

9 Supraleitung

9.1 Phänomenologie

9.1.1 Entdeckung

Im Kapitel 5) über freie Elektronen hatten wir gefunden, dass der elektrische Widerstand bei tiefen Temperaturen abnimmt, bis er einen Grenzwert erreicht, der durch Kristallfehler bestimmt ist. Wie immer war diese Aussage das Resultat eines Modells und wie jedes Modell hat auch dieses seine Grenzen. Experimentelle Tests dieser Aussage in einem Bereich nahe des absoluten Nullpunkts waren erstmals ab 1908 möglich, als es Kammerlingh Onnes in Leiden gelang, ein Kühlmittel zu erzeugen, welches sehr tiefe Temperaturen erlaubt, nämlich flüssiges Helium, das bei Normaldruck einen Siedepunkt von 4 K besitzt. Er benutzte dieses Kältemittel bald um die elektrische Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen zu messen. Im Jahre 1911 fand er ein merkwürdiges Verhalten, das sich von der oben genannten Erwartung qualitativ unterscheidet.

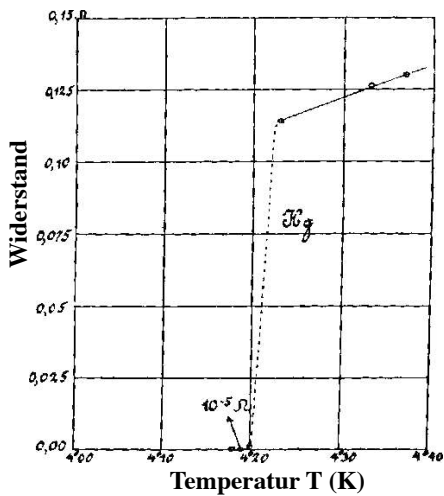


Abbildung 9.1: Spezifischer Widerstand von Quecksilber als Funktion der Temperatur.

Der elektrische Widerstand von Quecksilber nahm

zunächst linear mit der Temperatur ab, bis er bei 4.2 K plötzlich auf einen sehr kleinen Wert sprang. Genauere Messungen zeigten, dass dieser Wert innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen mit Null übereinstimmt. Das heißt, dass es z.B. möglich ist, in einer geschlossenen Leiterspule einen Strom fließen zu lassen ohne, dass dieser abklingt.

Ein vergleichbares Phänomen findet man auch bei den Fließeigenschaften von flüssigem Helium 4: Unterhalb einer Temperatur von 2,17 K verschwindet die Viskosität. Man nennt diesen Zustand Suprafluidität.

9.1.2 Leitfähigkeit

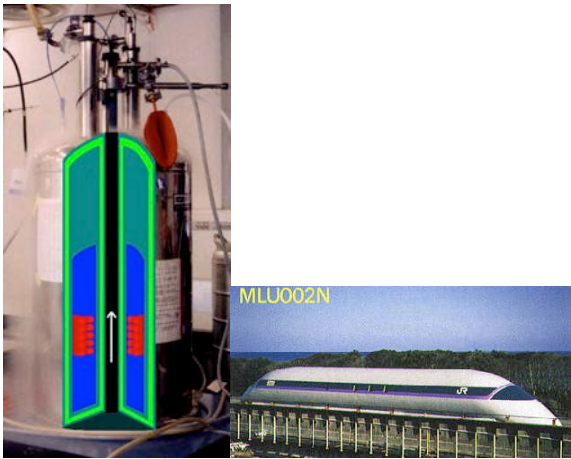


Abbildung 9.2: Anwendungen: supraleitender Magnet für die Kernresonanz (links) und Hochgeschwindigkeitszug (rechts).

Die Supraleitung benutzt man z.B. für die Erzeugung starker Magnetfelder: Man wickelt einen Draht zu einer Spule und regt darin einen Strom an. Dadurch können permanente Magnetfelder von mehreren Tesla erzeugt werden, wie man sie z.B. in der Kernspinresonanz oder in der Kernspintomographie

benötigt. Supraleitende Magneten werden auch in einem japanischen Hochgeschwindigkeitszug eingesetzt.

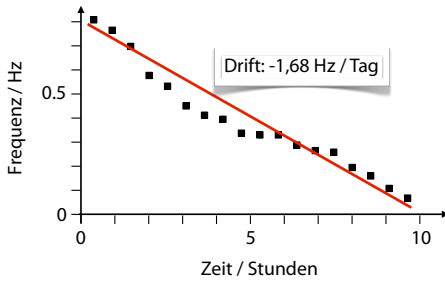


Abbildung 9.3: Abschwächung des Magnetfeldes eines supraleitenden Magneten als Funktion der Zeit.

Während der Widerstand eines supraleitenden Materials nicht direkt messbar ist, kann man ihn in einem Magneten indirekt messen: das Magnetfeld ist nicht exakt konstant, sondern es schwächt sich langsam ab. Abb. 9.3 zeigt eine typische Messung über Kernspinresonanz: Die Resonanzfrequenz der Kernspins sinkt um etwa 1,68 Hz/Tag. Bei einer absoluten Frequenz von 360 MHz sinkt das Magnetfeld also pro Tag um

$$\frac{1}{B} \frac{dB}{dt} = \frac{1,68}{3,6 \cdot 10^8 \text{ Tag}} \frac{1}{\text{Tag}} = \frac{4,67 \cdot 10^{-9}}{\text{Tag}} = \frac{1,7 \cdot 10^{-7}}{\text{Jahr}},$$

d.h. die Zerfallszeit beträgt etwa 10^7 Jahre.

Bei den Metallen und v.a. den Halbleitern hatten wir gesehen, dass der elektrische Strom immer auch von einem thermischen Strom begleitet war. Dies ist bei den Supraleitern nicht der Fall. Der Superstrom wird nicht von einem thermischen Strom begleitet.

Dadurch ist die thermische Leitfähigkeit der Supraleiter relativ klein, deutlich kleiner als diejenige der entsprechenden Normalleiter. Abb. 9.4¹ vergleicht die thermische Leitfähigkeit des supraleitenden Materials mit derjenigen des normalleitenden Materials. Die obere Kurve entstand, indem man mit Hilfe eines Magnetfeldes die Supraleitung unterdrückte. Die mit der Temperatur abnehmende Wärmeleitfähigkeit

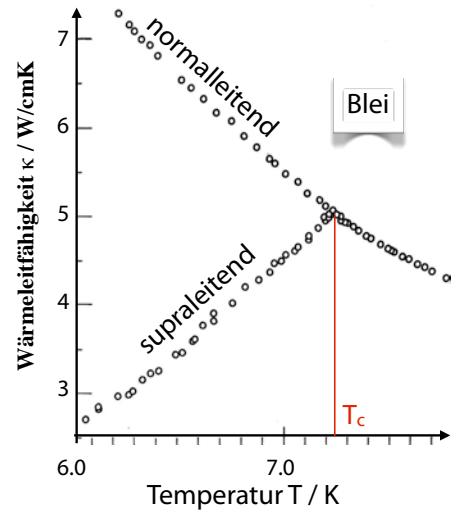


Abbildung 9.4: Wärmeleitfähigkeit von Blei im normalen und im supraleitenden Zustand.

des supraleitenden Zustandes deutet darauf hin, dass nur ein Teil der Elektronen thermische Energie, d.h. Entropie, übertragen können. Der Unterschied zwischen dem normalleitenden und dem supraleitenden Zustand nimmt mit abnehmender Temperatur zu.

9.1.3 Diamagnetismus

Diese Klasse von Materialien wird als Supraleiter und der Zustand als Supraleitung bezeichnet. Damit charakterisiert man zunächst die elektrischen Eigenschaften dieser Materialien. Sie besitzen aber auch sehr charakteristische magnetische Eigenschaften. Der wichtigste ist, dass sie sich wie perfekte Diamagneten verhalten, d.h., dass das Magnetfeld in ihrem Inneren verschwindet.

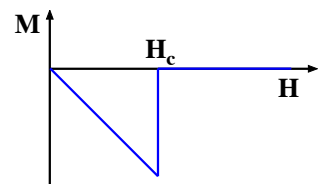


Abbildung 9.5: Magnetisierung als Funktion des äußeren Feldes.

¹J.H.P. Watson and G.M. Graham Can. J. Phys., 41, 1738–1743 (1963).

Dies ist bekannt als Meißner-Ochsenfeld Effekt². Die Magnetisierung M des Materials beträgt dann

$$M = -H \rightarrow \chi = -1.$$

Der Diamagnetismus eines Supraleiters ist damit um etwa 5 Größenordnungen stärker als der eines normalen diamagnetischen Materials (z.B. Wasser: $\chi = -7 \cdot 10^{-6}$).

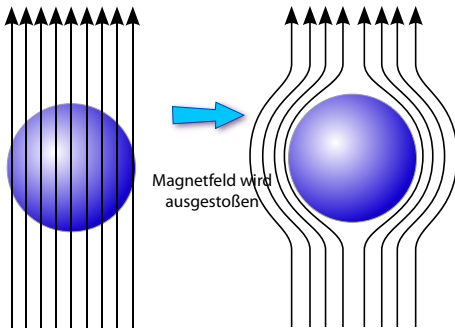


Abbildung 9.6: Meissner-Effekt: Ein Supraleiter ist ein perfekter Diamagnet.

Ein perfekter Diamagnet erzeugt eine Magnetisierung, die das externe Feld innerhalb des Magneten vollständig kompensiert. Die Magnetfeldlinien werden deshalb aus dem Material ausgestoßen. Dies geschieht, indem am Rand des supraleitenden Bereichs ein Strom fließt, dessen Magnetfeld gerade das äußere Magnetfeld kompensiert.

Oberhalb der kritischen Temperatur ist das Material normalleitend und praktisch nichtmagnetisch. Das Feld eines externen Magneten durchdringt deshalb das Material. Kühlt man das Material unter die Sprungtemperatur, so wird es zu einem perfekten Diamagneten. Man kann dies z.B. dadurch sichtbar machen, dass ein kleiner Permanentmagnet über einem Stück Supraleiter schwebt, welcher mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird.

Im Raum zwischen dem Magneten und dem supraleitenden Material werden sie deshalb konzentriert und das System kann seine Energie erniedrigen indem der Supraleiter über dem Magneten schwebt. Dies ist nicht einfach eine Folge der verlustlosen

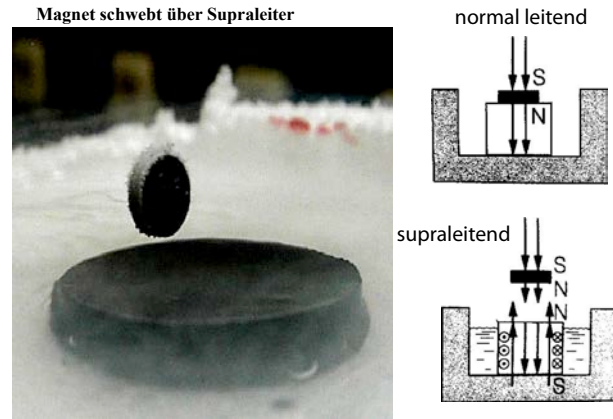


Abbildung 9.7: Der Meissner-Effekt lässt den Magneten über dem Supraleiter schweben.

