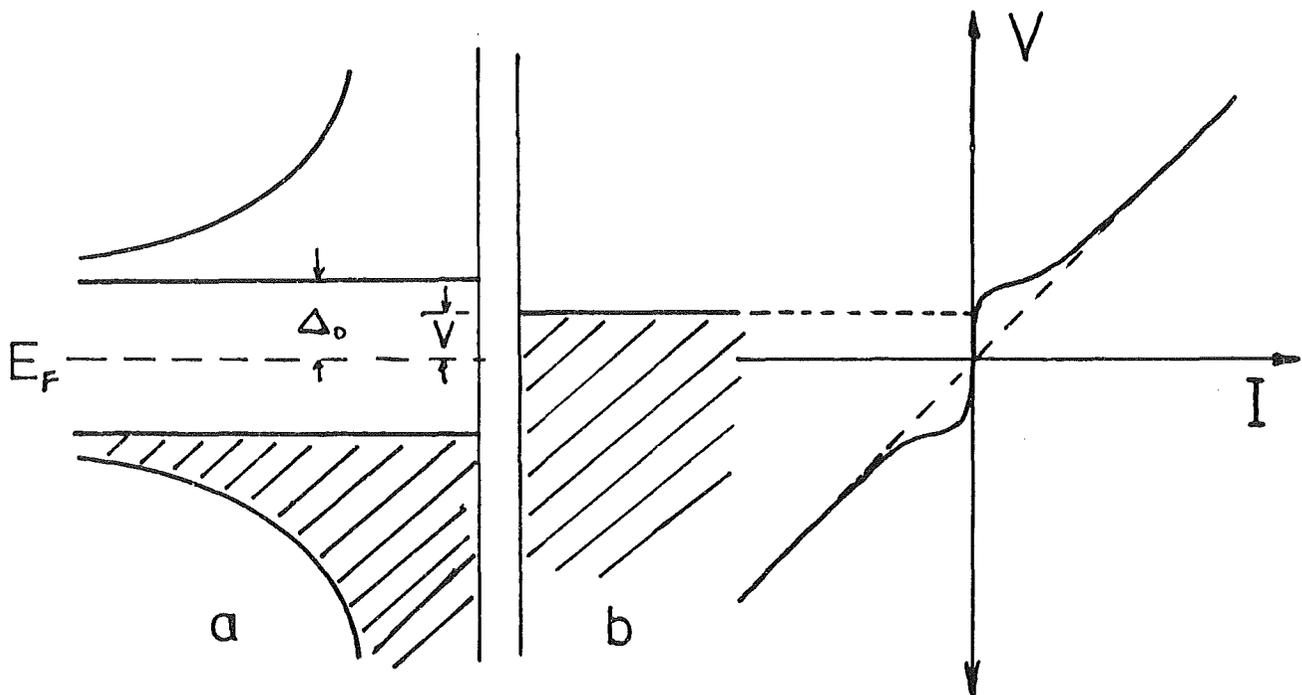


Abb. 4 Schematische Darstellung zur Deutung der Strom-Spannungscharakteristik einer [Supraleiter (a)]-[Oxid]-[Normalleiter (b)] Tunnel diode.

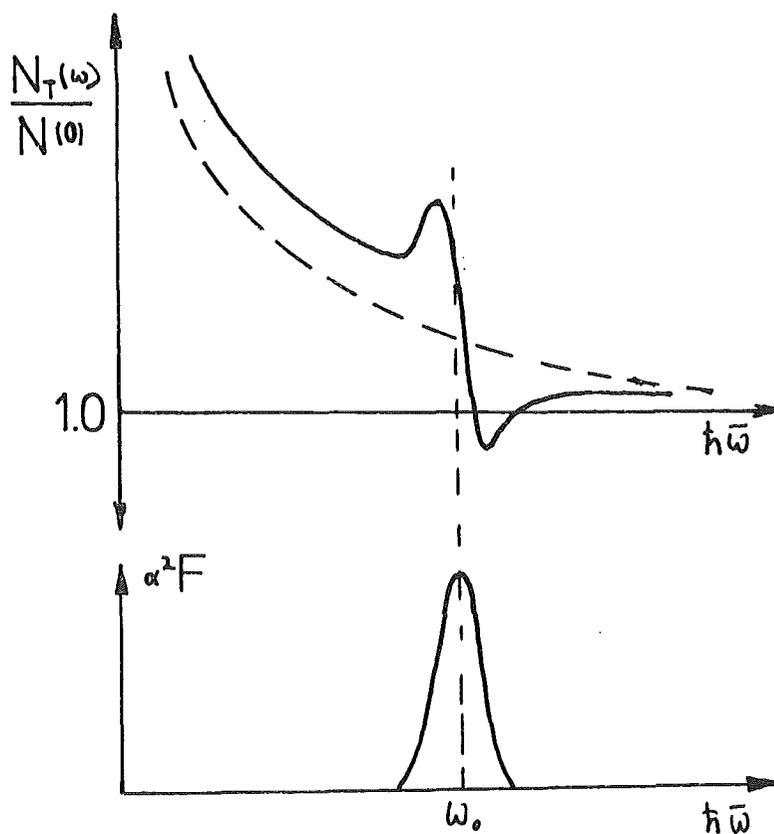


Abb. 5 Auswirkung eines Peaks in $\alpha^2(\bar{\omega})F(\bar{\omega})$ auf die Tunnelzustandsdichte $N_T(\omega)/N(0)$.

$$\hbar\bar{\omega} = \hbar\omega - \Delta_0$$

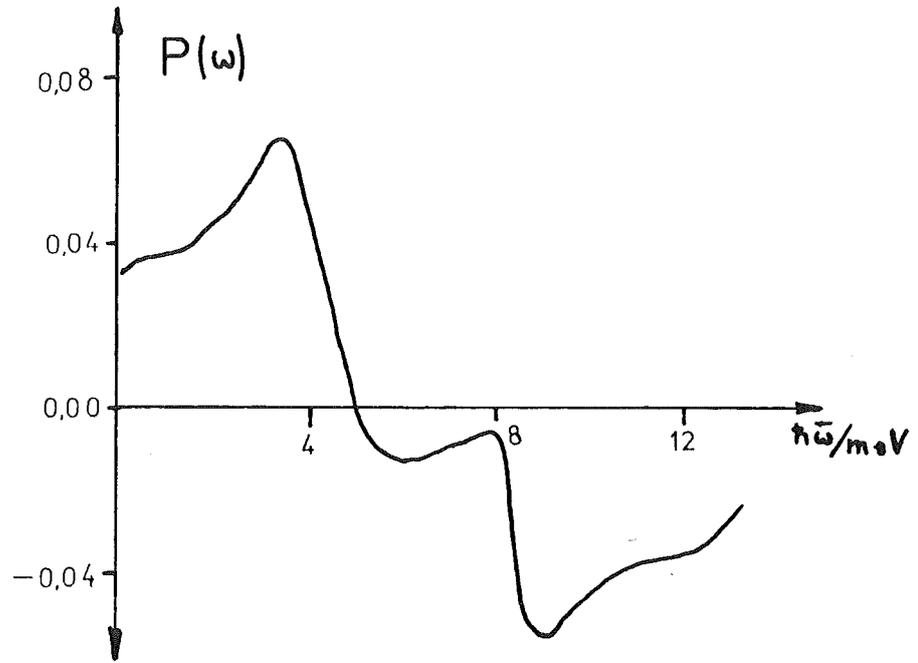


Abb. 6 Verlauf der Phononenstruktur $P(\omega)$ von Pb als Funktion der Energie.

$$\hbar\bar{\omega} = \hbar\omega - \Delta_0$$

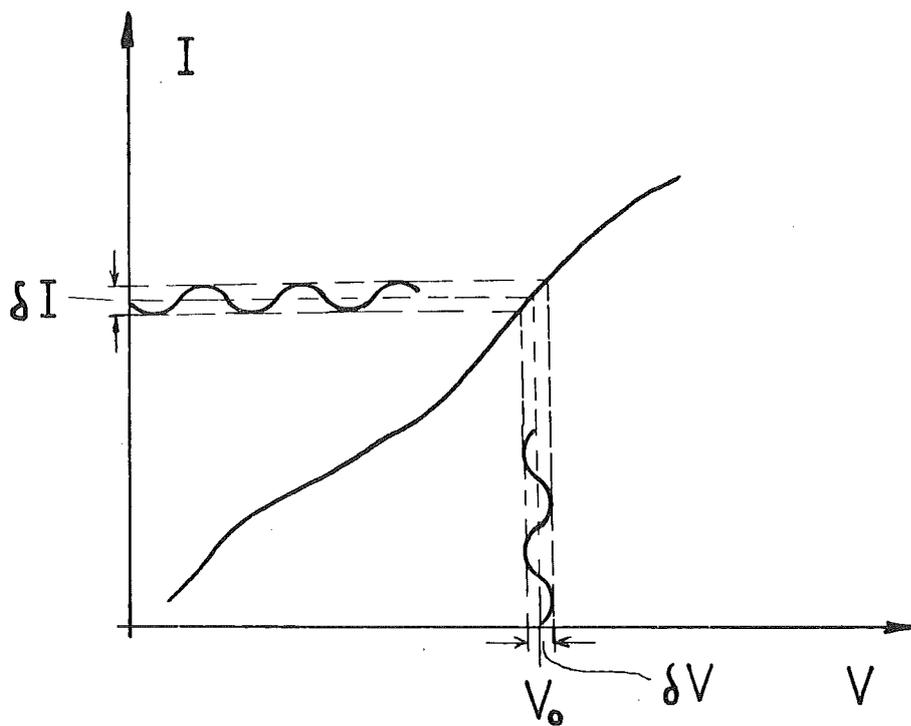


Abb. 7 Zur Erläuterung der Modulationstechnik zur Messung der ersten Ableitung einer I-V-Charakteristik.

