



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

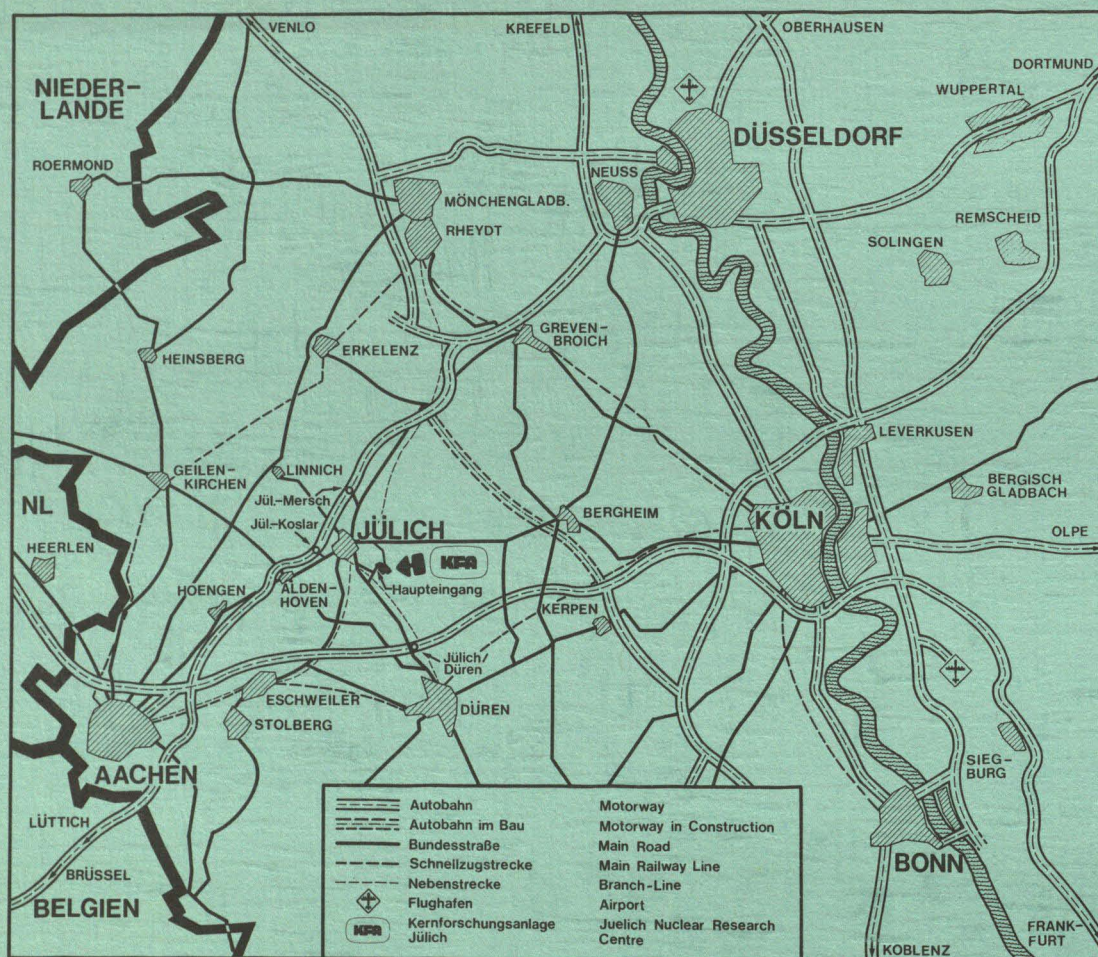
Institut für Festkörperforschung

**Tunnelexperimente an den Chevrel-
Supraleitern $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ und PbMo_6S_8**

von

U. Poppe

Jül - 1635
Januar 1980
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1635

Institut für Festkörperforschung Jül - 1635

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Tunnelexperimente an den Chevrel-Supraleitern $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ und PbMo_6S_8

von

U. Poppe

D 38 (Diss. Uni. Köln)

Abstract

The electron-phonon coupling in ternary molybdenum sulfides was studied by electron tunneling spectroscopy. For the first time, direct measurements of the energy gap of the superconducting Chevrel-phases $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ and PbMo_6S_8 were performed.

For $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ we used point contact tunneling diodes with oxidized aluminium- or GaAs-tips. In the case of PbMo_6S_8 we fabricated diodes by evaporating an artificial barrier and a counter-electrode on small single crystals.

Extraordinarily large deviations from the BCS-behavior indicate that $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ and PbMo_6S_8 are strong coupling superconductors showing a $2\Delta_0/k_B T_C$ ratio of ~ 4.1 and ~ 4.7 , respectively.

Furthermore we observed phonon induced structure in the quasi-particle density of states by measuring the second derivative of the current-voltage characteristic. Measurements of the phonon density of states of several Chevrel-phases with inelastic neutron scattering showed that within a simple molecular crystal model it is possible to group the phonons into low lying external modes and high frequency internal modes of the Mo_6S_8 units. In contradiction to former suggestions that only special phonon modes are responsible for superconductivity in Chevrel-phases, we find a coupling to all the external modes in $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ and PbMo_6S_8 . Because of the small sampling depth of the tunneling electrons at higher energies and difficulties with the preparation of ideal tunnel junctions, we obtained indications for the internal phonon modes in PbMo_6S_8 in only a few cases.

Comparing the tunneling measurements of $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ with the phonon density of states $G(\omega)$ determined from neutron scattering we find three low energy peaks at ~ 3 , 4.3 and 6.3 meV instead of one broad maximum at about 6 meV. We attribute this to a structural phase transition involving the copper ions occurring at 268 K.

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
1.1 Struktur und Elektron-Phonon Kopplung der Chevrelphasen	2
1.2 Grundlagen der Tunnelspektroskopie	5
1.3 Spezielle Probleme beim Tunneln an Chevrelphasen	9
2. Kristallzucht der Chevrelphasen und Charakterisierung der verwendeten Proben	12
2.1 Herstellung der $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Kristalle	12
2.2 Herstellung der PbMo_6S_8 -Einkristalle	13
2.3 Eigenschaften der PbMo_6S_8 -Einkristalle	16
3. Verfahren zur Messung der Quasiteilchenzustandsdichte von Supraleitern	19
3.1 Konventionelle Methode zur Messung von dJ/dV , dV/dJ und $d^2J/dV^2(V)$	19
3.2 Messung der 2. Ableitung $d^2J/dV^2(V)$ durch Frequenzmischung	21
4. Tunneln mit Punktkontakten an $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$	25
4.1 Aufbau der Apparatur zum Punktkontakt-Tunneln	25
4.2 Präparation von Nadeln und Proben	28
a. Herstellung der Aluminiumnadeln	
b. Herstellung der GaAs-Nadeln	
c. Präparation der $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ Proben	
4.3 Tunnelexperimente an $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$	29
a. Energielückenmessung mit oxidierten Aluminiumnadeln	
b. Bestimmung der Energielücke mit GaAs-Nadeln	
c. Phononenstrukturen in der Tunnelzustandsdichte	
5. Tunnelmessungen an PbMo_6S_8 Einkristallen mit aufgedampften Gegenelektroden	39
5.1 Aufbau der Tunnelnioden	39
5.2 Versuche mit künstlichen Barrieren	41
5.3 Die Energielücke von PbMo_6S_8	42
5.4 Phononen-induzierte Strukturen in $d^2J/dV^2(V)$ bei PbMo_6S_8	49

	<u>Seite</u>
6. Diskussion	52
6.1 Überblick über Experimente und Modellvorstellungen zum Elektron-Phonon-System in Chevrelphasen	52
6.2 Analyse der Tunnelexperimente	56
a. Vergleich der Tunnelspektren von $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ mit der gemittelten Phononenzustandsdichte $G(\omega)$	
b. Vergleich der Tunnelspektren von PbMo_6S_8 mit $G(\omega)$	
c. Schlußfolgerung	
7. Zusammenfassung	61
8. Anhang: Widerstandsmessungen an PbMo_6S_8 Einkristallen unter Druck	63
9. Literaturverzeichnis	68

1. Einleitung

Die ternären Molybdänchalkogenide sind metallische Clusterverbindungen, welche erstmals in größerer Zahl von Chevrel im Jahre 1971 synthetisiert wurden (1). Diese Substanzklasse hat die allgemeine Formel $M_xMo_6S_8$ bzw. $M_xMo_6Se_8$, wobei M für viele Metalle des Periodensystems stehen kann.

Die auch als Chevrelphasen bezeichneten Substanzen haben vor allem wegen der teilweise sehr hohen kritischen Magnetfelder H_{c2} von mehr als 60 T (2,3,5) bei Übergangstemperaturen zur Supraleitung bis zu 15 K (6), sowie der ungewöhnlichen magnetischen Eigenschaften (7,8,9,10,11) zunehmendes Interesse gefunden.

In jüngster Zeit hat es bezüglich des Elektronensystems durch Bandstrukturechnungen (12,13,14) und bezüglich des Phononensystems durch inelastische Neutronenstreuung (15,16,17) und gitterdynamische Rechnungen (18) erhebliche Fortschritte im Verständnis der Chevrelphasen gegeben. Aus Messungen der spezifischen Wärme (19, 15, 20) und des Mößbauer-Effektes (21,22) sind ebenfalls wertvolle Rückschlüsse gezogen worden. Die Erarbeitung einer mikroskopischen Theorie der für die Supraleitung entscheidenden Elektron-Phonon Kopplung gestaltet sich dagegen zur Zeit noch sehr schwierig. Ergebnisse zur Frage der Elektron-Phonon Kopplung lieferten bisher hauptsächlich die Messungen des Isotopeneffektes (23,24).

Eine beinahe schon klassische Methode (25,26,27,28), Aussagen über die Elektron-Phonon Kopplung und andere Supraleitungsparameter zu erhalten, ist vor allem bei metallurgisch einfachen Systemen das Tunnelexperiment. Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, mit Hilfe dieser Methode zum Verständnis der Elektron-Phonon Kopplung in Chevrelphasen beizutragen und die Frage zu beantworten, ob spezielle Phononenmoden in diesen Substanzen für die Supraleitung verantwortlich sind.

1.1 Struktur und Elektron-Phonon Kopplung der Chevrelphasen

Die Kristallstruktur der ternären Molybdänchalkogenide (1,29) ist normalerweise hexagonal rhomboedrisch und gekennzeichnet durch die Bausteine Mo_6S_8 bzw. Mo_6Se_8 . Dabei bilden die Chalkogenatome einen Kubus, und die Molybdänatome sind auf den Flächenmitten oktaedrisch angeordnet.

Am Beispiel der hier untersuchten Verbindung PbMo_6S_8 ist in Fig. 1 die Struktur wiedergegeben. Die Schwerpunkte der Mo_6S_8 Cluster bilden ein nahezu kubisches Gitter mit einem rhomboedrischen Winkel von fast 90° . Wesentlich ist eine Rotation von etwa 25° um die $[111]$ -Achse, welche bewirkt, daß ein Molybdänatom in einem Mo_6S_8 Baustein gegenüber einem Schwefelatom eines benachbarten Clusters zu liegen kommt.

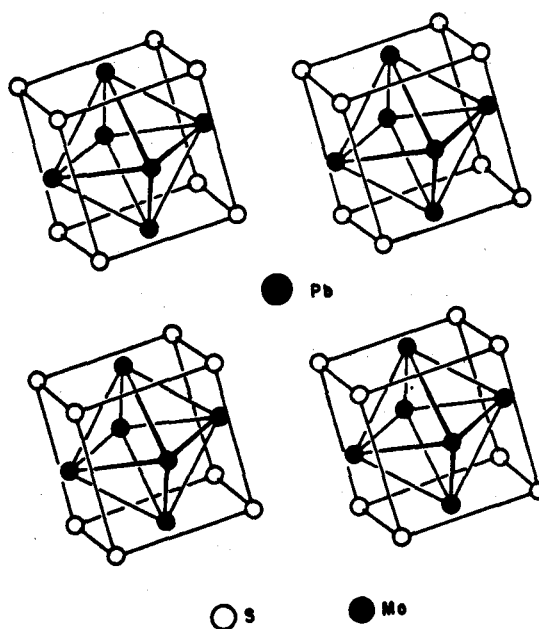


Fig. 1 Struktur von PbMo_6S_8
Projektion entlang der $[001]$ Achse
Figur wurde aus (46) entnommen.

Die Metallionen M sitzen kubisch raumzentriert zwischen jeweils 8 verdrehten Mo_6S_8 Clustern am Ursprung der Einheitszelle. Im Fall großer Kationen, wie Pb, Sn, Ba, Ag oder Seltene Erden, ist die Besetzung dieses Platzes immer nahe bei eins. Bei kleineren Ionen wie Cu und Fe, kann die Besetzung bis zu maximal 4 betragen, wobei die Ionen zunehmend auch Plätze in den relativ breiten Kanälen zwischen den Clustern einnehmen (30).

Bandstrukturechnungen (12,13) weisen darauf hin, daß die Zustandsdichte an der Fermikante im wesentlichen von relativ schmalen d-Bändern der Mo_6 -Oktaeder bestimmt wird. Die Besetzung dieser Bänder und damit auch die Sprungtemperaturen werden sehr stark durch den unterschiedlichen Elektronentransfer der M-Atome an die Mo_6 -Oktaeder beeinflusst (31).

Weiterhin findet man, daß der kleinste Intraclusterabstand der Mo-Atome vergleichbar mit demjenigen im Molybdänmetall ist, während der Intercluster Mo-Mo Abstand etwa 10-30% größer ist. Daß die Mo_6S_8 -Cluster relativ stark gebundene quasi-molekulare Bausteine bilden, die untereinander wesentlich schwächer gebunden sind, wird neben Kompressibilitätsmessungen (32) auch

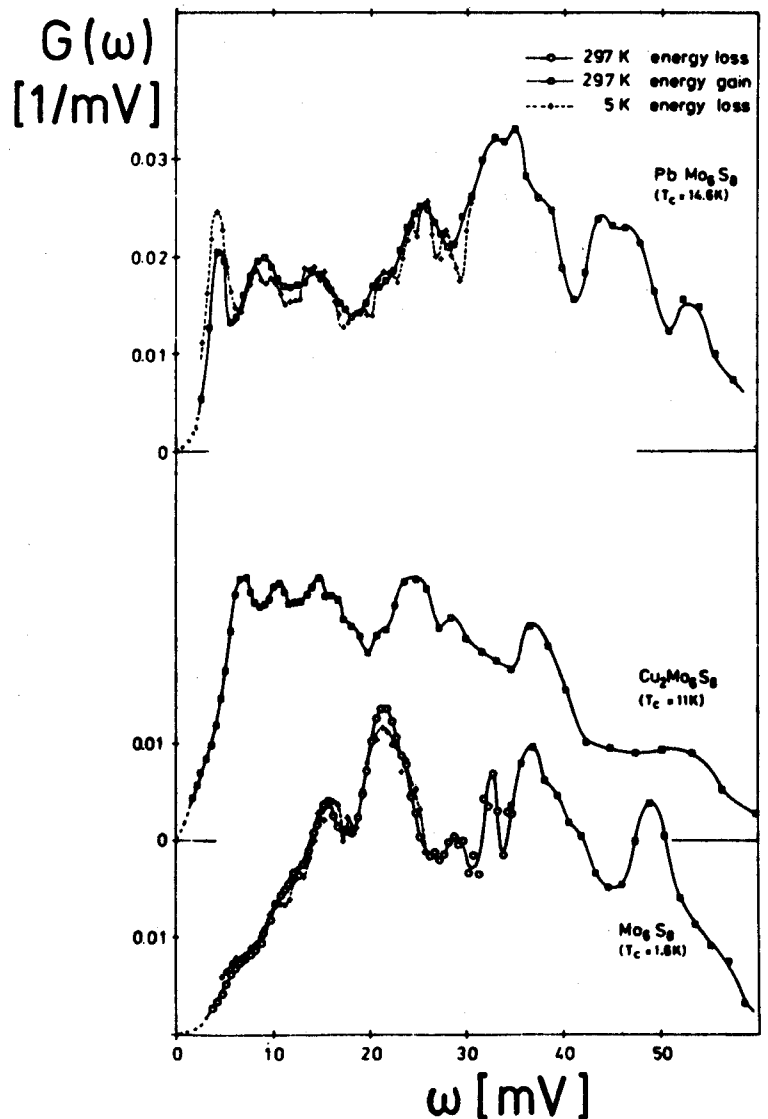
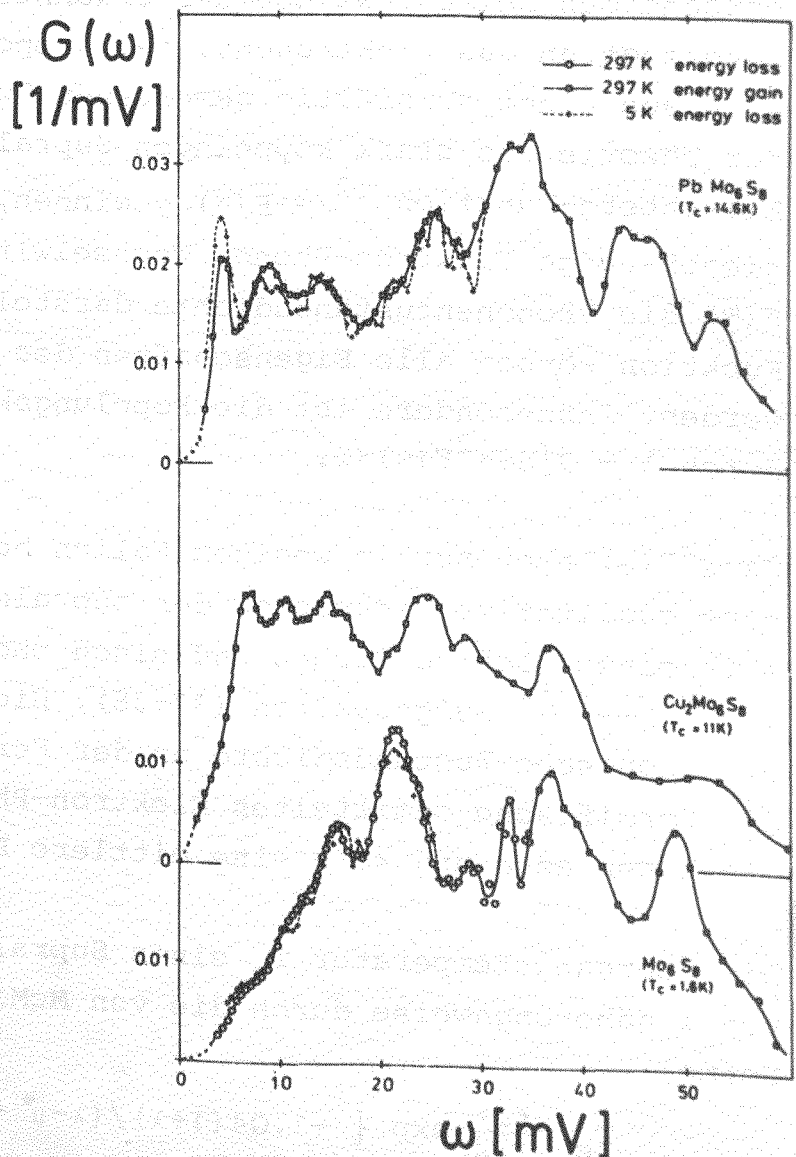


Fig. 2
Gewichtete Phononen-
zustandsdichten $G(\omega)$
von a.) PbMo_6S_8 ,
b.) $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ und
c.) Mo_6S_8
(nach Schweiss et al. (33))

Bandstrukturrechnungen (12,13) weisen darauf hin, daß die Zustandsdichte an der Fermikante im wesentlichen von relativ schmalen d-Bändern der Mo_6 -Oktaeder bestimmt wird. Die Besetzung dieser Bänder und damit auch die Sprungtemperaturen werden sehr stark durch den unterschiedlichen Elektronentransfer der M-Atome an die Mo_6 -Oktaeder beeinflusst (31).

Weiterhin findet man, daß der kleinste Intraclusterabstand der Mo-Atome vergleichbar mit demjenigen im Molybdänmetall ist, während der Intercluster Mo-Mo Abstand etwa 10-30% größer ist. Daß die Mo_6S_8 -Cluster relativ stark gebundene quasi-molekulare Bausteine bilden, die untereinander wesentlich schwächer gebunden sind, wird neben Kompressibilitätsmessungen (32) auch

Fig. 2
Gewichtete Phononen-
zustandsdichten $G(\omega)$
von a.) PbMo_6S_8 ,
b.) $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ und
c.) Mo_6S_8
(nach Schweiss et al. (33))



durch die Interpretation der Phononzustandsdichten aus inelastischen Neutronenstreuexperimenten nahegelegt. Wie man aus den gewichteten Phononzustandsdichten $G(\omega)$ (16,17,33) für PbMo_6S_8 und $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ in Fig. 2 entnehmen kann, liegt bei Energien von einigen Millivolt zunächst ein relativ ausgeprägter Peak, der den Schwingungen der Blei- bzw. Kupferionen zwischen den Clustern zugeschrieben wird. Die beiden anschließenden Maxima bei etwa 10 und 15 mV werden als externe Translations- bzw. Torsionsschwingungen der Mo_6S_8 -Cluster interpretiert. Der Rest des sich bis etwa 60 mV erstreckenden Spektrums kann internen Schwingungen der Cluster zugeordnet werden.

Neben der Frage, in welchem Maße die Chevrelphasen stark koppelnde Supraleiter darstellen, sollten die Tunnelmessungen entscheiden helfen, welche der erwähnten Schwingungstypen bevorzugt an das Elektronensystem koppeln. Im Idealfall läßt sich aus einem sorgfältig gemessenen Tunnelspektrum mit Hilfe der Theorie des stark koppelnden Supraleiters (34,35,36) die Eliashberg-Funktion $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ gewinnen, wobei $\alpha^2(\omega)$ die energieabhängige Elektron-Phonon Wechselwirkung beschreibt und $F(\omega)$ die Phononzustandsdichte darstellt. Mit Hilfe dieser Funktion können alle Eigenschaften des Supraleiters berechnet werden. Insbesondere ist die Kopplungskonstante λ gegeben durch $\lambda = 2 \int d\omega \alpha^2 F(\omega) / \omega$.

Da $\alpha^2 F(\omega)$ aber nur in wenigen Fällen bekannt ist, wird für eine qualitative Diskussion der supraleitenden Eigenschaften λ in einen elektronischen und einen phononischen Anteil gemäß $\lambda = \frac{N(0)}{M} \frac{\langle J^2 \rangle}{\langle \omega^2 \rangle}$ aufgespalten (37,38). Hierbei bedeuten $N(0)$ die elektronische Zustandsdichte an der Fermikante, $\langle J^2 \rangle$ ein über die Fermifläche gemitteltes Elektron-Phonon Matrixelement, M die Ionenmasse und $\langle \omega^2 \rangle$ eine mittlere Phononenfrequenz.

Die Übergangstemperatur T_c eines Supraleiters kann mit Hilfe von λ näherungsweise durch die von McMillan (37) angegebene Formel

$$T_c = \frac{\langle \omega \rangle}{1.2} \exp \left\{ -1.04(1+\lambda) / (\lambda - \mu^* - 0.62\lambda\mu^*) \right\}$$

berechnet werden. Dabei ist $\langle \omega \rangle$ eine mittlere Phononenfrequenz, die i.a. durch die Debyetemperatur angenähert wird. Für das Coulombpseudopotential μ^* wird ein Wert um 0.1 angenommen.

1.2 Grundlagen der Tunnelspektroskopie

Die Tunnelnioden bestehen im wesentlichen aus zwei metallischen Elektroden, die durch eine isolierende Schicht getrennt sind. Ist diese Schicht genügend dünn, können Leitungselektronen die Barriere quantenmechanisch durchtunneln. In Fig. 3 ist der schematische Aufbau der verwendeten Tunnelnioden gezeigt. Diese bestehen entweder aus einem auf eine Glasplatte aufgedampften Schichtpaket (Fig. 3a) oder sind als Punktkontakt ausgebildet (Fig. 3b).

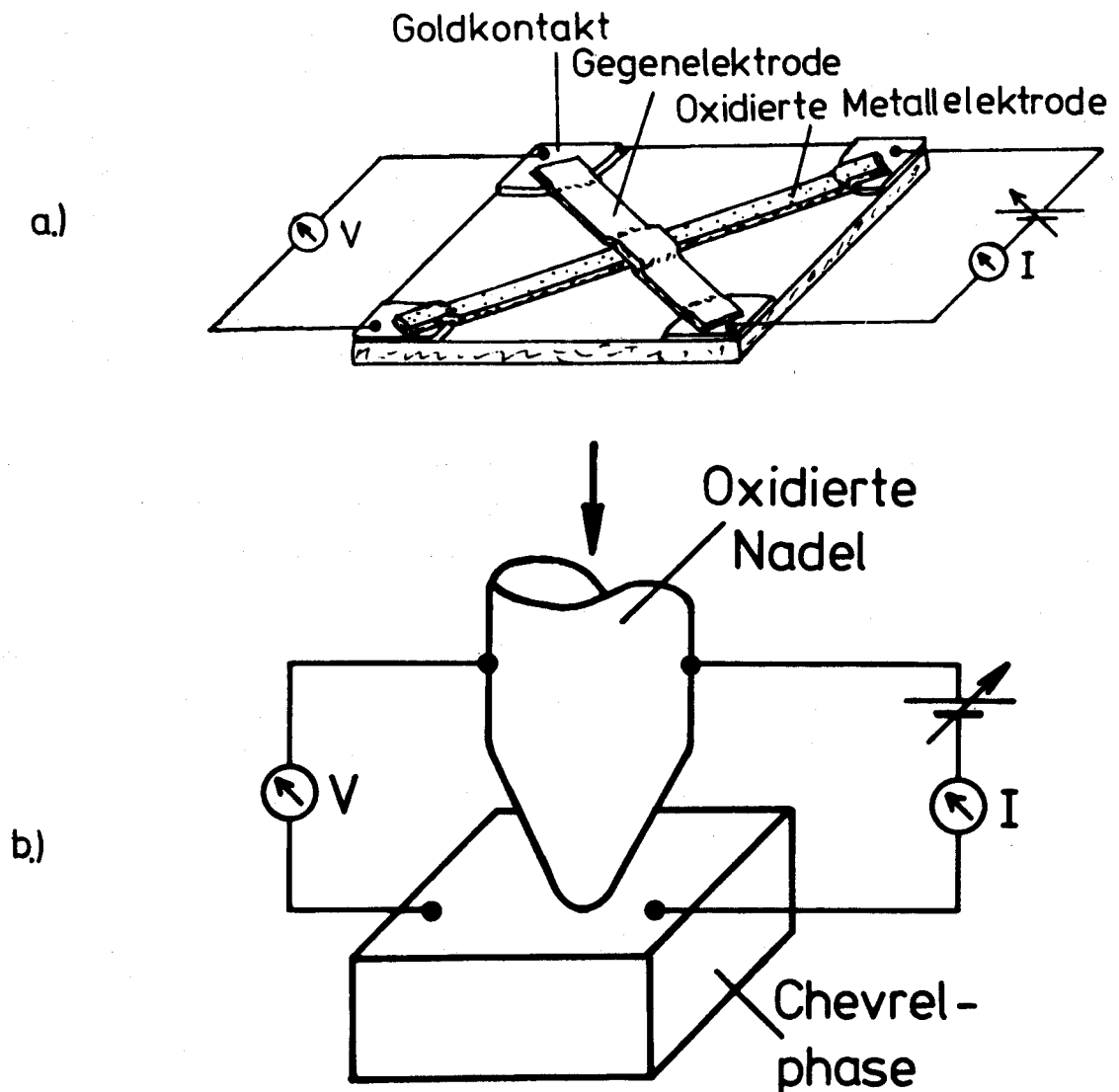


Fig. 3 Aufbau einer Tunnelnioden a) Schichtpaket b) Punktkontakt

Für den Fall, daß eine der Meßelektroden ein Supraleiter ist, läßt sich durch eine einfache Messung der differentiellen Leitfähigkeit $\frac{dJ}{dV}$ in Abhängigkeit von der äußeren Spannung V bei genügend tiefer Temperatur die Zustandsdichte N_s der Quasiteilchen des Supraleiters bestimmen (siehe Gl. 2). Dies wurde 1960 erstmals von Giaever (25) in einem Tunnelexperiment demonstriert, als es ihm gelang, die Energielücke Δ_0 direkt zu beobachten. Seitdem hat sich die Tunnelspektroskopie zu einer der aussagekräftigsten Untersuchungsmethoden für Supraleiter entwickelt (26,27,28,39).