Leitung von elektrischem Strom. Ein perfekter Leiter würde zwar durch Eddy-Ströme einer Änderung des Magnetfeldes in seinem Innern widerstehen. Dies bedeutet, dass das Magnetfeld in seinem Innern zeitlich unveränderlich sein muss $d\vec{B}/dt = 0$. Damit müsste aber das vorher vorhandene Feld erhalten bleiben, während es beim Meißner-Effekt ausgestoßen wird, so dass $\vec{B} = 0$.

9.1.4 Kritische Temperatur und kritisches Feld

Dies funktioniert allerdings nur bei Magnetfeldern unterhalb einer gewissen Stärke. Überschreitet die Stärke des äußeren Feldes das kritische Feld H_c , so bricht der perfekte Diamagnetismus wie auch die Supraleitung zusammen. Supraleitung tritt somit nur bei genügend tiefen Temperaturen und genügend schwachem Magnetfeld auf. Zwischen der normal leitenden Phase und der supraleitenden Phase liegt ein Phasenübergang, der vom Magnetfeld und der Temperatur (und, in Abb. 9.8 nicht eingezeichnet, der Stromdichte) abhängt. Eine etwas genauere Betrachtung zeigt, dass der Übergang vom supraleitenden in den normalleitenden Zustand auch von der Form des Körpers abhängt. So ist bei der in Abb. gezeigten Kugel die Feldstärke an der Kugeloberfläche teilweise höher als im ungestörten Feld. Das Feld beginnt deshalb an den entsprechenden Stellen

²entdeckt 1933 durch Walther Meißner (1882 - 1974) und Robert Ochsenfeld (1901 - 1993)

schon unterhalb der kritischen Feldstärke einzudringen. Dies ist nicht der Fall, wenn die Probe eine dünne Schicht ist, die parallel zu den Feldlinien angeordnet ist.

kritische Temperaturen

Stoff	T_c /K
Al	1.19
Be	0.026
Hg	4.15
Zn	0.9
Wo	0.012
Pb	7.2
V ₃ Si	17.1
Nb ₃ Sn	18.0
Nb ₃ Al ₈ Ge _{0.2}	20.7
YBa ₂ Cu ₃ O _{6+x}	90
HgBa ₂ CuO _{4+δ}	133
CsRb ₂ C ₆₀	31

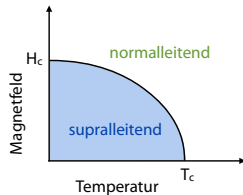


Abbildung 9.8: Zustandsdiagramm und kritische Temperatur einiger Supraleiter.

Die kritische Temperatur, unterhalb der ein Material supraleitend wird, kann von mK bis zu 133 K variieren.

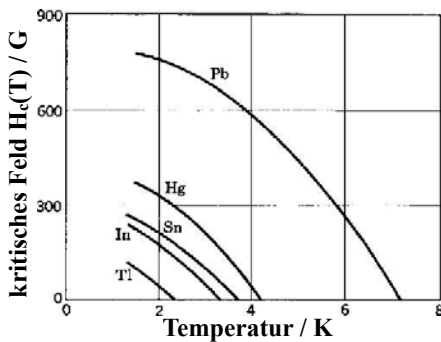


Abbildung 9.9: Temperaturabhängigkeit des kritischen Feldes bei Typ I Supraleiter.

Der Betrag des kritischen Feldes hängt ebenfalls vom Material ab, variiert aber auch mit der Temperatur. Beim Überschreiten des kritischen Feldes bricht auch der Meißner-Effekt zusammen. Beim kritischen Feld sinkt die Magnetisierung abrupt auf Null, d.h. das Feld dringt in das Material ein.

9.1.5 Typ II Supraleiter

Dies ist aber nur bei so genannten weichen Supraleitern oder Supraleitern der ersten Art der Fall.

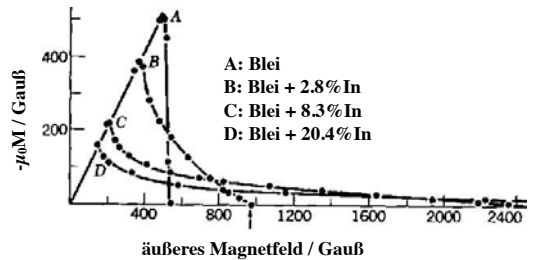


Abbildung 9.10: Magnetisierung als Funktion der Temperatur für Blei mit unterschiedlicher Dotierung.

Dementsprechend existieren Supraleiter der zweiten Art. Diese Materialien verhalten sich unterhalb des kritischen Feldes H_{c1} wie die Supraleiter der 1. Art. Beim kritischen Feld dringen die Feldlinien ebenfalls in das Material ein, aber die Magnetisierung sinkt nicht auf Null.

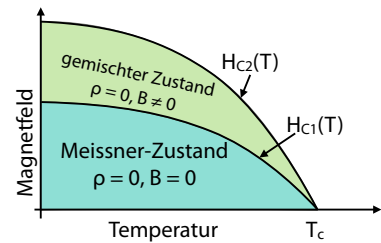


Abbildung 9.11: Unterschiedliche Phasen bei einem Typ II Supraleiter.

Diese teilweise supraleitende Eigenschaft bleibt bis zu einem zweiten kritischen Feld H_{c2} erhalten. Das Material bleibt auch bis zu diesem kritischen Feld supraleitend. Dieses zweite kritische Feld kann um mehrere Größenordnungen oberhalb des ersten kritischen Feldes liegen.

Dieses kritische Feld ist dasjenige, das für technische Anwendungen wichtig ist.

Für Typ 2 Supraleiter liegt das obere kritische Feld im Bereich von bis zu 50 Tesla. Im Bereich zwischen den beiden kritischen Feldern findet ein teilweises Eindringen des Magnetfeldes in den Supraleiter statt.

Diese teilweise Durchdringung erfolgt durch einzelne Flussquanten. Wie in Abb. 9.13 gezeigt, ordnen sich diese in der Form eines Gitters an, welches

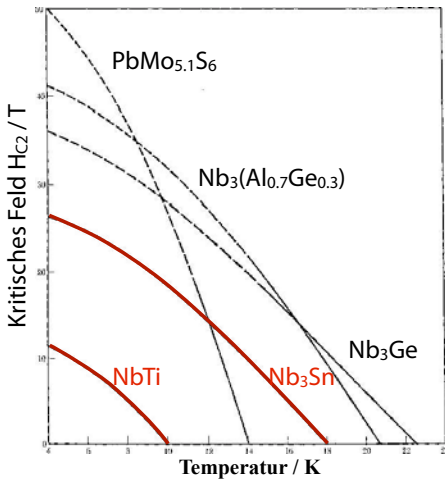


Abbildung 9.12: Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Feldes bei Typ II Supraleitern.

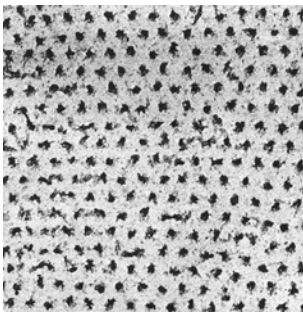


Abbildung 9.13: Hexagonales Gitter aus Flussquanten.

durch kleine ferromagnetische Teilchen sichtbar gemacht werden kann. Heute kann man sie auch durch Raster-Kraftmikroskopie sichtbar machen.

Typ II Supraleiter sind größtenteils Legierungen, während Typ I Supraleiter eher Elemente sind. Es ist möglich, Typ I Supraleiter durch die Zugabe geringer Anteile an legierenden Elementen zu Typ II Supraleitern zu machen.

Die meisten Supraleiter sind Metalle, aber seit einigen Jahren gibt es auch organische Supraleiter, also Polymere, die unterhalb einer bestimmten Temperatur supraleitend werden. Die wichtigste Ausnahme aber sind die 1986 entdeckten Hochtemperatur-

Supraleiter³: Hier handelt es sich um keramische Materialien, die oberhalb der kritischen Temperatur Isolatoren sind.

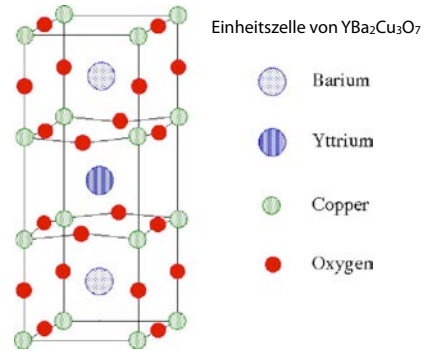


Abbildung 9.14: Typische Struktur eines Hochtemperatur-Supraleiters.

Diese Klasse von Materialien hat eine ziemlich einheitliche Struktur: es handelt sich um schichtförmige Materialien, bei denen Ebenen von CuO Schichten sich mit anderen Schichten abwechseln.

9.1.6 Thermodynamik

Auch die thermischen Eigenschaften der supraleitenden Materialien unterscheiden sich von denen normalleitender Materialien. Ein direkter Vergleich ist möglich wenn man das gleiche Material mit Hilfe eines Magnetfeldes in den normal leitenden Zustand bringt und die thermischen Eigenschaften mit denen des supraleitenden Zustandes vergleicht.

Abb. 9.15 vergleicht, als Funktion der Temperatur, die Entropie von Aluminium im supraleitenden Zustand mit der im normalleitenden Zustand. Unterhalb der kritischen Temperatur ist die Entropie des supraleitenden Zustandes niedriger als diejenige des entsprechenden normalleitenden Zustandes. Diese Entropieabnahme zeigt, dass beim Phasenübergang das System in einen Zustand mit höherer Ordnung übergeht. Aus der Größenordnung der Entropieänderung (ca. $10^{-4} k_B/\text{Atom}$) zeigt, dass an diesem geordneten Zustand nur ein kleiner Teil der Leitungselektronen beteiligt sind. Dementsprechend ist die freie

³Karl Alexander Müller und Johannes Georg Bednorz, Nobelpreis 1987

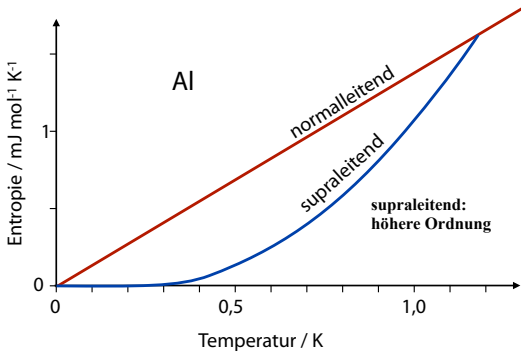


Abbildung 9.15: Temperaturabhängige Entropie von Aluminium.

Energie des supraleitenden Zustandes niedriger als die des normalleitenden Zustandes. Der Phasenübergang ist zweiter Art, d.h. er ist nicht mit einer latenten Energie verbunden.

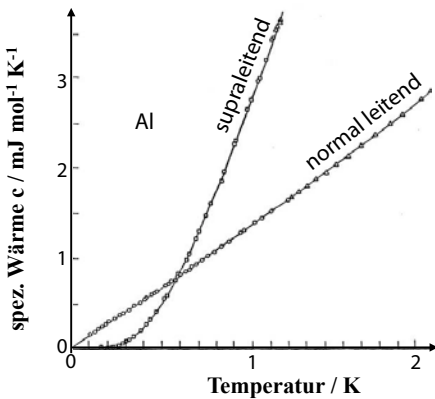


Abbildung 9.16: Temperaturabhängige spezifische Wärme von Aluminium.