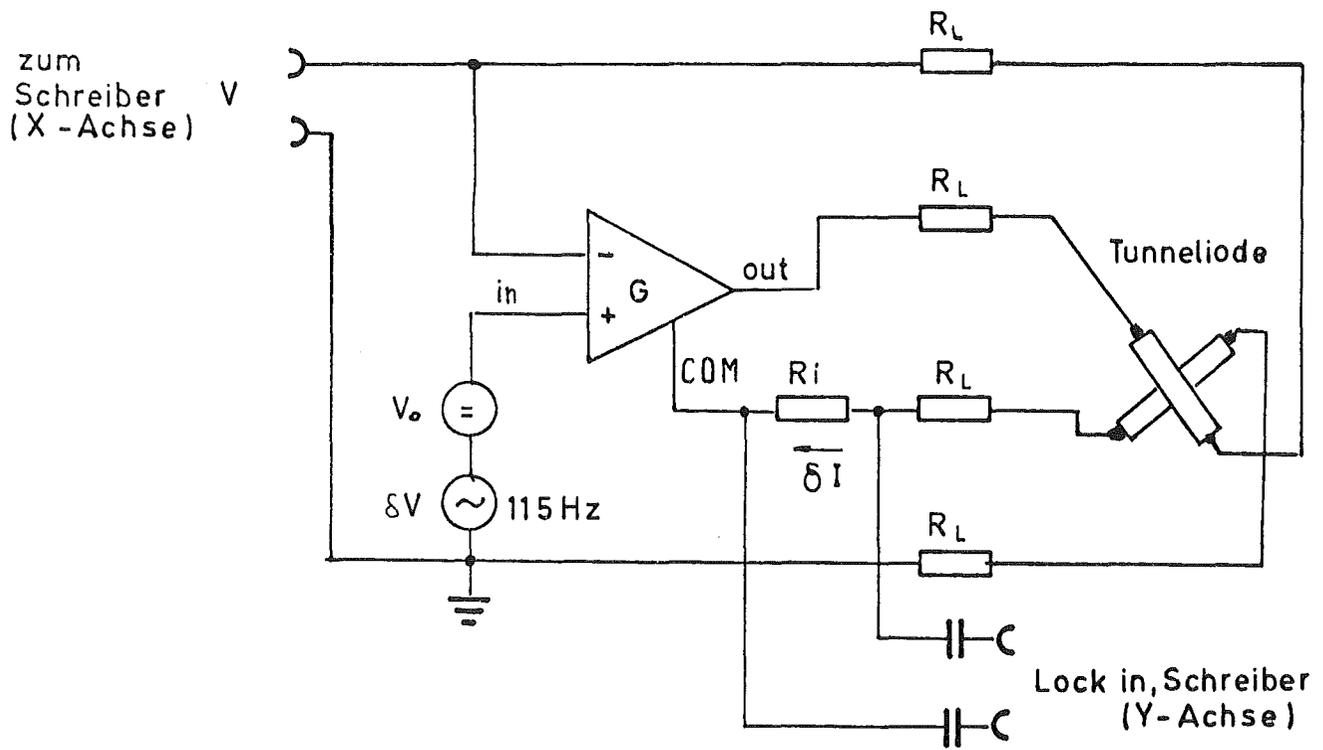


Abb. 8 Schaltung des Spannungsfolgers zur Messung der dI/dV -Charakteristik der Tunneliode.

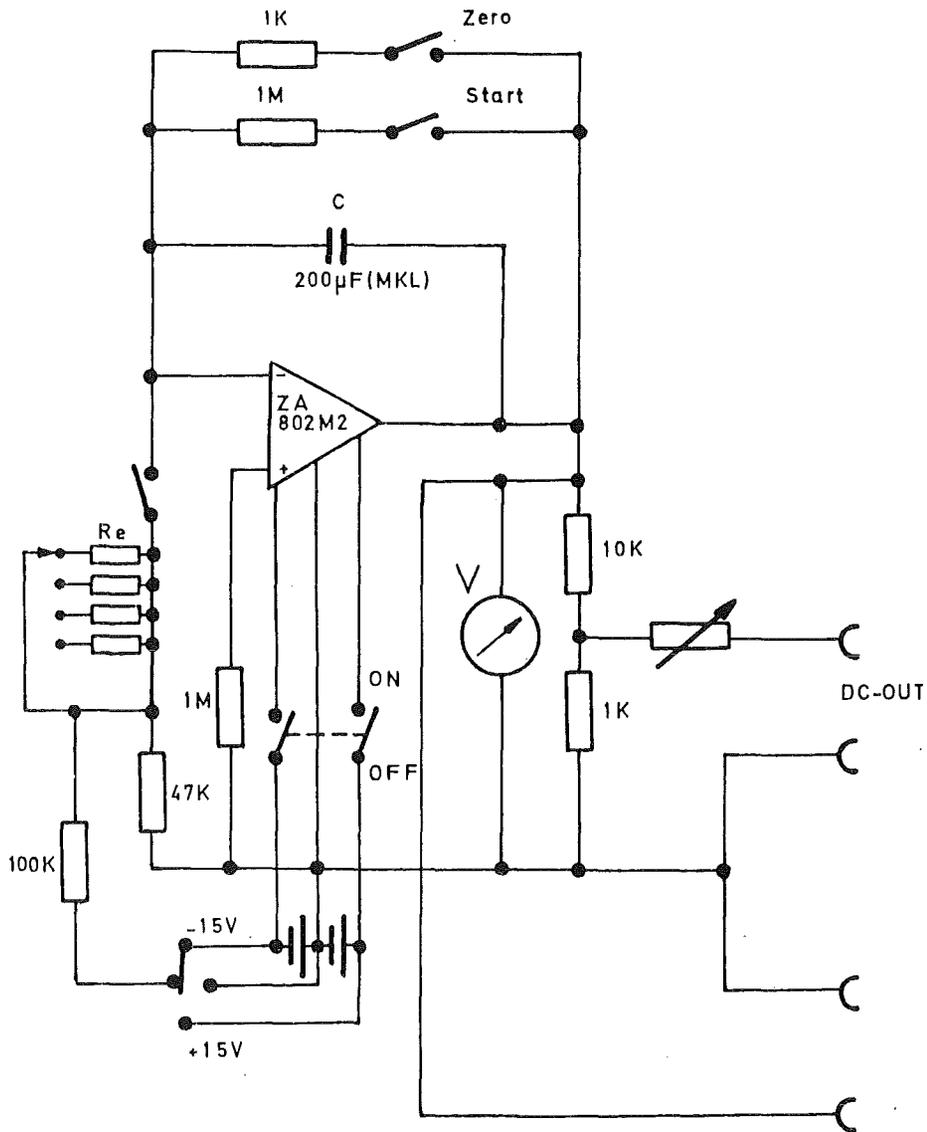


Abb. 9 Schaltbild des Sägezahngenerators.
Die Sägezahnspannung steht bei DC-OUT zur Verfügung.