Für Supraleiter wie Al und Sn (26), bei denen das Elektronensystem nur schwach an die Phononen ankoppelt, weicht das Verhältnis $\frac{2\Delta_0}{k_B T_C}$ nur wenig vom Wert 3.52 der BCS-Theorie ab. Bei Pb (27,28), Hg (40) und vielen amorphen Supraleitern (41,42) findet man dagegen für $\frac{2\Delta_0}{k_B T_C}$ Werte zwischen 4 und 5. Außerdem beobachtet man für Energien $\omega > \Delta_0$ kleine aber deutliche Abweichungen vom Verlauf der BCS-Zustandsdichte $N_s(\omega) = N(0) \omega / \sqrt{\omega^2 - \Delta_0^2}$, die mit charakteristischen Strukturen der Phononenzustandsdichte korreliert sind. In diesen Strukturen spiegelt sich ein resonanter Austausch virtueller Phononen wider, der zu der attraktiven Wechselwirkung zwischen den Elektronen führt (36).

Alle bisher bekannten Supraleiter, insbesondere diejenigen mit starker Elektron-Phonon Wechselwirkung, lassen sich sehr gut mit der von Eliashberg (34) und Nambu (35) entwickelten Theorie der starken Kopplung beschreiben. In dieser Theorie, die Quasiteilchendämpfung und Retardierung der Elektron-Phonon Wechselwirkung einschließt, wird die Gapfunktion $\Delta(\omega) = \Delta_1(\omega) + i\Delta_2(\omega)$ komplex und frequenzabhängig. Sie ist mit der Quasiteilchenzustandsdichte durch folgende BCS-ähnliche Beziehung verknüpft:

$$\text{Gl. 1} \quad N_s(\omega) = N(0) \operatorname{Re} \frac{|\omega|}{\sqrt{\omega^2 - \Delta^2(\omega)}} \approx N(0) \left\{ 1 + \frac{1}{2\omega^2} (\Delta_1^2(\omega) - \Delta_2^2(\omega)) \right\}$$

mit $\Delta(\omega = \Delta_0) = \Delta_0$

Für den Fall einer Normalleiter-Isolator-Supraleiter Tunneldiode ist $N_s(\omega)/N(0)$ für $T=0$ identisch (36) mit der differentiellen Leitfähigkeit im supraleitenden Zustand normiert auf diejenige im Normalzustand:

$$\text{Gl. 2} \quad \frac{N_s(\omega)}{N(0)} = \frac{\left(\frac{dJ}{dV}\right)_s}{\left(\frac{dJ}{dV}\right)_N}, \quad \omega = V \quad (\hbar = 1 \equiv e)$$

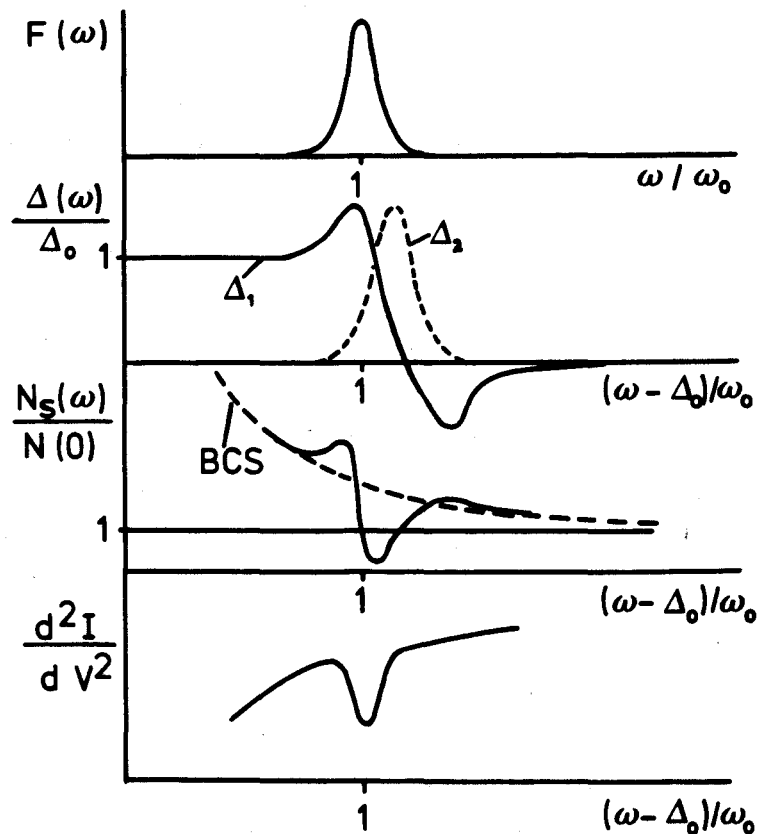
Die gemessene Zustandsdichte $N_s(\omega)$ kann nun für eine iterative Lösung (28) der Eliashberg Gleichungen (34) verwandt werden, um die den Supraleiter charakterisierende Größe $\alpha^2 F(\omega)$ zu bestimmen. Wir gehen auf dieses Verfahren nicht näher ein, da wegen mangelhafter Diodenqualität eine quantitative Bestimmung von $\alpha^2 F(\omega)$ für Chevrelphasen bisher nicht möglich war. Über die 2. Ableitung der Strom-Spannungs-Charakteristik kann jedoch die Lage charakteristischer Maxima in $\alpha^2 F(\omega)$ gemessen werden. Der Zusammenhang zwischen einem Maximum in der Phononenzustandsdichte $F(\omega)$ bei der Frequenz ω_0 und einem Minimum in $\frac{d^2 J}{dV^2}$ bei $\omega = \omega_0 + \Delta_0$ ist in Fig. 4 illustriert und läßt sich auf folgende Weise plausibel machen: Wir gehen davon aus, daß die Supraleitung durch den Austausch virtueller Phononen zustande kommt. Für elektronische Anregungsenergien $\omega < \omega_0 + \Delta_0$ hat der Hauptteil der Phononen, die ausgetauscht werden können, Frequenzen größer als ω . Weil die typischen Frequenzen des Gitters bei höheren Frequenzen liegen, können die positiven Ionen den Ladungsfluktuationen hier instantan folgen. Da der Prozeß dynamisch ist, werden die elektronischen Ladungsschwankungen dadurch nicht nur abgeschirmt, sondern sie werden sogar positiv überkompensiert, was dann zur attraktiven Wechselwirkung zwischen den Elektronen führt. Als Maß für diese Anziehung der Elektronen ist der Realteil der Gapfunktion $\Delta_1(\omega)$ in diesem Frequenzgebiet positiv und bei $\omega_0 + \Delta_0$ maximal.

Ist die Frequenz der Ladungsfluktuationen $\omega > \omega_0 + \Delta_0$, so haben die meisten Phononen niedrigere Frequenzen und der Response der Ionen (Δ_1) nimmt ab, da sie den Fluktuationen nicht zu folgen vermögen. Sie schwingen gegenphasig, was zusätzlich zur Coulomb-

Wechselwirkung eine effektive Abstoßung zwischen den Elektronen liefert. Das Maximum des Imaginärteils $\Delta_2(\omega)$ bei Frequenzen etwas oberhalb von $\omega_0 + \Delta_0$ spiegelt die Dämpfung der Elektronen durch den resonanten Phononenaustausch wider.

Aus der Entwicklung der Zustandsdichte $N_S(\omega)$ nach Potenzen von $\frac{\Delta(\omega)}{\omega}$ (Gl. 1) sieht man, wie sich das diskutierte Verhalten der Gapfunktion auf die Strukturen in der Leitfähigkeit $\frac{dJ}{dV}(V)$ (Gl. 2) auswirkt: Bei charakteristischen Phononenfrequenzen wie etwa „Einsteinpeaks“ oder Van Hove Singularitäten zeigt die normierte

Fig. 4 Zusammenhang zwischen einem Phononenpeak in $F(\omega)$ bei ω_0 und dem Verhalten der Gapfunktion $\Delta(\omega)$, der Zustandsdichte $N_S(\omega)$ sowie der 2. Ableitung $\frac{d^2J}{dV^2}(V)$.



Leitfähigkeit einen starken Abfall. Durch eine Messung der zweiten Ableitung $\frac{d^2J}{dV^2}(V)$ einer Dioden-Kennlinie kann man daher Frequenzen bei denen Maxima in $F(\omega)$ auftreten leicht durch Minima nachweisen. Andererseits kann jedem Minimum in $\frac{d^2J}{dV^2}$ ein Maximum in $\alpha^2 F(\omega)$ zugeordnet werden. Unter der Annahme, daß $\alpha^2(\omega)$ keine Eigenstruktur besitzt, entspricht dies einem Maximum in $F(\omega)$.

1.3 Probleme beim Tunnelexperiment an Chevrelphasen

Die einfachen Nichtübergangsmetalle sind ausgezeichnete Kandidaten für ein erfolgreiches Tunnelexperiment. Für diese Supraleiter konnte ohne große Schwierigkeiten das Spektrum $\alpha^2 F(\omega)$ aus der gemessenen Zustandsdichte $N_S(\omega)$ bestimmt werden (27,28,43). Diese Metalle können leicht aufgedampft werden und bilden i.a. gute Tunnelbarrieren durch natürlich gewachsene Oxidschichten. Da eine besonders stabile und geschlossene Oxidschicht auf Al aufwächst, besteht ein bevorzugter Aufbau der Tunnelodiode aus einer Al-Schicht, über welche nach Oxidation der zu untersuchende Supraleiter gedampft wird (Fig. 3a).

Bei binären und ternären Hoch- T_c Übergangsmetall-Verbindungen, wie Hartstoffe, (z.B. NbC, NbN, TaC), A-15 Verbindungen (z.B. Nb₃Sn, Nb₃Ge, V₃Si) und Chevrelphasen, welche heute die vielversprechendsten Supraleiter darstellen, kann das oben beschriebene Aufdampfverfahren nicht angewendet werden. Beim Aufdampfen oder Sputtern von A-15 Verbindungen stellt sich erst bei geheiztem Substrat oder bei nachträglichem Tempern die gewünschte supraleitende Phase ein. Bei den benötigten Temperaturen wird die dünne Oxidbarriere auf der vorher aufgedampften Aluminiumelektrode beschädigt. Shen (44) und Moore et al. (45) beschritten daher den umgekehrten Weg und oxidierten im UHV getemperte A-15 Verbindungen, bevor sie Al oder Pb als Gegenelektrode aufdampften. Die Qualität der Dioden ließ sich weiter erhöhen, indem man zunächst eine halbleitende Barriere aus Si aufdampfte und anschließend eventuell vorhandene kleinere Löcher durch Oxidation der A-15 Verbindung beseitigte (45). Eine der Hauptschwierigkeiten bei der Herstellung von Tunnelioden mit Übergangsmetallverbindungen liegt in der Notwendigkeit, daß das zu untersuchende Material bis an die Oberfläche ungestört und stöchiometrisch vorliegen muß. Dies ist wegen der sehr kleinen Fermigeschwindigkeit v_F notwendig (5,46,47), da die Abfragtiefe der tunnelnden Elektronen bei niedrigen Energien von der Größenordnung der Kohärenzlänge $\xi = \hbar v_F / \pi \Delta_0$ ist (39). Elektronen, die bei Energien ω weit oberhalb der Energielücke durch die Barriere in den Supraleiter injiziert werden, relaxieren durch

Emission von Phononen. Die Abfragtiefe wird nun durch die freie Weglänge $\ell(\omega) \approx \hbar v_F / 2\omega \text{Im}[Z(\omega)]$ bestimmt (28). ($Z(\omega)$ ist die Renormierungsfunktion in der Theorie stark koppelnder Supraleiter). Vor allem bei höheren Frequenzen nimmt die freie Weglänge nicht nur wegen des Faktors $1/\omega$ stark ab, sondern auch weil die Dämpfung der Quasiteilchen $\text{Im } Z(\omega)$ für höhere Energien zunimmt, da hier mehr Phononenmoden zur Verfügung stehen. Für die Messung von Phononenstrukturen sind daher an die Sauberkeit der Chevrelphasen bis hin zur Oberfläche hohe Anforderungen zu stellen.

Während es bei A-15 Verbindungen und Hartstoffen (44,48) möglich ist, eine wenn auch oft qualitativ weniger gute Oxidierung zu erreichen, lassen sich die von uns untersuchten Chevrelphasen bei Zimmertemperatur nicht oxidieren. Außerdem ist es bisher noch nicht gelungen, gesputterte oder aufgedampfte Filme (46, 49) herzustellen, die bis an die Oberfläche aus einwandfreier Chevrelphase bestehen.

Die genannten Schwierigkeiten haben uns veranlaßt, Tunnelnioden herzustellen, die nicht von aufgedampften Filmen, sondern von massiven Proben ausgehen. Hierbei wurden zwei verschiedene Methoden angewandt: Die Punktkontakttechnik (50) und das Aufbringen künstlicher Barrieren.

Bei der erstgenannten Methode wurde entweder eine oxidierte Aluminiumnadel oder eine Spitze aus hochdotiertem GaAs bei Heliumtemperatur leicht auf die Proben aufgesetzt (Fig. 3b). Die Oxidschicht auf dem Aluminium bzw. die Schottkybarriere des Galliumarsenids (51,52,53) stellen hierbei die Tunnelbarriere dar. Die Schwierigkeiten bei dieser Methode liegen vor allem darin, durch sehr vorsichtiges Aufsetzen der Nadel eine von Kurzschlüssen freie Tunnelniodode zu erhalten, die zusätzlich noch einigermaßen unempfindlich gegen unvermeidbare Erschütterungen ist.

Mechanisch und thermisch wesentlich stabilere Dioden kann man erhalten, wenn man auf massive Proben künstliche Barrieren aufbringt. Bei dieser Methode ist es jedoch schwierig, Barrieren herzustellen, die einerseits so dünn sind, daß ein ausreichender Tunnelstrom fließen kann, auf der anderen Seite aber einen geschlossenen, kurzschlußfreien Film bilden (54).

Die Einzelheiten der letzteren Methode, die an Oberflächen von PbMo_6S_8 Einkristallen angewendet wurde, werden ausführlich in Kapitel 5 beschrieben. Die Punktkontakttechnik und deren Ergebnisse werden in Kapitel 4 behandelt.

2. Kristallzucht von Chevrelphasen und Charakterisierung der verwendeten Proben

Die bei der Punktkontakttechnik verwendeten polykristallinen $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ Proben wurden in einem geschlossenen Molybdäntiegel aufgeschmolzen. Für die Herstellung von Tunnelnioden mittels der Aufdampftechnik wurden durch Festkörperdiffusion kleine PbMo_6S_8 Einkristalle gezogen. Bei der Kristallzucht wurde im wesentlichen von den von anderen Autoren (1,6) beschriebenen Verfahren ausgegangen. Da es für die Präparation von Tunnelnioden hauptsächlich auf äußerst glatte und saubere Oberflächen ankommt, wurden die bekannten Verfahren teilweise modifiziert.

2.1 Herstellung der $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ Kristalle

Zum Aufschmelzen der Kupfermolybdänsulfid-Proben wurden zylinderförmige Molybdäntiegel mit einem Durchmesser von 1 cm, einer Länge von 4 cm und einer Wandstärke von etwa 1 mm benutzt. Nach Einfüllen der gut gemischten Elemente mit der nominellen Zusammensetzung 1.8 Cu, 6 Mo und 8 S wurde der Tiegel mit einem kleinen Deckel durch Elektronenstrahlschweißung verschlossen (55). In einem evakuierten Widerstandsofen wurde die Probe in etwa 30 h auf 1200°C aufgeheizt und dann weitere 30 h getempert. Danach wurde die Probe zweimal kurzzeitig auf etwa 1850°C aufgeheizt und der Ofen anschließend abgeschaltet.

Metallographische Untersuchungen zeigten, daß die Probe aufgeschmolzen war und sich einkristalline Körner von bis zu 3 mm Durchmesser gebildet hatten. Allerdings war das Material teilweise sehr porös, und die gesamte Probe von feinen nadelförmigen Molybdänausscheidungen durchzogen. Die Wandung des Molybdäntiegels war vor allem am Rand der Schmelze angegriffen.

Auf der Oberfläche der Probe hatte sich eine ca. 0.1 mm starke Mo-Haut gebildet. Diese konnte mit einer Pinzette vorsichtig abgezogen werden, wonach eine äußerst glatte ausscheidungsfreie Oberfläche von Kupfermolybdänsulfid-Körnern zum Vorschein kam.

Diese saubere Oberfläche aus ca. 0.7×0.7 mm großen einkristallinen Körnern wurde zum Punktkontakttunneln verwendet.

Die Übergangstemperatur wurde induktiv an einem größeren polykristallinen Probenstück gemessen. T_c betrug 10.2 K und die Breite des Übergangs lag bei etwa 1 K.

Versuche, Bleimolybdänsulfid in ähnlicher Weise aufzuschmelzen, scheiterten daran, daß sich $PbMo_6S_8$ oberhalb von etwa 1550°C peritektisch zersetzt (55,56) und die verschweißten Mo-Tiegel durch den hohen Schwefel- und Bleipartialdruck undicht wurden. Es ist bekannt, daß man $PbMo_6S_8$ unter Argondruck bis zu 100 atm in einem offenen Al_2O_3 Tiegel aufschmelzen kann (56). Diese Methode, bei der Einkristalle bis zu 1 cm^3 Größe erhalten wurden, war uns wegen der hohen Drücke nicht zugänglich. Die zum Tunneln benötigten extrem sauberen und glatten Oberflächen haben wir durch ein auf Festkörperdiffusion basierendes Verfahren erhalten.

2.2 Herstellung der $PbMo_6S_8$ Einkristalle

Zunächst wurde eine größere Menge sehr feinkörnigen, möglichst einphasigen Materials der Verbindung $PbMo_6S_8$ in Quarzampullen nach dem von Chevrel (1) angegebenen Sinterverfahren bei einer Temperatur von 1050°C hergestellt. Dazu wurden nahezu stöchiometrische Mengen von Pb (99.999% Koch-Light), Mo (99.9% Cerac) und S (99.999% Arsaco) in analysenreinem Aceton gemischt. Die Zusammensetzung wurde mit $Pb_{1.07}Mo_{6.75}S_8$ so eingestellt, daß einerseits ein möglichst geringer Anteil an Fremdphase in den Kristallen zu finden war, und andererseits ein gutes Kristallwachstum erreicht wurde. Im folgenden wird die chemische Formel der Kristalle der Einfachheit halber mit " $PbMo_6S_8$ " angegeben.

Ein Teil dieses lockeren Ausgangsmaterials mit einer Korngröße von weniger als $5\text{ }\mu\text{m}$ wurde anschließend für etwa 3 Tage auf 1300°C erhitzt. Zum Schutz gegen ein Aufblähen durch den erheblichen inneren Dampfdruck wurden die Quarzampullen in Al_2O_3 -Keramikrohre mit ca. 2 mm Wandstärke geschoben und der Zwischenraum wie in Fig. 5 dargestellt sehr fest mit Al_2O_3 -Wolle gefüllt.

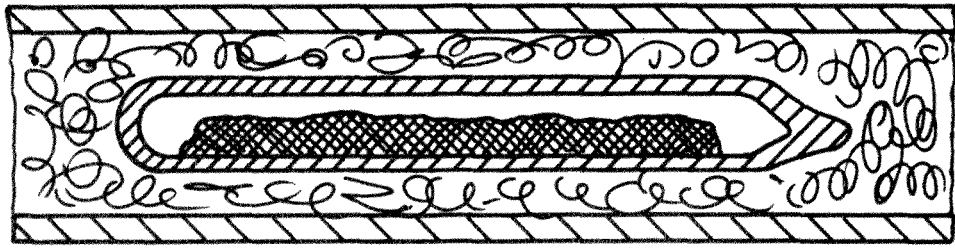
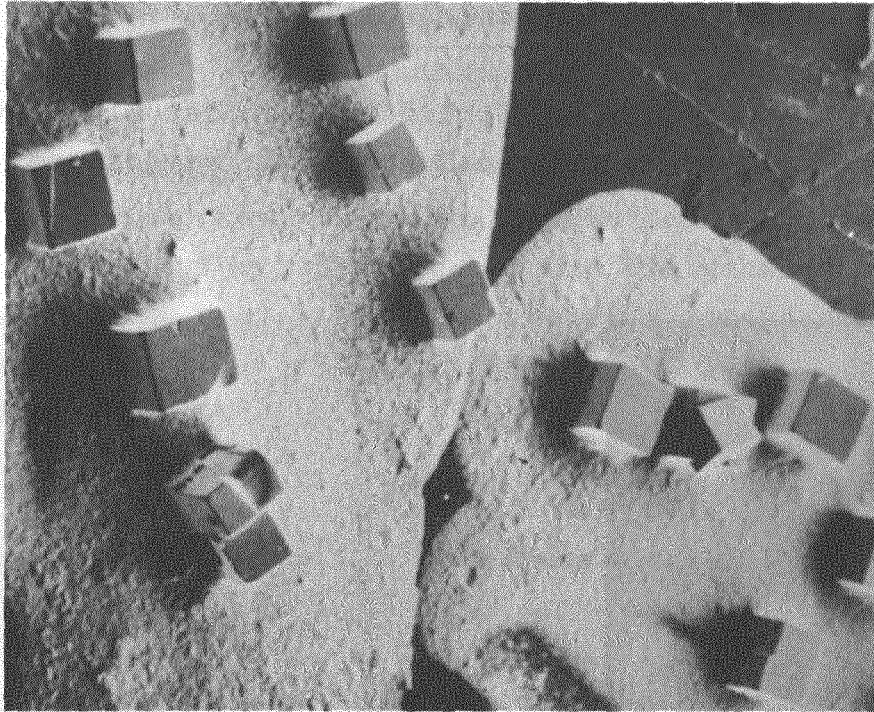


Fig. 5 Durch Al_2O_3 -Rohr und Al_2O_3 -Wolle geschützte Quarzampulle

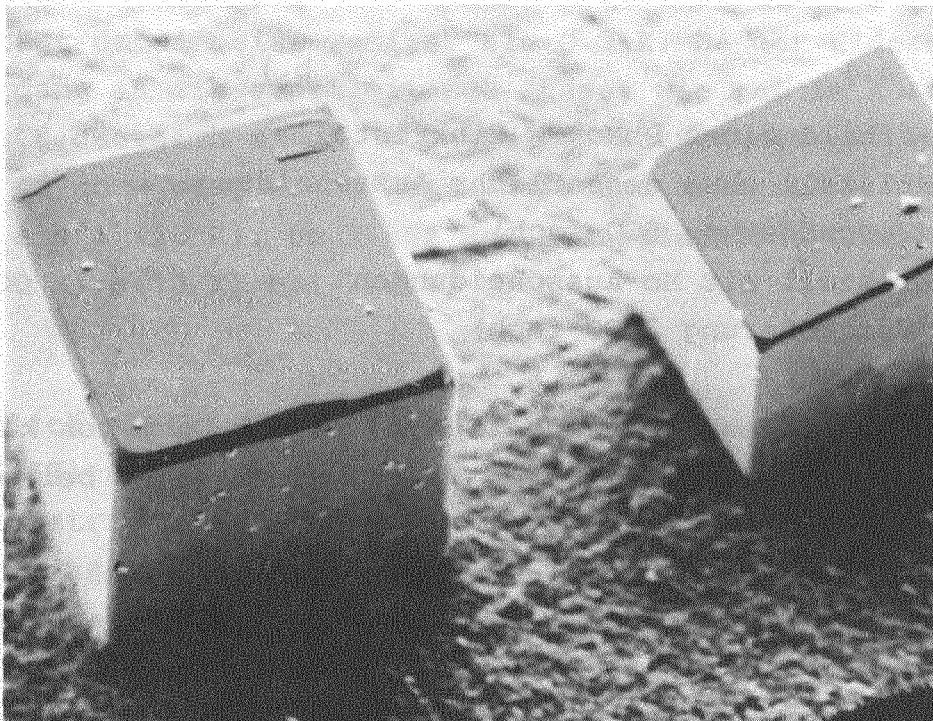
Nach der Reaktion war das Pulver erheblich gröber, und man erhielt eine große Menge von würfelförmigen PbMo_6S_8 Einkristallen mit einer Kantenlänge von etwa $20\text{ }\mu\text{m}$. Diese dienten für den weiteren Prozeß als Impfkristalle.

Die aussortierten Impfkristalle wurden mit einem Teil des feinkörnigen vorreagierten Ausgangspulvers gemischt und etwa 15 h bei 1300°C reagiert. Nach der Reaktion hatten sich die Einkristalle wesentlich vergrößert, aber auch das umgebende Pulver war grobkörniger geworden. Da große Einkristalle durch Festkörperdiffusion auf Kosten kleinerer Kristalle wachsen, muß das umgebende Pulver möglichst fein sein und eine große Kontaktfläche bieten. Deshalb wurden die Einkristalle aussortiert und für den weiteren Wachstumsprozeß erneut mit feinem Ausgangsmaterial umgeben und auf 1300°C erhitzt. Nach etwa 6-maliger Wiederholung dieser Prozedur hatten die größeren Einkristalle eine Kantenlänge von etwa 0.4 mm.

Um möglichst gute Oberflächen zu erhalten, wurden die Einkristalle abschließend noch einmal ohne Bleimolybdänsulfidpulver in einer dickwandigen etwa zu 70% gefüllten Quarzkapillare für 1.5 Tage bei 1300°C und anschließend für 2 Tage bei 1050°C getempert. Fig. 6 zeigt in einer SEM-Aufnahme einige Einkristalle mit teilweise sehr fehlerfreien hochglänzenden Oberflächen.



a)

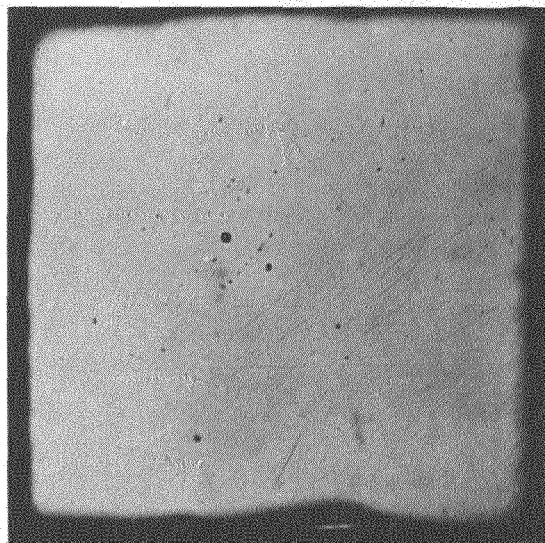


b)

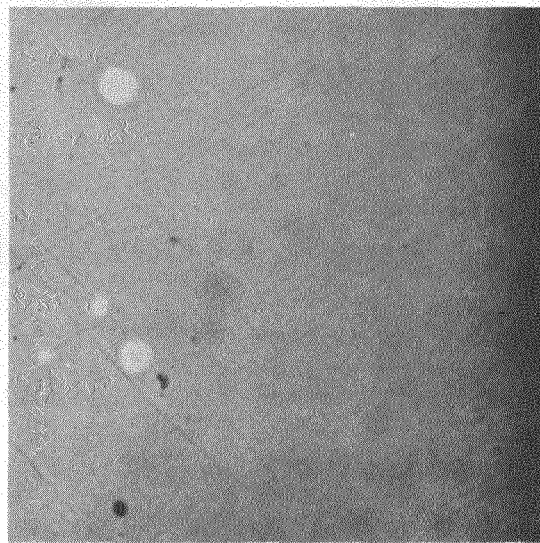
Fig. 6 SEM-Aufnahmen von PbMo_6S_8 Einkristallen
a.) Vergrößerung 30-fach
b.) Vergrößerung 160-fach

2.3 Eigenschaften der PbMo_6S_8 Einkristalle

Metallographische Aufnahmen von Schliffbildern der Einkristalle zeigten in der Regel keine Ausscheidungen von Fremdphasen. (Fig. 7a).



a.)



b.)