Die spezifische Wärme ändert sich allerdings bei der kritischen Temperatur schlagartig⁴. Die mikroskopische Theorie der Supraleitung sagt voraus, dass die Molwärme des supraleitenden Zustandes bei der kritischen Temperatur 143 % höher sein sollte als diejenige des normalleitenden Zustandes. Unterhalb der kritischen Temperatur ist sie wesentlich stärker temperaturabhängig. Die Form der Temperaturabhängigkeit zeigt, dass das System eine Energielücke besitzt.

Ein sehr ähnliches Verhalten findet man in Galli-

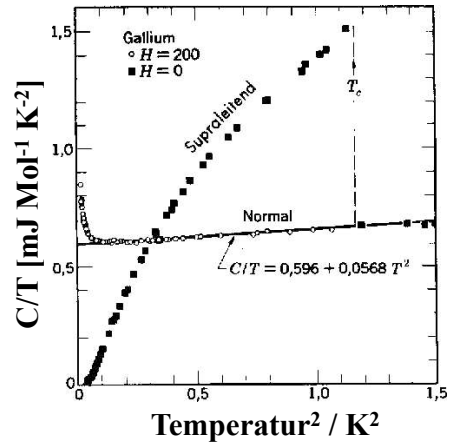


Abbildung 9.17: Spezifische Wärme von Gallium (links) und der elektronische Beitrag (rechts).

um. Für den normalleitenden Zustand findet man das klassische Verhalten, bei dem der phononische Beitrag mit T^3 skaliert und der elektronische mit T . Bei tiefen Temperaturen finden wir einen Beitrag von den Kernspins. Im supraleitenden Zustand springt die Wärmekapazität bei der kritischen Temperatur auf einen deutlich höheren Wert und nimmt dann mit abnehmender Temperatur auf Null ab.

Um die Abhängigkeit des elektronischen Beitrags genauer zu untersuchen, lohnt es sich, ihn durch Subtraktion der übrigen Beiträge (von denen wir voraussetzen, dass sie durch den Übergang in den supraleitenden Zustand nicht beeinflusst werden), getrennt zu betrachten. Abb. 9.18 zeigt, dass dieser Beitrag zur Molwärme exponentiell von $1/T$ abhängt. Dieses Verhalten ist charakteristisch für ein System, bei dem alle Zustände unterhalb einer Energielücke besetzt sind.

9.1.7 Energielücke

Thermische Anregungen müssen also über diese Energielücke stattfinden. Hinweise auf eine Energielücke findet man auch mit spektroskopischen Methoden, oder über Messungen der Zustandsdichte. Die Größe der Energielücke hängt vom Material und von der Temperatur ab. Typische Werte sind in der Nähe von 1 meV.

⁴Norman E. Phillips, Phys. Rev. 114, 676–685 (1959).

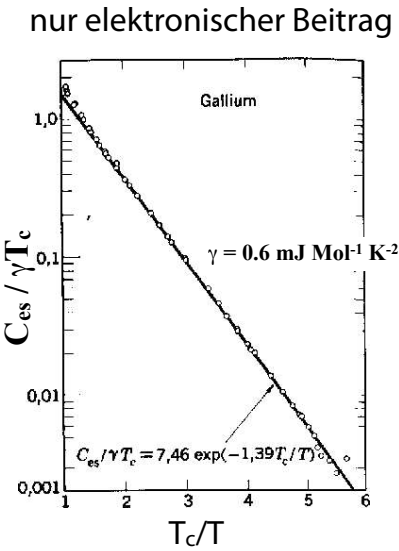


Abbildung 9.18: Spezifische Wärme von Gallium (links) und der elektronische Beitrag (rechts).

Die Breite dieser Lücke nimmt mit zunehmender Temperatur kontinuierlich ab, bis sie an der kritischen Temperatur verschwindet. Da es sich um einen Phasenübergang zweiter Ordnung handelt, ist das Verschwinden nicht abrupt, sondern kontinuierlich. Die Breite dieser Energielücke im Grundzustand steht in einer direkten Beziehung zur kritischen Temperatur: es gilt

$$\Delta(0) = 1,76 k_B T_c.$$

Mit zunehmender Temperatur nimmt die Energielücke ab, und sie verschwindet bei der kritischen Temperatur.

Die Existenz dieser Energielücke zeigt sich auch im Verhalten bei der Einstrahlung von Photonen. Dünne Filme transmittieren Photonen mit einer Energie unterhalb der Energielücke, da diese nicht absorbiert werden können. Erst bei Temperaturen in der Nähe der kritischen Temperatur findet eine Absorption auch für Photonenenergien unterhalb der Energielücke statt. Diese geschieht durch die thermisch über die Lücke angeregten Elektronen.

Ein weiterer Punkt der Phänomenologie ist der Isotopeneffekt auf die Sprungtemperatur: Die kritische

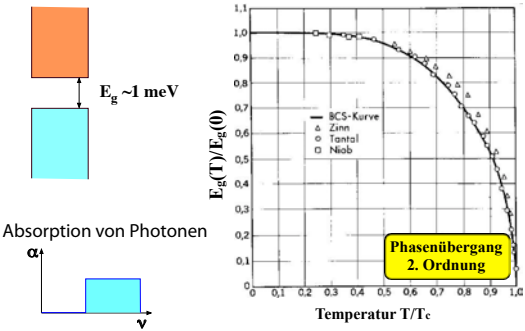


Abbildung 9.19: Energielücke, Temperaturabhängigkeit und Absorptionsspektrum.

Temperatur sinkt mit steigender Masse der Atome:

$$T_c \propto \left(\frac{m}{m_0} \right)^{-n_c}.$$

Der Exponent n_c , mit dem die Temperatur absinkt liegt je nach Material zwischen 0 und 0.5.

Element	n_c	Verbindung	n_c
Zn	0,45	Ru	0,00
Cd	0,32	Os	0,15
Sn	0,47	Mo	0,33
Hg	0,50	Nb ₃ Sn	0,08
Pb	0,49	Zr	0,00

Tabelle 9.1: Exponenten n_c für unterschiedliche supraleitende Elemente

Es existiert eine große Zahl von Materialien, welche unterhalb einer kritischen Temperatur supraleitend werden. In den ersten Jahren nach der Entdeckung der Supraleitung wurden vor allem die elementaren Supraleiter untersucht. Binäre Supraleiter, vor allem Verbindungen mit Nb zeigten jedoch bessere Eigenschaften und besitzen höhere kritische Parameter. In den Jahren 1986-1993 wurden eine Reihe von Verbindungen entdeckt, welche alle CuO enthalten und Sprungtemperaturen im Bereich von bis zu 135 K aufweisen. Diese sogenannten Hoch-Temperatur Supraleiter können auch mit flüssigem Stickstoff supraleitend gemacht werden, was für technische Anwendungen erhebliche Vorteile bringt.

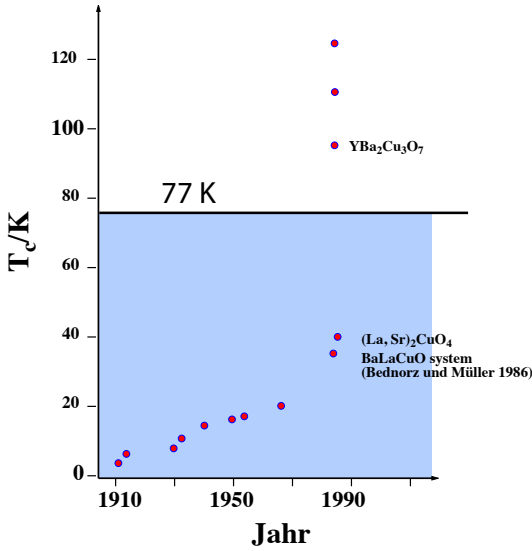


Abbildung 9.20: Maximale kritische Temperatur als Funktion der Zeit.

9.2 Theoretische Ansätze (phänomenologisch)

9.2.1 Stabilisierungsenergie

Unterhalb der kritischen Temperatur ist der supraleitende Zustand offenbar stabiler als der normal leitende Zustand. Wir wählen für die folgende Diskussion eine Energieskala, auf der die freie Energie des normalleitenden Zustandes verschwindet, $F_n = 0$, während diejenige des supraleitenden Zustandes am Nullpunkt um die Stabilisierungsenergie darunter liegt, $F_s = F_{stab}$.

Die Gesamtenergie des Zustandes hängt jedoch auch vom äußeren Magnetfeld $\vec{B}_a$ ab. Die Energiedichte eines magnetisierten Systems beträgt

$$w_{mag} = - \int_0^B \vec{M} \cdot d\vec{B}_a.$$

Die Magnetisierung des normalleitenden Zustands ist vernachlässigbar, im supraleitenden Zustand beträgt sie $\vec{M} = -\vec{B}_a/\mu_0$. Somit steigt die Energie des supraleitenden Zustandes im Magnetfeld um

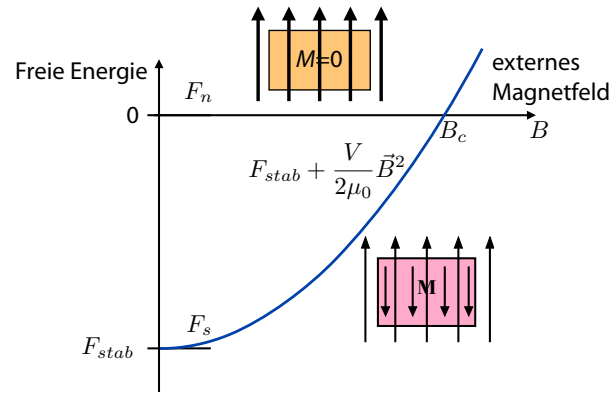


Abbildung 9.21: Energie des normalleitenden Zustandes (F_n) und des supraleitenden Zustandes (F_s) als Funktion der Stärke des externen Magnetfeldes.

$$\begin{aligned} W &= -V \int_0^{B_c} \vec{M} \cdot d\vec{B}_a = \frac{V}{\mu_0} \int_0^{B_c} \vec{B}_a \cdot d\vec{B}_a \\ &= \frac{V}{2\mu_0} \vec{B}_c^2. \end{aligned}$$

Beim kritischen Feld B_c sind der supraleitende Zustand und der normal leitende Zustand im Gleichgewicht, $F_n = F_s(B_c)$. Das bedeutet, dass die Energie der Magnetisierung im kritischen Feld gerade gleich der Stabilisierungsenergie des supraleitenden Zustandes sein muss:

$$F_s(B_c) = F_n(B_c) = F_{stab} + \frac{V}{2\mu_0} \vec{B}_c^2 = 0,$$

d.h. wir finden die Beziehung zwischen der Stabilisierungsenergie und dem kritischen Feld

$$F_{stab} = -\frac{V}{2\mu_0} \vec{B}_c^2. \quad (9.1)$$

Da das kritische Feld mit abnehmender Temperatur zunimmt, können wir daraus schließen, dass auch die Stabilisierungsenergie mit abnehmender Temperatur zunimmt.

9.2.2 Modell der 2 Flüssigkeiten

Eine erste mathematische Beschreibung der Supraleitung liefert die London-Theorie⁵. Sie ist eine phänomenologische Beschreibung, d.h. sie liefert keine mikroskopische Grundlage, sondern lediglich eine mathematische Beschreibung der Phänomene.