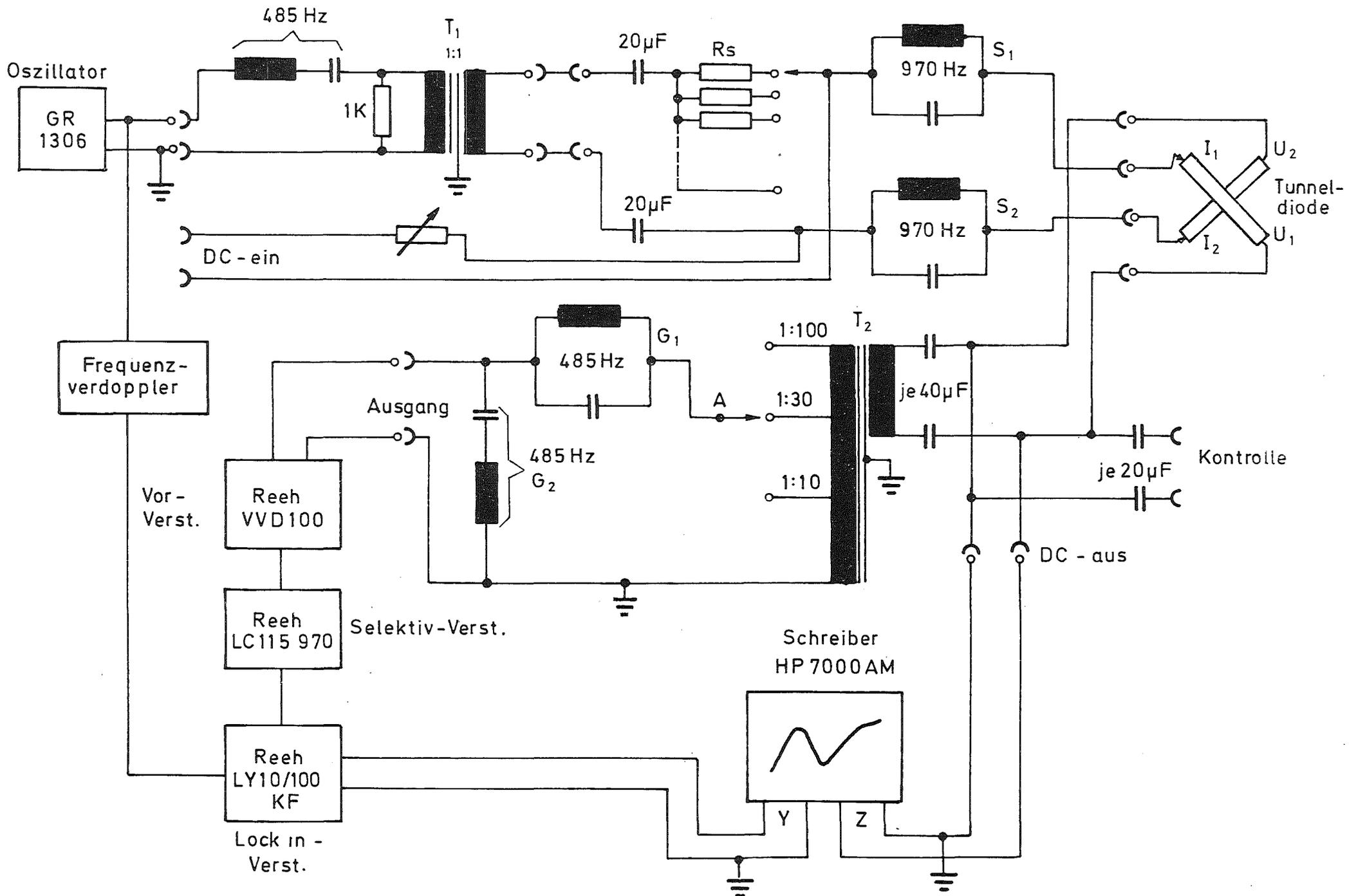


Abb. 10 Schaltdiagramm zur Messung von d^2I/dV^2 .

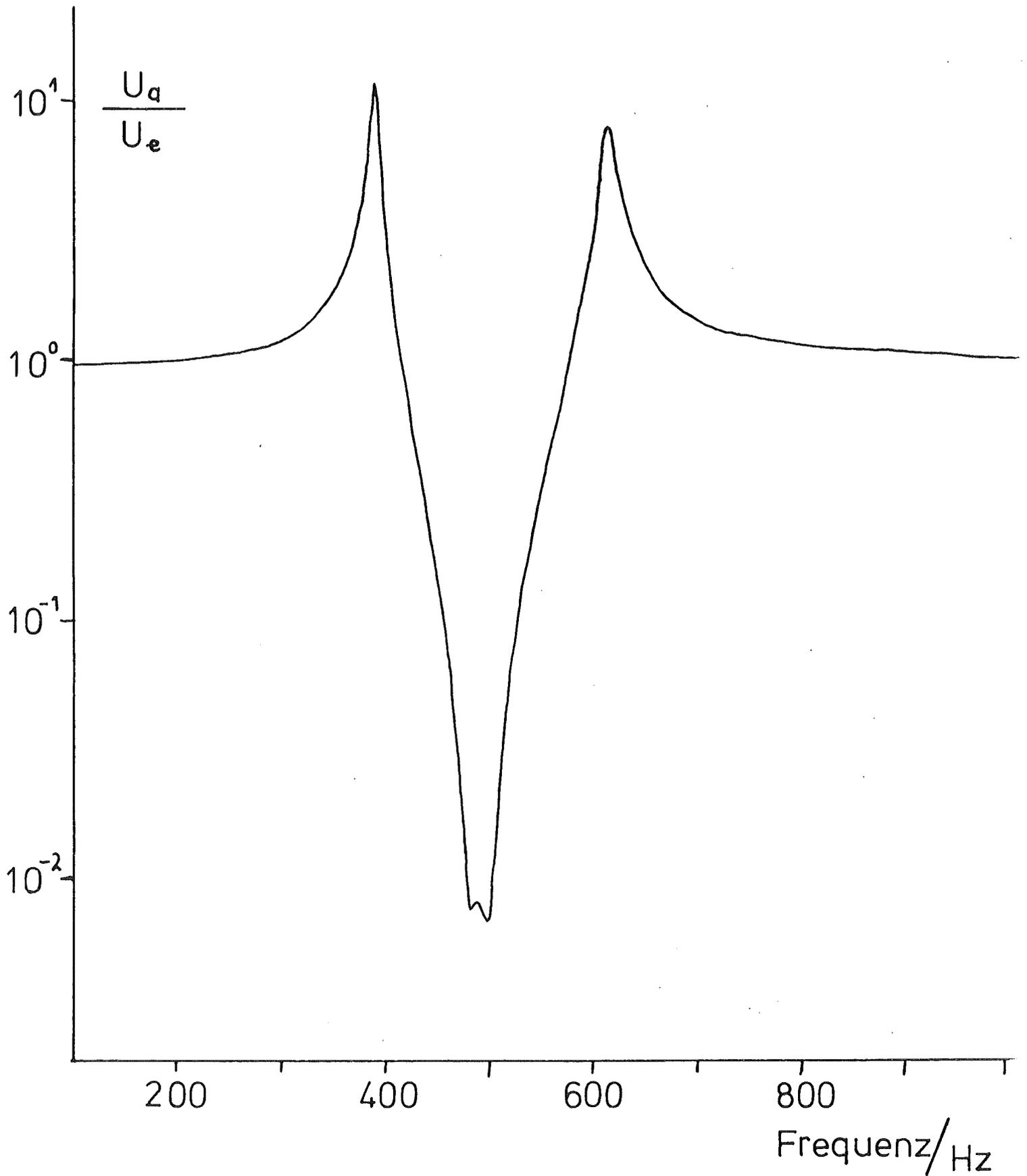
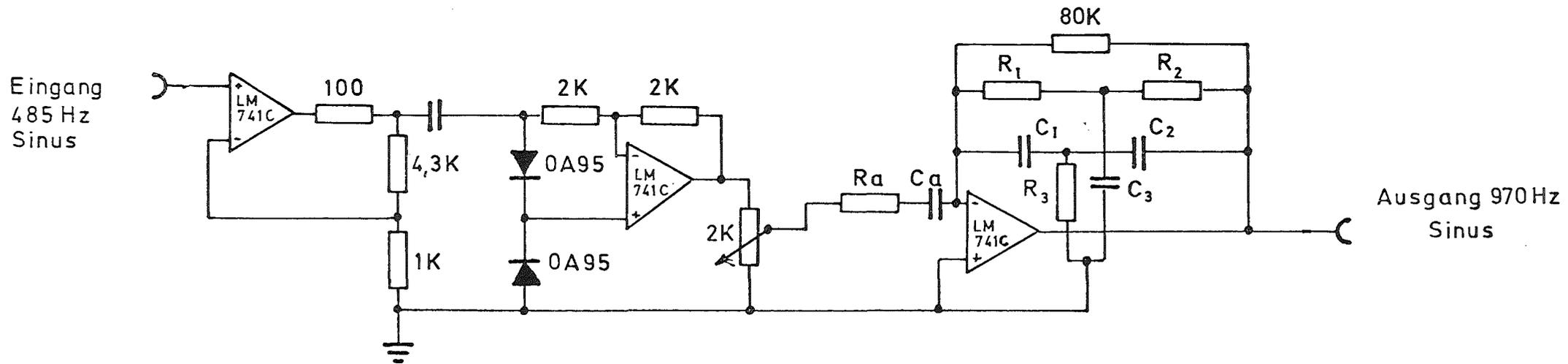