Fig. 7 Schliffbild eines PbMo_6S_8 Einkristalls

- a.) Kristall ohne wesentliche Ausscheidungen
(Vergrößerung 500-fach)
- b.) Kristall mit Mo-Ausscheidungen
(Vergrößerung 2000-fach)

In einigen Fällen waren Mo-Ausscheidungen in der Form von kleinen hellen Punkten zu beobachten, deren Volumenanteil aber bei maximal 0.3% lag (Fig. 7b).

Die Dichte der Kristalle wurde mit einem Pyknometer in verschiedenen Flüssigkeiten zu $6.97 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ bestimmt. Ein Vergleich der aus der Dichtemessung und einer Röntgenanalyse bestimmten Zellvolumina weist darauf hin, daß der Schwefel nicht unterstöchiometrisch vorliegt (56). Eine chemische Analyse der Kristalle ergab 17.2% Pb, 55.5% Mo, und 23.0% S. Damit lautet die auf Schwefel bezogene Formel $\text{Pb}_{0.93 \pm 0.02} \text{Mo}_{6.45 \pm 0.12} \text{S}_8$.

Die mit 200 p gemessene Vickers-Mikrohärte der Einkristalle betrug $220 \pm 30 \text{ kp/mm}^2$ und liegt damit etwas unter dem von Flükiger et al. (56) angegebenen Wert von 300 kp/mm^2 .

Die Übergangstemperaturen der PbMo_6S_8 -Kristalle wurden meist induktiv durch eine Suszeptibilitätsmessung bestimmt und variierten je nach Temperbedingungen und Bleigehalt zwischen 11.4 und 12.9 K. In Fig. 8 ist eine resistiv gemessene Sprungkurve eines PbMo_6S_8 Einkristalls wiedergegeben. Sie zeigt eine Übergangsbreite von etwa 0.2 K.

Zur Messung des elektrischen Widerstandes $\rho(T)$ waren die Kristalle mit jeweils zwei Strom- und Spannungskontakten aus Leitsilber versehen worden. Der Widerstand wurde meist mit Wechselstrom gemessen, aber auch in einer Gleichstrommessung kontrolliert. Fig. 8 zeigt, daß der Widerstand bis etwa 20 K linear mit der Temperatur abfällt. Bei tiefer Temperatur biegt der Widerstand dann mit einer negativen Krümmung ab, um dann bei 12 K mit extrem scharfen Einsatzzpunkt zu verschwinden. Die Breite des Übergangs beträgt dabei meist weniger als 0.3 K. Da der Widerstand vor dem Übergang in die supraleitende Phase, wie man im Ausschnitt von Fig. 8 deutlich sieht, noch keinen Sättigungswert erreicht hat, ist es schwierig einen Restwiderstand anzugeben. Definiert man ihn als $\rho(12 \text{ K})$, so liegt das Restwiderstandsverhältnis $\rho(300 \text{ K})/\rho(12 \text{ K})$ bei 2.

Ähnlich kleine Werte werden auch von anderen Autoren angegeben (56,57) und sind vermutlich hauptsächlich auf die fehlende Stöchiometrie zurückzuführen. Einkristalle liegen nur in dem Sinne vor, daß die Schwerpunkte der Mo_6S_8 Bausteine langreichweitig geordnet sind. Statistisch verteilte Ionen bilden Streuzentren für die Leitungselektronen. Wir nehmen an, daß diese Streuung zu dem hohen beobachteten Restwiderstand führt. Wegen der kleinen Abmessungen unserer Kristalle läßt sich die absolute Größe des Widerstandes mit einigen hundert $\mu\Omega \text{ cm}$ nur qualitativ angeben.

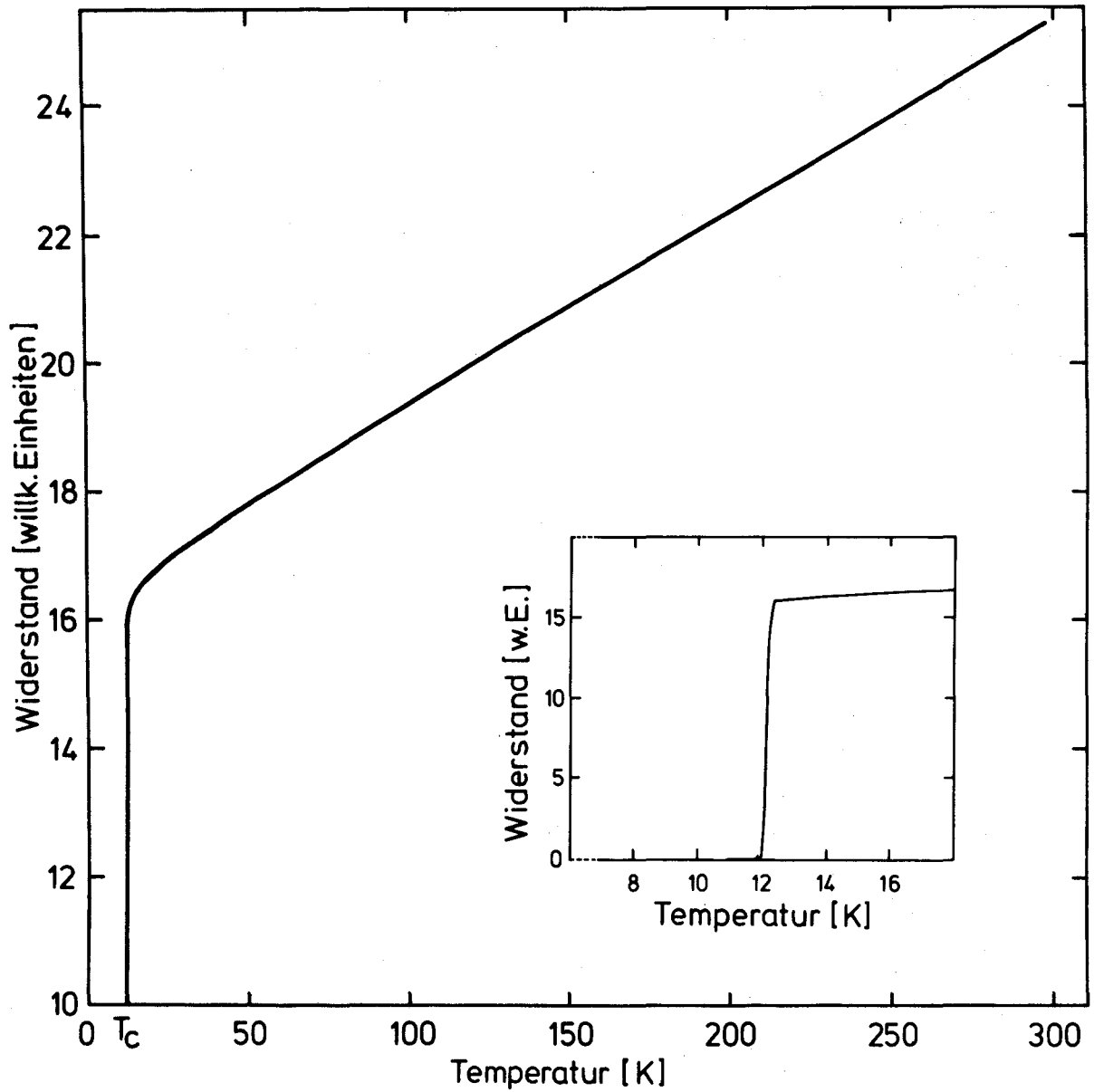


Fig. 8 Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von PbMo₆S₈ Einkristallen

Im Anhang dieser Arbeit wird über Ergebnisse von Messungen der Temperatur- und Druckabhängigkeit des elektrischen Widerstandes an den PbMo₆S₈ Einkristallen bei $12\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$ und $P \leq 14\text{ kbar}$ berichtet (Kapitel 8).

3. Verfahren zur Messung der Quasiteilchenzustandsdichte und Phononenzustandsdichte des Supraleiters

In diesem Kapitel wollen wir kurz das von uns benutzte Verfahren zur Messung der Quasiteilchenzustandsdichte $N_s(\omega)$ beschreiben. In Kapitel 1.2 hatten wir bereits gesehen, daß $N_s(\omega)$ mit Hilfe einer einfachen differentiellen Leitfähigkeitsmessung $\frac{dJ}{dV}(V)$ erhalten werden kann. Charakteristische Frequenzen in der gewichteten Phononenzustandsdichte $\alpha^2 F(\omega)$ spiegeln sich als Minima in der 2. Ableitung der Strom-Spannungskennlinie $\frac{d^2 J}{dV^2}(V)$ wider (Fig. 3).

Man kann die durch die Elektron-Phonon Wechselwirkung verursachten Abweichungen (Kap. 1.2) von der BCS-Zustandsdichte $\delta N_s(\omega_0)$ mit Hilfe von Gleichung 1 und dem Verhalten von Δ_1 bei ω_0 grob zu $\delta N_s(\omega_0) \sim \frac{\Delta_0^2}{\omega_0^2}$ abschätzen (58). Für stark koppelnde Supraleiter liegen diese Abweichungen in der Größenordnung von etwa 1%. Dagegen ist beim schwach koppelnden Aluminium $\delta N_s(\omega) < 0.01\%$ und damit experimentell nicht mehr auflösbar.

Wegen der Frequenzabhängigkeit von $\delta N_s(\omega)$ ist selbst im stark koppelnden Fall für Messungen bei höheren Frequenzen eine sehr hohe Empfindlichkeit notwendig. Eine gute Abschirmung und Erdung der Meßapparatur ist daher Voraussetzung.

3.1 Konventionelle Methode zur Messung von $\frac{dJ}{dV}$, $\frac{dV}{dJ}$ und $\frac{d^2 J}{dV^2}(V)$

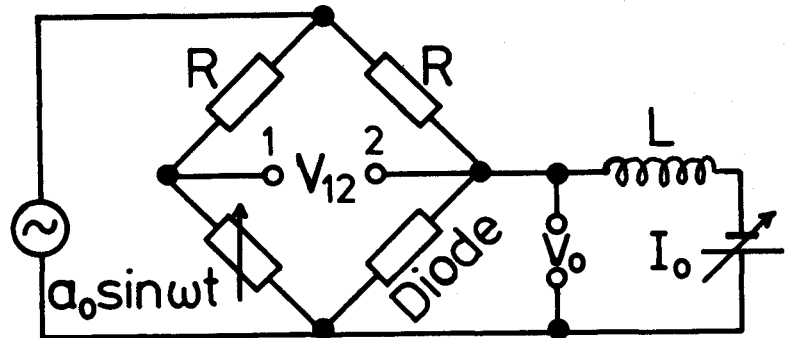
Zur Messung der differentiellen Leitfähigkeit $(\frac{dJ}{dV})_s(V)$ bzw. $(\frac{dJ}{dV})_N(V)$ wird eine an der Diode anliegende Gleichspannung V_0 mit einer kleinen Wechselspannung $a_0 \sin \omega t$ moduliert. Der resultierende Wechselstrom der gleichen Frequenz ω wird dann über einen phasenempfindlichen Verstärker als Funktion von V_0 aufgezeichnet.

Für eine genaue Messung mit geringer Modulation ($\approx 20 \mu V$) wird normalerweise ein konstanter Strom J_0 eingeprägt und die Empfindlichkeit einer Brückenschaltung ausgenutzt. Eine solche

Schaltung wurde von Adler und Jackson (59) ausführlich beschrieben und ist in Fig. 9 schematisch dargestellt.

Fig. 9

Brückenschaltung
zur Messung von
 $\frac{dV}{dJ}$ und $\frac{d^2V}{dJ^2}$



Bei nahezu abgeglicherer Brücke ist der Anteil der Spannung $V_{12}(J(t))$ an der Brückendiagonalen, proportional zum differentiellen Widerstand $\frac{dV}{dJ}|_{J_0}$, falls die Spannung bei der Grundfrequenz ω phasenempfindlich detektiert wird. Entsprechend wird die zweite Ableitung $\frac{d^2V}{dJ^2}|_{J_0}$ als 2. Harmonische der Modulationsfrequenz bei 2ω mit einem Lock-in Verstärker nachgewiesen. Die Schwierigkeit ist hierbei, daß die Brücke immer sehr gut abgeglichen bleiben muß, wenn man den Gleichstrom J_0 ändert. Andernfalls wird der empfindliche Vorverstärker, der zur Detektion des schwachen Signals ($\sim a_0^2$) der 2. Harmonischen nötig ist, durch die stark auftretende Grundfrequenz ω ($\sim a_0$) übersteuert. Eine Unterdrückung der 1. Harmonischen durch ein passives Filter ist wegen der relativen Nachbarschaft der Frequenzen ω und 2ω ungenügend und ein aktives Filter ist bei entsprechender Empfindlichkeit nicht linear.

Eine zweite Schwierigkeit besteht darin, daß selbst eine geringe anharmonische Verzerrung des Modulationssignals zu Verfälschungen bei der Messung der zweiten Ableitung führt.

3.2 Messung der 2. Ableitung $\frac{d^2V}{dJ^2}(V)$ durch Frequenzmischung

Die genannten Schwierigkeiten lassen sich weitgehend vermeiden, wenn man eine Methode zur Messung von höheren Ableitungen anwendet, wie sie von Paoli und Svacek (60) entwickelt wurde. Diese auf dem Prinzip der Frequenzmischung basierende Methode verzichtet ganz auf eine nachzugleichende Brücke und wurde von uns in technisch modifizierter Form zur Messung der 2. Ableitung verwendet.

Das Meßprinzip beruht auf der Frequenzmischung durch ein nicht-lineares Bauelement, in unserem Fall einer Tunnelodiode. Bei der Messung wird wieder ein konstanter Strom J_0 durch die Diode geschickt, der diesmal mit zwei sinusförmigen Wechselströmen $g_1(t) = a_0 \sin \omega_1 t$ und $g_2(t) = a_0 \sin \omega_2 t$ kleiner Amplitude (100-400 μV) moduliert wird. Die beiden Frequenzen ω_1 und ω_2 sind eng benachbart und haben eine feste Phasenbeziehung (Fig.10).

Während der durch die Diode fließende Strom $J(t) = J_0 + h(t)$ nur die Fourierkomponenten ω_1 und ω_2 aufweist, liefert die abgegriffene Spannung $V(J(t))$ neben den Frequenzen ω_1 und ω_2 in 1. Ordnung auch die Frequenzen $2\omega_1$, $2\omega_2$, $\omega_1 + \omega_2$ und $\omega_1 - \omega_2$ in 2. Ordnung der Modulationsspannung. Bei enger Nachbarschaft der Frequenzen ω_1 und ω_2 liegt die auftretende Differenzfrequenz $\omega_1 - \omega_2$ relativ weit von allen anderen Frequenzen entfernt, die bis zur 2. Ordnung erzeugt werden. Durch ein LC-Tiefpassfilter kann sie daher leicht getrennt werden.

Die Amplitude der Differenzfrequenz ist, wie man der Taylor-entwicklung von $V(J(t))$ entnimmt, direkt proportional zur 2. Ableitung $\frac{d^2V}{dJ^2}(V(J_0))$. Sie wird phasenempfindlich mit einem Lock-in Verstärker gemessen.

$$g_1(t) = a_0 \sin \omega_1 t$$

$$g_2(t) = a_0 \sin \omega_2 t$$

$$J(t) = J_0 + g_1(t) + g_2(t) \\ = J_0 + h(t)$$

$$V(J(t))$$

$$\cos(\omega_1 - \omega_2)t$$

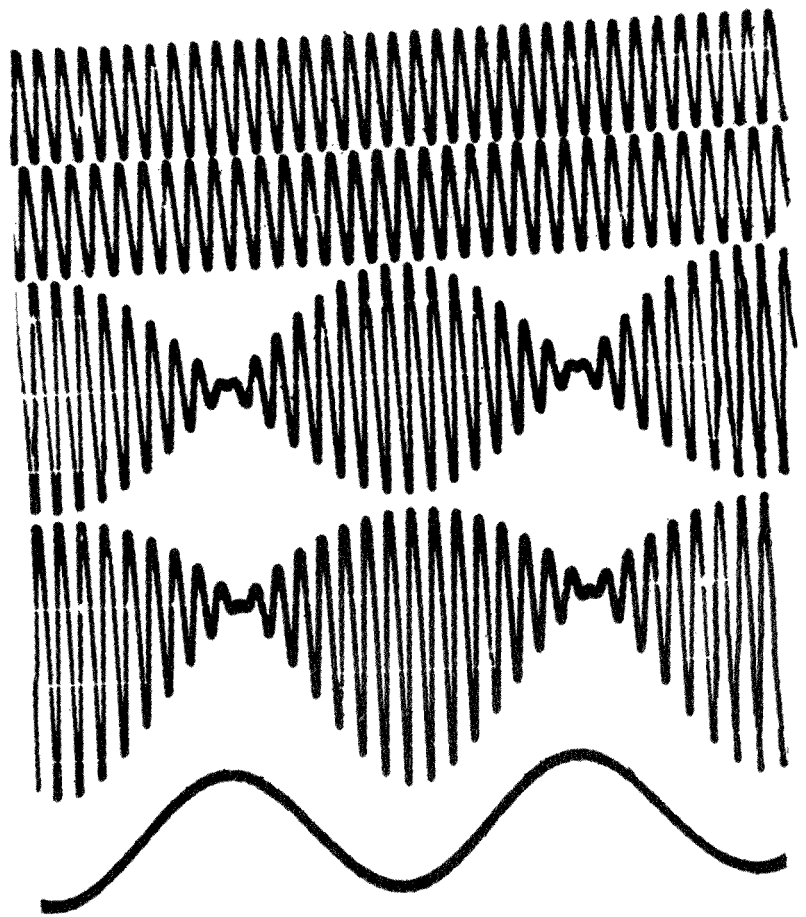


Fig. 10

$$J(t) = J_0 + h(t) = J_0 + a_0 (\sin \omega_1 t + \sin \omega_2 t)$$

$$V(J(t)) = V(J_0) + h(t) \left. \frac{dV}{dJ} \right|_{J_0} + \frac{h^2(t)}{2!} \left. \frac{d^2V}{dJ^2} \right|_{J_0} + \dots$$

$$= V(J_0) + a_0 (\sin \omega_1 t + \sin \omega_2 t) \left. \frac{dV}{dJ} \right|_{J_0} +$$

$$\frac{a_0^2}{4} \left[1 - \cos 2\omega_1 t + 1 - \cos 2\omega_2 t + 2 \cos(\omega_1 - \omega_2)t - 2 \cos(\omega_1 + \omega_2)t \right] \left. \frac{d^2V}{dJ^2} \right|_{J_0} + \dots$$

$$\xrightarrow{\omega_1 - \omega_2 \text{ Tiefpassfilter}} \left. \frac{d^2V}{dJ^2} \right|_{J_0} \frac{a_0^2}{2} \cos(\omega_1 - \omega_2)t$$

Der apparative Aufbau für dieses Meßverfahren ist in Fig. 11 skizziert. Ausgehend von einer rechteckförmigen Grundfrequenz von beispielsweise $\omega = 240$ kHz werden durch einen digitalen Frequenzteiler die phasenkohärenten Frequenzen $\omega_1 = \frac{\omega}{15} = 16$ kHz; $\omega_2 = \frac{\omega}{16} = 15$ kHz und die Differenzfrequenz $\omega_1 - \omega_2 = \frac{\omega}{15 \cdot 16} = 1$ kHz erzeugt. Die Rechteckimpulse mit ω_1 und ω_2 triggern zwei Sinusgeneratoren, die dann die Modulationsströme $g_1(t)$ und $g_2(t)$ liefern.

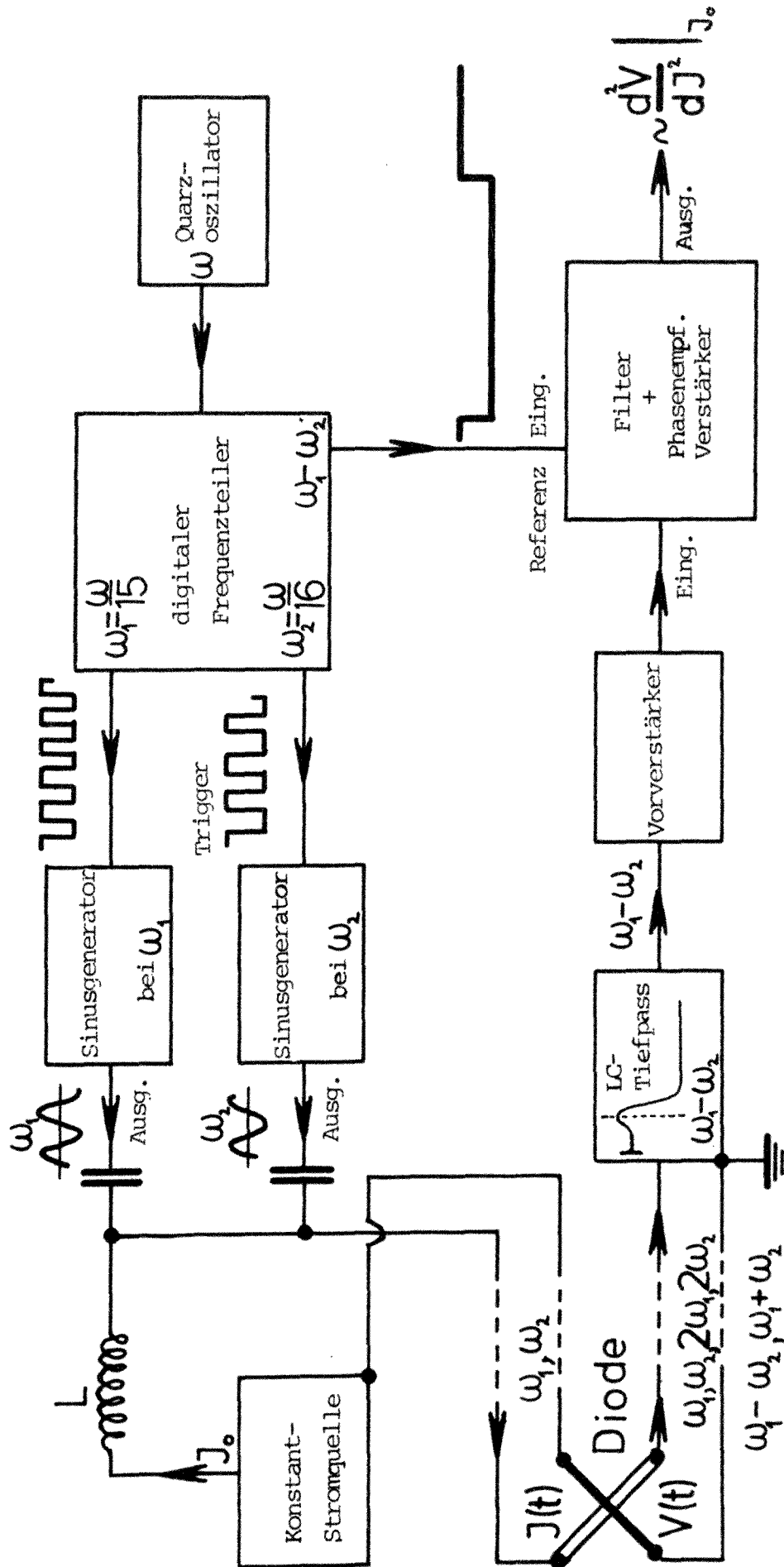


Fig.11 Schaltung zur Messung von $\frac{d^2V}{dJ^2}$ (V) durch Frequenzmischung

Nach einer kapazitiven Überlagerung mit dem Strom J_0 aus einer variablen Konstantstromquelle wird der Gesamtstrom $J(t)$ durch die Diode geschickt.

Die an der Diode abgegriffene Spannung $V(J(t))$ wird nach einer LC-Tiefpassfilterung zunächst vorverstärkt und dann in einem Lock-in Verstärker frequenz- und phasenempfindlich gemessen. Als Referenzsignal dient ein geglätteter Rechteckimpuls der Frequenz $\omega_1 - \omega_2$, den wir dem Frequenzteiler entnehmen. Das zu $\frac{d^2V}{dJ^2}$ proportionale Ausgangssignal wird schließlich in Abhängigkeit von der angelegten Gleichspannung $V(J_0)$ auf einem X-Y Schreiber aufgezeichnet.

4. Tunneln mit Punktkontakten an $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$

4.1 Aufbau der Apparatur zum Punktkontakttunneln

Die Messungen wurden in einem Glaskryostaten, der zur mechanischen Dämpfung auf dem Schlauch eines Motorradreifens luftgefedert gelagert war, durchgeführt. Diese Maßnahme gegen Gebäudeerschütterungen ist bei der Punktkontakttechnik dringend notwendig und sogar nicht immer ausreichend. Der Punktkontakt ist von einem mit Heliumgas gefüllten Kupferbecher umgeben.