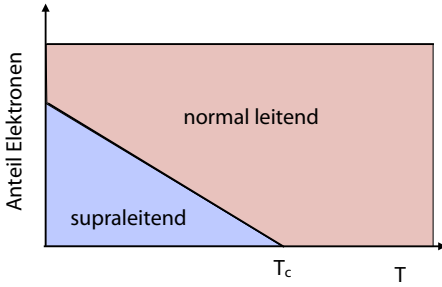


Abbildung 9.22: Das Modell der zwei Flüssigkeiten.

Die Elektronen des Supraleiters können unterhalb der kritischen Temperatur zu zwei „Flüssigkeiten“ zugeteilt werden, einer normal leitenden Flüssigkeit und einer supraleitenden. An der kritischen Temperatur gehört nur ein infinitesimaler Teil der Elektronen zur supraleitenden Flüssigkeit, aber dieser Teil nimmt bei abnehmender Temperatur zu. Ein völlig analoges Modell wird für die Beschreibung der Suprafluidität benutzt.

Der supraleitende Anteil besteht aus Cooper-Paaren ($\rightarrow$ 9.3.2). Der entsprechende quantenmechanische Grundzustand ist nur abhängig von der Relativkoordinate der beiden Elektronen, d.h. er ist räumlich konstant. Die Dichte der Cooper-Paare, welche auch als Ordnungsparameter bezeichnet wird, ist damit räumlich konstant, außer in der Nähe von Grenzflächen oder Flussschläuchen.

Fließt ein Strom im Supraleiter oder wird ein externes Magnetfeld angelegt, so erhält der Ordnungsparameter eine Struktur. Wenn wir davon ausgehen, dass die Maxwell-Gleichungen auch für Supraleiter gültig sein sollen, dann muss das Ausstoßen des Magnetfeldes durch die entgegen gesetzte Magnetisierung des Systems mit einem Oberflächenstrom ver-

bunden sein. Wird das äußere Feld durch ein Vektorpotenzial $A(r)$ beschrieben, so ergibt sich die supraleitende Stromdichte aus dem Ordnungsparameter mit Hilfe des Impulsoperators wie folgt:

$$\begin{aligned} j &= q \langle v \rangle = \frac{q}{m} \langle p \rangle \\ &= \frac{q}{m} \Psi^* \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - 2qA \right) \Psi. \end{aligned}$$

Dies ist die übliche quantenmechanische Form für einen Strom, der durch Teilchen mit Ladung $2e$ und Masse $2m$ hervorgerufen wird.

9.2.3 London-Gleichung

Wir gehen jetzt davon aus, dass der Betrag $|\Psi|$ des Ordnungsparameters konstant ist und nur die Phase φ variiert. Mit dieser zusätzlichen Annahme reduziert sich der Ausdruck für den Strom zu

$$\begin{aligned} j &= -\frac{1}{m} [q^2 A - q\hbar \nabla \varphi] |\Psi|^2 \\ &= -\frac{n}{m} [q^2 A - q\hbar \nabla \varphi]. \end{aligned} \quad (9.2)$$

Dabei bezeichnet n die Dichte der Teilchen, q ihre Ladung, und m ihre Masse. Diese „London-Gleichung“ betrachten wir als heuristischen Ausgangspunkt für die weiteren Überlegungen. Für das Vektorpotenzial muss die „London-Eichung“ verwendet werden:

$$\text{div} \vec{A} = 0, \quad \vec{A}_\perp = 0.$$

Die erste Bedingung entspricht der Coulomb-Eichung. $A_\perp$ bezeichnet die Komponente senkrecht zur Oberfläche. Die zweite Bedingung stellt sicher, dass kein Strom senkrecht zur Oberfläche fließt.

Wir bilden auf beiden Seiten von Gleichung (9.2) die Rotation und erhalten

$$\text{rot} \vec{j} = -\frac{nq^2}{m} \vec{B}.$$

Wir schreiben das um mit Hilfe der Größe

$$\lambda_\ell^2 = \frac{m}{\mu_0 n q^2}.$$

⁵Fritz Wolfgang London (1900 - 1954) und Heinz London (1907 - 1970)

Diese Proportionalitätskonstante hat die Dimension $[\lambda_\ell] = \text{m}$. Damit wird der Ausdruck zu

$$\text{rot} \vec{j} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_\ell^2} \vec{B}. \quad (9.3)$$

Wir benutzen außerdem die Maxwell-Gleichung

$$\text{rot} \vec{B} = \mu_0 \vec{j},$$

und bilden auf beiden Seiten die Rotation

$$\begin{aligned} \text{rot rot} \vec{B} &= \text{grad div} \vec{B} - \nabla^2 \vec{B} = -\nabla^2 \vec{B} \\ &= \mu_0 \text{rot} \vec{j}. \end{aligned}$$

Zusammen mit der London-Gleichung (9.3) ergibt dies

$$\nabla^2 \vec{B} = \frac{\vec{B}}{\lambda_\ell^2}. \quad (9.4)$$

Die einzige ortsunabhängige Lösung dieser Gleichung ist die triviale Lösung, d.h. das Feld verschwindet, wie es im Innern eines Supraleiters der Fall ist. Dies erklärt bereits den Meissner-Effekt: das Feld wird aus dem Innern des Supraleiters ausgestoßen.

9.2.4 Eindringtiefe

Für eine ebene Grenzfläche senkrecht zur x -Achse lautet Gleichung (9.4)

$$\lambda_\ell^2 \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial x^2} = \vec{B}.$$

Für den supraleitenden Halbraum $x > 0$ ergibt sich damit auch eine nichttriviale Lösung mit

$$\vec{B} = \vec{B}_0 e^{-x/\lambda_\ell}.$$

Der Parameter λ_ℓ stellt demnach die Abfallrate, resp. die Eindringtiefe des äußeren Feldes dar.

Typische Werte für die Eindringtiefe liegen im Bereich zwischen 10 und 100 nm.

Bei Filmen, die dünner als die Eindringtiefe sind, ist offenbar die Magnetisierung kleiner als in Volumenkristallen. Weil die Energie, die der Supraleiter aufbringen muss, um das Feld auszustoßen, proportional zur Magnetisierung ist, muss das äußere

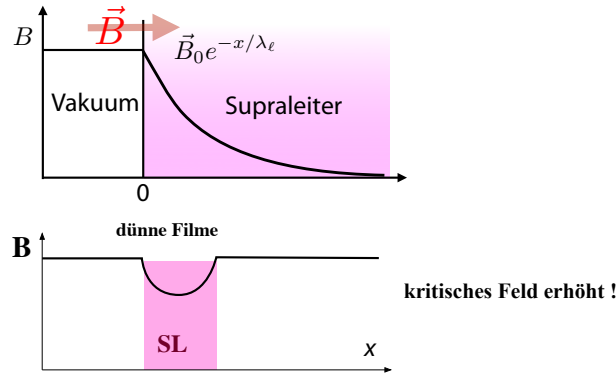


Abbildung 9.23: Eindringen des Magnetfeldes in Volumensupraleiter und in dünne Schichten.

Metall	ξ_0/nm	λ_L/nm	λ_L/ξ_0
Sn	230	34	0,16
Al	1600	16	0,01
Pb	83	37	0,45
Cd	760	110	0,14
Nb	38	39	1,02

Abbildung 9.24: Kohärenzlänge ξ_0 und Eindringtiefe λ_L für unterschiedliche Supraleiter.

Feld in diesem Fall größer werden, bis die Stabilisierungsenergie des Supraleiters kompensiert ist und der supraleitende Zustand instabil wird. Damit steigt die Energie dieser Materialien erst bei höheren Feldern auf die Stabilisierungsenergie an und das kritische Feld ist deshalb höher.

9.2.5 Shubnikov-Phase

Die geringere Magnetisierung in dünnen Filmen bedeutet, dass die Gesamtenergie des supraleitenden Zustandes geringer ist. Das gleiche passiert in einem Typ II Supraleiter in der Shubnikov-Phase: das Magnetfeld dringt teilweise ein, die Magnetisierung bleibt geringer und der supraleitende Zustand bleibt bis zu sehr starken Feldern erhalten. Ob ein solches Verhalten auftritt, hängt davon ab, wie lang die Kohärenzlänge im Vergleich zur Eindringtiefe ist. Mit einem einfachen Modell kann man zeigen, dass ein

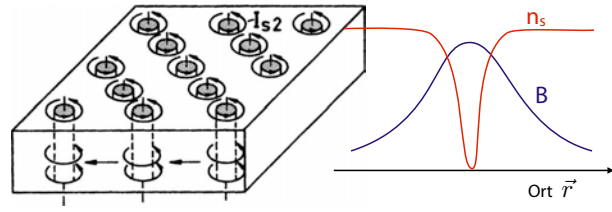


Abbildung 9.25: Verlauf des Ordnungsparameters n_s in der Nähe eines Fluss Schlauches in einem Typ II Supraleiter.

teilweises Eindringen energetisch günstig ist, wenn $\xi < \lambda\sqrt{2}$. Dies wird auch bei Typ II Supraleitern beobachtet.

Die Eindringtiefe ist indirekt proportional zur Wurzel der Dichte von Cooper-Paaren. Da diese mit zunehmender Temperatur abnimmt und an der kritischen Temperatur verschwindet, divergiert die Eindringtiefe, in erster Näherung nach

$$\frac{\lambda(T)}{\lambda(0)} = \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4}}.$$

Somit kann das Magnetfeld in der Nähe der kritischen Temperatur immer weiter eindringen.

9.2.6 Pippard'sche Kohärenzlänge

Diese Behandlung der Eindringtiefe geht davon aus, dass die Stromdichte überall proportional zum Vektorpotenzial sei. Dies ist aber nur möglich wenn sich das Vektorpotenzial langsam ändert. Allzu schnelle Änderungen würden eine starke Erhöhung der kinetischen Energie bedingen.

1953 zeigte Pippard⁶, dass eine minimale Distanz existiert, über die das System einer Änderung des äußeren Feldes folgen kann, die Kohärenzlänge ξ_0 . Man erhält einen Wert für die Kohärenzlänge aus der BCS-Theorie:

$$\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi \mathcal{E}_g}.$$

Dieser Ausdruck gilt nur für reine Supraleiter. Sind sie verunreinigt, wird die Kohärenzlänge kürzer, da

in diesem Fall die kinetische Energie der Elektronen bereits höher ist. Die Verkürzung der Kohärenzlänge lässt sich am besten durch die freie Weglänge ℓ der Elektronen im Normalzustand parametrisieren. Für stark verunreinigte Supraleiter variiert die Kohärenzlänge wie

$$\xi = \sqrt{\xi_0 \ell}.$$

Die Eindringtiefe hingegen nimmt mit der Wurzel aus der mittleren freien Weglänge ab

$$\lambda = \lambda_\ell \sqrt{\frac{\xi_0}{\ell}},$$

so dass

$$\frac{\lambda}{\xi} = \kappa = \frac{\lambda_\ell}{\ell}.$$

Dieses Verhältnis zwischen Eindringtiefe und Kohärenzlänge ist der wichtigste Parameter für die Unterscheidung zwischen Typ I und Typ II Supraleitern. Für kleine Eindringtiefen, resp. große Kohärenzlängen, d.h. $\kappa < 1$, findet man Typ I Supraleiter, für $\kappa > 1$ eher Typ II Supraleiter.