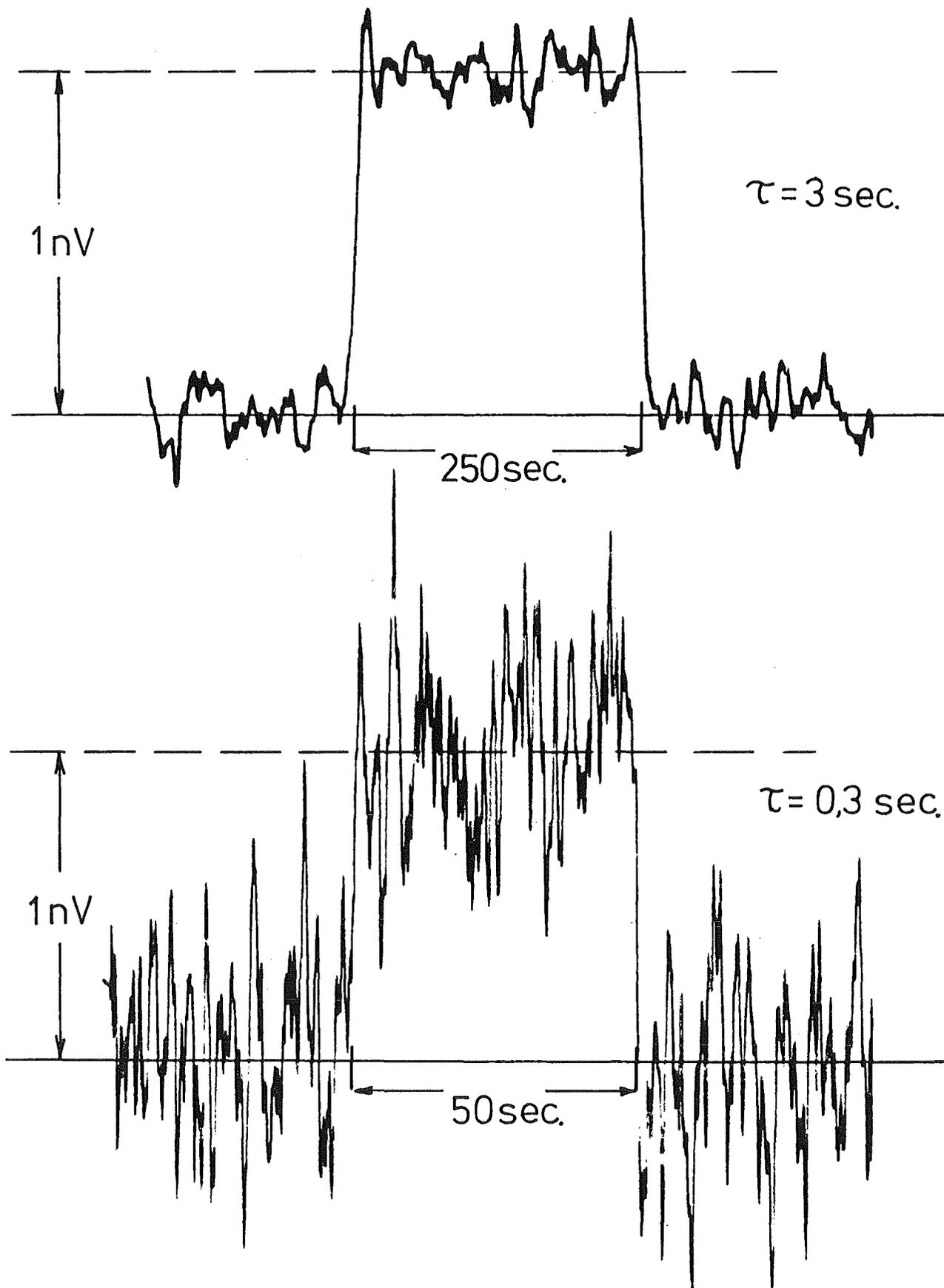
Abb. 11 Durchgangskarakteristik der Filterkombination G_1, G_2 .
 U_a wurde bei A (siehe Abb. 10) eingespeist, U_e wurde am Ausgang
gemessen.



$R_a = 20\text{K}$ $C = 8,2\text{ nF}$
 $R_1 = 8\text{K}$ $C = 20,6\text{ nF}$
 $R_2 = 2\text{K}$ $C = 81,3\text{ nF}$
 $R_3 = 1,6\text{K}$ $C = 97,3\text{ nF}$

Abb. 12 Schaltbild des Frequenzverdopplers.

Abb. 13 Rauschtest der Apparatur zur Messung von d^2I/dV^2 . An einen Testwiderstand von $0,1 \Omega$, der die Tunnelodiode simuliert, wurde bei verschiedenen Zeitkonstanten τ innerhalb der angegebenen Zeitabschnitte eine Wechselspannung von $1,0 \text{ nV}_{\text{eff}}$ angelegt.



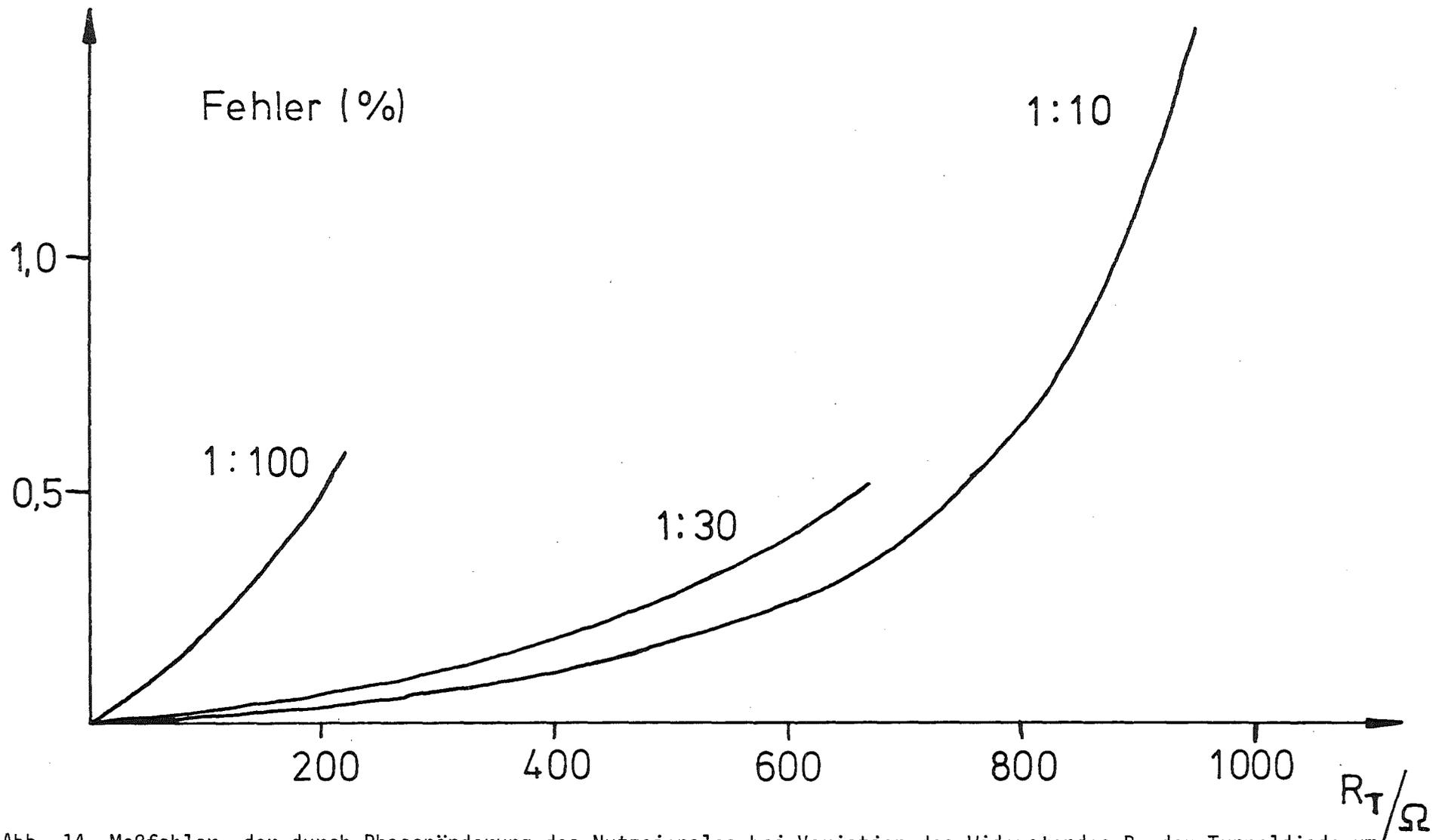


Abb. 14 Meßfehler, der durch Phasenänderung des Nutzsignales bei Variation des Widerstandes R_T der Tunnelodiode um 10 % entsteht, als Funktion des Tunnelwiderstandes R_T .