In Fig. 12 und Fig. 13 sind die wichtigsten Details der Punktkontakt-Apparatur schematisch bzw. im Foto dargestellt. In zwei starr verbundenen Messingschenkeln /13/ befindet sich jeweils ein Schlitten /3/, der auf polierten VA-Stangen /14/ laufend sehr exakt geführt ist. Mit Hilfe von Feingewindestangen /1/, lassen sich die gekühlten Schlitten durch einen Spindelantrieb /1,2/ von außerhalb des Kryostaten bewegen. Der eine Schlitten /3b/, auf welchem die Proben /11/ befestigt sind, erlaubt es,

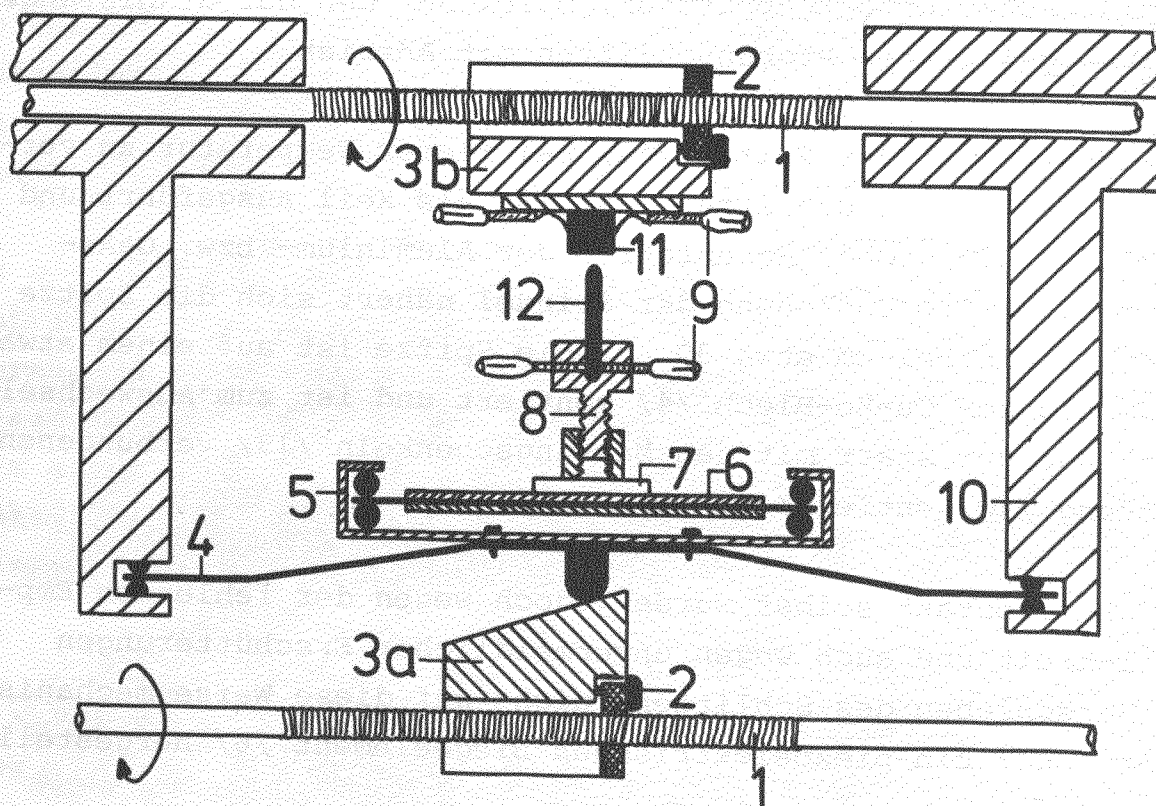


Fig. 12 Schematischer Aufbau der Punktkontakt-Apparatur

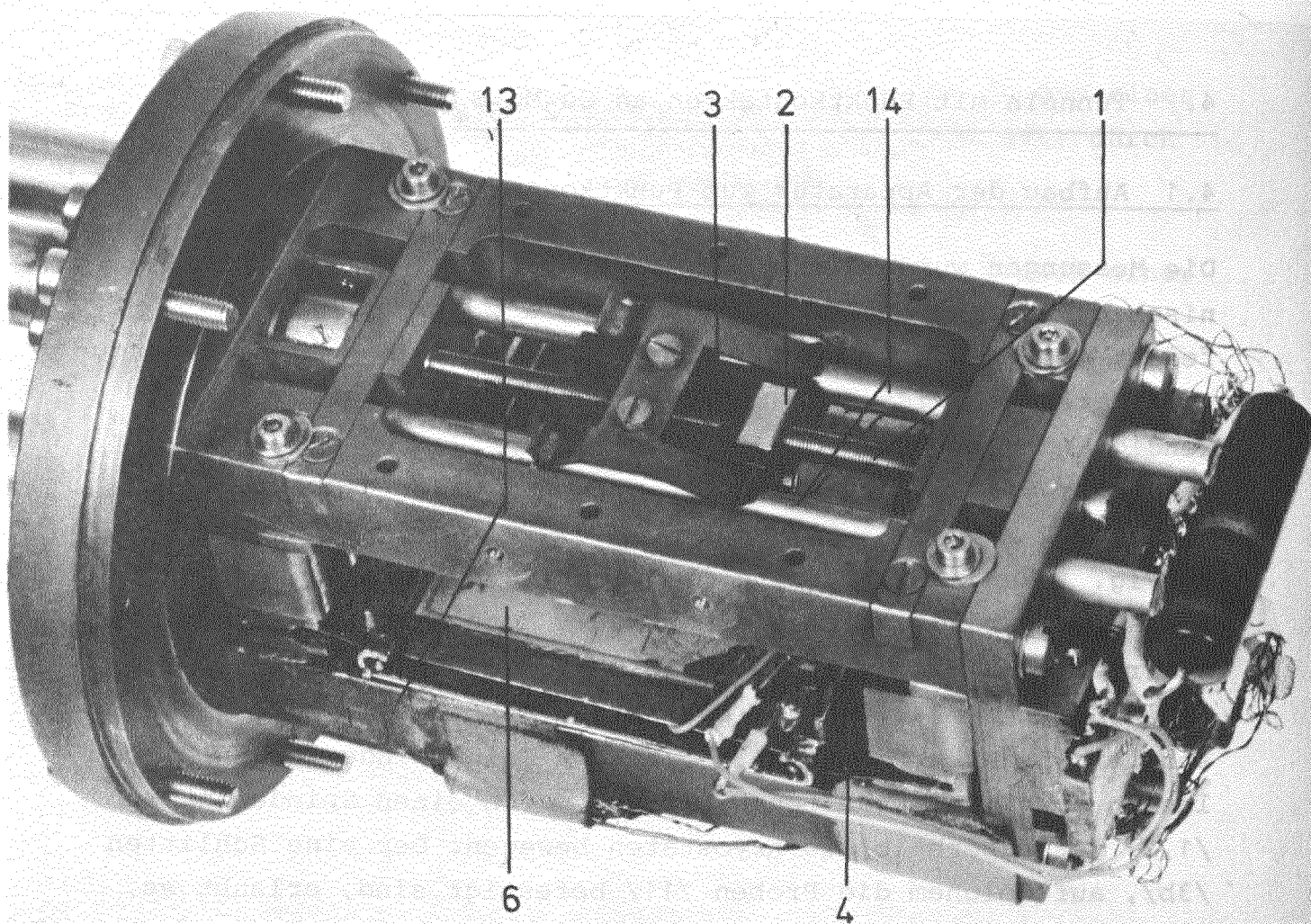


Fig. 13 Punktkontakt-Apparatur. Blick auf den auf Stahlstangen gelagerten Probenschlitten mit Antrieb

den Aufsetzpunkt der Spitze /12/ bei tiefer Temperatur zu verändern. Der andere Schlitten /3a/ ist als Keil ausgeführt und ermöglicht ein grobes Heranfahren der Aluminium- bzw. GaAs-Spitze /12/. Pro Umdrehung der Spindel nähert sich die Spitze der Probe hierbei um etwa $30\text{ }\mu\text{m}$. Die Spitze ist auf einem etwa 0.6 mm starken Cu-Be-Blech /4/ montiert und ist zum Auswechseln leicht aus der starr mit den Messingschenkeln /13/ verbundenen Halterung /10/ entfernbar.

Der Tunnelkontakt selbst wurde jedoch wegen der fehlenden Empfindlichkeit und auch wegen unvermeidlicher Erschütterungen beim Verschieben des Schlittens nicht auf diese Weise mechanisch, sondern über ein piezoelektrisches Biegeelement /6/ hergestellt.

Dieses Biegeelement /6/ ist in einer Halterung aus ca. 1 mm starkem VA-Blech /5/ spitzengelagert und besteht aus einem 0.4 mm starken gehärteten Cu-Be Blech auf welches beidseitig je eine Platte (30x40 mm) aus piezoelektrischer Keramik^x mit Stycast 2850 FT^{xx} aufgeklebt war. Die mit Silber beschichteten Piezoelemente waren jeweils in der gleichen Richtung vorpolariert; die anliegende Spannung war jedoch entgegengesetzt gepolt. Durch die Kontraktion des Kristalls auf der einen Seite sowie der Ausdehnung auf der anderen Seite, wurde eine Biegung des Cu-Be Bleches erreicht. Bei einer anliegenden Gleichspannung von 200 V ergab sich bei Zimmertemperatur eine Biegung von etwa 20 μm . Die Spannung wurde einer Batterie entnommen und war zusätzlich stabilisiert.

Zur Vorbereitung der Messungen wurden zunächst die an kleine Stecker /9/ kontaktierten Proben /11/ auf dem Probenschlitten /3b/ befestigt. Darauf wurde das CuBe-Blech /4/ mit der fertig montierten Nadel in die Halterung eingeschoben. Unter einem Stereomikroskop wurde dann die Nadel zunächst mit der groben Schraubjustierung /8/ auf etwa 0.5 mm und anschließend mit dem Spindelantrieb auf etwa 50 μm an die Probe herangefahren. Das Aufsetzen der Nadel erfolgte erst bei tiefer Temperatur. Dazu wurden der mechanische und piezoelektrische Vorschub im Wechselspiel benutzt, bis der Punktkontakt hergestellt war.

Da ein meßbarer Tunnelstrom unter Umständen erst bei einem höheren Anpreßdruck auftritt, wurde, um eine Zerstörung der Barriere zu vermeiden, bereits das schwache Aufsetzen über ein weiteres Piezoelement /7/ kontrolliert. Hierzu wurde das Biegeelement /6/ mit einer Wechselspannung von ~ 1 mV in Resonanzschwingung versetzt und ihre Veränderung beim Aufsetzen der Spitze mit dem Element /7/ gemessen.

^xBlei-Zirkonat-Titanat PXE4 Keramik, Philips, Aachen

^{xx}Epoxyd-Kleber, Emerson - Cuming Inc., Canton (Mass.), USA

4.2 Präparation von Nadeln und Proben

a. Herstellung der Aluminiumnadeln

Ausgehend von einem 99.999% reinem Aluminiumdrahtstück wurden die Nadeln durch Elektropolitur des einen Drahtendes hergestellt. Der Drahtdurchmesser betrug 1 mm, die Länge etwa 6 mm. Das Aluminium wurde anodisch in einer 1 molaren Lösung $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ in Methanol bei einer Stromdichte von etwa 1 mA/mm^2 poliert. Die Kathode bestand ebenfalls aus Aluminium und umgab die Nadel ringförmig.

Nach einer Polierdauer von etwa 3 Minuten wurde die Nadel dem Elektrolyten entnommen und unmittelbar danach in heißem destilliertem Wasser von Salzresten befreit. Anschließend wurde die Nadel mehrmals sorgfältig in analysenreinem Aethanol gewaschen. Als Ergebnis erhielt man am Ende des Drahtstücks eine spiegelnde Kuppe mit einem Krümmungsradius von etwa 0.2 mm. Bis zum Einbau in die Tunnelapparatur befanden sich die Nadeln noch etwa 10-30 Minuten an Luft. Dies war normalerweise hinreichend, um eine zufriedenstellende Oxid-Tunnelbarriere zu erhalten.

b. Herstellung der GaAs-Nadeln

Als Ausgangsmaterial wurde mit Zn hochdotiertes GaAs (p-leitend, $2.8 \times 10^{19} \text{ Ladungsträger/cm}^3$)^x benutzt. Aus 1 mm starken einkristallinen Scheiben (111) wurde ein etwa 2 mm breiter Streifen herausgebrochen und ein Ende mechanisch gerundet und poliert. Nach anschließendem Ätzen in $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (3:1:1) und sorgfältigem Waschen in Aethanol wurde die Nadel mit einer eutektischen Gallium-Aluminium Legierung an zwei Punkten kontaktiert. Die Kontakte waren ohmisch mit einem Widerstand von weniger als 5 Ω .

Es sei an dieser Stelle vermerkt, daß alle diskutierten Tunnelmessungen an $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ über eine GaAs-Schottky Barriere mit derselben GaAs-Nadel durchgeführt wurden, die jedoch nach jedem Versuch frisch geätzt worden war. Eine Versuchsserie zu einem späteren Zeitpunkt, mit anderen nach dem gleichen Verfahren

^xWacker-Chemitronic, 8263 Burghausen

hergestellten Nadeln, brachte nur schwach ausgeprägte Gapstrukturen bei Diodenwiderständen $\geq 100 \text{ K}\Omega$. Möglicherweise ist die Kristallorientierung des GaAs an der Tunnelfläche entscheidend.

c. Präparation der $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ Proben

Für die Tunnelmessung wurde ein etwa 2x2 mm großer Kristall aus aufgeschmolzenem $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ auf dem Probenträger mit Stycast 2850 FT fixiert. Anschließend wurden mit Silberleitpaste zwei Kontakte zu Anschlußsteckern auf dem Probenhalter hergestellt.

Kurz vor dem Einbau der Probe wurde die Oberfläche des Kristalls von Staub gereinigt. Hierzu wurde ein kleiner Tropfen einer Kollodium-Alkohol Lösung auf die Fläche gegeben. Nach Verdampfen des Lösungsmittels konnte dann der Kollodiumfilm mit dem darin eingebetteten Staub rückstandsfrei mit einer Pinzette abgezogen werden.

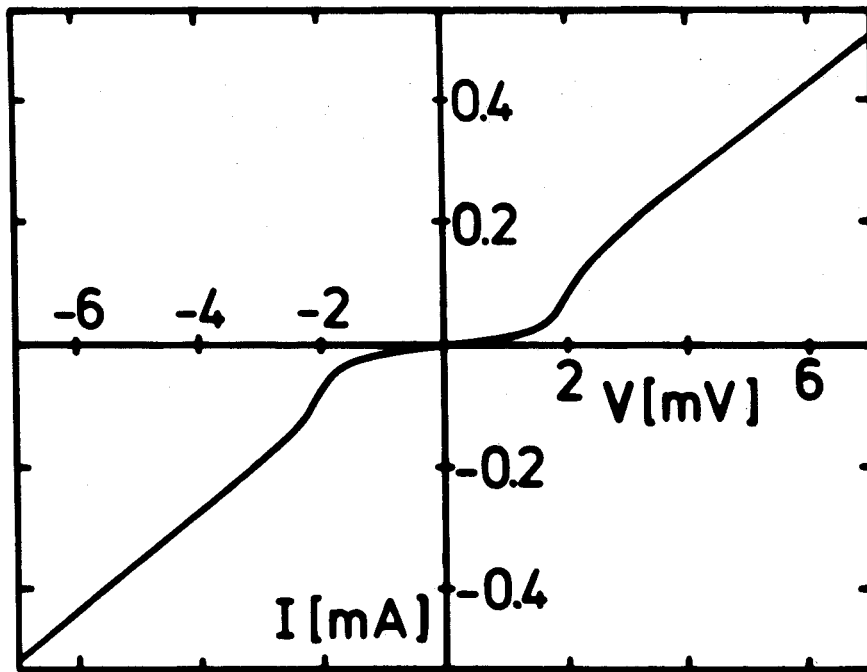
Die durch Festkörperdiffusion gewonnenen PbMo_6S_8 -Einkristalle wurden unter dem Mikroskop in ähnlicher Weise wie die $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Proben kontaktiert. Da in diesem Fall für jede Messung frische Einkristalle benutzt wurden, erübrigte sich die Reinigung mit einem Kollodiumfilm.

Jede Nachbehandlung der Kristalle, wie Ätzen oder Polieren, führte zu einer Verschlechterung der Probenoberfläche. Dies hatte zur Folge, daß eine Energielücke nicht oder nur schwach ausgeprägt zu beobachten war.

4.3 Tunnelexperimente an $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$

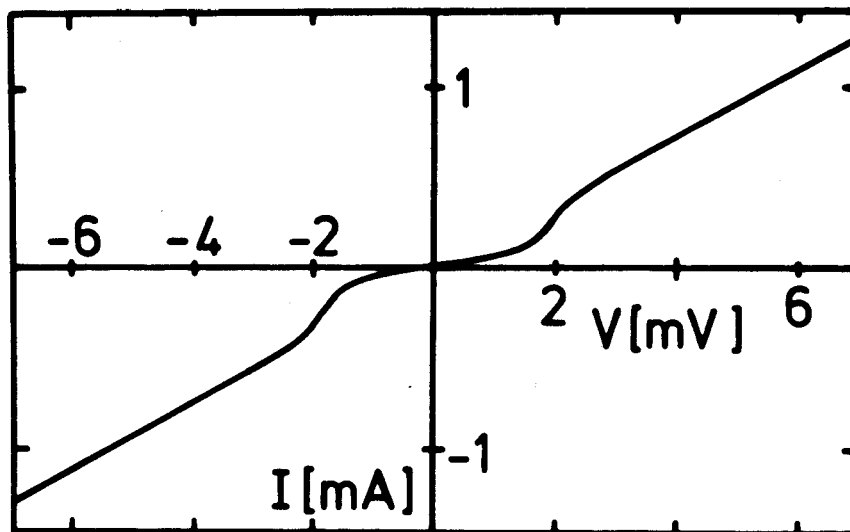
a. Energielückenmessung mit oxidierten Aluminiumnadeln.

Nachdem die Aluminiumnadel mit Hilfe des Kontrollpiezos vorsichtig aufgesetzt worden war, wurde der Kontaktdruck langsam erhöht, wobei nun die Strom-Spannungs-Kennlinie der Tunnelodiode auf einem Oszillographen beobachtet werden konnte. Zum Durchfahren der Kennlinie wurde eine Wechselspannung von etwa 15 Hz benutzt. Auf diese Weise erhielten wir oft nur schwach ausgeprägte Energielücken mit großen Leckströmen bzw. überlagerte



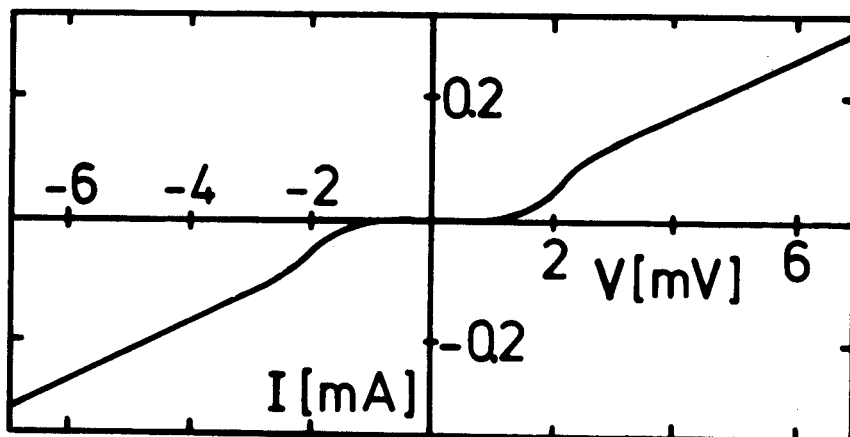
a.)

Cu 14-2



b.)

Cu 15-1



c.)

Pb 0-1

Fig. 14 a.) und b.) Kennlinien von $\text{Al-Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ Punktkontakten bei 1.2 K
 c.) Kennlinie einer $\text{Al-PbMo}_6\text{S}_8$ Punktkontaktdiode bei 1.2 K

Kurzschlüsse. In einigen Fällen gelang es jedoch, stabile Tunnelioden herzustellen, die bei 1.2 K ein unerwartet hohes Widerstandsverhältnis R_0/R_N bis zu 20 aufwiesen. Hierbei sind R_0 der Widerstand der Diode in der Energielücke bei 0 mV und R_N der Widerstand der Diode bei Spannungen oberhalb der Energielücke. Bei idealer Barriere würde man bei einer Temperatur von 1.2 K ein Widerstandsverhältnis von etwa 10^4 erwarten.

Hohe Widerstandsverhältnisse bei gut ausgeprägten Energielücken konnten am ehesten durch sehr leichtes Aufsetzen der Nadel erreicht werden. Diese Dioden waren mit $R_N \geq 200 \text{ K}\Omega$ äußerst hochohmig und extrem empfindlich gegen äußere Erschütterungen. Bei stärkerem Kontaktdruck wurden die Dioden zunehmend stabiler, was in der Regel jedoch zu einem höheren Leckstrom und zu einer Verschmierung der Energielücke führte. Wurde der Kontaktdruck weiter erhöht, so traten schließlich massive Kurzschlüsse auf, da sich die dünne Oxidschicht, welche die Aluminiumnadel bedeckt, nur begrenzt verformen läßt, ohne zu reißen. In Fig. 14 sind typische Kennlinien stabiler Dioden dargestellt.

Die Tunnelleitfähigkeit $dJ/dV(V)$ einer Punktkontaktdiode (Cu 14-2) bei 1.1 K ist in Fig. 15 wiedergegeben. Die Modulation betrug 20 μV . Als Energielücke Δ_0 wurden die um 7% reduzierten Positionen der Leitfähigkeitsmaxima genommen, wodurch die thermische Verschmierung bei der Meßtemperatur $T \approx T_C/10$ berücksichtigt wurde (61). Je nach Andruck der Aluminiumnadel ergeben sich auf diese Weise Energielücken Δ_0 zwischen 1.8 und 2.3 mV. Das Verhältnis $2\Delta_0/k_B T_C$ liegt zwischen 3.9 und 4.2 und ist damit deutlich größer als der BCS-Wert 3.5, obwohl die Energielücke nicht wie üblich über das Leitfähigkeitsmaximum ausgewertet wurde.

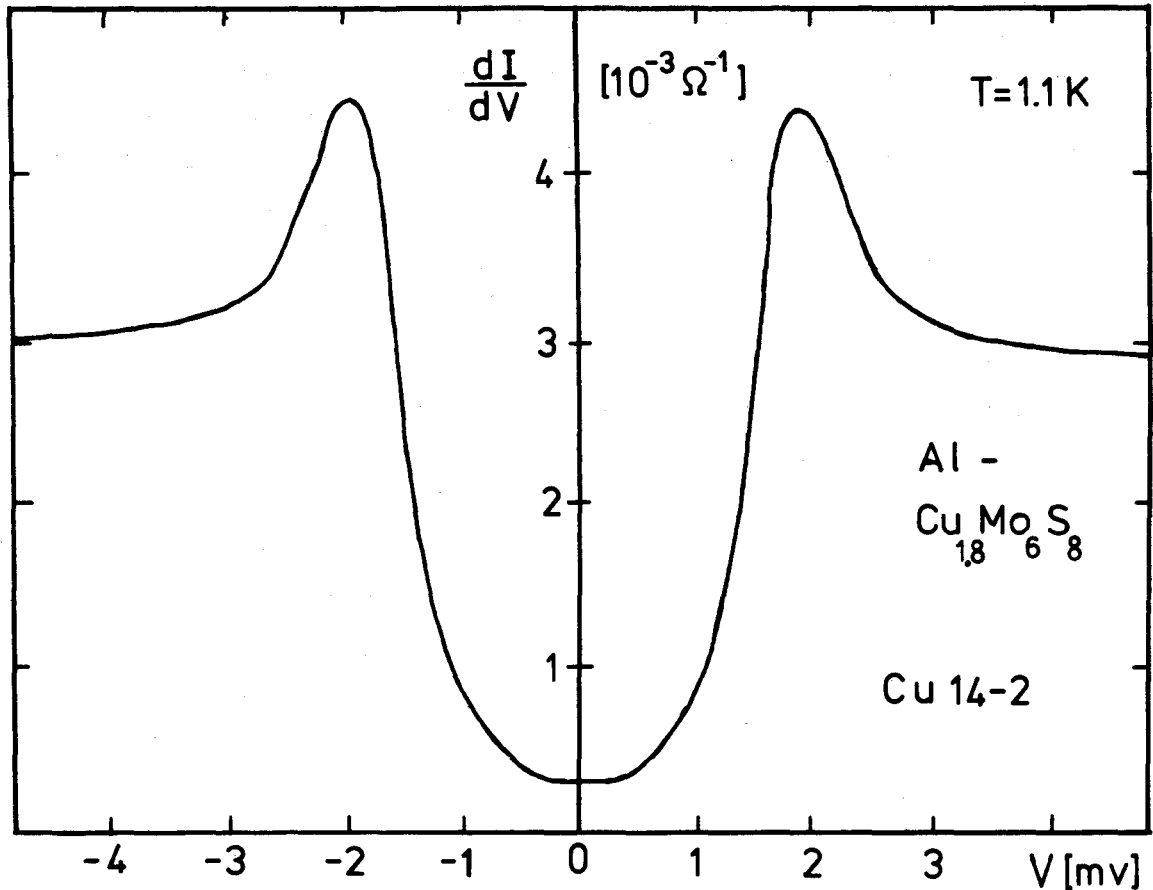


Fig. 15 Differentielle Leitfähigkeit einer Al-Cu_{1.8}Mo₆S₈ Punktkontakt-Tunneldiode

Die Übergangstemperatur mußte bei jedem Experiment neu bestimmt werden, da sie bei Cu_{1.8}Mo₆S₈ ebenso wie die Energielücke sehr stark druckabhängig ist. Nach Shelton (62) ist für Cu_{1.8}Mo₆S₈ dT_c/dp für geringe Drücke zunächst positiv (~ 0.15 K/kbar) und wird bei höheren Drücken ($p \gtrsim 5.5$ kbar) negativ (~ -0.1 K/kbar). Durch Messung der Temperaturabhängigkeit von $dJ/dV(V=0)$ erhielten wir aus der Temperatur bei der die Energielücke verschwindet, T_c -Werte zwischen 10.3 und 12.5 K. Im Vergleich dazu ist $T_c = 10.2$ K aus Suszeptibilitätsmessungen bei $P = 0$. Die durch Druck induzierte ungewöhnlich hohe Sprungtemperatur von 12.5 K ist korreliert mit einer entsprechend großen Energielücke von $\Delta_0 \approx 2.3$ mV.

Aus der Brinell-Härte von Aluminium, die je nach Material bis zu 40 kp/mm^2 beträgt, läßt sich ebenso wie aus der verformten Fläche der Nadel ein maximal auftretender Druck von etwa 4 kbar abschätzen. Wegen der größeren Härte der Chevrel-Phasen war auf deren Oberfläche keine Veränderung feststellbar.

Der auf die Tunnelfläche wirkende Druck ist sicher nicht homogen und verstärkt die aufgrund der endlichen Meßtemperatur und eventueller Inhomogenitäten in der Probe bereits bestehende Verschmierung der Energielücke. Die in Fig. 15 zu beobachtende Verschmierung ist typisch für unsere Punktkontakt-Tunneldioden.

Ein Nachteil bei der Verwendung von Aluminiumnadeln bestand darin, daß sie in der Regel nur einmal aufgesetzt werden konnten, da die Oxidbarriere dabei bereits beschädigt worden war. Dieses Problem trat bei der Verwendung von Galliumarsenidspitzen nicht auf, doch ergaben sich hier bei der Messung der zweiten Ableitung d^2J/dV^2 größere Schwierigkeiten.

b. Bestimmung der Energielücke mit GaAs-Nadeln

Da im Falle des Galliumarsenids die natürliche Schottky-Barriere zwischen Metall und Halbleiter benutzt wurde, konnten durch höheren Andruck der Nadel mechanisch wesentlich stabilere Dioden erhalten werden. Bei Messungen an einer Probe aus reinem Pb haben wir aus der Verschiebung der transversalen und longitudinalen Phononen zu etwa 20% höheren Frequenzen einen Kontaktdruck von etwa 20-30 kbar abgeschätzt.

In Fig. 16 ist die differentielle Leitfähigkeit einer Ga-As- $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ Diode wiedergegeben. Sowohl die Größe der Energielücke als auch das Verhältnis $2\Delta_0/k_B T_c$ lagen im gleichen Variationsbereich wie die Ergebnisse von Dioden mit einer Aluminiumnadel. Während R_N von brauchbaren Dioden mit Al-Nadeln zwischen 1Ω und $15 \text{ K}\Omega$ lagen, war der Diodenwiderstand bei Verwendung von GaAs-Nadeln mit 50Ω bis $50 \text{ K}\Omega$ deutlich höher.