9.2.7 Ginsburg-Landau Ordnungsparameter

In der London'schen Theorie wurde angenommen, dass die Dichte der Cooper-Paare homogen sei, also nicht vom Ort abhängt. Diese Einschränkung wird durch die Ginsburg-Landau Theorie aufgehoben.

Schon vor der London-Gleichung zeigten Ginsburg⁷ und Landau, dass der supraleitende Zustand durch einen komplexen Ordnungsparameter $\Psi(\vec{r})$ beschrieben werden kann, der oberhalb der kritischen Temperatur T_c verschwindet. Er entspricht im Wesentlichen der Zustandsfunktion eines Cooper-Paars; die Ortsabhängigkeit bezieht sich auf den Massenschwerpunkt der beiden Elektronen. Die Zustandsfunktion kann also auch geschrieben werden als

$$\Psi(\vec{r}) = \sqrt{n_s(\vec{r})} e^{i\varphi(\vec{r})},$$

⁶Alfred Brian Pippard (1920 - 2008)

⁷Witali Lasarewitsch Ginsburg (1916 - 2009)

mit $n_s = |\Psi(\vec{r})|^2$ als Dichte der Cooper-Paare. Abgesehen von dieser Normierung verhält sich Ψ wie eine quantenmechanische Zustandsfunktion.

In der Ginsburg-Landau Theorie werden die thermodynamischen Größen als Funktion dieser Zustandsdichte ausgedrückt, wobei eine Reihenentwicklung verwendet wird und dies nach dem zweiten Term abgebrochen wird. So ist die Enthalpie pro Volumen g_s des supraleitenden Zustandes

$$g_s = g_n + \alpha |\Psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4.$$

Hier stellen α und β Entwicklungskoeffizienten dar.

Oberhalb der kritischen Temperatur gilt $\alpha = \beta = 0$. Unterhalb von T_c wird die Zustandsdichte $|\Psi^2|$ dadurch bestimmt, dass die Enthalpie als Funktion von $|\Psi^2|$ ein Minimum annimmt. Somit ist

$$\frac{\partial g_s}{\partial |\Psi|^2} = 0 = \alpha + \beta |\Psi_\infty|^2 \rightarrow |\Psi_\infty|^2 = -\frac{\alpha}{\beta}.$$

Hier bezieht sich Ψ_∞ auf den Zustand im Inneren eines supraleitenden Materials, weit von einer Grenzfläche, so dass magnetische Felder keine Rolle spielen. Aus der Stabilisierungsenergie (9.1) kennen wir

$$g_s - g_n = -\frac{1}{2\mu_0} B_c^2.$$

Somit muss

$$\alpha = -\frac{1}{2\mu_0} \frac{B_c^2}{|\Psi_\infty|^2} \quad \beta = \frac{1}{\mu_0} \frac{B_c^2}{|\Psi_\infty|^4}$$

sein.

9.2.8 GL-Kohärenzlänge

Ändert sich der Ordnungsparameter als Funktion des Ortes, besitzt also $|\Psi|$ einen Gradienten, so entspricht dies einer kinetischen Energie, welche ebenfalls zur Gesamtenergie beiträgt. Sie kann geschrieben werden als

$$\Delta g_{kin} = \frac{1}{2m_s} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e_s \vec{A} \right) \Psi \right|^2.$$

Hier bezeichnen e_s und m_s Ladung und Masse der Cooper-Paare. Berücksichtigt man diesen Beitrag zur

Gesamtenergie, so wird die räumliche Änderung des Ordnungsparameters beschränkt, da eine schnelle Änderung des Ordnungsparameters einer hohen kinetischen Energie entsprechen würde.

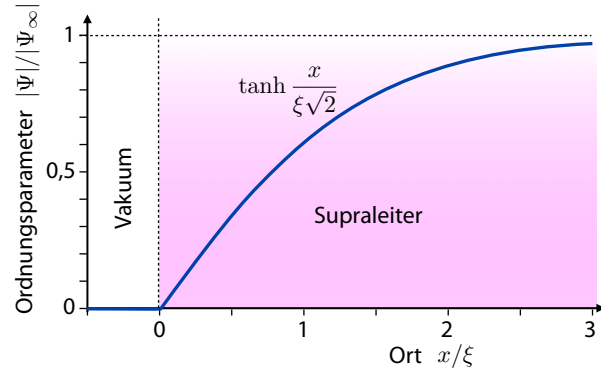


Abbildung 9.26: Anstieg des Ginsburg-Landau Ordnungsparameters von der Grenzfläche bei $x = 0$.

Im Bereich einer Grenzfläche erhält man eine Lösung für den Ordnungsparameter als

$$\frac{|\Psi|}{|\Psi_\infty|} = \tanh \frac{x}{\xi\sqrt{2}}.$$

mit der Kohärenzlänge

$$\xi = \frac{\hbar}{\sqrt{2m_s}|\alpha|}$$

als kürzeste Distanz, über die sich der Ordnungsparameter wesentlich ändern kann.

Da sich sämtliche Cooper-Paare im gleichen Zustand befinden, genügt eine Funktion zur Beschreibung des gesamten supraleitenden Zustandes. Da die Relativkoordinate der beiden Elektronen nicht enthalten ist, kann dieser Ordnungsparameter nur Phänomene beschreiben, deren räumliche Variation langsamer ist als die Ausdehnung des Cooper-Paars.

9.2.9 Fluss-Quantisierung

Aus der Tatsache, dass der Ordnungsparameter eine eindeutige quantenmechanische Zustandsfunktion ist, folgt, dass der magnetische Fluss durch einen

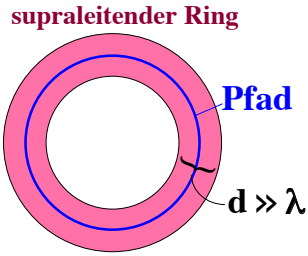


Abbildung 9.27: Geschlossener Pfad in einem supraleitenden Ring.

supraleitenden Ring nur ganzzahlige Vielfache des magnetischen Flussquants betragen kann.

Wir betrachten dafür einen Ring eines supraleitenden Materials, wie in Abb. 9.27 gezeigt. In diesem Ring betrachten wir einen geschlossenen Pfad P , welcher einmal um das Loch läuft und berechnen das Integral des Stromes entlang dieses Pfades. In einem Supraleiter kann ein Strom nur an der Oberfläche existieren. Wenn der Pfad genügend tief im Inneren des Materials liegt, muss also der Strom überall verschwinden und damit auch das Integral des Stroms entlang des Weges. Mit Gleichung (??) für die Stromdichte können wir somit das Integral berechnen

$$\int_P \vec{j} \cdot d\vec{\ell} = -|\Psi|^2 \int_P \left[2e^2 \vec{A} + e\hbar \vec{\nabla} \varphi \right] d\ell = 0.$$

Wir integrieren zunächst den ersten Term. Aus dem Satz von Stokes erhalten wir

$$\int_P \vec{A} \cdot d\vec{\ell} = \int \vec{\nabla} \times \vec{A} dS = \int \vec{B} \cdot d\vec{S} = \Phi,$$

wobei Φ den magnetischen Fluss durch den Ring darstellt.

Da der Ordnungsparameter eine eindeutige Funktion des Ortes ist, muss seine Phase entlang dem geschlossenen Weg um ein Vielfaches von 2π ändern,

$$\int \vec{\nabla} \varphi \cdot d\vec{\ell} = \Delta \varphi = 2\pi n,$$

mit n eine ganze Zahl. Damit erhalten wir

$$|\Phi| = \frac{n\hbar}{2e} = n\Phi_0$$

mit

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.0679 \cdot 10^{-15} \text{ Tm}^2.$$

Die Größe Φ_0 wird als Flussquant bezeichnet. Wie bereits bei der Diskussion der Typ-II Supraleiter gezeigt, können diese auch experimentell beobachtet werden (siehe Abb. 9.13). Man verwendet dafür kleine ferromagnetische Teilchen. Die Beobachtung der Flussquanten ist eine der wichtigsten Hinweise darauf, dass die Beschreibung mit Hilfe eines Ordnungsparameters sinnvoll ist. Jeder eingeschlossene magnetische Fluss wird von einem Dauerstrom im Supraleiter eingeschlossen.

9.3 Skizze der BCS-Theorie

Die bisher vorgestellten Modelle waren rein phänomenologisch, sie machten keine Aussagen über die mikroskopische Natur der Supraleitung. Eine solche mikroskopische Theorie wurde 1957 von John Bardeen, Leon Neil Cooper und John Robert Schrieffer (BCS) vorgestellt⁸. Eine vollständige Behandlung der BCS-Theorie ist recht aufwendig und bietet Stoff für ein ganzes Semester. Hier ist deshalb nur Platz für eine Skizze.

9.3.1 Elektron-Phonon Streuung

Aus experimentellen Beobachtungen wusste man, dass die Elektronen in Supraleitern Paare bilden, welche die Träger des Superstroms darstellen. Es muss demnach eine anziehende Kraft zwischen den Elektronen geben, welche die Coulomb-Abstoßung überwindet. Wie wir bei der Diskussion der quasi-freien Elektronen gesehen hatten, kann die Wechselwirkung von Elektronen mit dem Gitter zu einer Erniedrigung der Energie führen. In ähnlicher Weise kann die Wechselwirkung eines Elektronenpaares mit dem Gitter zu einer Erniedrigung der Energie des Paarzustandes führen, so dass die Elektronen eine effektive anziehende Wechselwirkung zeigen. Man

⁸Phys. Rev. 106, 162 - 164 (1957); Phys. Rev. 108, 1175 (1957).

kann diesen Effekt als Über-Abschirmung verstehen oder so, dass eines der Elektronen das Gitter deformiert und das andere Elektron diese Gitterdeformation benutzt um seine Energie zu erniedrigen.

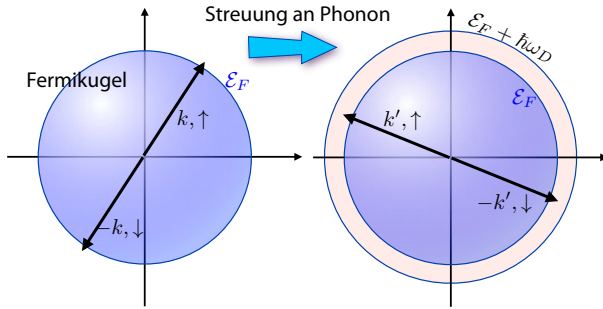


Abbildung 9.28: Streuung eines Elektronenpaares mit einem Phonon.

1952 zeigte Herbert Fröhlich⁹, dass Phononen zwischen Elektronen eine anziehende Wechselwirkung vermitteln können. Dafür müssen die beiden Elektronen entgegengesetzten Impuls haben, also $\vec{k}_1 = -\vec{k}_2$. In Abb. 9.28 ist angenommen, dass diese sich in einem Singulett-Zustand befinden, so dass der Raumteil der Zustandsfunktion symmetrisch ist. Da der Gesamtimpuls verschwindet, kann das Elektronenpaar leicht in einen anderen Zustand übergehen, bei dem die beiden Wellenvektoren wiederum entgegengesetzt sind, $\vec{k}'_1 = -\vec{k}'_2$, so dass der Gesamtimpuls wiederum verschwindet. Dieser Prozess kann aber nur stattfinden, wenn die Wellenvektoren innerhalb einer dünnen Schicht oberhalb der Fermienergie $\mathcal{E}_F$ liegen, bis maximal zur Energie $\mathcal{E}_F + \hbar\omega_D$, wobei ω_D die Debye-Frequenz darstellt. Im Innern der Fermikugel stehen keine freien Zustände für die Streuung zur Verfügung, und die Phononen, welche erzeugt werden, können maximal die Debye-Energie $\hbar\omega_D$ besitzen. Diese liegt typischerweise bei ≈ 10 meV, ist also um mehrere Größenordnungen kleiner als die Fermi-Energie. Dementsprechend ist die Skizze in Abb. 9.28 nicht maßstabsgetreu. Der verschwindende Gesamtimpuls des Paares sorgt dafür, dass beide Endzustände des Streuprozesses in dieser dünnen Schale liegen.