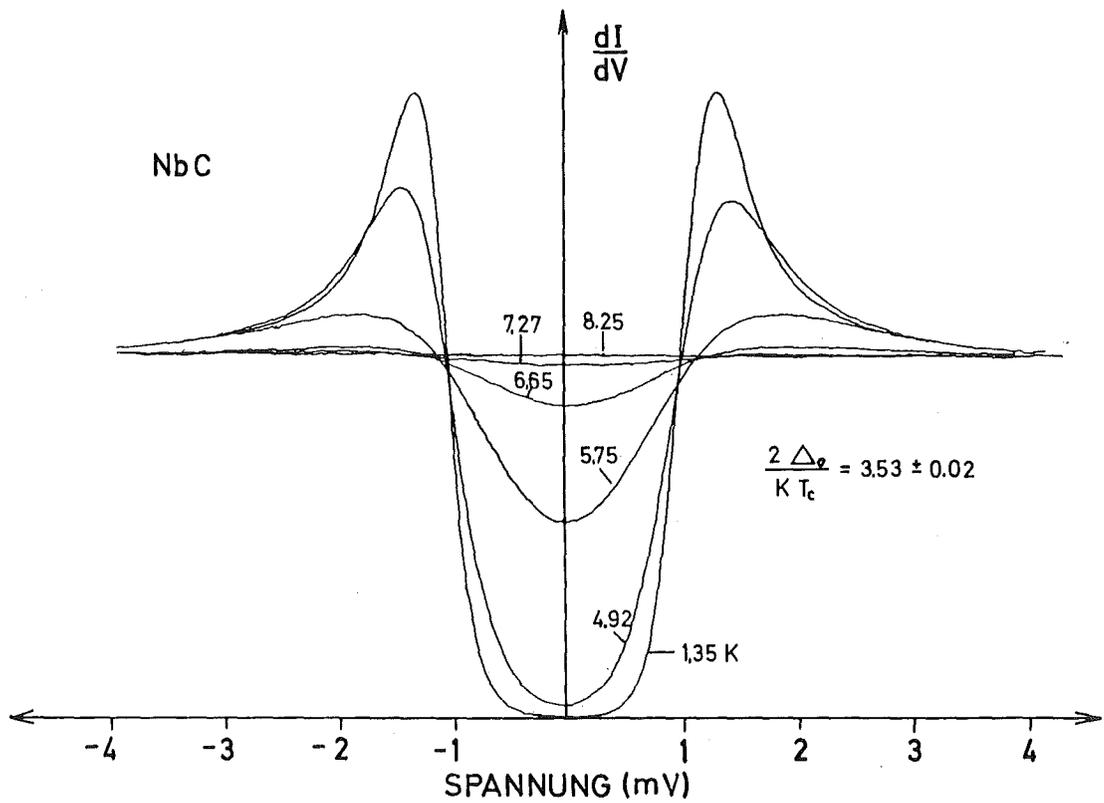


Abb. 15 dI/dV -Charakteristiken einer NbC-Ox-Au Tunnel diode. Parameter ist die Meßtemperatur. Die Tunnel diode zeigt eine Übergangstemperatur T_c von 7,4 K.

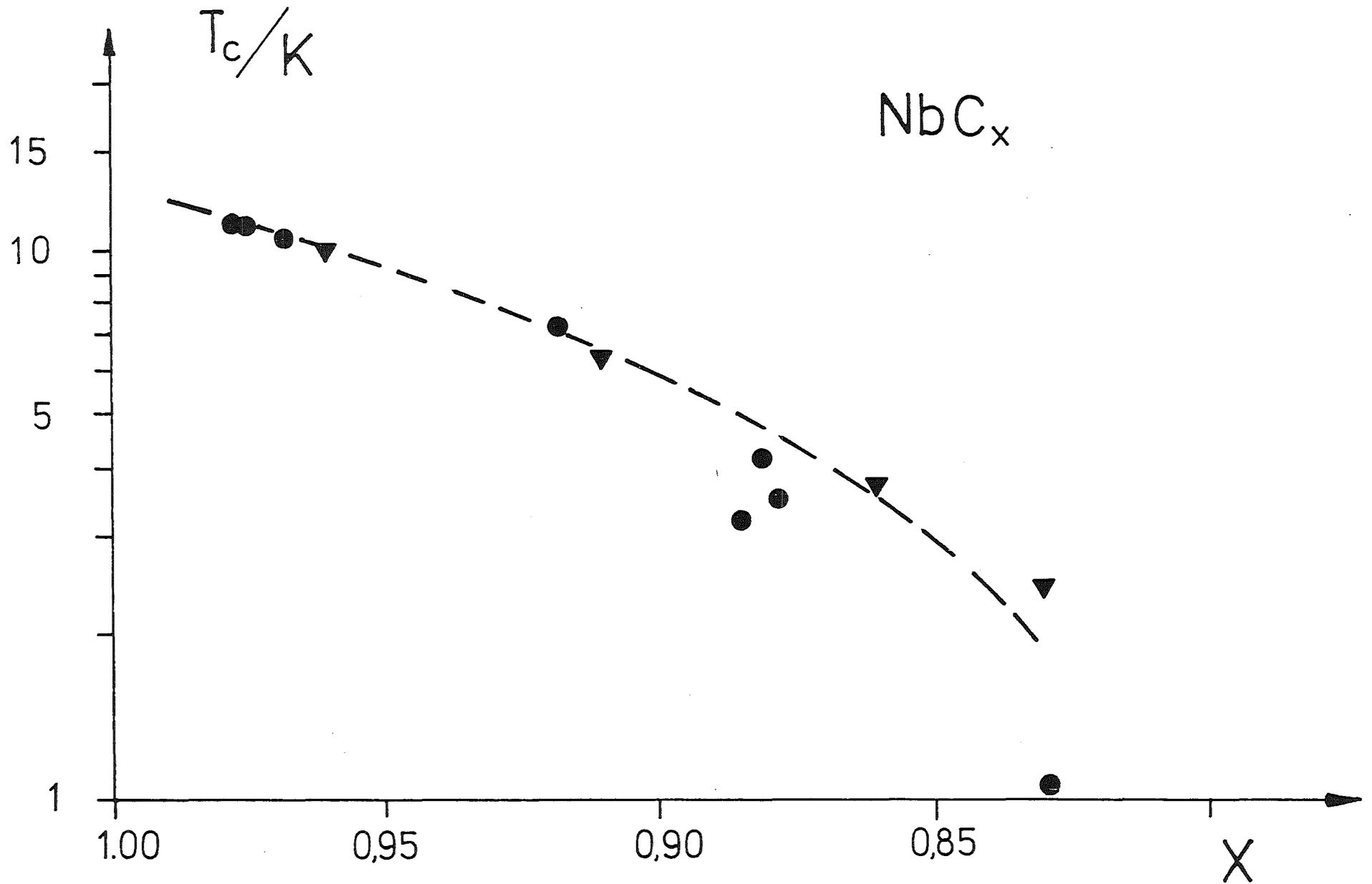


Abb. 16 Einfluß des Kohlenstoffgehalts X auf die Übergangstemperatur T_c zur Supraleitung von NbC_x . Die Meßpunkte stammen von Giorgi et al.⁴¹⁾ (●) und Toth et al.⁴²⁾ (▼).

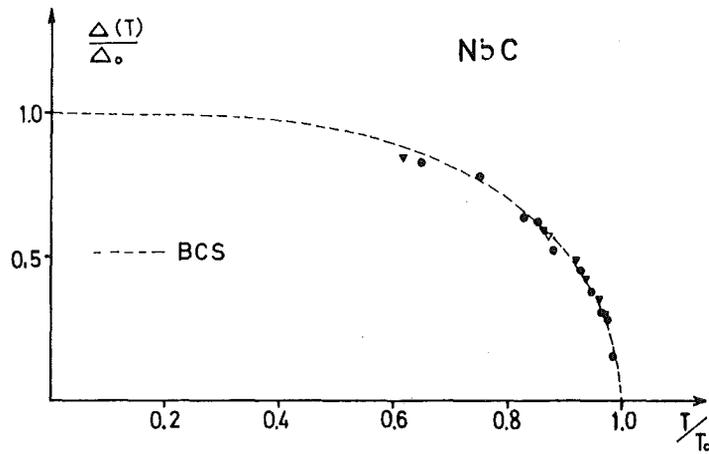


Abb. 17 Abhängigkeit des reduzierten Energiegaps als Funktion der reduzierten Temperatur. Eingezeichnet sind Meßpunkte von drei verschiedenen Tunnelnennen des Typs NbC-Ox-Au.

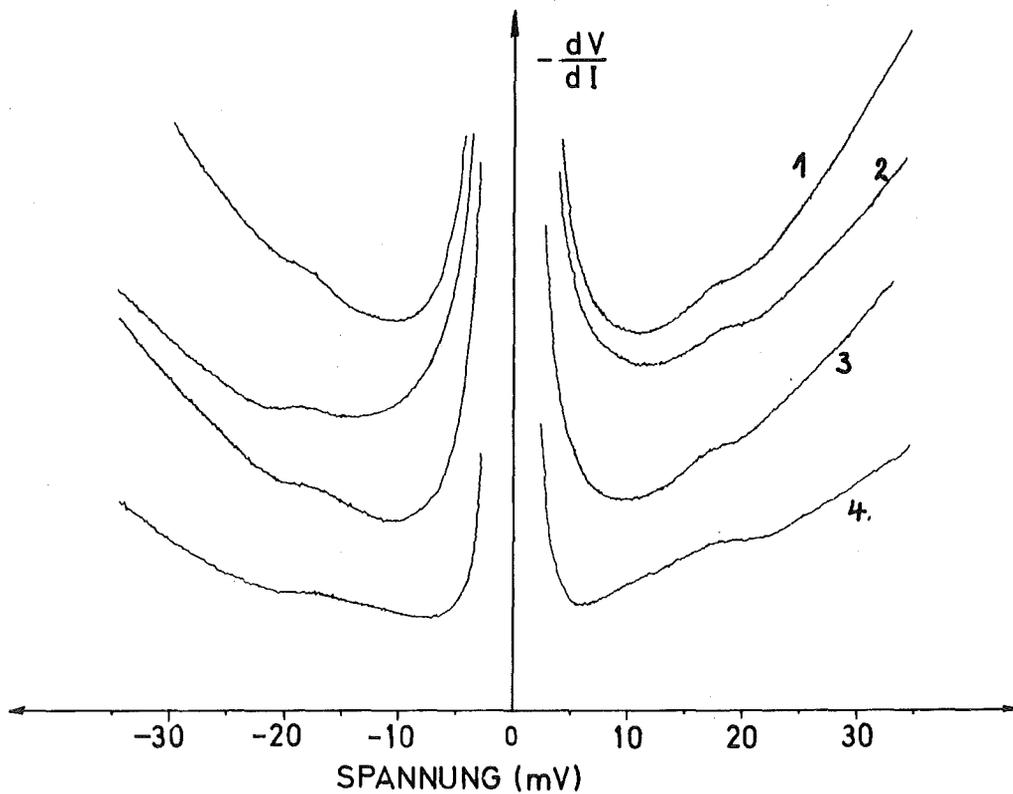


Abb. 18 Hoch verstärkte 1. Ableitung der I-V-Charakteristik. Es sind Merkurven von 4 verschiedenen Tunnelnennen abgebildet. Der Nullpunkt der 1. Ableitung ist stark unterdrückt. Die Tunnelnennen sind vom Typ NbC-Ox-Au.