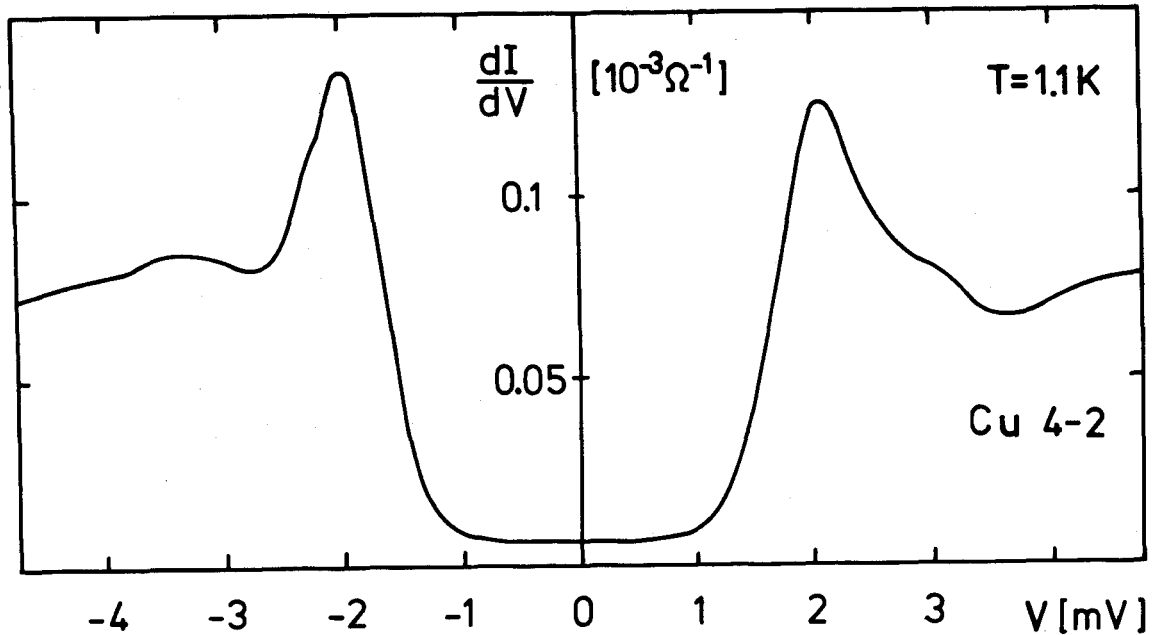


Fig. 16 Energielücke einer GaAs-Cu_{1.8}Mo₆S₈ Punktkontakt-Tunnel-diode bei 1.1 K. Strukturen bei ≈ 3 mV sind vermutlich der Schottky-Barriere zuzuschreiben

c. Phononen-Strukturen in der Tunnelzustandsdichte

Die relativ hohen Werte von $2\Delta_0/kT_c$ (3.9 - 4.2) deuten auf eine starke Kopplung zwischen Elektronen und Phononen hin. Wir durften daher trotz einer teilweise geringen Diodenqualität hoffen, phononen-induzierte Strukturen in der elektronischen Zustandsdichte $N_s(\omega)$ beobachten zu können.

Tatsächlich ist es uns gelungen, charakteristische Phononenfrequenzen im Energiebereich bis etwa 20 mV nachzuweisen. In Fig. 17a ist die zweite Ableitung $d^2J/dV^2(V)$ von vier Al/Al₂O₃/Cu_{1.8}Mo₆S₈ Punktkontaktdioden wiedergegeben. Der Energiennullpunkt liegt an der Gapkante Δ_0 . Gemessen wurde mit Modulationen von 400 μ V bis 1 mV bei Temperaturen zwischen 1.1 und 2 K. Während sich das Phononenspektrum bis etwa 60 mV erstreckt (Fig. 2b), erhielten wir nur bis zu Energien von

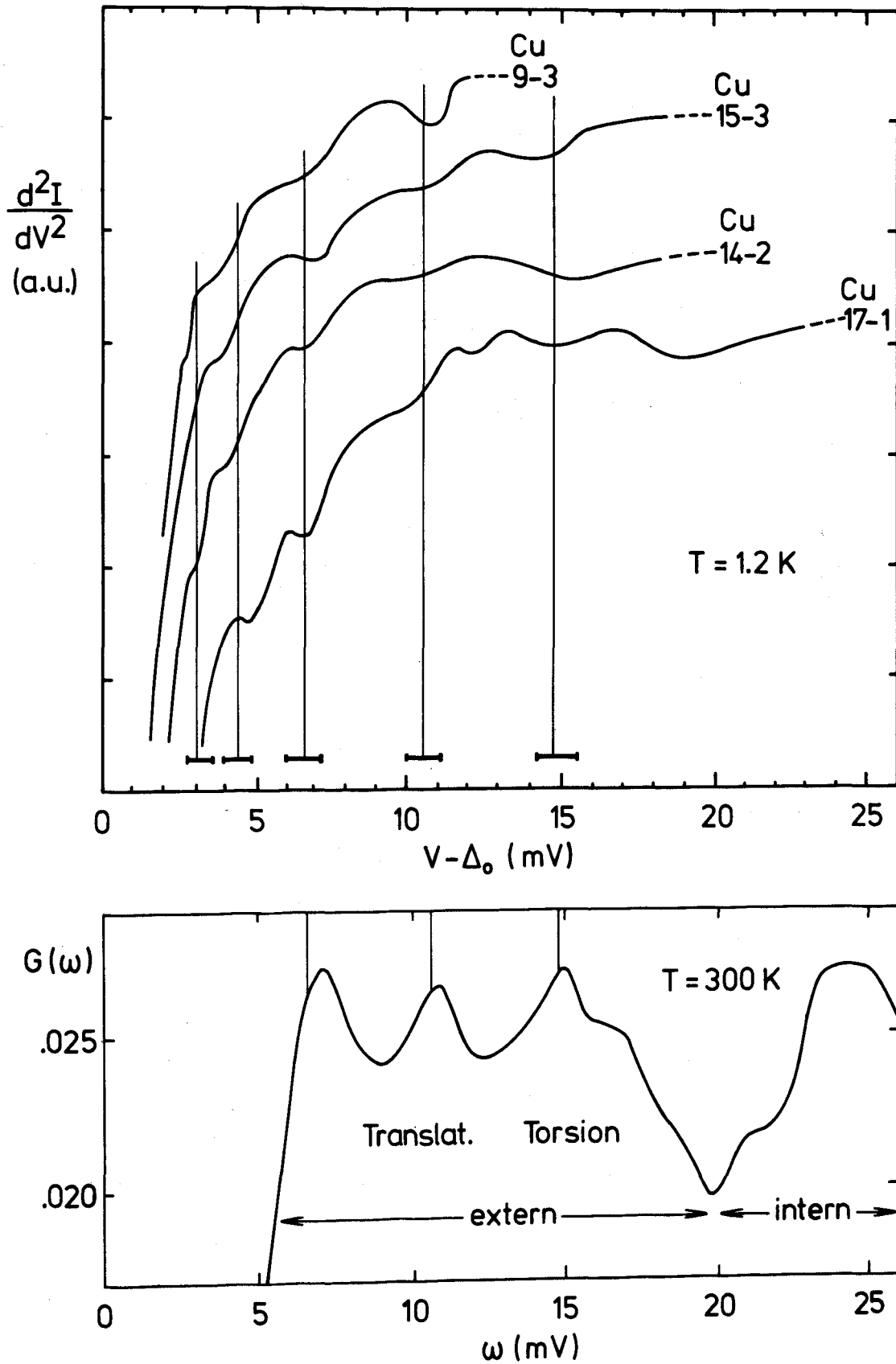


Fig. 17 a.) Zweite Ableitung $\frac{d^2J}{dV^2}(V)$ verschiedener Al-Cu_{1.8}Mo₆S₈ Punktkontakt-Tunnel-Dioden
 b.) Gemittelte Phononenzustandsdichte von Cu_{1.8}Mo₆S₈ bei 300 K aus inelastischer Neutronenstreuung nach (33)

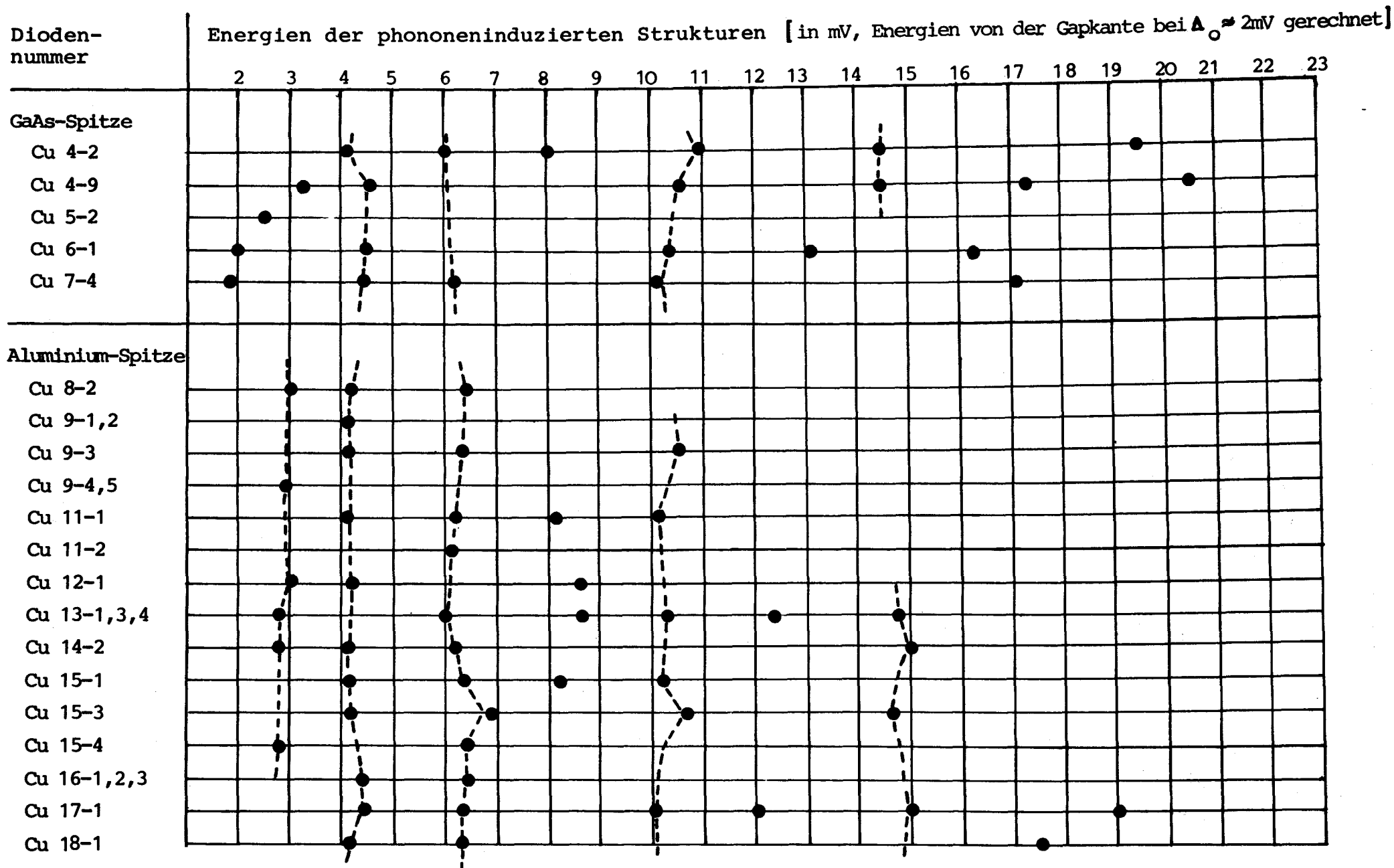


Tabelle 1

etwa 18 mV verlässliche Daten. Bei höheren Energien waren die Dioden zu stark verrauscht. Bei niedrigen Energien konnten Instabilitäten durch wiederholte Messungen an über 20 Dioden eliminiert werden. Wie bereits gezeigt wurde, (Kap. 1.2) deuten Minima in d^2/dV^2 auf Maxima im Phononenspektrum $F(\omega)$ hin. Dabei wird angenommen, daß die Elektron-Phonon Kopplung $\alpha^2(\omega)$ eine einigermaßen glatte Frequenzabhängigkeit besitzt.

Die energetischen Lagen der Minima in $d^2J/dV^2(V)$ verschiedener Punktkontaktdioden sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Variation dieser Lagen ist durch die Balken in Fig. 17a markiert. Der niederenergetische Teil von $G(\omega)$, wie er von Schweiss, Renker und Suck mit Neutronenstreuung gemessen wurde, ist in Fig. 17b wiedergegeben. Vergleicht man die Minima bei 6.7 mV und 14.8 mV mit den Maxima der Phononenzustandsdichte $G(\omega)$ so findet man recht gute Übereinstimmung. Zusätzliche Minima in d^2J/dV^2 finden wir bei etwa 4.3 mV und in einigen Fällen auch bei 3 mV. Das bei 12 mV an der Diode Cu 17-1 gemessene Minimum ist ein Beispiel für gelegentlich auftretende nicht reproduzierbare Strukturen. Die beobachtete Variation in den Positionen der Minima läßt sich durch die bereits diskutierte Druckinhomogenität in der Tunnelfläche verstehen.

Als Folge der unterschiedlichen Diodenqualität variiert die Stärke der gemessenen Strukturen in d^2J/dV^2 erheblich (Fig. 17a). Die Ursache für die meist schwache Ausprägung der Phononenstruktur mag darin liegen, daß sich im $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ die drei niederenergetischen Maxima der Phononenzustandsdichte sehr stark überlappen (Fig. 2b und 17b). So findet man in $G(\omega)$ nur eine schwache Variation von etwa 10%. Aus folgenden Gründen sind wir sicher, daß die Strukturen wirklich Phononen im Supraleiter und nicht Eigenschaften der Barriere zuzuschreiben sind: Strukturen infolge inelastischer Tunnelprozesse an Verunreinigungen in der Barriere treten erst bei relativ hohen Energien ($\gtrsim 100$ mV) auf (63). Sie sind sowohl unter- als auch oberhalb von T_c zu beobachten. Die von uns gemessenen phononeninduzierten Minima in d^2J/dV^2 verschwanden jedoch, wenn die Temperatur über T_c erhöht wurde.

Stufenförmige Leitfähigkeitsabfälle, die gelegentlich vor allem bei sehr niederohmigen Dioden auftraten, waren unkorreliert mit der angelegten Spannung. Diese Instabilitäten waren außerdem temperatur- und druckabhängig und daher leicht von den phononen-induzierten Minima zu unterscheiden. Wahrscheinlich sind diese Leitfähigkeitssprünge auf kleinste supraleitende Kurzschlüsse in der Barriere zurückzuführen, die ihren kritischen Strom erreicht haben.

Bei den Untersuchungen von $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ mit GaAs-Nadeln gestaltete sich die Beobachtung von charakteristischen Phononenfrequenzen schwieriger als bei den Experimenten mit Al-Nadeln. Es wurden zwar sehr ausgeprägte Strukturen gemessen, doch waren diese nicht im gleichen Maße reproduzierbar. Störend machte sich die starke Nichtlinearität der Kennlinie und die Asymmetrie der Schottky-Barriere bezüglich der Polung der angelegten Spannung bemerkbar.

In Kapitel 3 haben wir darauf hingewiesen, daß zu erwartende Abweichungen $\delta N_s(\omega)$ von der BCS-Zustandsdichte bei höheren Energien sehr gering sind. Die Schwierigkeiten infolge einer begrenzten Abfragtiefe der tunnelnden Elektronen sind ebenfalls bereits diskutiert worden (Kapitel 1.3). Nach Woolam und Alterovitz (46) sind die mittlere freie Weglänge $\ell \sim 46 \text{ \AA}$, die Kohärenzlänge $\xi \sim 86 \text{ \AA}$ und die Fermigeschwindigkeit $v_f \sim 6 \times 10^6 \text{ cm/sec}$ in (gesputtertem) $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ verhältnismäßig klein. Andere Autoren finden Anzeichen für noch geringere Werte (5). Eine saubere Tunnelfläche ist somit von entscheidender Bedeutung. Daß wir trotzdem in der Lage waren Phononen zu beobachten, führen wir nicht zuletzt darauf zurück, daß es mit der Aluminiumnadel gelang, unvermeidliche Verunreinigungen der Probenoberfläche zu durchbohren.

5. Tunnelmessungen an PbMo_6S_8 -Einkristallen mit aufgedampften Gegenelektroden

Wegen der mechanischen Instabilität der Punktkontakt-Tunnel-dioden wurde der Versuch unternommen, Dioden durch Aufdampfen einer Gegenelektrode auf Chevrel-Kristalle herzustellen. Da auch bei PbMo_6S_8 eine natürliche Oxidhaut fehlt, waren wir darauf angewiesen, eine künstliche Barriere auf den zu messenden Kristall aufzubringen. Voraussetzung hierfür sind Kristalle mit einer extrem fehlerfreien und sauberen Oberfläche. Diese standen uns mit den aus dem Festkörperdiffusionsverfahren gewonnenen PbMo_6S_8 -Einkristallen zur Verfügung. In der Literatur sind zwar viele Methoden zur Herstellung von künstlichen Barrieren beschrieben (39,64,65), doch gibt es bisher keine universell anwendbare Verfahren, die es erlauben, genügend dünne Filme (10-100 Å) ohne verbleibende Löcher auf das zu untersuchende Material aufzubringen (54). Da die Methoden meist sehr material-spezifisch sind, wurden von uns Versuche mit verschiedenen künstlichen Barrieren durchgeführt. Ehe wir darauf näher eingehen, wollen wir im folgenden Kapitel den Aufbau der Dioden beschreiben.

5.1 Aufbau der Tunnelioden

In Fig. 18 ist der Diodenaufbau im Querschnitt schematisch dargestellt. Die Kristalle wurden auf einen Stecker montiert, der im wesentlichen aus 4 in Glaskeramik /2/ eingegossenen Kupferstiften bestand. Auf drei Stiften /1/ wurde jeweils ein würfelförmiger PbMo_6S_8 -Einkristall /3/ mit Leitsilber oder Cyanoakrylat-Kleber kontaktiert. Der vierte Stift /4/ diente zur Kontaktierung der aufgedampften Gegenelektrode /5/. Die eigentliche Tunnelfläche /6/ wurde wie folgt präpariert: Unter dem Mikroskop wurde der kontaktierte Einkristall und der darunterliegende Cu-Stift mit einem isolierenden Lack /7/ bis auf eine kleine einwandfreie Kristallfläche /6/ abgedeckt. Normalerweise wurde die Tunnelfläche nach Entnahme der Kristalle aus dem Ofen nicht weiter behandelt. Nur bei einigen mit Cyano-Kleber befestigten PbMo_6S_8 Würfeln wurde die Tunnelfläche durch Spalten mit einer

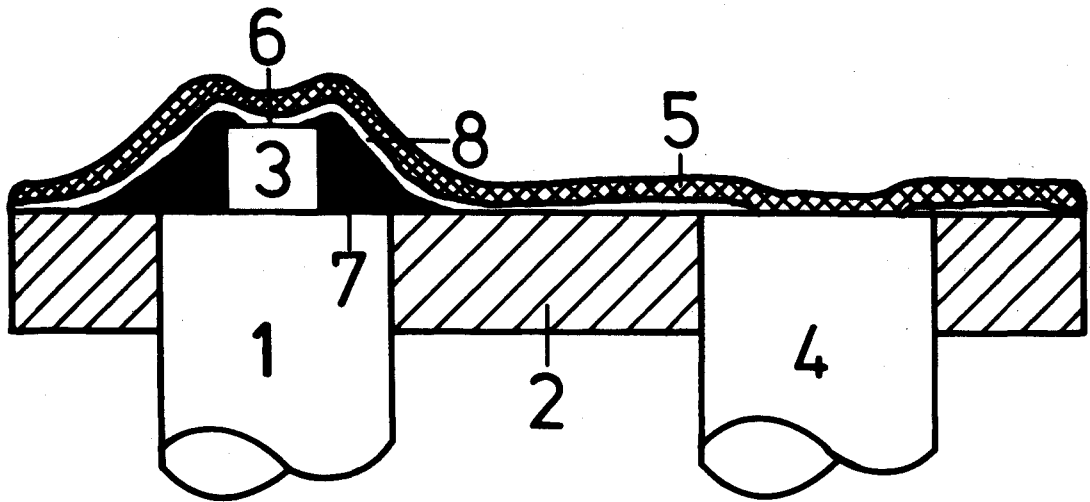


Fig. 18 Schematischer Aufbau der Tunneldioden

Rasierklinge frisch erzeugt. Diese Spaltfläche, die oft in der (100) Ebene lag, war nicht nur extrem sauber, sondern auch frei von erkennbaren Unebenheiten.

Zur Maskierung der Tunnelfläche wurde GE-Varnish^x, Formvar, SiO₂ oder in Isoamylester gelöste Nitrocellulose benutzt. Anschließend wurden die künstliche Barriere /8/ und die Gegenelektrode /5/ aufgedampft. In einigen Fällen wurde die Barriere vor der Maskierung der Tunnelfläche aufgebracht. Während der Herstellung waren die Dioden zum Schutz gegen elektrostatische Aufladungen mit einem Kurzschlußstecker versehen. Die fertigen Dioden wurden auf eine Steckerbuchse gesteckt und vorsichtig abgekühlt. Während die Dioden selbst nur zweikontaktig mit den Cu-Stiften verbunden waren, war die Buchse mit Anschlußdrähten für eine 4-punktmäßige Strom-Spannungsmessung versehen.

^xGE 7031 Low Temperature Varnish, Oxford Instruments Comp.Ltd., Oxford, England

5.2 Versuche mit künstlichen Barrieren

Auch eine längere Lagerung der Kristalle an Luft führte zu keiner isolierenden Oxidschicht, die als natürliche Tunnelbarriere hätte dienen können. Wurden die PbMo_6S_8 Kristalle in reiner O_2 Atmosphäre für einige Stunden auf etwa 300°C erhitzt, so erhielt die vorher metallisch silbrig glänzende Oberfläche eine bräunlich bis bläuliche Färbung. Die auf dieser Fläche präparierten Dioden zeigten keine Energielücke. Da der Widerstand der Diode mit abnehmender Temperatur stark anstieg, ist zu vermuten, daß sich ein halbleitendes Molybdänoxid MoO_x an der Oberfläche gebildet hatte.

Auch ein von Beuermann (51) für LaCeAl_2 -Tunneldioden entwickeltes Verfahren, bei dem eine dünne Wachsschicht auf mechanisch polierten Kristallen als Barriere dient, führte in unserem Fall zu keinem Erfolg. Erst durch Aufdampfen von Barrieren aus Si, C oder AlO_x ließen sich brauchbare Tunneldioden herstellen.

Silizium- und Kohlenstoff-Barrieren sind von verschiedenen Autoren beschrieben worden (45,65). Da bei Halbleitern die Höhe der Tunnelbarriere wesentlich geringer ist als in isolierenden Metalloxiden, liegen hier die typischen Barrierdicken für Einteilchen-Tunneln bei 30-150 Å. Damit ist die Wahrscheinlichkeit für eine geschlossene Bedeckung der Kristalle wesentlich größer als bei künstlichen 10-20 Å dicken Metalloxidschichten.

Sowohl Silizium als auch Kohlenstoff wurden im Hochvakuum bei 10^{-6} bis 10^{-8} Torr mit Hilfe einer Elektronenstrahlkanone mit ca. 1.5 Å/sec aufgedampft. Die Schichtdicke wurde mit einem Quarzmonitor kontrolliert und betrug zwischen 30 und 50 Å. Als Gegenelektrode wurde, ohne das Vakuum zu brechen, etwa 1000 Å Pb oder Al aus einem Widerstandsofen über die bereits maskierten Kristalle gedampft.

Obwohl die Tunnelfläche mit $\sim 30 \times 30 \mu^2$ sehr klein war, muß man davon ausgehen, daß sich Löcher in der Barriere nicht ganz vermeiden lassen. Demzufolge zeigten die meisten Dioden nur sehr schwach ausgeprägte Energielücken. Bei einer Erhöhung der Barrierendicke wurde der Diodenwiderstand, der bei tiefen Temperaturen und kleinen Spannungen, wie man es von Halbleitern erwartet, stark zunahm, für die Tunnelmessungen zu hochohmig.

Weitgehend reproduzierbare Tunneldioden gelangen nur mit Barrieren aus Al-Oxid (66,67,68), die durch Oxidation von dünnen, bei tiefer Temperatur aufgedampften Al-Schichten erzeugt wurden. Hierzu wurden mehrere kontaktierte und mas-kierte Dioden auf einen auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs kühlbaren Probenhalter in einer UHV-Anlage gesteckt und mit Heliumgas staubfrei geblasen. Nach Erreichen von $\sim 2 \times 10^{-9}$ Torr wurden die Proben für 2 h auf ca. 70°C geheizt, um adsorbierte Gase zu entfernen. Anschließend wurden die Proben in ca. 5 Minuten auf Stickstofftemperatur gekühlt. Bei geschlossener Blende wurde eine Al-Aufdampftrate von $0.7\text{--}1.5 \text{ \AA}/\text{sec}$ eingestellt. Über das Dosierventil wurden dann $\sim 3 \times 10^{-6}$ Torr trockener Sauerstoff in den Rezipienten eingelassen, die Blende geöffnet und zwischen 12 und $40 \text{ \AA}$ granulares Aluminium aufgedampft. Danach wurden die Dioden in etwa 10 Min auf $+50^\circ\text{C}$ aufgewärmt und mit 400 Torr O_2 belüftet. Nach einer Oxidationszeit von 2 h wurde erneut auf $\sim 2 \times 10^{-7}$ Torr abgepumpt und $\sim 1000 \text{ \AA}$ Aluminium als Gegenelektrode aufgedampft. Auf diese Weise wurden weitgehend geschlossene Tunnelbarrieren erhalten.

5.3 Die Energielücke von PbMo_6S_8

In Tabelle 2 sind die wichtigsten Daten der PbMo_6S_8 -Dioden zusammengefaßt. Da wegen der Verschmierung von dJ/dV eine eindeutige Bestimmung der Energielücke nicht möglich ist, wurde zur Verdeutlichung der Streubreite die Energielücke nach 3 unterschiedlichen Verfahren aus den Messungen bestimmt.