9.3.2 Cooper Paare

Die resultierende Wechselwirkung ist zu klein, um für isolierte Elektronenpaare zu einer bindenden Wechselwirkung zu führen. In einem Supraleiter kommt aber ein kollektiver Effekt der übrigen Elektronen im gleichen Band hinzu: alle Orbitale unterhalb der Fermi-Energie sind besetzt. Leon Cooper zeigte 1956¹⁰, dass diese Anziehung, auch wenn sie nur schwach ist, einen gebundenen Zustand erzeugen kann, dessen Energie unterhalb der Fermienergie liegt. Die resultierenden gebundenen Paare von Elektronen, welche jeweils einen Gesamtspin von 0 und einen Gesamtimpuls von 0 haben, werden deshalb Cooper-Paare genannt.

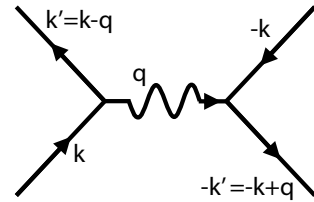


Abbildung 9.29: Wechselwirkung durch Emission und Absorption eines Phonons.

Wie in Abb. 9.29 gezeigt, kann der Prozess als Emission und Absorption eines Phonons verstanden werden. Eine solche Wechselwirkung erzeugt aus den beteiligten Zweielektronenzuständen zwei neue Zustände, von denen die Energie des einen abgesenkt wird.

Wenn wir berücksichtigen, dass durch alle möglichen Phononen praktisch alle Paarzustände an der Fermifläche aneinander gekoppelt werden, kann die resultierende Energiereduktion geschrieben werden als

$$\mathcal{E}_p \approx -2\hbar\omega_D e^{-1/UD(\mathcal{E}_F)}.$$

Hier bezeichnet U die Stärke der Elektron-Phonon Wechselwirkung und $D(\mathcal{E}_F)$ die Zustandsdichte an der Fermioberfläche. Dadurch bildet sich ein gekoppelter Paar-Zustand, was einer anziehenden Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen entspricht. In diesem gebundenen Zustand besitzen die

⁹Proc. Royal Soc. London A215, 291–298 (1952).

¹⁰Phys. Rev. 104, 1189 (1956).

einzelnen Elektronen keinen eigenen Impuls mehr. Stattdessen enthält der gebundene Zustand alle Paare von entgegengesetzten Impulsvektoren. Dieser Zustand besitzt deshalb die Symmetrie eines s -Orbitals, man spricht von s -Wellen Paarung.

Da dieser Zustand unterhalb der Fermienergie liegt, können alle Elektronen in der Nähe der Fermikante ihre Energie erniedrigen, indem sie sich zu Paaren verbinden. Man sagt deshalb, dass das freie Elektronengas instabil ist und (teilweise) in den supraleitenden Zustand kondensiert. Da der Paarzustand ein Boson beschreibt, gilt dafür kein Ausschließungsprinzip. Alle Paare können somit in den gleichen Zustand kondensieren. Die Wellenpakete der Cooper-Paare haben eine Ausdehnung von $\approx 1 \mu\text{m}$. Somit befinden sich auch innerhalb eines Paares sehr viele andere einzelne und gepaarte Elektronen.

Da die Wechselwirkung durch Phononen vermittelt wird, hängt sie auch von der Masse der Atomkerne ab - dies erklärt den Isotopeneffekt. Die Stärke der Wechselwirkung hängt auch von der Stärke des periodischen Potenzials ab: ist dieses nur schwach, wie in den guten Leitern Kupfer, Silber oder Gold, so werden sie erst bei sehr tiefen Temperaturen oder gar nicht supraleitend. Ist die Wechselwirkung stark, so tritt Supraleitung schon bei höheren Temperaturen auf. Unterdrückt wird die Supraleitung außerdem durch magnetische Verunreinigungen, da diese den Spin-Singulett Zustand ändern können.

9.3.3 Paarzustand

Die Grundlage der BCS-Theorie ist ein Zweielektronenzustand. Dieser muss bei Vertauschung der beiden Elektronen antisymmetrisch sein. Bei parallelen Spins ist die Austauschenergie zu groß, so dass wir lediglich Singulett-Zustände betrachten müssen. Da hier der Spinteil antisymmetrisch ist, muss der Raumteil der Wellenfunktion symmetrisch sein. Wir schreiben ihn in einem Koordinatensystem, das an den Schwerpunkt gekoppelt ist als

$$\Phi(r - r') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \chi(\vec{k}) e^{i\vec{k}(r-r')}.$$

$\chi(\vec{k})$ stellt hier einen (kontinuierlichen) Entwicklungskoeffizienten dar. Da alle Zustände unterhalb

der Fermi-Energie besetzt sind muss aufgrund des Pauli-Prinzips gelten

$$\chi(\vec{k}) = 0 \text{ für } k < k_F.$$

Wir setzen weiter voraus, dass das Gitter eine attraktive Wechselwirkung zwischen verschiedenen Zweielektronen Zuständen existiert. Der übliche Ansatz für den Wechselwirkungsoperator ist

$$V(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = -V_0,$$

falls beide Zustände innerhalb eines Energiebandes $\hbar\omega_D$ oberhalb der Fermikante liegen, wobei ω_D die Debye-Frequenz ist. Innerhalb dieses Bereiches wird die Wechselwirkung als konstant angenommen.

Die N Elektronen, welche den makroskopischen Quantenzustand bilden, können in einer Zustandsfunktion zusammengefasst werden, welcher als Produkt von $N/2$ identischen 2-Elektronenfunktionen geschrieben werden kann:

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}_{1s_1}, \dots, \vec{r}_{Ns_N}) &= \Phi(\vec{r}_{1s_1}, \vec{r}_{2s_2}) \\ &\dots \Phi(\vec{r}_{N-1s_{N-1}}, \vec{r}_{Ns_N}). \end{aligned}$$

Dieser Zustand muss noch antisymmetrisch gemacht werden bezüglich Austausch von zwei Elektronen:

$$\Psi_{BCS} = \mathcal{A}(\Psi).$$

Die Paarzustände Φ sind Singulett-Zustände, d.h. die Elektronen haben entgegengesetzten Spin. Da sich alle Paare im gleichen Zustand befinden, kann ein einzelnes Elektron seinen Zustand nicht ändern. Streuprozesse werden dadurch unterdrückt und der elektrische Widerstand verschwindet.

9.3.4 Energielücke

Eine geeignete Funktion $\chi(\vec{k})$ definiert einen gebundenen Zustand mit Energie

$$\mathcal{E} = 2\mathcal{E}_F - \Delta,$$

d.h. die Energie des Zustandes liegt um Δ unterhalb der Energie der unabhängigen Elektronen. Da

die gepaarten Elektronen sich in einem Singulett-Zustand befinden, verhalten sie sich jetzt wie Bosonen, d.h. es kann sich eine große Zahl von Paaren in diesem Zustand befinden. Die gebundenen Elektronenpaare tragen gleichzeitig zu einer Stabilisierung der Bindungsenergie bei. Dadurch wird der Fermi-See instabil: je mehr Elektronen kondensieren, desto stabiler wird der gebundene Zustand. Thermische Anregungen führen hingegen zu einer Aufspaltung der Elektronenpaare. Deshalb befinden sich bei der kritischen Temperatur nur wenige Elektronen im gebundenen Zustand; bei tieferen Temperaturen nimmt ihr Anteil zu.

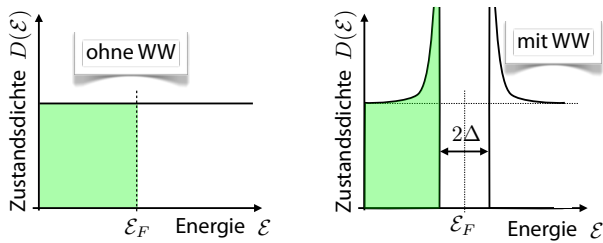


Abbildung 9.30: Energielücke an der Fermikante.

Um die Fermienergie öffnet sich eine Energielücke der Breite 2Δ . Beim absoluten Nullpunkt ist ihre Breite

$$2\Delta(0) = 3,52 k_B T_c.$$

Um ein Cooper-Paar aufzubrechen, muss genügend Energie vorhanden sein, um die beteiligten Elektronen über die Energielücke anzuheben. Dadurch werden Streuprozesse sehr unwahrscheinlich und der Stromfluss ist verlustfrei. Dies entspricht wiederum dem Modell zweier Flüssigkeiten, wobei der Anteil der Superflüssigkeit bei tiefen Temperaturen ansteigt. Durch die Stabilisierung steigt die Größe der Energielücke bei tiefen Temperaturen.

9.3.5 Die wichtigsten Resultate

- Eine anziehende Wechselwirkung zwischen Elektronen kann zu einem Grundzustand führen, der von den angeregten Zuständen durch eine Energielücke getrennt ist. Die Existenz eines kritischen Feldes, sowie die thermodyna-

mischen Eigenschaften der Supraleiter werden durch diese Energielücke bestimmt.

- Man kann die Sprungtemperatur T_c aus der Debye-Temperatur θ , der anziehenden Elektron-Gitter Wechselwirkung U und der Zustandsdichte $D(E_F)$ an der Fermikante abschätzen als

$$T_c = 1,14 \theta e^{-\frac{1}{UD(E_F)}}$$

oder

$$\frac{\Delta(0)}{k_B T_c} = 1,76.$$

Dies bedeutet, dass bei jeder Kopplungsstärke ein Übergang zu einem supraleitenden Zustand stattfindet, dass aber die Temperatur sehr niedrig sein kann.

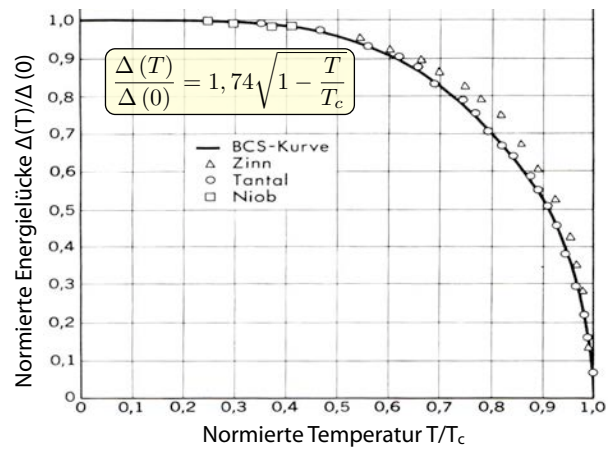


Abbildung 9.31: Normierte Energielücke als Funktion der Temperatur.