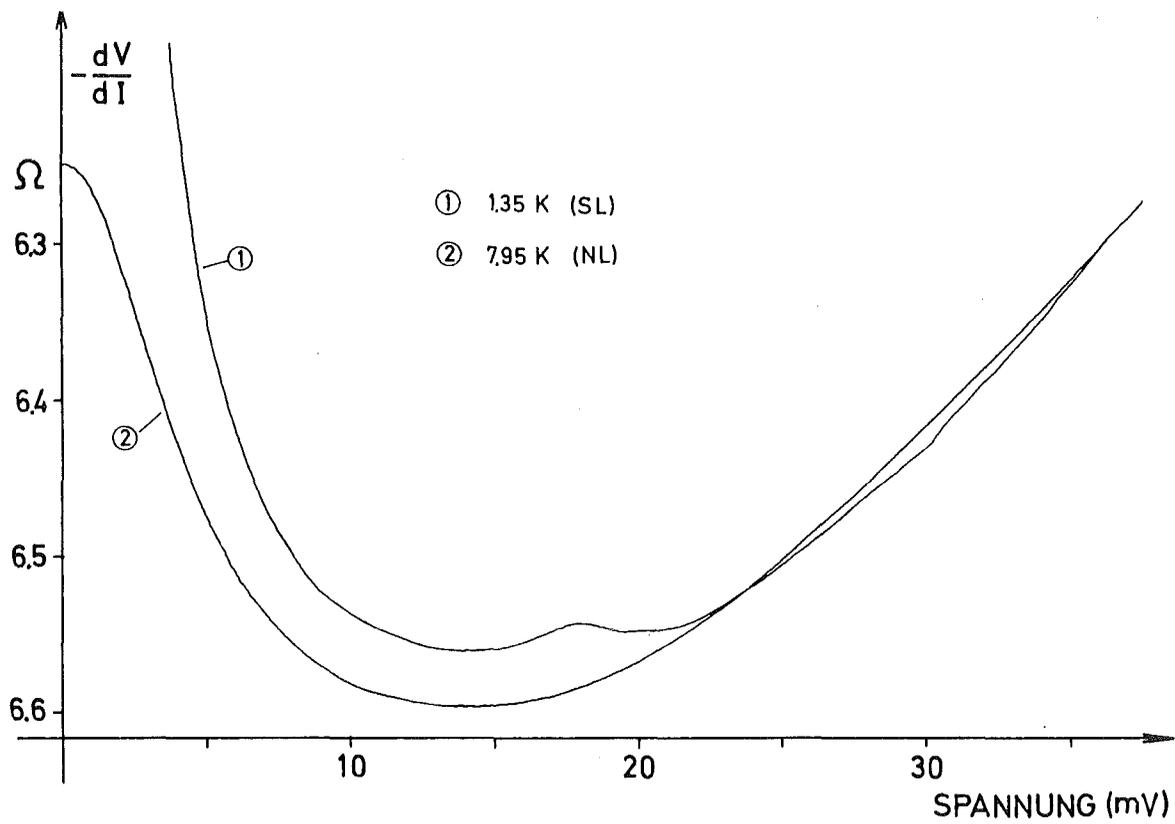


Abb. 19 Hoch verstärkte 1. Ableitung der I-V-Charakteristik von Diode Nr. 2 bei negativer Polarität. (1): supraleitend, (2): normalleitend.

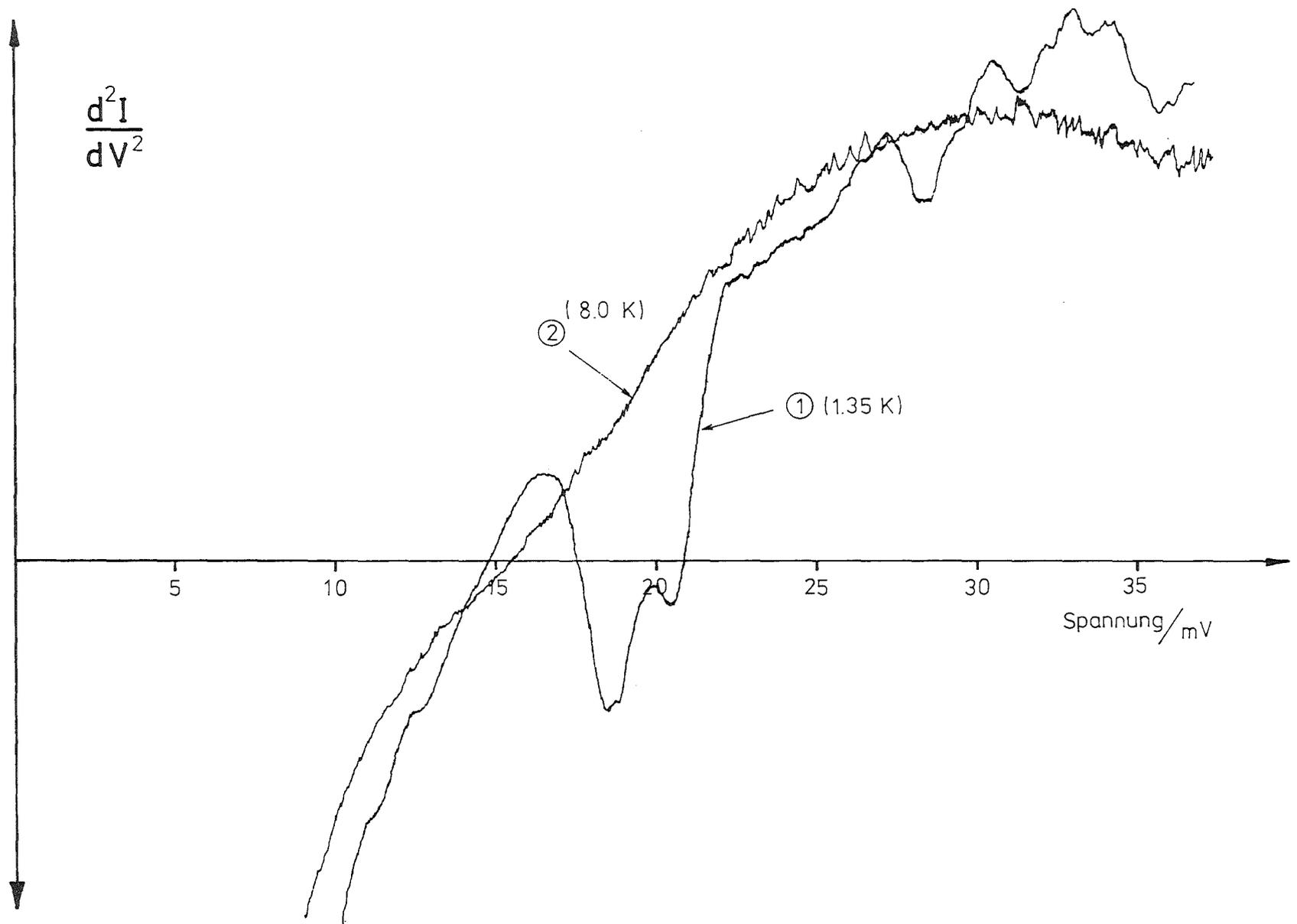


Abb. 20 2. Ableitung der I-V Charakteristik von Diode Nr. 2. (1): sunraleitend, (2): normaleitend.