Dioden Nummer	Dioden- bauweise	doppelte Energielücke in mV		$2\Delta_O$	$\frac{2\Delta_O}{kT_c}$	R_O/R_N	R_N	Energien der phononen-induzierten Strukturen in mV (unter Berücksichtigung von $\Delta_O=2.4$ mV)										
		$2\Delta_{max}$	$2\Delta_{R_N}$															
Pb 0-1	oxidierte Al-Spitze	4.5		4.2	4.1	50	20K											
Pb 2-2	"	4.5		4.2	4.1													
Pb 8-1	keine Barriere/Pb	5.4	4.5	4.6	4.4	100	200K	4	8.5									
Pb 9-2	20Ω AlO_x geglimmt/Pb	6.6	5.5	3.5	3.4	15	400K											
Pb 10-1	35Ω Si/Pb	7	5.1	3.9	3.8	10	50 Ω											
Pb 12-0	"	7.1 *	5.5 *	4.0	3.9	100												
Pb 12-3	"	5.7	5.3	4.3	4.1	20000	50 Ω	3.2	5.5	8	9.8							
Pb 13-2	"	5.6	4.4	4.3	4.1	3	350K	3		8.3								
Pb 16-11	$2 \times 20\Omega$ AlO_x /Al	5.8	4.4	5.4	5.2	5	13K	3-3.5			9.8	14.5	25.5			37.5	42	
Pb 16-14	"	5.8	4.4	5.4	5.2	5	13K	3-3.5			10	14.5	25.5				42	
Pb 16-18	"	5.8	4.5	5.4	5.2	5.5	15K	3-3.5					25	28.5	32.5			
Pb 16-20	"	5.8	4.4	5.4	5.2	5	13K	3-3.5				14	20.5	25.5	28.5	34.5	50	
Pb 17-2	"	5.9	4.2	5.5	5.3	4.5	35K	3-3.5	6.5	8	10.5							
Pb 17-4	"	5.9	4.2	5.5	5.3	9	300K											
Pb 18-2	12Ω AlO_x /Al	5.3	3.5	4.9	4.8	3	15 Ω											
Pb 18-3	"	5.2	3.6	4.8	4.7	1.5	4.5 Ω											
Pb 19-5	"	5.3	3.9	4.9	4.8	2.5	30 Ω	3		8		14.5	22.5	25				
Pb 19-6	"	5.2	3.8	4.8	4.7	2.1	15 Ω											
Pb 19-7	"	5.2	3.8	4.8	4.7	2.5	40 Ω											
Pb 20-1	14Ω AlO_x /Al	5.3	3.9	4.9	4.8	2.5	130K											
Pb 20-2	65Ω AlO_x /Al	5.9	3.8	5.5	5.3	1.7	50 Ω			8	10.5							

Energien der Maxima in der gemittelten Phononenzustandsdichte $G(\omega)$ (in mV):
 [*einschließlich einer Pb-Energielücke $\Delta_{Pb} = 1.4$ mV]

4 8 10 14 22 26 27.5 35 37 44 52.5
 ← externe Moden → ← interne Moden →

Tabelle 2

Als obere Grenze für den Wert der Energielücke $\Delta_{\max}$ wurde die Lage des Maximums von dJ/dV gewählt. Δ_{RN} ist durch die Spannung gegeben, bei welcher die Steigung der Strom-Spannungs-Kennlinie im supraleitenden Zustand mit derjenigen im normalleitenden Zustand übereinstimmt. Bei rein thermischer Verschmierung kommt Δ_{RN} der wahren Energielücke Δ_0 für $T \rightarrow 0$ sehr nahe. Bei der hier sicher bestehenden zusätzlichen Verschmierung durch Inhomogenitäten im Diodenaufbau liefert dieses Ableseverfahren vermutlich zu kleine Werte.

Eine bessere Methode, die bei den Punktkontakt-Dioden bereits angewandt wurde, dürfte die Bestimmung von Δ_0 über $\Delta_{\max}$ unter Berücksichtigung der thermischen Verschmierung bei 1.2 K sein. ($\Delta_0 = \Delta_{\max}(1.2 \text{ K}) \times 0.93 - \Delta_{\text{Gegenelektrode}}$). In den folgenden Ausführungen werden wir nur die nach letzterer Methode bestimmten Werte von Δ_0 in Betracht ziehen.

Die Übergangstemperatur der PbMo_6S_8 -Kristalle betrug 12.0 K. Sie stimmt mit der Übergangstemperatur überein, die bei einigen Dioden über das Verschwinden der Energielücke bestimmt wurde.

Die ebenfalls in Tabelle 2 aufgeführten Werte von $2\Delta_0/k_B T_C$ spiegeln die erhebliche Streuung der Δ_0 -Werte wider. Bis auf wenige Ausnahmen liegt dieses Verhältnis jedoch deutlich über 4.0 und reicht bis 5.5, was auf eine besonders starke Elektron-Phonon Wechselwirkung hinweist.

Im folgenden wird nun auf Einzelheiten näher eingegangen. Die ersten Beispiele zeigen, wie stark der Erfolg oder Mißerfolg bei der Diodenherstellung vom Zufall bestimmt war. Auch wenn die Herstellung optimaler Dioden bisher nicht gelungen ist, dienen die Teilerfolge als Ansporn zu weiteren Versuchen. Die große Zahl "mittelmäßiger" Dioden zeigte nur ein kleines R_0/R_N -Verhältnis und deutliche Anzeichen von Inhomogenitäten.

Zu Beginn sind zwei Messungen an PbMo_6S_8 -Kristallen mit Punktkontakten durchgeführt worden (Fig. 14c). Der vergleichsweise niedrige Wert für $2\Delta_0/k_B T_C$ von 4.1 ist wahrscheinlich in erster Linie auf die nicht berücksichtigte T_C -Abnahme unter dem Druck (62) der Aluminiumnadel zurückzuführen. Wegen der mechanischen Instabilität bei dieser Methode, wurden im folgenden nur noch Versuche mit aufgedampften Gegenelektroden durchgeführt.

Besonders ausgeprägte Energielücken, wie bei den Dioden Pb 8-1 und Pb 12-3 (siehe Fig. 19), konnten mit Hilfe der Aufdampftechnik allerdings nur durch Zufall erhalten werden. Bei der Diode Pb 8-1 war ohne (!) künstliche Barriere Blei als Elektrode aufgedampft worden. Diese Diode war zunächst nichtleitend und zeigte erst beim zweiten Abkühlen auf 4.2 K die in Fig. 19 dargestellte scharfe Energielücke. Wir vermuten, daß der eigentliche Tunnelkontakt aufgrund thermischer Spannungen zwischen der Leitsilberkontaktierung und dem Einkristall zustande kam. Dafür spricht, daß sich die Energielücke bis über T_C von Pb nur unmerklich änderte.

Die Diode Pb 12-0 hatte eine künstliche Barriere von 35 Å Si und zeigte nach dem Abkühlen zunächst eine Energielücke von $2\Delta_{\text{max}} = 7.1$ mV. Bei der Spannung V_{AO} war eine kleine Stromanomalie zu beobachten (wie bei Pb 8-1), die vermutlich auf einen supraleitenden Kurzschluß in der Barriere zurückzuführen war. Durch einen kurzen Spannungsimpuls beim Einschalten eines Gerätes wurde dieser Kurzschluß weitgehend "herausgebrannt", und es entstand die neue Diode Pb 12-3 mit einem allerdings erheblich reduzierten Wert für $2\Delta_{\text{max}}$ von 5.7 mV. Diese Diode wies bei 1.2 K ein Widerstandsverhältnis R_0/R_N von etwa $2 \cdot 10^4$ auf (Fig. 20b). Sie ist jedoch ähnlich wie Diode Pb 8-1 leider nur durch einen nicht zu reproduzierenden äußeren Eingriff entstanden. An der Quasiteilchenzustandsdichte $dJ/dV(V)$ dieser Diode, die in Fig. 20a wiedergegeben ist, fällt ein ausgeprägtes Minimum bei etwa 3.7 mV auf. Ein solches Verhalten wird als charakteristisch für Proximity-Tunneln angesehen (68,69,70). Das Minimum sollte danach bei der Summe der Energie-

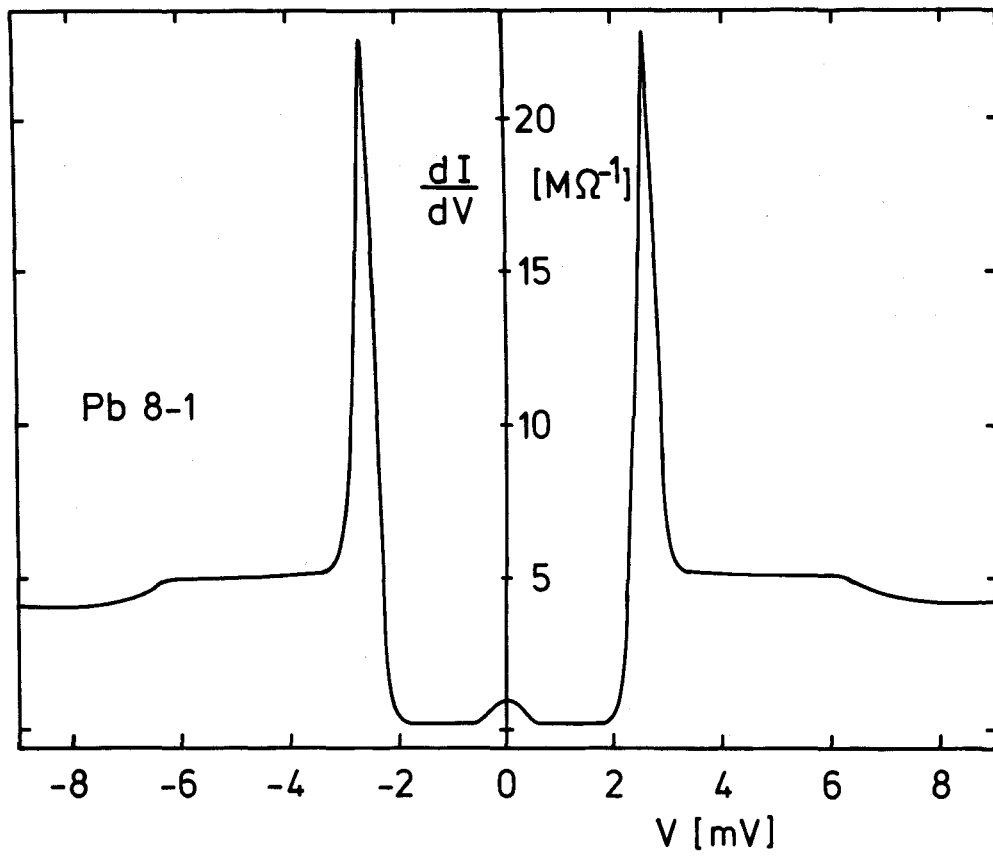


Fig. 19 Differentielle Leitfähigkeit der PbMo_6S_8 -Diode Pb 8-1 bei 4.2 K

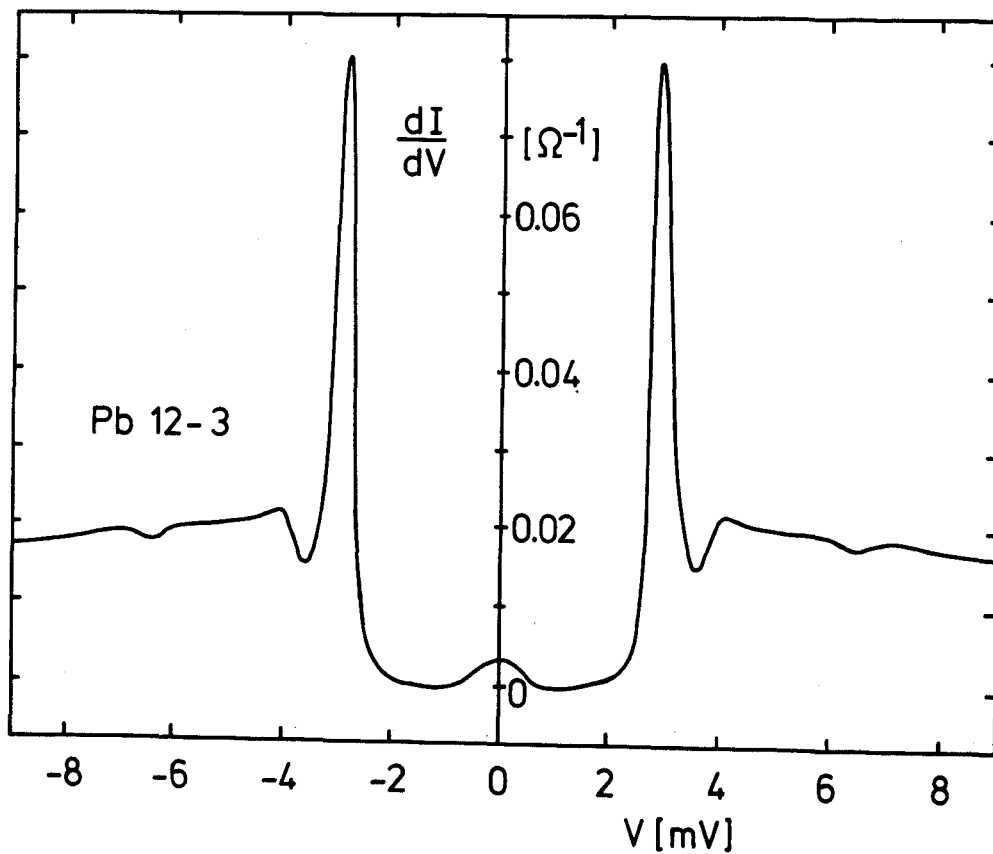


Fig. 20a Differentielle Leitfähigkeit der PbMo_6S_8 -Diode Pb 12-3 bei 1.2 K

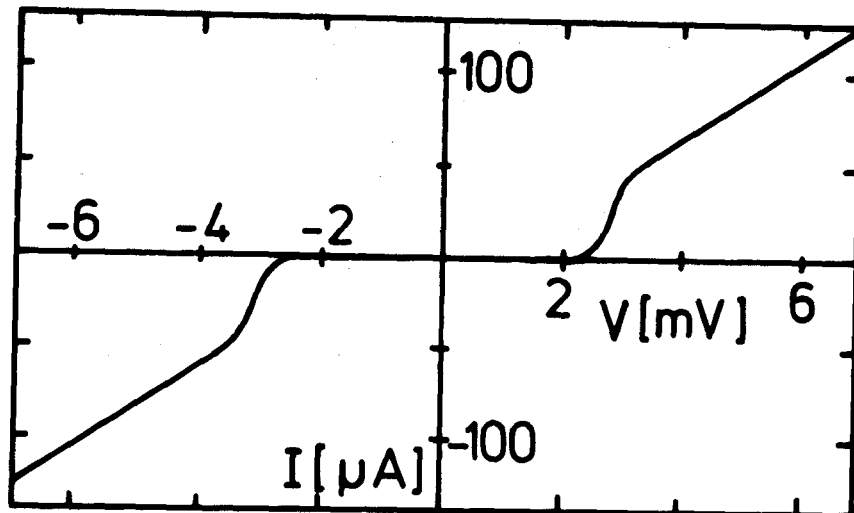


Fig. 20b J-V Kennlinie der Diode Pb 12-3 bei 1.2 K

lücken von Probe und Gegenelektrode auftreten. Nach Abzug einer Pb-Energielücke von 1.4 mV, erhalten wir somit einen Wert $2\Delta_O/k_B T_C = 4.1$.

Bei der Verwendung von oxidierten Al-Schichten als Barriere und Al-Schichten als Gegenelektrode (Pb 16-11 bis Pb 21-2) war die Reproduzierbarkeit in Bezug auf Diodenwiderstand R_N und Größe der Energielücke gut, obwohl das Widerstandsverhältnis R_O/R_N klein war. Die Dioden Pb 16-11 bis Pb 17-14 zeigten mit $\Delta_O \approx 2.7$ mV und $2\Delta_O/k_B T_C \approx 5.2$ eine extrem starke Abweichung vom BCS-Wert. Hier sei allerdings auf eine Besonderheit bei der Herstellung der Barriere hingewiesen: Auf den auf 77 K gekühlten maskierten Einkristall waren bei einem Sauerstoffpartialdruck von $\sim 5 \times 10^{-6}$ Torr in etwa 20 sec zunächst 20 Å Aluminium granular aufgedampft und nach einer Pause von 2 Minuten weitere 20 Å aufgedampft worden. Die Oxidation des Al fand wie üblich im warmen Zustand statt. Da bei ~ 1.3 mV eine Struktur innerhalb der Energielücke auftrat, vermuten wir, daß bei den erwähnten Dioden durch Kondensation von O_2 auf der kalten Probe eventuell zwei hintereinanderliegende Tunnel-Barrieren entstanden sind.

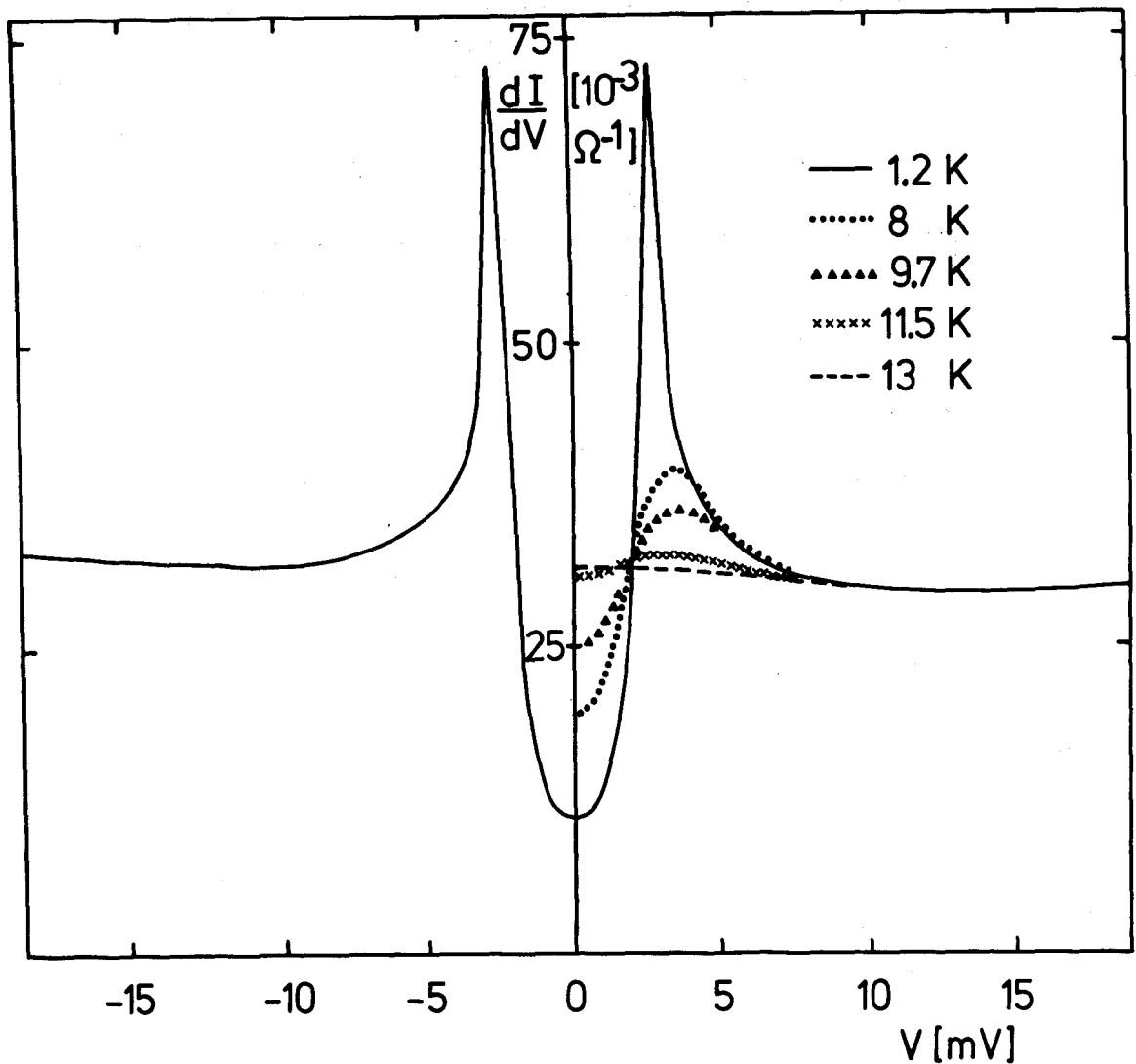


Fig. 21 Differentielle Leitfähigkeit der $\text{PbMo}_6\text{S}_8/12\text{\AA AlO}_x/\text{Al}$ Tunnel diode Pb 19-5

Die unserer Meinung nach zuverlässigsten Werte für die Energielücke von PbMo_6S_8 lieferten die Dioden Pb 18-2 bis Pb 20-1 (s. Tabelle 2). Da hier als Barriere nur 12-14 $\text{\AA}$ granulares Aluminium aufgedampft worden war, kann man davon ausgehen, daß diese Schicht vollständig durchoxidiert war und keine Komplikationen durch Proximity-Tunneln auftraten. Eine für diese Dioden typische Energielücke ist in Fig. 21 für verschiedene Temperaturen wiedergegeben. Aus einer Energielücke von $\Delta_0 \approx 2.4 \text{ mV}$ resultiert $2\Delta_0/k_B T_c \approx 4.7$.

5.4 Phononen-induzierte Strukturen in $d^2J/dV^2(V)$ bei $PbMo_6S_8$

Die durch inelastische Neutronenstreuung bei 5 K gewonnene gemittelte Phononenzustandsdichte $G(\omega)$ zeigt in Fig. 1 eine Vielzahl charakteristischer Phononenfrequenzen, die sich im Falle einer Ankopplung an das Elektronensystem auch in den Tunnelmessungen als Minima in d^2J/dV^2 widerspiegeln sollten. In der untersten Zeile von Tabelle 2 sind die zu erwartenden Energiewerte aufgetragen. Wie man der Tabelle entnimmt, koppeln wie bei $Cu_{1.8}Mo_6S_8$ alle externen Phononenmoden an das Elektronensystem an. Es sei darauf hingewiesen, daß die Energie des "Einstein-Peaks" bei 4 mV, den man den optischen Bleischwingungen zuordnet (15), um etwa 0.5 - 1 mV tiefer liegt als in $G(\omega)$. Die Ursache hierfür kann in der unterschiedlichen Pb-Konzentration der verwendeten Proben liegen. (Die Sprungtemperatur der bei der Neutronenstreuung benutzten Probe betrug 14.7 K). In einigen Fällen Pb 16-11 bis Pb 16-20 und Pb 19-5 finden wir Anzeichen für die Ankopplung interner Phononen.

Ein störendes Auftreten von Strukturen aufgrund transversaler bzw. longitudinaler Phononen des Aluminiums bei 25 mV bzw. 37 mV über Proximityeffekt ist wegen der geringen Dicke nicht-oxidierten Aluminiums in der AlO_x -Barriere sehr unwahrscheinlich (67).

Am Beispiel der Diode Pb 16-14 ist ein Meßergebnis dargestellt, das auch höherenergetische Strukturen in der Quasiteilchenzustandsdichte aufweist (Fig. 22). Maxima im Phononenspektrum äußern sich in $dJ/dV(V)$ (siehe Kap. 1.2) als plötzlicher Abfall der Leitfähigkeit. Bei Diodenspannungen von 5.5-6, 12, 17, 28 und 44.5 mV (siehe +) sind deutliche Abweichungen von der BCS-Zustandsdichte zu beobachten. Die Stärke $\delta N_S(\omega)$ der Strukturen kann zu etwa 0.5-1% abgeschätzt werden. Oberhalb von T_c zeigt die Leitfähigkeit dJ/dV einen glatten Verlauf (gestrichelte Kurve). Beim Vergleich der beiden Kurven in Fig. 22 fällt auf, daß von ~ 5.5 mV an bis zu sehr hohen Energien (~ 28 mV) die

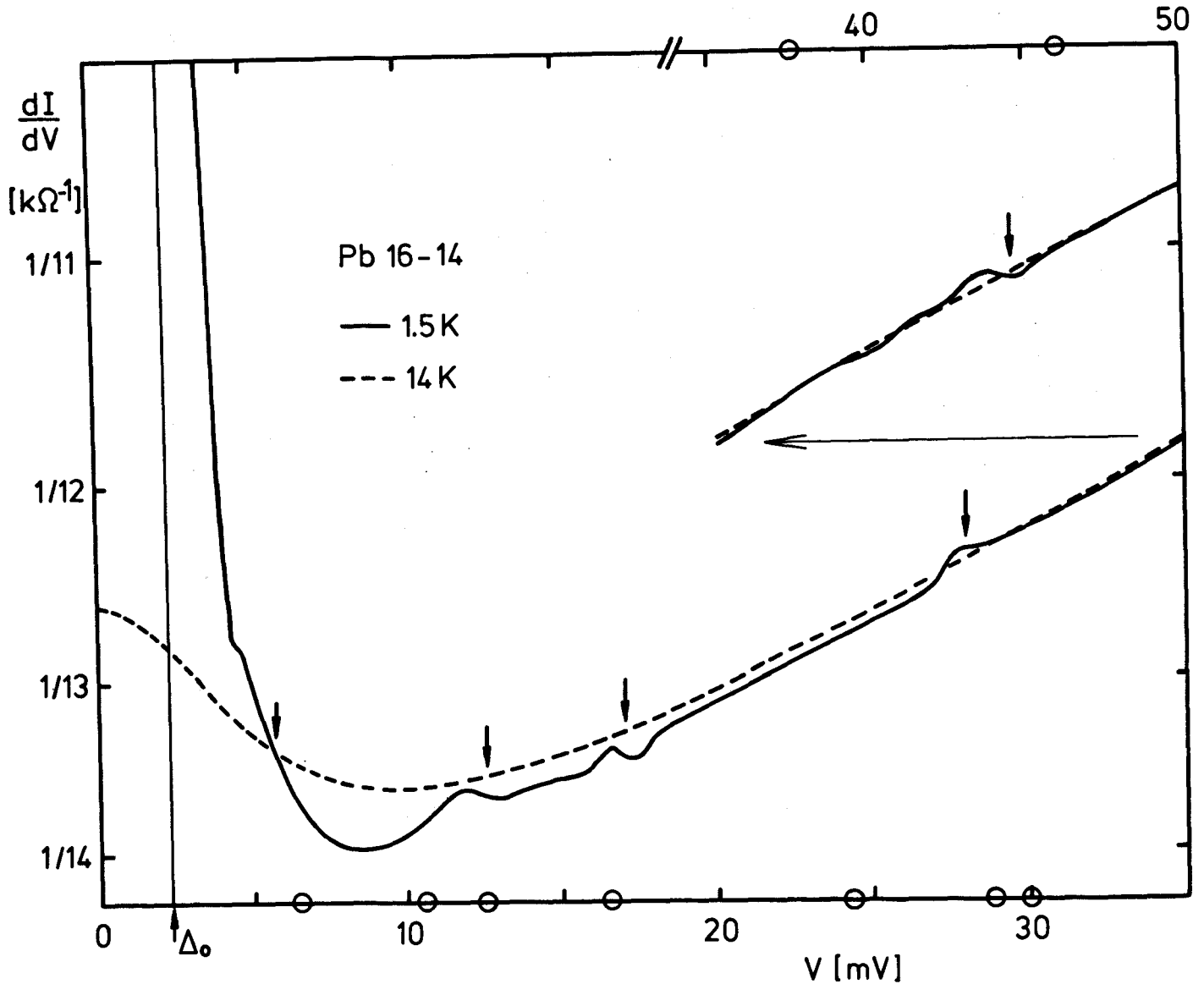


Fig. 22 Differentielle Leitfähigkeit einer $\text{PbMo}_6\text{S}_8/\text{AlO}_x/\text{Al}$ Tunnel diode als Funktion der Diodenspannung bei 1.5 K und 14 K. Die Pfeile markieren mögliche Phononenstrukturen. Die aus Neutronenstreuexperimenten bekannten Werte charakteristischer Phononenenergien sind durch Kreise auf der Abszisse gekennzeichnet. Die Phononenenergie ist von der Energielücke ab zu zählen. Bei höheren Spannungen (35–50 mV) ist die Diodenleitfähigkeit im oberen Bildteil wiedergegeben.

Zustandsdichte im Normalzustand teilweise beträchtlich größer ist als in der supraleitenden Phase. Wie man aus Fig. 3 ersehen kann, gilt aber bei einem schwach koppelnden BCS-Supraleiter immer $N_S(\omega)/N(0) = (dJ/dV)|_{1.5\text{ K}}/(dJ/dV)|_{14\text{ K}} > 1$. Nur durch stark ankoppelnde Phononen kann dieses Verhältnis lokal unter 1 gedrückt werden. Vorliegendes Ergebnis deutet darauf hin, daß neben den niederenergetischen externen Moden auch ein relativ wenig strukturiertes breites Band von hochenergetischen Phononenmoden (siehe Fig. 2) an das Elektronensystem koppelt.