- Die Energielücke variiert in der Nähe der kritischen Temperatur T_c wie

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} = 1,74 \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}}.$$

- Der magnetische Fluss durch einen supraleitenden Ring ist quantisiert, wobei die Ladungseinheit $-2e$ beträgt.
- Die Energielücke führt zu einem exponentiellen Absinken der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen.

- Die BCS Theorie erklärt den Meissner-Ochsenfeld Effekt.
- Sie erklärt die Temperaturabhängigkeit der kritischen Feldstärke.

9.4 Resultate und Anwendungen

9.4.1 Leitfähigkeit

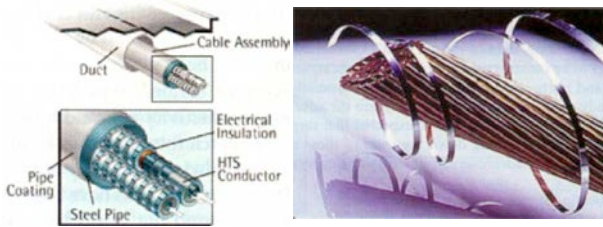


Abbildung 9.32: Supraleitende Drähte.

Die verlustfreie Leitung von elektrischem Strom ist eine der Eigenschaften der Supraleiter, die am schwierigsten aus der mikroskopischen Theorie zu erhalten sind. Qualitative Argumente dafür sind

- Das Auftreten einer Energielücke führt dazu, dass kleine Streuenergien keine leeren Zustände finden.
- Ein Strom in einem Supraleiter entspricht einer gleichzeitigen Schwerpunktsbewegung aller Cooper-Paare. Ein Stoß mit Phononen oder mit einem Gitterfehler kann diesen Zustand nur verändern wenn es die Schwerpunktsbewegung aller Cooper-Paare gleichzeitig verändert. Dies benötigt aber eine sehr große Energie, so dass dieser Prozess extrem ineffizient wird und die Streuzeit für alle praktischen Belange unendlich wird.

Im Modell freier Elektronen beträgt die Leitfähigkeit

$$\sigma = ne^2 \frac{\tau}{m}.$$

In einem idealen Supraleiter ist die Streuzeit τ und somit auch die Leitfähigkeit unendlich.

Natürlich kann man nicht beweisen, dass die Streuzeit unendlich. Bei Supraleitern wird die Streuzeit sehr lang. Dies kann man auf zwei Arten verstehen:

Um diesen Grenzübergang besser zu verstehen, ist es sinnvoll, die Leitfähigkeit im Frequenzraum zu betrachten, also den Strom, der als Antwort auf eine Wechselspannung fließt. Da die Ladungsträger auch in einem Supraleiter beschleunigt werden müssen, ist die Leitfähigkeit für einen Wechselstrom nicht unendlich, sondern rein imaginär: der Strom folgt der Spannung mit einer zeitlichen Verzögerung. In einem idealen Supraleiter sind die Relaxationszeiten unendlich lang. Die AC-Leitfähigkeit wird dann

$$\sigma(\omega) = in_s \frac{e^2}{m\omega},$$

wobei n_s die Dichte der Cooper-Paare beschreibt.

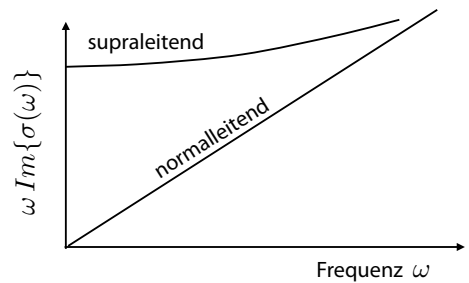


Abbildung 9.33: Dispersion der Leitfähigkeit.

Wenn wir die Größe

$$\omega \Im \{ \sigma(\omega) \} = n_s \frac{e^2}{m}$$

gegen die Frequenz auftragen, sollten wir eine Konstante erhalten. Durch nichtideales Verhalten können zusätzliche Terme hinzukommen, welche eine gewisse Variation ergeben; trotzdem bleibt für den Grenzwert $\omega \rightarrow 0$ ein endlicher Wert übrig, im Gegensatz zum Verhalten eines Normalleiters. Dies ist die beste Möglichkeit, um zu zeigen, dass Ströme dissipationsfrei fließen können.

Wird die Frequenz hoch genug, so können Cooper-Paare aufgebrochen werden, indem Photonen absorbiert werden und die Cooper-Paare über die Energielücke gehoben werden.

9.4.2 Tunnel-Kontakte

Zu den wichtigsten Anwendungen von Supraleitern gehören Anordnungen, bei denen zwei Supraleiter

durch eine dünne Schicht eines Isolators getrennt sind. Diese Schicht wirkt wie eine Potenzialbarriere für die Elektronen. Ist sie dünn genug, im Bereich von wenigen nm, so können die Elektronen durch diese Barriere hindurch tunneln. Wir gehen im Folgenden davon aus, dass dieser Tunnelprozess elastisch ist, dass also keine Stöße stattfinden, und damit die Energie der Elektronen vor und nach dem Tunnelprozess die gleiche ist.

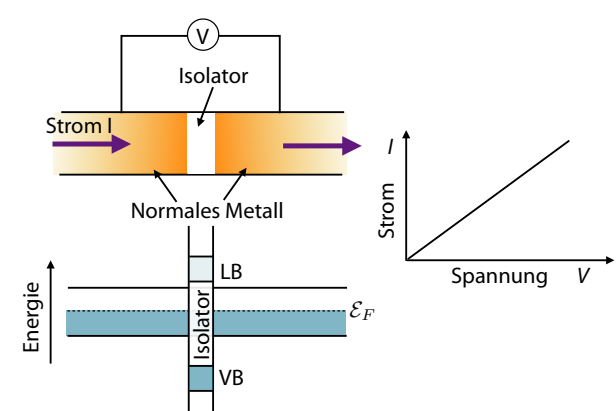


Abbildung 9.34: Tunnelkontakt zwischen zwei Normalleitern.

Befinden sich auf beiden Seiten der Isolatorschicht normale Metalle, so können die Elektronen durch den Isolator durch tunneln. Das System verhält sich wie ein Ohm'scher Widerstand.

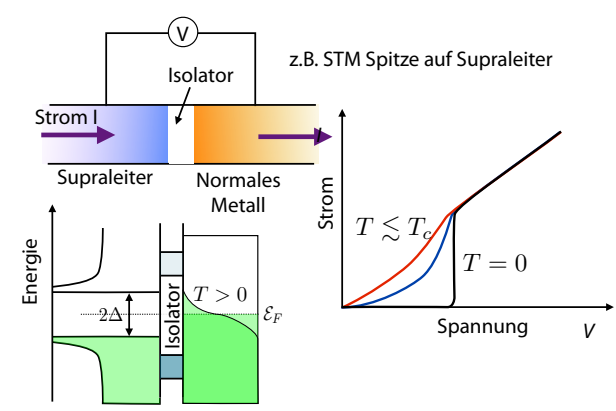


Abbildung 9.35: Tunnelkontakt zwischen Supraleiter und Normalleiter.

Trennt man aber einen Normalleiter und einen Supraleiter, so fließt bei kleinen Spannungen zunächst

kein Strom¹¹, da im Supraleiter keine leeren Zustände zur Verfügung stehen. Erst wenn die Potenzialdifferenz den Wert Δ/e erreicht, so dass die Fermienergie des Normalleiters über die Energielücke des Supraleiters zu liegen kommt, so können wieder Elektronen tunneln, so dass ein Strom fließt.

Wenn man annimmt, dass der Tunnelprozess elastisch ist, dass die Elektronen also ihre Energie nicht ändern, dann ergibt sich der Tunnelstrom durch Summation über alle Übergänge mit unterschiedlichen Energien, wobei diese jeweils mit der Anzahl der verfügbaren Zustände multipliziert werden müssen: mit der Zahl der gefüllten Zustände auf der Quellenseite und der Zahl der leeren Zustände nach dem Tunnelprozess. Deshalb steigt der Strom sehr schnell an, wenn die Energielücke erreicht ist, da hier die Zustandsdichte des Supraleiters sehr hoch ist.

Bei endlichen Temperaturen sind auch einzelne Elektronen vorhanden, welche einen normalen Strom fließen lassen, so dass das Verhalten allmählich zum normalleitenden Zustand übergeht.

9.4.3 Josephson-Kontakte

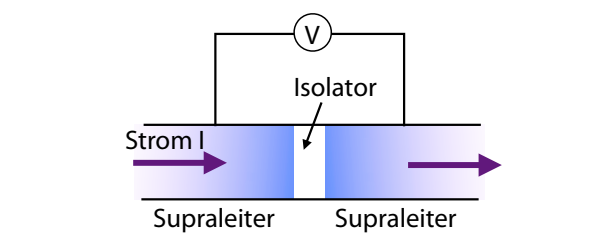


Abbildung 9.36: Tunnelkontakt zwischen zwei Supraleitern.

Bei zwei Supraleitern, die durch eine dünne Isolatorschicht getrennt sind findet man dementsprechend auch einen Tunnelstrom, der durch die normalleitenden Elektronen gegeben ist. Dieser Anteil zeigt, wie beim Normalleiter, keine Leitung bis die Energielücke überwunden wird. An dieser Stelle erfolgt wegen der hohen Zustandsdichte ein rascher Anstieg des Stromes.

¹¹Ivar Giaever, Phys. Rev. Lett., 5, 147–148 (1960).

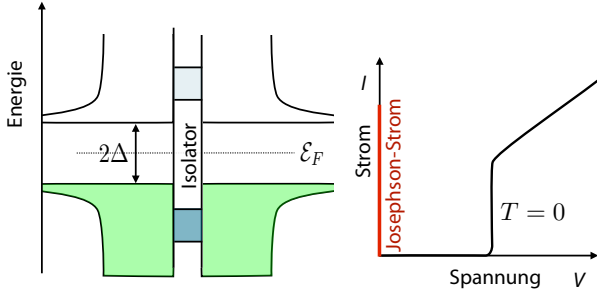
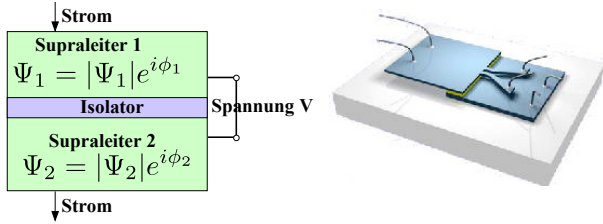


Abbildung 9.37: Zustandsdichten an einem Josephson Kontakt und Strom-Spannungs Kennlinie.

Zusätzlich findet man aber auch einen Beitrag durch tunnelnde Cooper-Paare. Dieser Beitrag wurde von Josephson vorhergesagt und wird deshalb als Josephson-Effekt bezeichnet. Da dieser Beitrag durch Cooper-Paare geliefert wird, ist er verlustfrei und damit ohne Spannung über dem Josephson-Kontakt - dies wird als DC-Josephson Effekt¹² bezeichnet.



$$U_1 - U_2 = qV$$

Abbildung 9.38: Josephson-Kontakt.

In der Abbildung 9.38 ist ein Josephson-Kontakt skizziert. Wir schreiben Ψ_i für die Wellenfunktion aller Elektronen im SL $i = 1, 2$ (makroskopischer Quantenzustand). Die gekoppelten Schrödingergleichungen der Wellenfunktionen Ψ_i lauten

$$\begin{aligned} \frac{d\Psi_1}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} (U_1\Psi_1 + K\Psi_2), \\ \frac{d\Psi_2}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} (U_2\Psi_2 + K\Psi_1). \end{aligned}$$

Hier sind U_i die Potentiale in den beiden Bereichen und K beschreibt die Kopplung durch den Isolator.