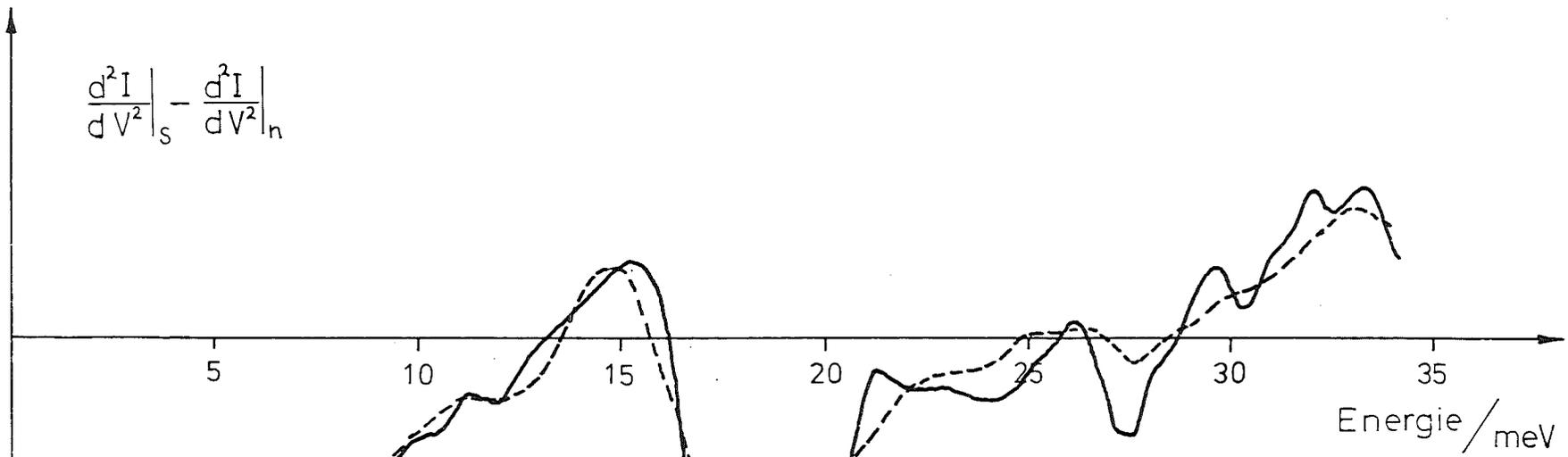


Abb. 21 2. Ableitung der I-V Charakteristik von Diode Nr. 2 (durchgezogen) und Diode Nr. 3 (gestrichelt) nach Abzug des Untergrunds. Auf der Abszisse ist die Energie $\hbar\omega = eV - \Delta_0$ aufgetragen.

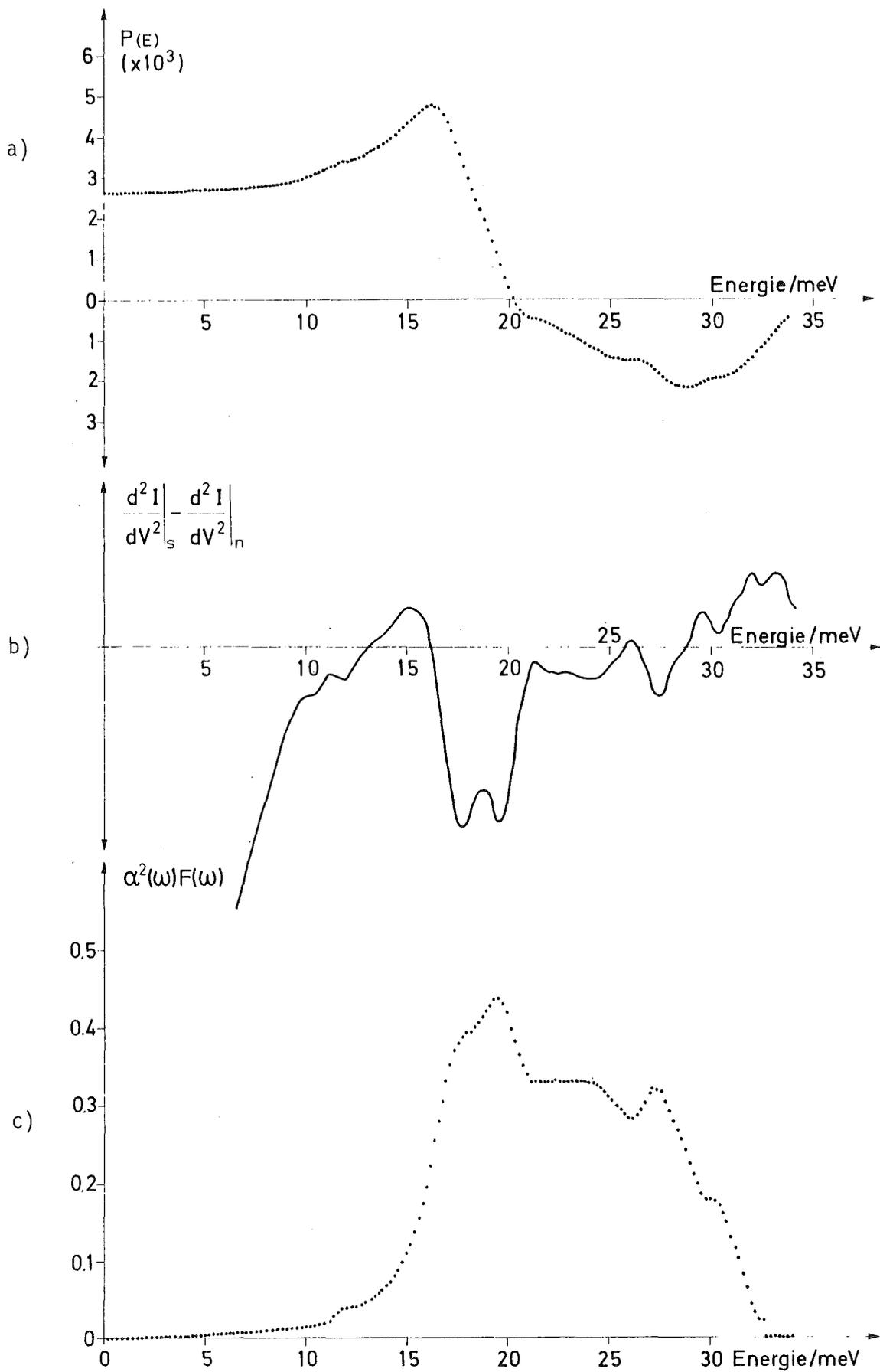


Abb. 22 a) Phononenstruktur $P(E)$, b) 2. Ableitung, c) $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ als Funktion der Energie $\hbar\omega = E - \Delta_0$ (Tunnelodiode Nr. 2).

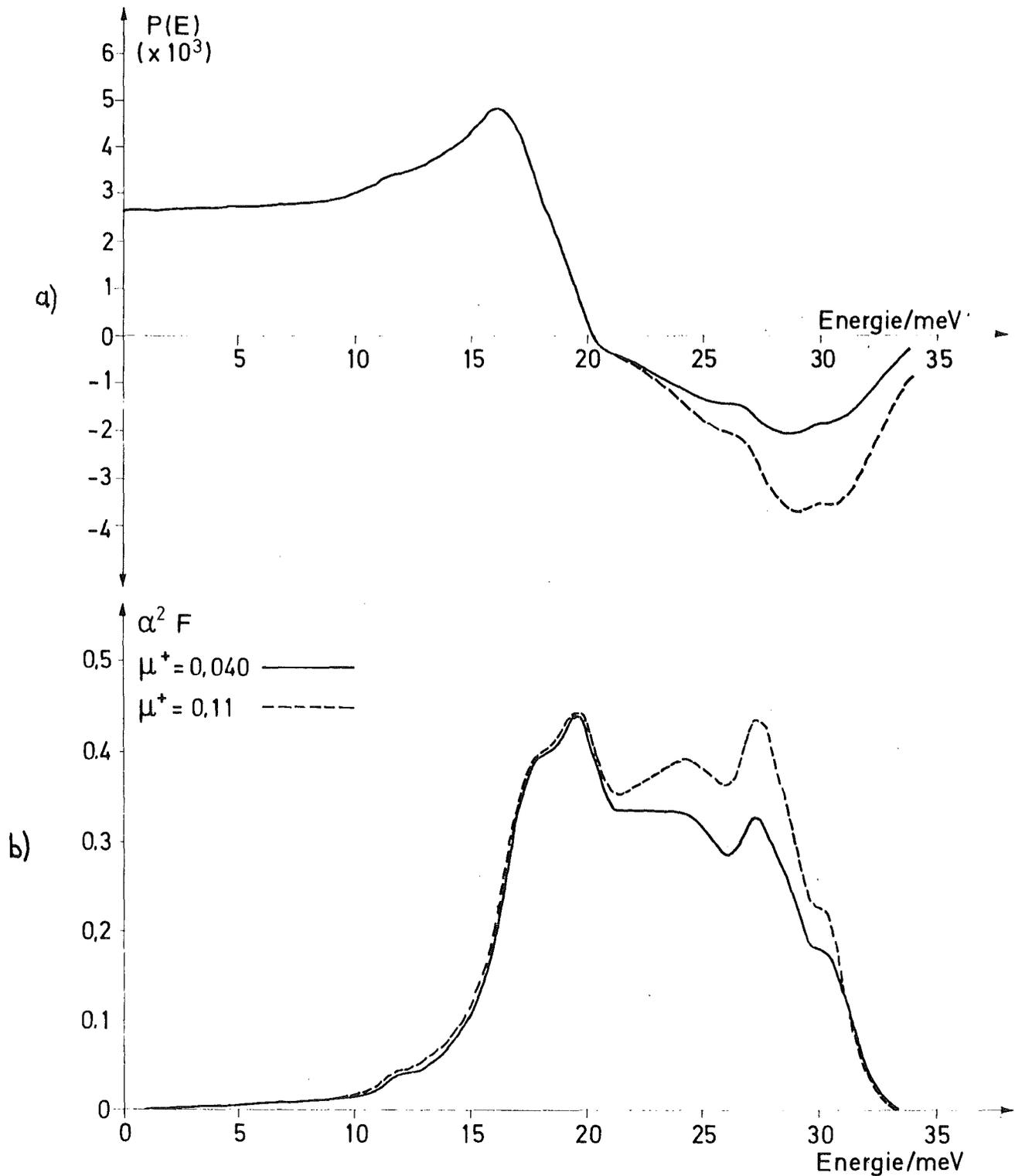


Abb. 23 a) Phononenstruktur $P(E)$ von Diode Nr. 2 als Funktion der Energie $\hbar\omega = E - \Delta_0$ (durchgezogen). Phononenstruktur, korrigiert auf Effekte der Abfragetiefe⁰ (gestrichelt).
 b) Die aus den Phononenstrukturen berechneten Funktionen $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ als Funktion der Energie. Die korrigierte Phononenstruktur ergibt $\mu^+ = 0,11$.