Detaillierte Aussagen über die relative Kopplungsstärke verschiedener Phononenmoden in PbMo_6S_8 bleibt künftigen qualitativ verbesserten Messungen vorbehalten, aus denen sich $\alpha^2 F(\omega)$ über die Eliashberggleichungen (28,34) bestimmen läßt.

6. Diskussion

In diesem Kapitel wollen wir die Ankopplung der Phononen an das Elektronensystem in den Chevrelphasen $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ und PbMo_6S_8 diskutieren. Eine wichtige Schlußfolgerung, die wir aus unseren Messungen ziehen können, ist, daß es sich bei den untersuchten Chevrelphasen um stark koppelnde Supraleiter handelt. Mit Werten für $2\Delta_0/kT_c$ von 3.9 - 4.2 bei $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ und mit Werten bis zu 4.8 bei PbMo_6S_8 finden wir eine ungewöhnlich starke Abweichung vom BCS-Verhalten.

Bevor wir auf unsere Ergebnisse näher eingehen, wollen wir zunächst die verschiedenen Modellvorstellungen über das Phononen- und Elektronensystem in Chevrelphasen darlegen.

6.1 Überblick über Experimente und Modellvorstellungen zum Elektron-Phonon System in Chevrelphasen

Das Auftreten von Gitterinstabilitäten (21,22,71,72), anomal große Werte der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen (15, 20) und das Weichwerden bestimmter Phononenmoden (15,16,17,33) bei einer Reihe von Chevrelphasen deuteten bereits früher auf eine starke Elektron-Phonon Kopplung hin. Umstritten war bisher vor allem die Frage, ob spezielle Phononenmoden für die teilweise recht hohen Sprungtemperaturen verantwortlich sind.

Zur Beschreibung des Verlaufs der spezifischen Wärme und zur Interpretation der aus Neutronenstreuexperimenten gewonnenen gemittelten Phononenzustandsdichte $G(\omega)$ wurde von Bader et al. (15,19) vorgeschlagen, die Chevrelphasen $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ als Molekulkristalle aufzufassen. Die Aufteilung des Kristalls in Metallionen M (Cu, Pb, Sn, etc.) und intern stark gebundene Mo_6S_8 - "Moleküle" erlaubt eine vereinfachte Analyse der komplizierten Gitterdynamik: Die 45 Normalmoden der 15-atomigen Einheitszelle in MMo_6S_8 lassen sich demnach in 9 niederfrequente externe Moden und 36 hochfrequente interne Moden separieren. Die externen Schwingungen enthalten 3 optische Moden der M-Ionen, 3 Translationsmoden der M-Ionen und der starren Mo_6S_8 -Cluster, sowie 3 Torsionsschwingungen der Cluster.

Durch Vergleich der Phononenzustandsdichten von PbMo_6S_8 und Mo_6S_8 (Fig. 2a, c) lassen sich im Rahmen des Molekülkristallmodells folgende Zuordnungen von Maxima in $G(\omega)$ und speziellen Phononenmoden treffen: Das Maximum bei $\sim 4\text{mV}$ in PbMo_6S_8 (Fig. 2a) entspricht den weichen optischen Schwingungen des Bleis. Die Maxima bei ~ 10 bzw. 15 mV repräsentieren die externen Translations- bzw. Torsionsmoden. Bei etwa 18 mV trennt ein Minimum in $G(\omega)$ die externen von den internen Schwingungen. Die hochfrequenten internen Schwingungen der Mo_6S_8 Cluster zeigen im wesentlichen 3 Maxima. Aufgrund der massenabhängigen Frequenzverschiebung des Maximums bei $\sim 45\text{ mV}$ beim Austausch von Schwefel gegen Selen wird dieses Maximum hauptsächlich den Schwingungen von Schwefelatomen zugeordnet. Wegen der mit Sicherheit vorhandenen Hybridisierung gilt dieses Molekülkristallmodell zur Interpretation von $G(\omega)$ - vor allem bei den internen Moden - nur mit Einschränkungen.

Über die Bedeutung der verschiedenen Moden im Hinblick auf die Elektron-Phonon Kopplung bestehen in der Literatur verschiedene Auffassungen: Zunächst wurde von Kimball et al. (21) vorgeschlagen, daß die extrem weichen optischen Schwingungen der M-Atome in den Kanälen zwischen den Mo_6S_8 -Clustern für die Supraleitung verantwortlich sind. Bolz et al. (22) sowie Fradin et al. (19) finden aus Mößbauer- und spezifischen Wärme-Messungen Hinweise für außerordentlich anharmonische Schwingungen der Pb (bzw. Sn)-Atome. Fradin et al. erklären diese durch sehr schwache Bindungen zu den Schwefelatomen. Sie machen diese Moden neben hoher elektronischer Zustandsdichte an der Fermikante $N(0)$ verantwortlich für die hohen T_c -Werte.

Da PbMo_6S_8 und PbMo_6Se_8 trotz des großen Unterschiedes in den Übergangstemperaturen (12 K bzw. 6.5 K) bei tiefen Frequenzen das gleiche Verhalten in $G(\omega)$ aufweisen und auch Mo_6Se_8 ein guter Supraleiter ist (6.3 K), schließen Bader et al. (15, 73) und Schweiss et al. (16) auf den geringen Einfluß der weichen Moden der M-Atome auf die Supraleitung. Sie vermuten, daß überwiegend die externen Translations- und Torsionsmoden, welche in einem

nach Bergmann und Rainer (74) für die Supraleitung günstigen niedrigen Frequenzbereich liegen, an die Leitungselektronen ankoppeln. Die Bedeutung der Torsionsschwingungen wird besonders hervorgehoben, da diese zu Veränderungen des Mo-Mo Abstandes zwischen den Clustern führen und da angenommen wird, daß die Leitungselektronen vorwiegend Mo-d Charakter besitzen (13). Den internen Moden der Mo_6S_8 -Cluster wird eine nur untergeordnete Bedeutung zugeschrieben (5).

Die ersten quantitativen experimentellen Resultate zur Frage der Kopplung stammen aus Messungen des Isotopeneffektes an Mo_6Se_8 und SnMo_6S_8 durch Culetto et al. (23,24,75). Die Autoren finden, daß die internen Moden mindestens so wichtig sein sollten, wie die externen. Insbesondere ist hiernach die Annahme einer Dominanz der Torsionsmoden nicht haltbar. Weiterhin wird geschlossen, daß die Schwingungen der Sn- (bzw. Pb)-Atome nur wenig zu T_c beitragen, während die der Mo- und Se-Atome gleiche Beiträge liefern.

Bezüglich der elektronischen Struktur der Chevrelphase wurde schon recht früh vermutet (76), daß hauptsächlich Elektronen der Mo_6 -Oktaeder zu Cooperpaaren kondensieren. Die drei bisher vorliegenden Bandstrukturechnungen (12,13,14) stimmen darin überein, daß an der Fermikante schmale Bänder mit vorwiegendem d-Charakter liegen. Nur in Details bezüglich der Anordnung verschiedener Energieniveaus an der Fermikante unterscheiden sich die Ergebnisse.

Die Rechnungen von Andersen, Klose und Nohl (13) zeigen, daß ein sehr schmales zweifach entartetes Molybdänband mit $d_{x^2-y^2}$ Symmetrie für die Supraleitung in Chevrelphasen verantwortlich ist. Die geringe Bandbreite und damit die hohe Zustandsdichte $N(0)$ an der Fermikante ist hauptsächlich auf den großen Mo-Mo Interclusterabstand zurückzuführen. Günstig wirkt sich zusätzlich die Form der $d_{x^2-y^2}$ Orbitale am Mo_6 -Oktaeder aus, welche wenig Überlapp zwischen benachbarten Clustern vermitteln.

In Übereinstimmung mit Bullet (14) finden die genannten Autoren, daß hohe T_c -Werte in den Chevrelphasen i.a. mit hoher Zustandsdichte $N(O)$ korreliert sind. Dieser elektronische Beitrag zur Elektron-Phonon Kopplungskonstanten ($\lambda = N(O)\langle J^2 \rangle / M\langle \omega^2 \rangle$, siehe Kap. 1.1) wird auch durch die Korrelation von T_c mit der Valenzelektronenzahl pro Cluster (VEC) nahegelegt (31,77).

Andersen et al. zeigen aber in einem quantitativen Vergleich von $PbMo_6S_8$ und Mo-Metall, daß der elektronische Anteil $N(O)\langle J^2 \rangle$ in den Chevrelphasen bei weitem nicht ausreicht, um den hohen Wert von $\lambda = 2.4$ in $PbMo_6S_8$ zu erklären. Die Zustandsdichte $N(O)$ bei $PbMo_6S_8$ liegt zwar über der von Mo-Metall, das gemittelte Elektron-Phonon Matrixelement $\langle J^2 \rangle$ ist aber wesentlich kleiner (siehe Tabelle 3).

	T_c [K]	λ	$N(O)$ $\left[\frac{\text{Zustände}}{\text{Spin Mo-Atom Ry}} \right]$	$N(O)\langle J^2 \rangle \left[\text{eV/\AA}^2 \right]$
$PbMo_6S_{7.5}$	13	2.5	11	1.9
Mo	0.9	0.4	4	4.5

Tabelle 3 nach Andersen et al. (13)

Um den erheblichen Unterschied in λ zu erklären, ist daher bei den Chevrelphasen ein beträchtlicher phononischer Beitrag $M\langle \omega^2 \rangle$ durch niederfrequente Moden zu erwarten.

Nach den Rechnungen von Andersen, Klose und Nohl werden essentielle Beiträge zu $\langle J^2 \rangle$ nur von der Intracluster-Kopplung der Mo-Atome geliefert. Das heißt, daß starre Bewegungen des Clusters wie externe Translations- oder Torsionsmoden kaum an die d-Leitungselektronen koppeln.

Das Ergebnis, daß überwiegend interne Moden für den elektronischen und externe Moden für den phononischen Beitrag zu λ verantwortlich sind, wirkt weniger überraschend, wenn man die Rechnungen von Bader und Sinha (18) zur Gitterdynamik in Chevrelphasen analysiert. Diese Autoren bestätigen wesentliche Merkmale

des Molekülkristall-Modells, finden jedoch auch eine erhebliche Hybridisierung der Phononenmoden. So mischen die optischen Schwingungen der Bleiatome beispielsweise mit den akustischen Translationsschwingungen der Mo_6S_8 -Cluster. Eine starke Mischung von externen und internen Moden erhalten sie vor allem durch die Hybridisierung der Torsionsschwingung mit einer Atmungsschwingung des Mo_6 -Oktaeders. Daraus schließen Bader und Sinha, wie schon durch die Isotopeneffektmessungen nahegelegt wurde, daß sowohl interne als auch externe Moden zu $\alpha^2 F(\omega)$ und damit zu λ und T_c beitragen.

6.2 Analyse der Tunnelexperimente

- a) Vergleich der Tunnelspektren von $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ mit der gemittelten Phononenzustandsdichte aus Neutronenstreuexperimenten

In Kapitel 4.3 c wurden die Punktkontaktmessungen der phononeninduzierten Strukturen in der Quasiteilchenzustandsdichte von $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ausführlich diskutiert. Nur diejenigen Phononenmoden, die an das Elektronensystem ankoppeln, lassen sich als Minima in $d^2J/dV^2(V)$ nachweisen. Aus Fig. 17 bzw. Tabelle 1 kann die energetische Lage charakteristischer Phononen bei etwa 3, 4.3, 6.3, 10.5 und 14.8 mV entnommen werden. Bei höheren Energien war es wegen Instabilitäten und starkem Rauschen der Dioden nicht möglich, Aussagen zu machen. Die Ergebnisse bei niedrigen Energien machen eine etwa gleich starke Ankopplung der Translationsschwingungen bei ~ 11 mV und der Torsionsmoden der Mo_6S_8 -Cluster bei ~ 15 mV sehr wahrscheinlich. Eine nicht überwiegende Ankopplung von Torsionsmoden steht hierbei im Einklang mit den Isotopeneffektmessungen, vor allem wenn man Hybridisierung und die Röntgenanalyse der thermischen Schwingungen von Ivon in Rechnung stellt (77), welche nahelegen, daß an der Librationsschwingung vornehmlich der Mo_6 -Oktaeder und weniger die Schwefelatome teilnehmen. Auch die weichen optischen Schwingungen der Kupferatome (3, 4.3 und 6.3 mV) tragen unserer Meinung nach zur Supraleitung bei. Während die Neutronenstreu-daten nur ein Maximum in $G(\omega)$ bei ~ 7 mV zeigen (Fig. 2b), beobachten wir im Niederenergiebereich unter 10 mV drei charak-

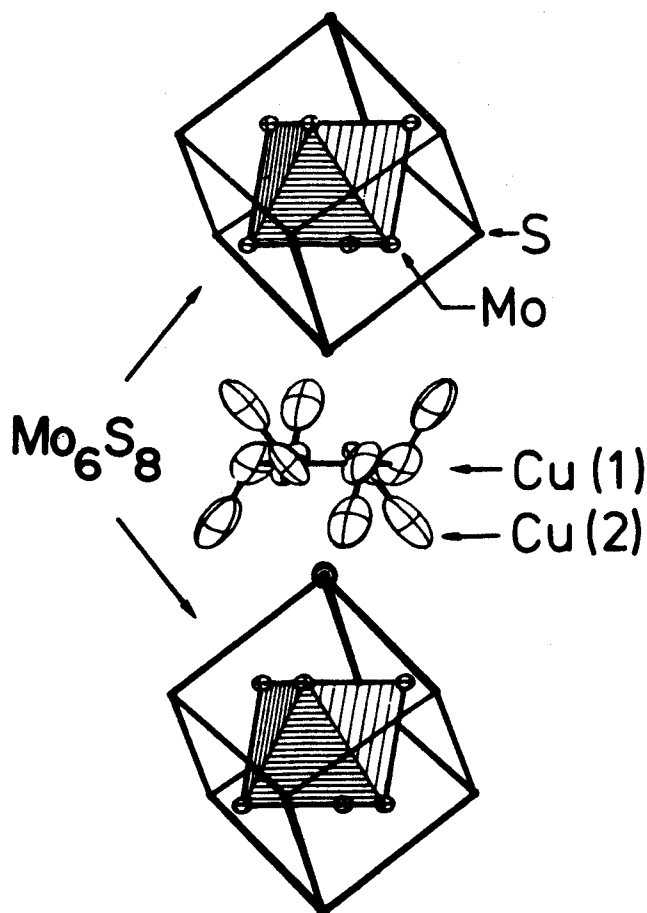
teristische Phononenfrequenzen, welche verschiedenen Schwingungsmoden der Cu-Atome zugeordnet werden können. Diese Diskrepanz hängt vermutlich mit der Tatsache zusammen, daß $G(\omega)$ bisher nur bei 300 K gemessen wurde, und $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ bei 269 K einen strukturellen Phasenübergang zeigt (71). Für die weitere Diskussion wollen wir kurz auf die Struktur von Kupfermolybdänsulfid eingehen.

Die Struktur von Chevrelphasen mit kleinen M-Atomen wie Cu, Fe, Co oder Ni wurde von GuilleVIC et al. (30) untersucht und ist in Fig. 23 wiedergegeben.

Fig. 23

Rhomboedrische Kristallstruktur von $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ entlang der hexagonalen c-Achse. Zwischen zwei Mo_6S_8 Clustern liegen 12 statistisch besetzte Zwischengitterplätze (6 innere Plätze Cu(1), 6 äußere Plätze Cu(2)).

Fig. wurde aus (31) entnommen.



Während im Falle von großen M-Atomen, wie beispielsweise Pb, nur ein definierter Platz im Ursprung der Einheitszelle (siehe Fig. 1) zur Verfügung steht, können die Cu-Atome ein Netzwerk von 12 Zwischengitterplätzen statistisch besetzen. Von den 12 Plätzen sind 6 äquivalente Plätze Cu(1) ringförmig zwischen zwei Schwefelatomen angeordnet, welche verschiedenen Mo_6S_8 Clustern auf der hexagonalen c-Achse angehören. Die restlichen 6, ebenfalls äquivalenten Plätze Cu(2) sind nicht in der Nähe des Ursprungs konzentriert sondern erstrecken sich in die Kanäle zwischen den 8 umgebenden Clustern.

Bei geringer Cu-Konzentration wie im Fall von $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ sind bei Zimmertemperatur die inneren Cu(1)-Plätze zu etwa 27% und die äußeren Cu(2)-Plätze zu etwa 4% besetzt. Mit zunehmender Cu-Konzentration werden wegen der elektrostatischen Abstoßung der Kupferionen bevorzugt Cu(2)-Plätze eingenommen (78). Aus dem gleichen Grund liegen die beiden Kupferatome im $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ wahrscheinlich überwiegend hantelförmig auf gegenüberliegenden Cu(1)-Plätzen vor. Eine Analyse der thermischen Ellipsoide (Fläche konstanter Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atomzentren, siehe Fig. 23) zeigt, daß die Cu(1)-Atome starke, anisotropische Schwingungen (RMS-Amplitude $\sim 0.3 \text{ \AA}$) vor allem in Richtung der Cu(2)-Plätze ausführen (78).

Für den Konzentrationsbereich $1.75 < x < 1.85$ finden Flükiger et al. in $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ bei 269 K einen Phasenübergang von der rhomboedrischen Phase in eine Tieftemperaturphase mit vermutlich trikliner Struktur (71,77). Yvon findet Anzeichen dafür, daß der strukturelle Phasenübergang wie bei $\text{Fe}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ mit einer langreichweitigen Ordnung der beiden Cu-Atome korreliert ist (77). Im Fall einer Ordnung können im Phononenspektrum $G(\omega)$ von $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ bei tiefen Temperaturen zusätzliche niederenergetische Maxima erwartet werden. Leider liegen Neutronenstreuexperimente an $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ bisher nur bei Raumtemperatur (33) vor.

Ein Vergleich der Phononenzustandsdichten $G(\omega)$ von PbMo_6S_8 und $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ (siehe Fig. 2a, b) zeigt, daß im Fall des Kupfers kein scharfer "Einsteinpeak" wie beim Blei vorliegt. Stattdessen findet man in $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ für Energien $\lesssim 5$ mV eine deutliche Anhebung der Phononenzustandsdichte gegenüber dem erwarteten ω^2 -Verhalten von $G(\omega)$. Dies stützt unsere Vermutung, daß die in den Tunnelmessungen bei 3, 4.3 und 6.3 mV gemessenen Maxima wegen der statistischen Besetzung der Cu(1)-Plätze bei Zimmertemperatur als einzelnes verschmiertes Maximum in $G(\omega)$ erscheinen. Die drei niederenergetischen Maxima können mit unterschiedlichen Normalmoden der bei tiefen Temperaturen geordneten Kupferhanteln erklärt werden. (Beispielsweise: 1 Translation der Cu-Hantel in Richtung der Hantelachse, 2 Translationen der Hantel senkrecht zur Achse, 1 Torsion der Hantel in Richtung der Cu(2)-Plätze). Neutronenstreuexperimente an $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ Einkristallen (17) bei tiefen Temperaturen können diese offene Frage beantworten.

b) Vergleich der Tunnelspektren von PbMo_6S_8 mit der gemittelten Phononenzustandsdichte $G(\omega)$

Bei den durch Aufdampftechnik hergestellten PbMo_6S_8 -Dioden liegen zu den phononen-induzierten Strukturen im Tunnelspektrum nur eine sehr begrenzte Anzahl von Messungen vor (siehe Tabelle 2).

Ein Vergleich der Tunnelergebnisse (Tab. 2) mit der Phononenzustandsdichte $G(\omega)$ (Fig. 2a) ergibt, daß alle externen Moden an die Elektronen ankoppeln. Wegen der eindeutigen Lage der Pb-Atome im Ursprung der Einheitszelle bei PbMo_6S_8 tritt die optische Schwingung der Pb-Atome als einzelnes Maximum bei 3 - 3.5 mV auf. Weiterhin beobachten wir bei etwa 8 und 10 mV die Translationsmoden der Mo_6S_8 Cluster und bei ~ 14 mV die Torsionsmoden. Bei den internen Moden war nur das bei ~ 26 mV liegende Maxima in $G(\omega)$ öfter im Tunnelspektrum zu reproduzieren. In wenigen Messungen (Pb 16-11 bis Pb 16-20) wurden teilweise auch höherenergetische Strukturen beobachtet, doch lassen sich hier wegen der noch mangelhaften Qualität der Dioden ($R_0/R_N \sim 5$) bisher keine endgültigen Aussagen machen.

c) Schlußfolgerung

Wie bereits in Kapitel 1.3 diskutiert wurde, konnte man in den Chevrelphasen wegen der geringen Abfragtiefe der tunnelnden Elektronen vor allem bei den internen Moden kaum erwarten, phononen-induzierte Strukturen in der differentiellen Leitfähigkeit der Tunnelnioden zu beobachten. Daß es uns trotzdem gelang, Phononenstrukturen zu messen, ist überraschend und wohl in erster Linie mit einer sehr starken Elektron-Phonon Kopplung zu erklären, welche in dem hohen $2\Delta_0/k_B T_C$ -Verhältnis zum Ausdruck kommt. Zusätzlich sind die Oberflächen der verwendeten Proben unserer Meinung nach extrem ungestört und weitgehend frei von Verunreinigungen.

Unsere Messungen deuten darauf hin, daß es bei den Chevrelphasen keine speziellen Phononen gibt, welche für die Supraleitung besonders wichtig sind. Obwohl wir nur über die Ankopplung externer Moden fundierte Aussagen machen können, gibt es Anzeichen dafür, daß externe wie interne Phononen zum T_C beitragen, wie es schon von den Isotopeneffektmessungen (23,75) und den gitterdynamischen Rechnungen (18) nahegelegt wurde.

7. Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden erstmals Messungen der Energielücke in den Chevrel-Supraleitern $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ und PbMo_6S_8 durch Quasiteilchentunneln vorgestellt,

Zur Herstellung der Tunnelndioden wurden zwei Methoden benutzt. Bei dem ersten Verfahren wurde durch Aufsetzen einer Nadel aus oxidiertem Aluminium bzw. Galliumarsenid auf den massiven Chevrel-Supraleiter eine Punktkontaktdiode gebildet. In dem zweiten Verfahren wurden die Dioden durch Aufdampfen einer künstlichen Barriere und einer Gegenelektrode auf PbMo_6S_8 Einkristalle erzeugt.

Unabhängig von der Herstellungsmethode der Diode kommen wir zu dem Ergebnis, daß sowohl $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ als auch PbMo_6S_8 stark koppelnde Supraleiter sind. Mit $2\Delta_0/k_B T_C \approx 4.1$ für $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ und $2\Delta_0/k_B T_C \approx 4.7$ für PbMo_6S_8 finden wir eine starke Abweichung vom BCS-Wert 3.52. Trotz der geringen Abfragtiefe der tunnelnden Elektronen gelang es, phononeninduzierte Strukturen in der Quasiteilchenzustandsdichte der Chevrel-Supraleiter zu beobachten. Dies ist vermutlich in erster Linie auf die außergewöhnlich starke Elektron-Phonon Kopplung zurückzuführen.

Durch die Messung von phononeninduzierten Minima in der zweiten Ableitung der Strom-Spannungs-Kennlinie fanden wir, daß sowohl in $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ als auch in PbMo_6S_8 die niederenergetischen externen Phononenmoden an das Elektronensystem ankoppeln. Aus Messungen der Phononenzustandsdichte $G(\omega)$ durch inelastische Neutronenstreuung ist bekannt, daß sich die externen Moden in einem vereinfachten Molekülkristallbild in weiche optische Schwingungen der Cu- bzw. Pb-Ionen, sowie in Translations- und Torsionsschwingungen der Mo_6S_8 -Cluster separieren lassen. Im Gegensatz zu bisherigen Vorstellungen, daß nur spezielle Phononenmoden für die Supraleitung verantwortlich sind, finden wir eine deutliche Ankopplung aller externen Moden.

Wegen der erwähnten geringen Abfragtiefe der Elektronen vor allem bei höheren Energien und präparativer Schwierigkeiten bei der Herstellung der Tunnelnioden konnten wir nur in einigen Fällen für PbMo_6S_8 Hinweise für die Ankopplung der hochfrequenten internen Moden der Mo_6S_8 -Cluster erhalten.

Beim Vergleich unserer Tunnelmessungen mit der bei 300 K durch Neutronenstreuung gemessenen Phononenzustandsdichte $G(\omega)$ in $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ finden wir anstatt eines breiten Maximums bei ~ 6 mV drei niederenergetische Maxima bei ~ 3 , 4.3 und 6.3 mV. Wir führen dies auf den strukturellen Phasenübergang bezüglich der Anordnung der Kupferionen bei 268 K zurück.

8. Anhang

Messung des elektrischen Widerstands an PbMo_6S_8 Einkristallen unter Druck

An PbMo_6S_8 Einkristallen, deren Herstellung in Kap. 2.2 beschrieben ist, wurden im Temperaturbereich $12 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ und bis zu Drücken von 14 kbar Widerstandsmessungen durchgeführt (79).

8.1 Apparatives

Die verwendete Druckapparatur ist in (58) ausführlich beschrieben. Die zylindrische Druckzelle bestand aus Teflon und hatte einen Durchmesser von 5 mm bei einer Länge von ca. 15 mm. Als Druckmedium diente Benzin, welches keinen scharf definierten Gefrierpunkt aufwies.

Der Druck wurde über die bekannte Druckabhängigkeit des Widerstandes einer Manganinspule (80), die zusätzlich in der Druckzelle untergebracht war, bei Zimmertemperatur gemessen. Er stimmte mit dem aus der Pressenkraft berechneten Druck bis auf eine durch Reibung verursachte Hysterese von etwa 1 kbar überein. Außerdem konnte der Druck bei $\sim 7 \text{ K}$ über die induktiv gemessene T_c -Absenkung einer Pb-Probe (81) bestimmt werden. Es zeigte sich, daß bei hohen Drücken der Druck in der Teflonzelle beim Abkühlen auf tiefe Temperaturen um etwa 30% abnimmt. Durch in die Druckapparatur eingebaute Tellerfedern wird erreicht, daß auch bei kleinen Drücken dieses Verhalten in etwa gewahrt bleibt. Unsere Druckangaben beziehen sich auf die bei Raumtemperatur gemessenen Werte.

Zur Widerstandsmessung wurden die PbMo_6S_8 Einkristalle /1/ mit ein wenig Stycast 2850 FT /2/ in einem Loch einer dünnen Glasfiberepoxyscheibe /3/ fixiert und anschließend über vier getrennte Leitsilberbahnen /4/ mit Anschlußdrähten /5/ für die Strom-Spannungsmessung versehen (Fig. 24).

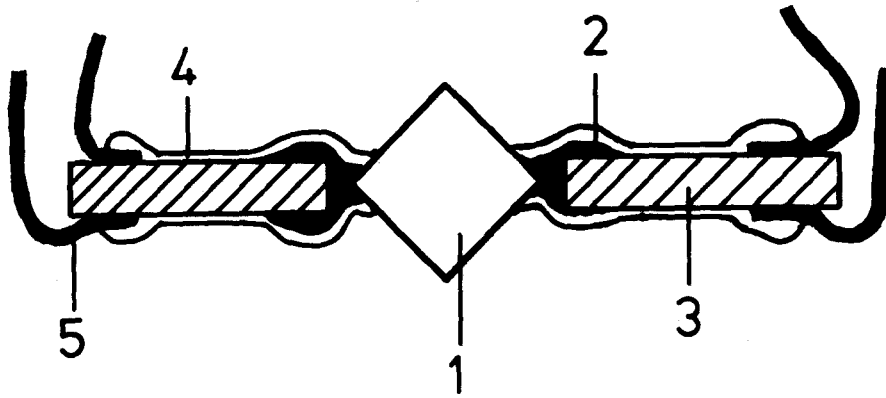


Fig. 24 Kontaktierung eines PbMo_6S_8 Einkristalls /1/ für Druckexperimente

8.2 Meßergebnisse

Fig. 25 zeigt die Druckabhängigkeit des Widerstands bei Raumtemperatur $\rho(300 \text{ K}, P)$. Der Widerstand nimmt linear mit etwa $-1\%/ \text{kbar}$ ab. Für jeden eingestellten Druck wurde die Probe außerdem sehr langsam abgekühlt, um die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes und den Restwiderstand zu erhalten.

