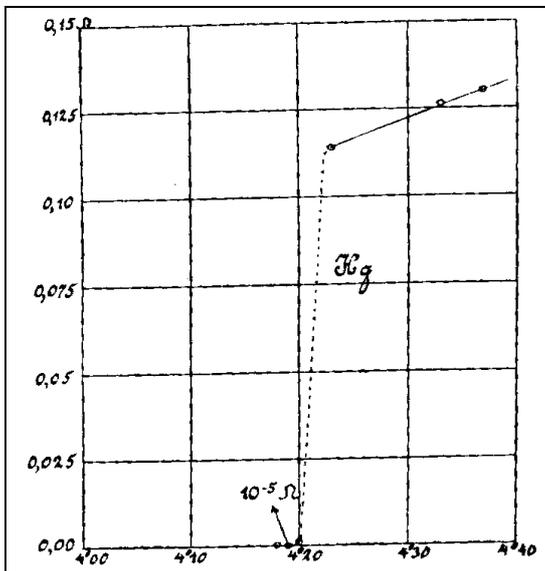
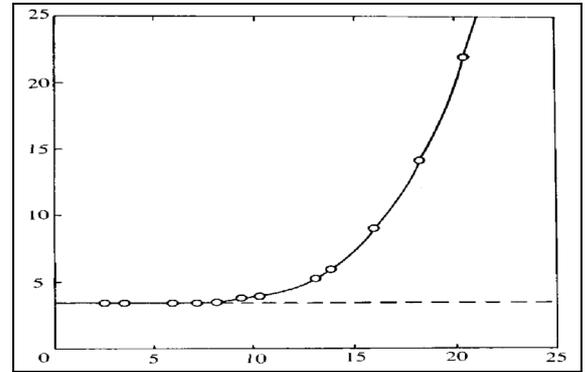


# 9. Supraleitung

## 9.1. Phänomenologie

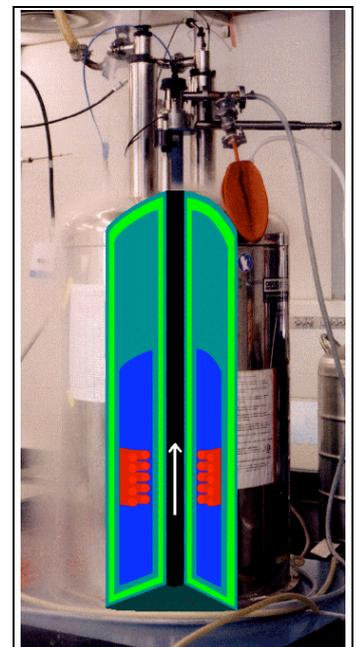
### 9.1.1. Leitfähigkeit

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 gezeigten Voraussage qualitativ unterscheidet.

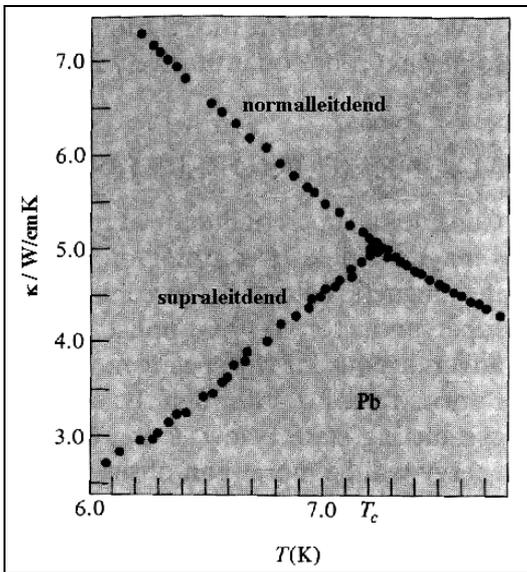


Der elektrische Widerstand von Quecksilber nahm zunächst linear mit der Temperatur ab, bis er bei 4.2 K plötzlich auf einen sehr kleinen Wert sprang. Genauere Messungen zeigten, dass dieser Wert innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen mit Null übereinstimmt. Das heißt, dass es z.B. möglich ist, in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

Dies 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 Hochgeschwindigkeitszuge eingesetzt.