¹²Brian David Josephson (*1940)

9.4.4 DC Josephson Effekt

Wenn ein elektrisches Feld (DC Potenzial V) über die Tunnelbarriere angelegt wird, dann ist $U_1 - U_2 = qV$. Wenn wir den Energienullpunkt auf $(U_1 + U_2)/2$ setzen, wird die Schrödingergleichung zu

$$\begin{aligned} \frac{d\Psi_1}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} \left(\frac{qV}{2}\Psi_1 + K\Psi_2 \right), \\ \frac{d\Psi_2}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} \left(-\frac{qV}{2}\Psi_2 + K\Psi_1 \right). \end{aligned}$$

Wir zerlegen die Zustandsfunktion in Absolutbetrag und Phase,

$$\Psi_i = \sqrt{n_i} e^{i\phi_i},$$

wobei $n_i = |\Psi_i|^2$ die Dichte der Cooper-Paare in $i = 1, 2$ darstellt und ϕ_i die Phase. Damit erhält man für die Beträge der Zustandsfunktionen die Gleichung

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= \frac{2K}{\hbar} \sqrt{n_1 n_2} \sin(\phi_2 - \phi_1) \\ &= -\frac{dn_2}{dt}. \end{aligned}$$

Diese Änderung der Elektronendichte entspricht einem Strom. Die Zu-, respektive Abnahme der Ladungsdichte in den Bereichen wird dadurch ausgeglichen, dass die beiden Supraleiter mit einer Stromquelle verbunden sind.

Für die Phasen erhalten wir die Differenzialgleichungen

$$\frac{d\phi_{1,2}}{dt} = \frac{K}{\hbar} \sqrt{\frac{n_2}{n_1}} \cos(\phi_2 - \phi_1) \mp \frac{qV}{2\hbar}. \quad (9.5)$$

Mit der Abkürzung $\delta := \phi_2 - \phi_1$ wird der Strom durch die Tunnelbarriere

$$I_T = q \frac{dn_1}{dt} = \frac{2Kq}{\hbar} \sqrt{n_1 n_2} \sin \delta. \quad (9.6)$$

Bei einer zeitlich konstanten Phasendifferenz δ fließt ein konstanter Josephson Strom durch den Kontakt. Dies entspricht dem Superstrom in Abb. 9.37 und der vertikalen Linie in Abb. 9.39. Bleibt der Superstrom unterhalb des kritischen Stroms, so ist der Kontakt kurzgeschlossen, und die Spannung verschwindet. Dies entspricht dem DC-Josephson Effekt.

9.4.5 AC Josephson Effekt

Überschreitet der Strom den kritischen Wert für den gegebenen Kontakt, so entsteht eine endliche Spannung. Aus der Differenzialgleichung (9.5) für die Phasen folgt dann

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{qV}{\hbar},$$

und da die Ladungsträger Elektronenpaare sind, $q = -2e$, gilt

$$\delta = \delta_0 - \frac{2eV}{\hbar}t.$$

Bei einer endlichen Spannung nimmt somit die Phasendifferenz linear mit der Zeit zu. Der Strom ist gemäß (9.6) $\propto \sin \delta$. Daher ergibt sich an den Kontakten ein oszillierender Suprastrom (AC Josephson-Effekt) mit der Kreisfrequenz

$$\begin{aligned} \omega_J &= \frac{2eV}{\hbar} = \frac{2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{10^{-34}} \text{s}^{-1} \frac{\text{V}}{\text{Volt}} \\ &= 3 \cdot 10^{15} \text{s}^{-1} \frac{\text{V}}{\text{Volt}}. \end{aligned}$$

Eine Gleichspannung von $V = 1 \mu\text{V}$ erzeugt so eine Frequenz von

$$\nu = \frac{\omega_J}{2\pi} 10^{-6} \text{Hz} = 483,6 \text{MHz}.$$

Umgekehrt kann ein elektrisches Wechselfeld einen Gleichstrom durch den Kontakt verursachen. Der AC Josephson Effekt verknüpft eine Spannung zu einer Frequenz und stellt deshalb eine der besten Spannungs-Normale dar.

Man kann diesen Effekt folgendermaßen verstehen: Besitzen die beiden Supraleiter das gleiche Potenzial, so sind die Energien der beiden BCS-Grundzustände gleich, und ein Strom kann fließen. Gibt es aber eine Potenzialdifferenz, so kann ein Strom nur fließen, wenn gleichzeitig die Energiedifferenz in Form eines Photons der Frequenz ω_J abgegeben oder aufgenommen werden kann.

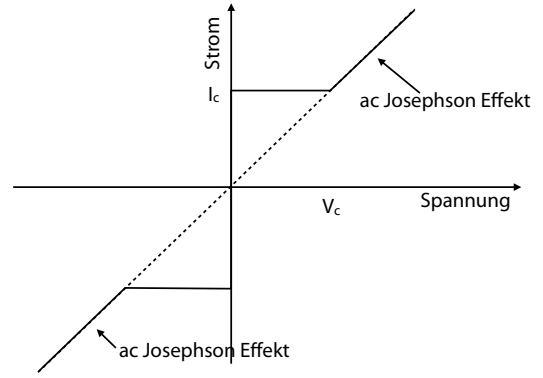


Abbildung 9.39: Strom-Spannungs Kurve bei einem Josephson Kontakt.

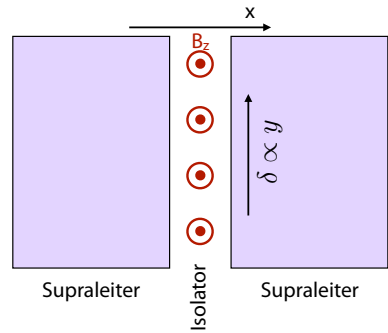


Abbildung 9.40: Effekt eines Magnetfeldes auf die Phasendifferenz eines Josephson Kontaktes.

9.4.6 Magnetfeld

Befindet sich ein Josephson-Kontakt in einem Magnetfeld, so ändert das Vektorpotenzial $\vec{A}$ ($\vec{\nabla} \times \vec{A} = \vec{B}$) den Phasenfaktor des Ordnungsparameters:

$$\Psi(\vec{r}) \rightarrow \Psi(\vec{r}) \cdot e^{i\frac{q}{\hbar} \int d\vec{r} \vec{A}(\vec{r})}.$$

Der Strom, der durch den Kontakt fließt, ist proportional zur Phasendifferenz des Ordnungsparameters zwischen über den Kontakt:

$$I = I_0 \sin \delta = I_0 \sin(\varphi_2 - \varphi_1).$$

Ein Magnetfeld in der Ebene des Kontaktes führt dazu, dass diese Phasendifferenz innerhalb des Kontaktes als Funktion des Ortes oszilliert. Dies führt zu

einer Interferenz der Beiträge, und der Gesamtstrom wird

$$I = I_0 \frac{\sin(\pi \frac{\Phi}{\Phi_0})}{\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}}.$$

Die Proportionalitätskonstante I_0 hängt von der Struktur des Übergangs ab, aber nicht vom Magnetfeld. Φ stellt den magnetischen Fluss durch den Tunnelkontakt dar.

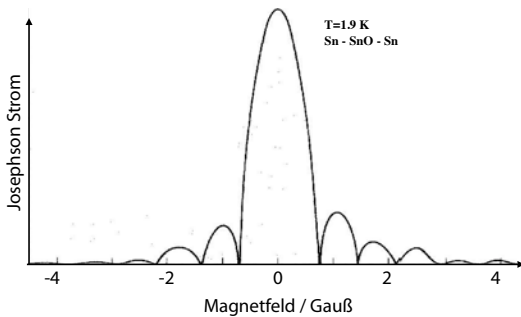


Abbildung 9.41: Abhängigkeit des Josephson Stroms von der Flussdichte.

Diese Abhängigkeit entspricht dem Beugungsbild eines Spalts und wird deshalb auch als Fraunhofer-Figur bezeichnet.

9.4.7 SQUID

Wahrscheinlich die wichtigste technische Anwendung des Josephson Effekts sind die sogenannten „Superconducting Quantum Interference Device“, eine kreisförmige Anordnung von zwei Josephson Kontakten.

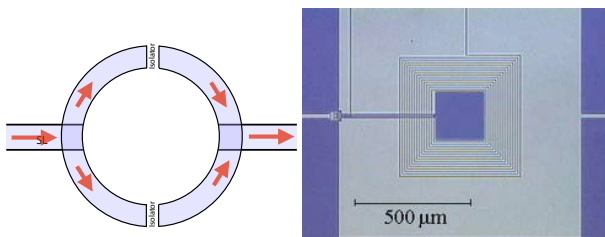


Abbildung 9.42: Schematischer Aufbau und Bild eins SQUIDs.

Befinden sich zwei parallel geschaltete Josephson-Kontakte in einem Magnetfeld (DC-SQUID), dann

tritt an den beiden Kontakten ein Gesamtstrom auf, der mit dem Fluss, der den Kreis aus beiden Josephson-Kontakten durchdringt, oszilliert.

Die Phasenänderungen längs der beiden Wege ist

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= \delta_1 + \frac{2e}{\hbar} \int_{\text{Weg}_1} d\vec{r} \vec{A}, \\ \Delta_2 &= \delta_2 + \frac{2e}{\hbar} \int_{\text{Weg}_2} d\vec{r} \vec{A}. \end{aligned}$$

Der Phasenunterschied ist proportional zum magnetischem Fluss Φ durch die Schleife:

$$\begin{aligned} \delta_2 - \delta_1 &= \frac{2e}{\hbar} \oint_C d\vec{r} \vec{A} \\ &= \frac{2e}{\hbar} \iint_{F(C)} d\vec{f} \vec{\nabla} \times \vec{A} \\ &= \frac{2e}{\hbar} \iint_{F(C)} d\vec{f} \vec{B} = \frac{2e}{\hbar} \Phi. \end{aligned}$$

Der gesamte Strom durch die beiden Kontakte ist gegeben durch die Summe der Ströme durch die einzelnen Kontakte. Wir teilen die Phasendifferenz $\delta_2 - \delta_1$ gleichmäßig auf die beiden Kontakte auf und erhalten

$$\begin{aligned} I &= I_a + I_b \\ &= I_0 \left[\sin\left(\delta_0 - \frac{e}{\hbar c} \Phi\right) + \sin\left(\delta_0 + \frac{e}{\hbar c} \Phi\right) \right] \\ &= 2I_0 \sin \delta_0 \cos\left(\frac{e\Phi}{\hbar c}\right). \end{aligned}$$

δ_0 ist hier die intrinsische Phasendifferenz über dem einzelnen Josephson Kontakt.

Diese oszillierende Abhängigkeit vom magnetischen Fluss wird für eine empfindliche Messung der Magnetfeldstärke verwendet. SQUIDS sind heute kommerziell erhältlich und stellen heute eine der wichtigsten Anwendungen der neueren Hochtemperatur-Supraleiter dar. Sie werden neben der Physik auch in der Medizin zur Messung von Magnetfeldern im Gehirn verwendet.

Eine weitere Anwendung von Josephson Kontakten ist in der Quanteninformationsverarbeitung, wo sie als Quantenbits verwendet werden.