Die beim Entlasten erhaltenen höheren Widerstandswerte (Meßpunkte 6 bis 9) sind vermutlich durch einen feinen Riß im Kristall oder durch Änderung der Leitsilber-Kontaktfläche während der Temperaturzyklen zu erklären. Bei Proben, die nur bei Raumtemperatur untersucht wurden, erhielten wir ein vollkommen reversibles Verhalten bezüglich Druckbelastung und Entlastung. Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes $\rho(T)$ ist in Fig. 26 für vier verschiedene Drücke aufgetragen. Wir finden einen deutlichen Unterschied im Widerstandsverlauf für $P \lesssim 4 \text{ kbar}$ und $P \gtrsim 4 \text{ kbar}$. Bei geringen Drücken (0 und 2.2 kbar) fällt der Widerstand linear mit der Temperatur ab. Auf den starken Abfall unter 20 K ist bereits in Kapitel 2.3 eingegangen worden. Der Widerstandswert $\rho(12 \text{ K})$, den wir als Restwiderstand definieren, ist in diesem Druckbereich konstant. Bei Drücken oberhalb von etwa 4 kbar ändert sich der Widerstand nicht mehr linear mit der Temperatur. Dieses Verhalten ist verbunden mit einer drastischen Abnahme des Restwiderstandes mit zunehmenden Druck. Die Temperatur, bei der die Abweichung vom linearen Widerstandsverlauf eintritt, verschiebt sich bei Druckerhöhung zu höheren Werten.

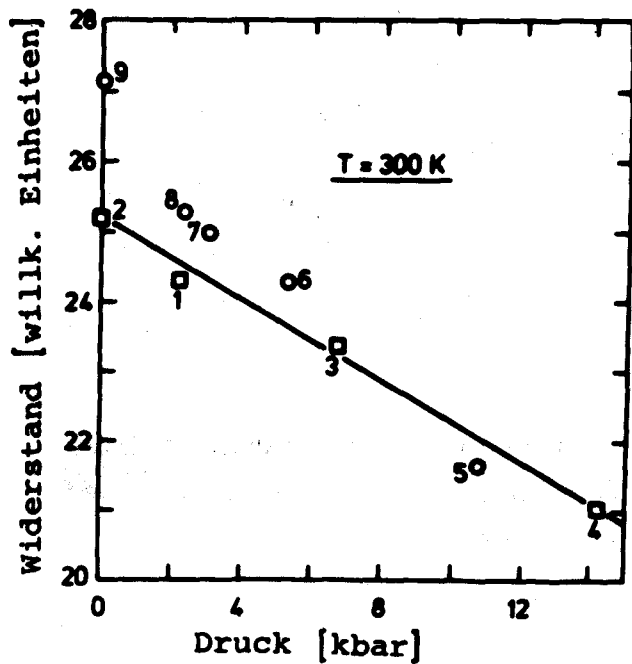


Fig. 25 Druckabhängigkeit des Raumtemperaturwiderstandes von PbMo_6S_8

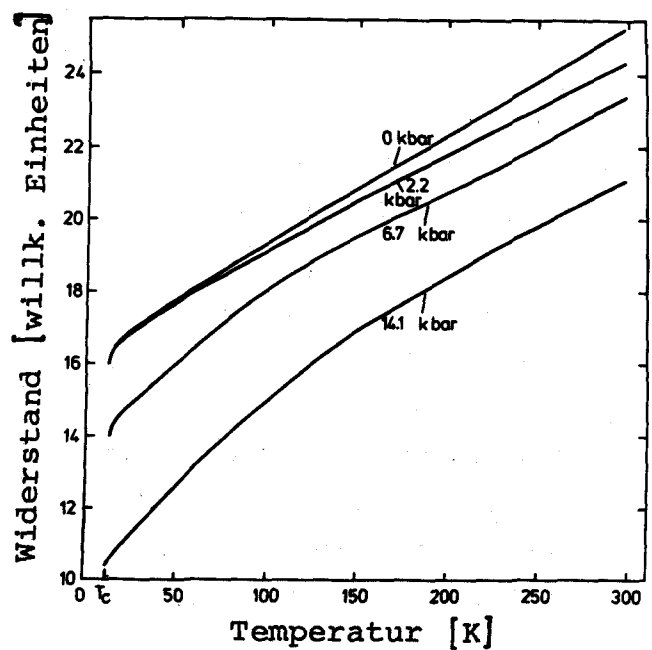


Fig. 26 Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von PbMo_6S_8 bei verschiedenen Drücken

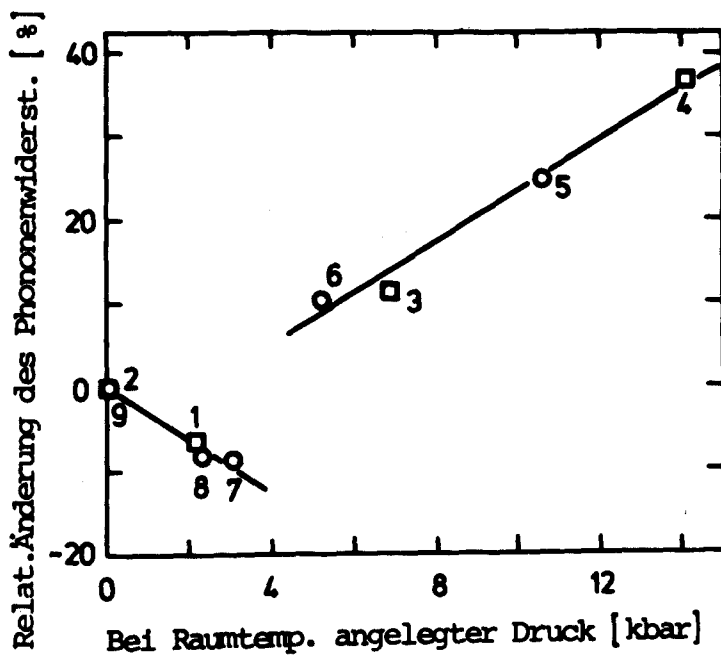


Fig. 27 Druckabhängigkeit der relativen Änderung des thermischen Anteils des Widerstandes

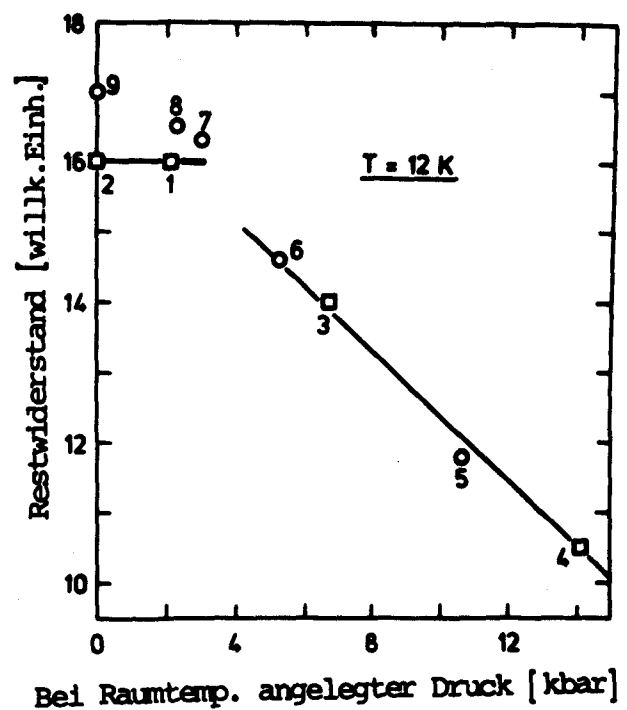


Fig. 28 Temperaturabhängigkeit des Restwiderstandes

Betrachtet man den temperaturabhängigen Anteil des Widerstandes $\rho_{\text{therm}} \equiv \rho(300 \text{ K}, P) - \rho(12 \text{ K}, P)$, so wird die Existenz der beiden Druckbereiche besonders deutlich. Fig. 27 zeigt, daß die relative Änderung des Phononenanteils des Widerstandes $\Delta\rho_{\text{therm}}/\rho_0 \equiv \{[\rho(300 \text{ K}, P) - \rho(12 \text{ K}, P)] - [\rho(300 \text{ K}, 0) - \rho(12 \text{ K}, 0)]\} / [\rho(300 \text{ K}, 0) - \rho(12 \text{ K}, 0)]$ unterhalb von 4 kbar mit etwa -3%/kbar abnimmt und oberhalb von 4 kbar mit etwa 3%/kbar zunimmt.

Die beobachtete Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur stimmt qualitativ mit Shelton's Messungen (62) überein. Diese zeigen bei etwa 4 kbar ein schwaches Maximum in T_c und einen starken Abfall bei hohen Drücken (siehe Fig. 29).

8.3 Diskussion

Das Verhalten des temperaturabhängigen Anteils des Widerstandes ρ_{therm} kann für den Druckbereich unterhalb von etwa 4 kbar mit einem Molekülkristallmodell, in welchem die Mo_6S_8 -Cluster durch van der Waals-Kräfte gekoppelt sind, erklärt werden (82). In diesem Modell sollte ρ_{therm} mit $\partial \ln \rho_{\text{therm}} / \partial \ln V = 7$ eine sehr starke Druck- bzw. Volumenabhängigkeit zeigen. Betrachtet man die Mo_6S_8 -Cluster selbst als inkompressibel ($r \approx \frac{a}{2}$, $\delta a \approx \delta r + \frac{\delta r}{r} \approx 2 \frac{\delta a}{a}$ mit $r \equiv$ Interclusterabstand und $a \equiv$ Gitterkonstante), so ergibt sich sogar ein Wert von $\partial \ln \rho_{\text{therm}} / \partial \ln V \approx 14$. Aus den von Webb und Shelton (32) gemessenen Kompressibilitätsdaten erhält man eine relative Volumenänderung von etwa $\frac{\Delta V}{V_0} \approx -0.25\%/kbar$. Damit ergibt sich mit der von uns beobachteten Abnahme des thermischen Widerstandes von $\Delta\rho_{\text{therm}}/\rho_0 \approx -3\%/kbar$ (siehe Fig. 27) für $\partial \ln \rho_{\text{therm}} / \partial \ln V$ ein Wert von etwa 12. Oberhalb von 4 kbar, wo der temperaturabhängige Teil des Widerstands vom linearen Verlauf abweicht, versagt eine Beschreibung durch das Molekülkristallmodell.

Die Druckabhängigkeit des Restwiderstandes kann im gesamten Druckbereich über die Druckabhängigkeit der Zustandsdichte an den Fermikante $N(E_f)$ verstanden werden. Bandstrukturechnungen

zeigen, daß E_f in der Nähe des Zustandsdichtemaximums eines sehr schmalen d-Bandes der Mo_6 -Oktaeder liegt. Geringe Verschiebungen von E_f oder eine Verbreiterung des d-Bandes durch äußeren Druck kann somit zu einer spürbaren Änderung der Zustandsdichte führen (13). Es ist möglich, daß $N(E_f)$ als Funktion des Druckes ein Maximum durchläuft. Auf diese Weise ist von Webb und Shelton (32) die Druckabhängigkeit von T_c erklärt worden.

Nehmen wir an, daß der hohe Restwiderstand ($\rho(12\text{ K})$) bedingt ist durch die starke Abweichung von der Stöchiometrie in den PbMo_6S_8 Einkristallen, so wird durch die vorherrschende Streuung der Leitungselektronen an Punktdefekten (Rutherfordstreuung) der Restwiderstand von der Fermigeschwindigkeit V_f abhängen. Da der Restwiderstand und V_f sowie V_f und $N(E_f)$ sich im allgemeinen gegenläufig verhalten, spiegelt sich im Restwiderstand direkt die Druckabhängigkeit von $N(E_f)$ wider. Somit haben die beobachteten Druckabhängigkeiten von T_c und Restwiderstand möglicherweise die gleiche Ursache (vergl. Fig. 28 und Fig. 29). Diese Zusammenhänge könnten durch volumenabhängige Bandstrukturechnung geklärt werden.

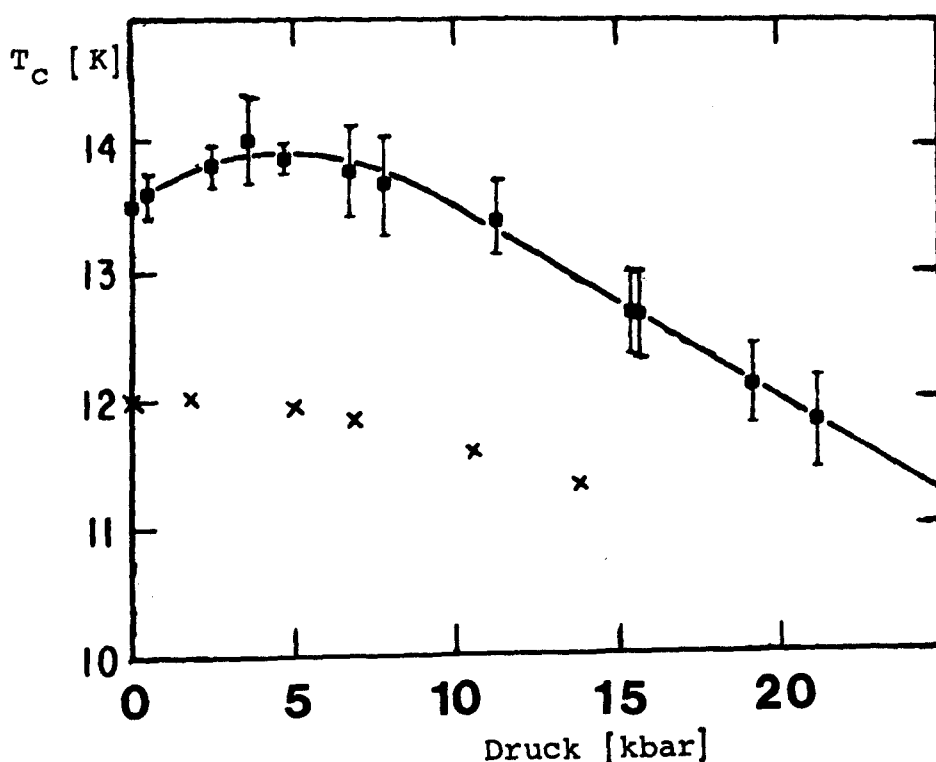


Fig. 29

Druckabhängigkeit der Sprungtemperatur von PbMo_6S_8 nach Shelton (62) [■]. (Die eigenen Messungen [x] sind auf den bei Zimmertemperatur angelegten Druck bezogen.)

9. Literaturverzeichnis

- (1) R. Chevrel, M. Sergent und J. Prigent, J. Solid State Chem. 3, 515 (1971)
- (2) Ø. Fischer, R. Odermatt, G. Bongi, H. Jones, R. Chevrel und M. Sergent, Phys. Rev. Lett. 45A, 87 (1973)
R. Odermatt, Ø. Fischer, H. Jones und G. Bongi, J. Phys.C 7, L13 (1974)
- (3) S. Foner, E.J. McNiff und E.J. Alexander, Phys. Lett.A 49, 269 (1976)
- (4) Ø. Fischer, M. Decroux, R. Chevrel und M. Sergent, in "Superconductivity in d- and f-Band Metals", ed. D.H. Douglass (Plenum, New York 1976), S.175
- (5) Ø. Fischer, Appl. Phys. 16, 1 (1978)
- (6) B.T. Matthias, M. Marezio, E. Corenzwit, A.S. Cooper and H.E. Barz, Science 175, 1465 (1972)
- (7) J. Bolz, G. Crecelius, H. Maletta und F. Pobell, J. Low Temp. Phys. 28, 61 (1977)
- (8) J.W. Lynn, D.E. Moncton, G. Shirane, W. Thomlinson, J. Eckert und R.N. Shelton, J. Appl. Phys. 49, 1389 (1978)
- (9) M. Ishikawa und Ø. Fischer, Sol. State Comm. 23, 37 (1977)
- (10) R.W. McCallum, D.C. Johnston, R.N. Shelton and M.B. Maple, Sol. State Comm. 24, 391 (1977)
- (11) R.W. McCallum, D.C. Johnston, R.N. Shelton, W.A. Fertig und M.B. Maple, Sol. State Comm. 24, 501 (1977)
- (12) L.F. Mattheis und C.Y. Fong, Phys. Rev. B 15, 1760 (1977)
- (13) O.K. Andersen, W. Klose und H. Nohl, Phys.Rev. B 17, 1209 (1978)
- (14) D.W. Bullet, Phys. Rev. Lett. 39, 664 (1977)
- (15) S.D. Bader, G.S. Knapp, S.K. Sinha, B.P. Schweiss und B. Renker, Phys. Rev. Lett. 37, 334 (1976)

- (16) B.P. Schweiss, B. Renker, E. Schneider und W. Reichardt in "Superconductivity in d- and f-Band Metals", ed. D.H. Douglass (Plenum New York 1976), S. 189
- (17) B.P. Schweiss, B. Renker, in Prog. Rep. Teilinst. Nukl. Festkörperphysik, Kernforschungszentrum Karlsruhe KFK-2357, S. 16 (1976) und
B.P. Schweiss, B. Renker und R. Flükiger in KFK-2670, S.14(1978)
- (18) S.D. Bader und S.K. Sinha, Phys.Rev.B18, 3082 (1978)
- (19) F.Y. Fradin, G.S. Knapp, S.D. Bader, G. Cinader und C.W. Kimball in "Superconductivity in d- and f-Band Metals", ed. D.H. Douglass (Plenum New York 1976), S.297
S.D. Bader, G.S. Knapp und A.T. Aldred, Ferroelectrics, 17, 321 (1977)
- (20) K.P. Nerz, Dissertation, Universität Bochum, 1979, Bericht der Kernforschungsanlage Jülich, Jül-Spez-30
- (21) C.W. Kimball, L. Weber, G. van Landuyt, F.Y. Fradin, B.D. Dunlap und G.K. Shenoy, Phys. Rev. Lett. 36, 412 (1976)
- (22) J. Bolz, J. Hauck und F. Pobell, Z.Phys. B25, 351 (1976)
- (23) F.J. Culetto und F. Pobell, Phys. Rev. Lett. 40, 1104 (1978)
- (24) F.J. Culetto und D. Rainer, Phys. Rev. B 19, 2540 (1979) und Bericht der Kernforschungsanlage Jülich Jül-1504 (1978)
- (25) I. Giaever, Phys. Rev. Lett. 5, 147 (1960)
- (26) I. Giaever, H.R. Hart und K. Megerle, Phys. Rev. 126, 941 (1962)
- (27) J.M. Rowell und L. Kopf, Phys. Rev. 137 A, 907 (1965)
- (28) W.L. McMillan und J.M. Rowell. Phys. Rev. Lett. 14, 108 (1965) und in "Superconductivity" ed. R.D. Parks (Marcel Dekker, New York 1969). S. 561
- (29) M. Sergent, R. Chevrel, J. Sol. State Chem. 6, 433 (1973)
- (30) J. GuilleVIC, O. Bars und D. Grandjean, Acta Cryst. Sect. B, 32, 1338 (1976)
J. GuilleVIC, H. Lestrat und D. Grandjean, Acta Cryst. Sect. B, 32, 1342 (1976)

- (31) K. Yvon, A. Paoli, Sol. State Comm. 24, 41 (1977)
- (32) A.W. Webb, R.N. Shelton, J. Phys, F8, 1 (1978)
- (33) B.P. Schweiss, B. Renker, J.B. Suck, Journal de Physique 39, C6-356 (1978)
- (34) G.M. Eliashberg, JETP 11, 696 (1960)
- (35) Y. Nambu, Phys.Rev. 117, 648 (1960)
- (36) D.J. Scalapino, J.R. Schrieffer und J.W. Wilkins, Phys. Rev. 148, 263 (1966)
- (37) W.L. McMillan, Phys. Rev. 167, 331 (1968)
- (38) J.J. Hopfield, Phys. Rev. 186, 443 (1969)
- (39) E.L. Wolf, Rep. Prog. Phys. 41, 1439 (1978)
- (40) W.N. Hubin und D.M. Ginsberg, Phys. Rev. 188, 716 (1969)
- (41) T.T. Chen, J.T. Chen, J.D. Leslie und H.J. Smith, Phys. Rev. Lett. 22, 526 (1969)
- (42) K. Knorr und N. Barth, Sol. State Comm. 8, 1085 (1970)
- (43) J.M. Rowell, W.L. McMillan und R.C. Dynes, in "A Tabulation of the Electron-Phonon Interaction in Superconducting Metals and Alloys" Bell Telephone Laboratories (wird veröffentlicht in J. Phys. Chem. Ref. Data)
- (44) L.Y. Chen, Phys. Lett. 29, 1082 (1972)
- (45) D.F. Moore, J.M. Rowell und M.R. Beasley, Sol. State Comm. 20, 305 (1976) und
D.F. Moore, Thesis Stanford University (1978)
- (46) J.A. Woollam und S.A. Alterovitz, Phys. Rev. B 19, 749 (1979)
- (47) J.A. Woollam und S.A. Alterovitz, Sol. State Comm. 27, 669 (1978)
- (48) J. Geerk, W. Gläser, F. Gompf, W. Reichardt und E. Schneider, in "Proc. 14th Conference on Low Temperature Physics", Vol. 2 S. 411 ed. M. Krusius und M. Vuorio, Helsinki 1975
- (49) C.K. Banks, L. Kammerdiner und H.L. Luo, J. of Sol. State Chem. 15, 271 (1975) und J.M. Rowell, priv.comm. (1979)

- (50) H.J. Levinstein und J.E. Kunzler, Phys. Lett. 20, 581 (1966)
- (51) G. Beuermann, Z. Phys. B28, 201 und 207 (1977)
- (52) Y. Pak, Thesis, Case Western Reserve University (1974)
- (53) D.C. Tsui, Phys. Rev. Lett. 21, 994 (1968) und
J. of Appl. Phys. 41, 2651 (1970)
- (54) I. Giaever in "Tunneling Phenomena in Solids" ed. E. Burstein,
S. Lundquist (Plenum, New York 1969), S.19
- (55) J. Hauck, Mat. Res. Bull. 12, 1015 (1977)
- (56) R. Flükiger, R. Baillif und E. Walker, Mat. Res. Bull. 13,
743 (1978)
- (57) R. Martin, K.R. Mountfield und L.R. Corruccini, Journale de
Physique C6, 371 (1978)
- (58) H. Wühl, Bericht der Kernforschungsanlage Jülich, Jül-1484
(1978)
- (59) J.G. Adler und J.E. Jackson, Rev. Sci. Instr. 37, 1049 (1966)
- (60) T.L. Paoli und J.F. Svacek, Rev. Sci. Instr. 47, 1016 (1976)
- (61) S. Bermon, Technical Report No. 1, NSF-GP 1100, University
of Illinois (1964)
- (62) R.N. Shelton in "Superconductivity in d- and f-Band Metals",
ed. D.H. Douglass (Plenum, New York 1976), S.137
- (63) J. Lambe und R.C. Jaklevic in "Tunneling Phenomena in Solids",
ed. E. Burstein, S. Lundquist (Plenum, New York 1969), S.233
- (64) C.J. Adkins und B.W. Kington, Phil. Mag. 13, 971 (1966)
- (65) M. MacVicar, J. of Appl. Phys. 41, 1965 (1970)
- (66) E. Wolf, J. Zasadzinski, J. Osmun und G.B. Arnold, Sol. State
Comm. 31, 321 (1979)
- (67) E. Wolf und J. Zasadzinski, Phys. Lett. 62A, 165 (1977)
- (68) E. Wolf und R. Noer, Journale de Physique C 6, 454 (1978)
- (69) P.W. Wyatt, R.C. Barker und A. Yelon, Phys. Rev. B 6, 4169
(1972)
- (70) W.L. McMillan, Phys. Rev. 175, 537 (1968)

- (71) R. Flükiger, A. Junod, R. Baillif, P. Spitzli, A. Treyvaud, A. Paoli, H. Devantay und J. Müller, Sol. State Comm. 23, 699 (1977)
- (72) K. Yvon, Sol. State Comm. 25, 327 (1978)
- (73) S.D. Bader, S.K. Sinha und R.N. Shelton, in "Superconductivity in d- and f-Band Metals", ed. D.H. Douglass (Plenum, New York 1976) S.209
- (74) G. Bergmann, D. Rainer, Z. Phys. 263, 59 (1973)
- (75) F.J. Culetto, Dissertation, Techn. Universität Wien 1979, Bericht der Kernforschungsanlage Jülich, Jül-1587 (1979)
- (76) Ø. Fischer, A. Treyvaud, R. Chevrel und M. Sergent, Sol. State Comm. 17, 721 (1975)
- (77) K. Yvon, in "Current Topics in Material Science" Vol. 3, ed. E. Kaldis (North Holland Amsterdam 1978), S.53
- (78) K. Yvon, A. Paoli, R. Flükiger und R. Chevrel, Acta Cryst. B 33, 3066 (1977)
- (79) K.P. Nerz, U. Poppe, F. Pobell, M. Weger und H. Wühl, in "III. Conf. on Superconductivity of d- and f-Band Metals", La Jolla (1979)
- (80) N. Fujioka, O. Mishima, S. Endo und N. Kawai, J. Appl. Phys. 49, 4830 (1978)
- (81) A. Eichler, J. Wittig, Z. angew. Phys. 25, 319 (1968)
- (82) H. Gutfreund, M. Weger und M. Kaveh, Sol. State Comm. 27, 53 (1978)

Herrn Prof. Dr. F. Pobell danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die wertvollen Diskussionen während der Durchführung.

Dank schulde ich Herrn Prof. Dr. H. Wühl für seine intensive Betreuung. Es war mir eine Freude, mit ihm zusammenzuarbeiten und von seinen reichen Erfahrungen auf dem Gebiet der Tunnel-spektroskopie zu lernen.

Für ihre Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei der Bewältigung technischer Probleme sowie der Anfertigung von Zeichnungen danke ich Frau S. Mesters und Herrn M. Gebauer.

Weiterhin bin ich allen Mitarbeitern der Gruppe Supraleitung und Tieftemperaturphysik im Institut für Festkörperforschung der Kernforschungsanlage Jülich, die durch hilfreiche Diskussionen zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben, zu Dank verpflichtet. Für den technischen Rat und Beistand vieler Mitarbeiter des Instituts für Materialentwicklung im IFF, der Werkstatt des IFF, des Zentralinstituts für Chemische Analyse und der Glasbläserei der Kernforschungsanlage Jülich möchte ich mich bedanken.

Herrn P. Quadflieg vom Philips Forschungslabor Aachen sowie Herrn Dr. Kuhn-Kuhnenfeld von Wacker-Chemitronic Burghausen danke ich für die freundliche Überlassung von piezoelektrischen Keramiken bzw. Gallium-Arsenid Kristallen.

Schließlich möchte ich mich bei Frau L. Moll bedanken, die mein Manuskript in eine ordentliche Form gebracht hat.