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.

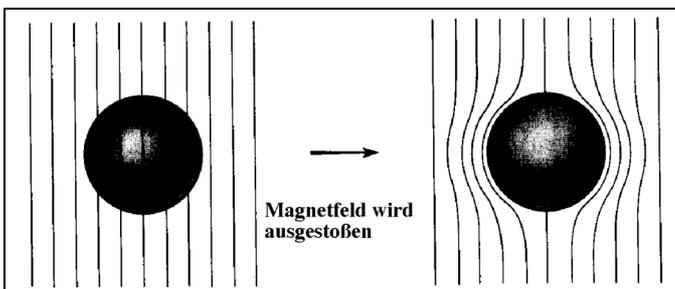
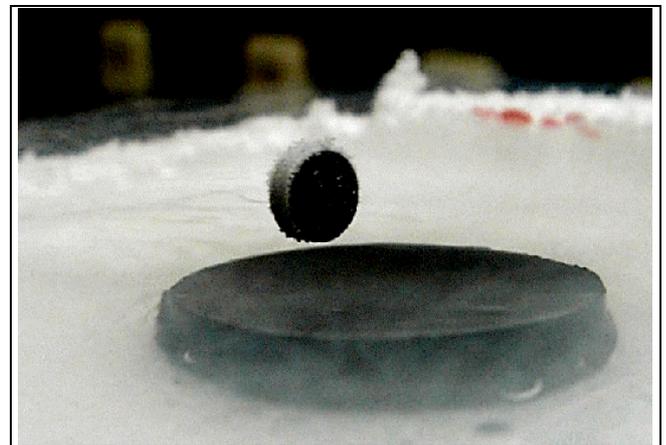


Dadurch ist die thermische Leitfähigkeit der Supraleiter relativ klein, deutlich kleiner als diejenige der entsprechenden Normalleiter. In diesem Beispiel wird die thermische Leitfähigkeit des supraleitenden Materials direkt verglichen mit derjenigen des normalleitenden Materials. Dies deutet darauf hin, dass nur ein Teil der Elektronen thermische Energie, d.h. Entropie, übertragen können.

### 9.1.2. Diamagnetismus

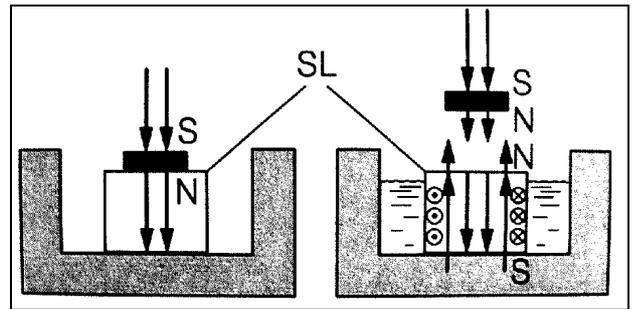
Diese Klasse von Materialien wird als Supraleiter und der Zustand als Supraleitung bezeichnet. Damit charakterisiert man zunächst die elektrischen Eigenschaften dieser Materialien. Sie besitzen aber auch sehr charakteristische magnetische Eigenschaften. Der wichtigste ist, dass sie sich wie perfekte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

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.



Ein perfekter Diamagnet erzeugt eine Magnetisierung, die das externe Feld innerhalb des Magneten vollständig kompensiert. Die Magnetfeldlinien werden deshalb aus dem Material ausgestoßen.