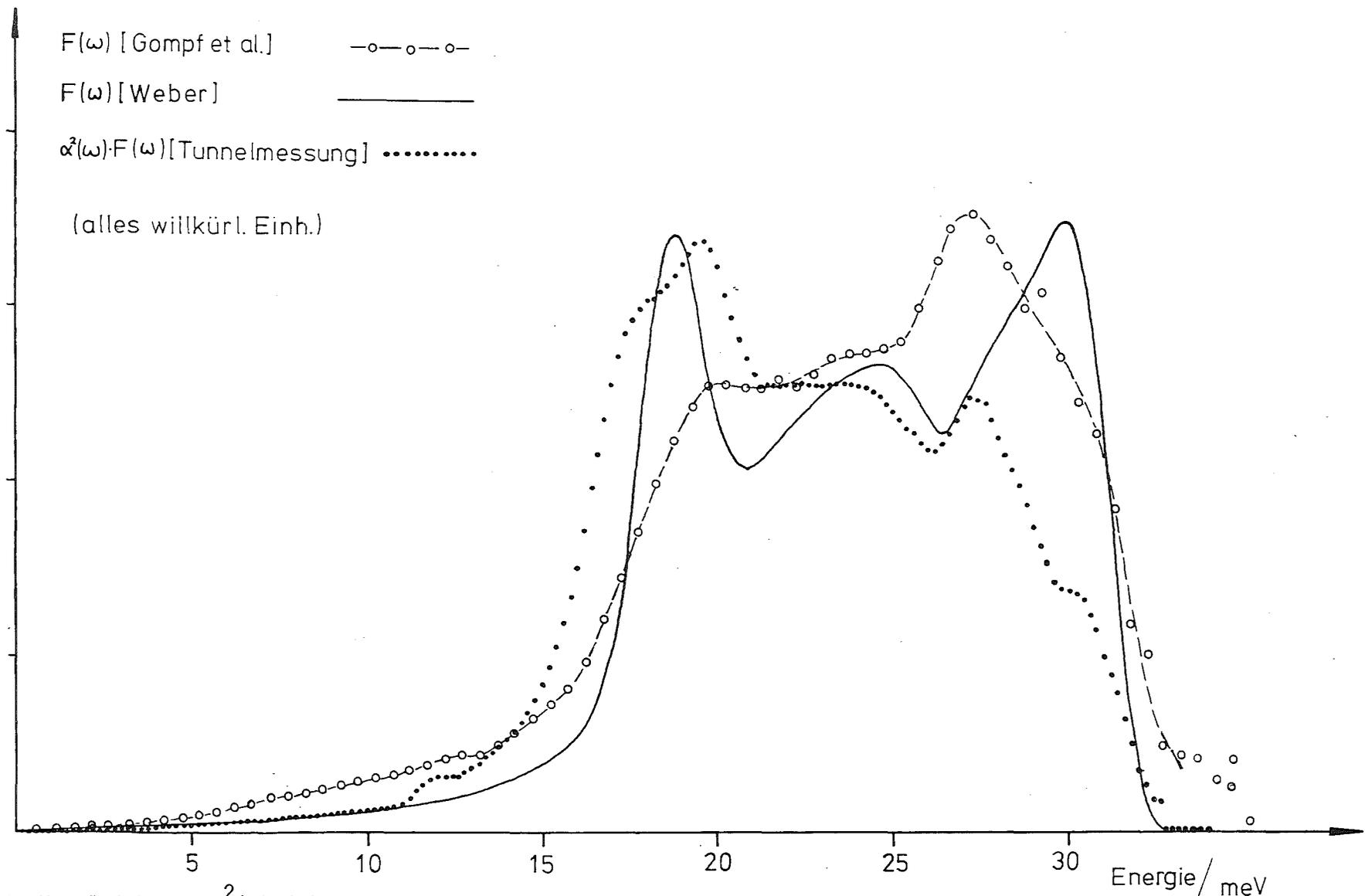


Abb. 24 Vergleich von $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ mit akustischen Phononenzustandsdichten von NbC. Durchgezogene Linie: Ergebnis einer Modellrechnung unter Anpassung an gemessene Dispersionskurven. Offene Kreise: Ergebnis einer direkten Messung der inelastischen kohärenten Neutronenstreuung.

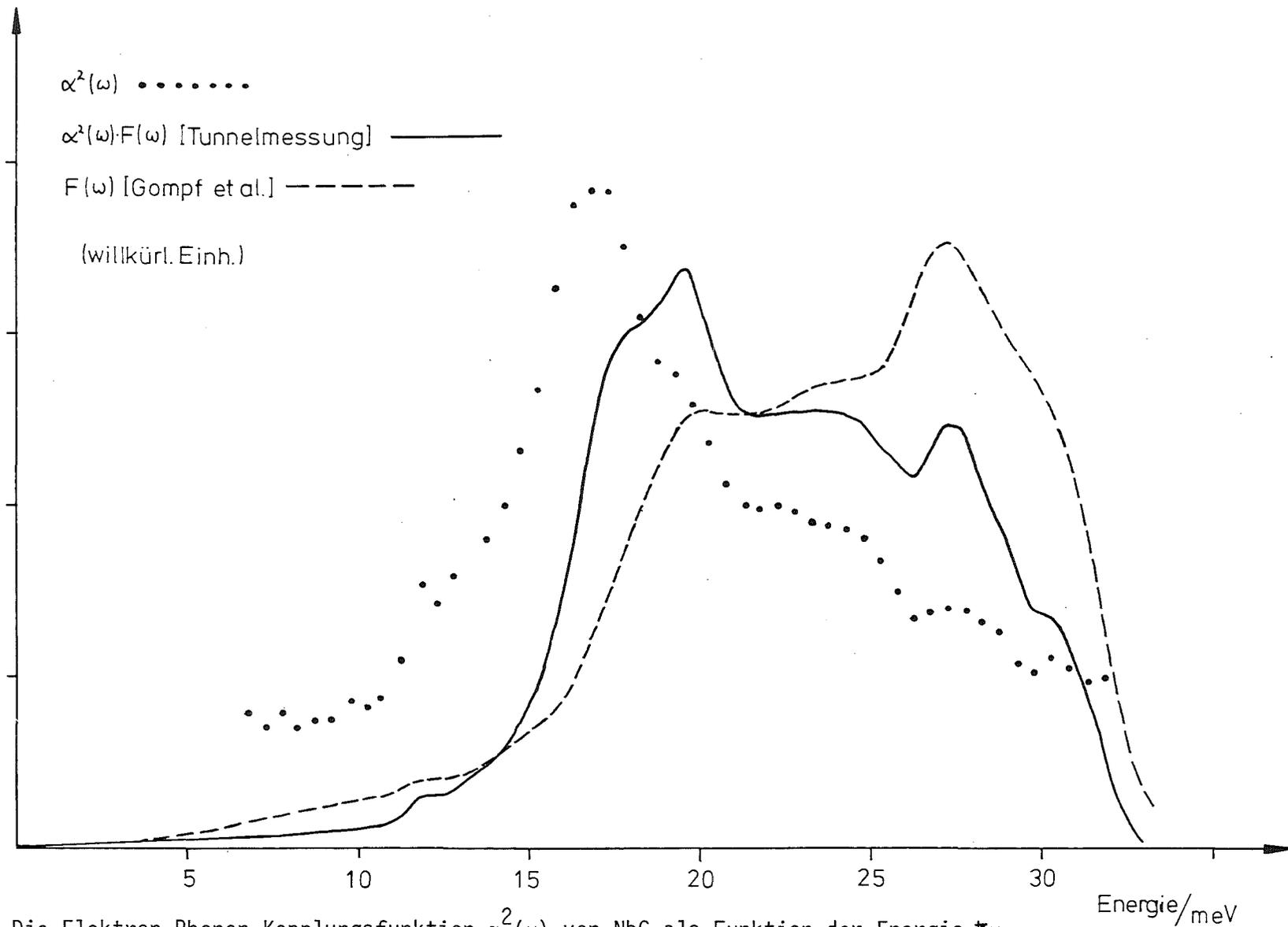


Abb. 25 Die Elektron-Phonon-Kopplungsfunktion $\alpha^2(\omega)$ von NbC als Funktion der Energie $\hbar\omega$.
 $\alpha^2(\omega)$ ist der punktweise Quotient aus $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ (durchgezogen) und $F(\omega)$ (gestrichelt).