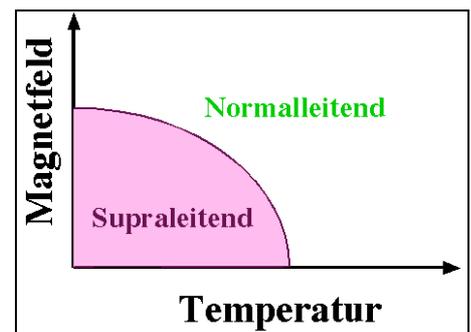
Im Raum zwischen dem Magneten und dem supraleitenden Material werden sie deshalb konzentriert und das System kann seine Energie erniedrigen indem der Supraleiter über dem Magneten schwebt. Dies ist nicht einfach eine Folge der verlustlosen Leitung von elektrischem Strom. Ein perfekter Leiter würde zwar durch Eddy-Ströme einer Änderung des Magnetfeldes in seinem Innern widerstehen. Dies bedeutet, dass das Magnetfeld in seinem Innern zeitlich unveränderlich sein muss. Damit müsste aber das vorher vorhandene Feld erhalten bleiben, während es beim Meißner-Effekt ausgestoßen wird.



### 9.1.3. 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.

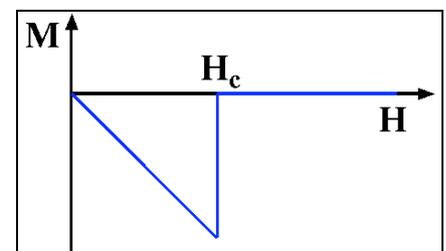
Supraleitung tritt somit nur bei genügend tiefen Temperaturen und genügend schwachem Magnetfeld auf. Zwischen der normal leitenden Phase und der supraleitenden Phase liegt ein Phasenübergang, der vom Magnetfeld und der Temperatur (und, nicht eingezeichnet, dem Strom) abhängt.



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

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. Unterhalb des kritischen Feldes beträgt die Magnetisierung  $M = -H$ , d.h.  $\chi_m = -1/\mu_0$ .

Beim kritischen Feld sinkt die Magnetisierung abrupt auf Null, d.h. das Feld dringt in das Material ein.



#### **kritische Temperaturen**

Stoff	$T_C/K$
Al	1.19
Be	0.026
Hg	4.15
Zn	0.9
Wo	0.012
Pb	7.2
$V_3Si$	17.1
$Nb_3Sn$	18.0
$Nb_3Al_8Ge_{0.2}$	20.7
$YBa_2Cu_3O_{6+x}$	90
$HgBa_2CuO_{4+\delta}$	133
$CsRb_2C_{60}$	31

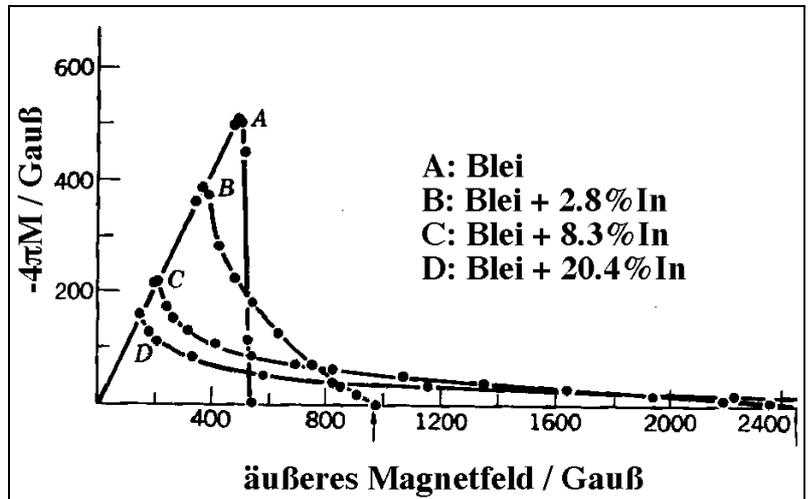
### 9.1.4. Typ II Supraleiter

Dies ist aber nur bei so genannten weichen Supraleitern oder Supraleitern der ersten Art der Fall. Dementsprechend existieren Supraleiter der zweiten Art. Diese Materialien verhalten

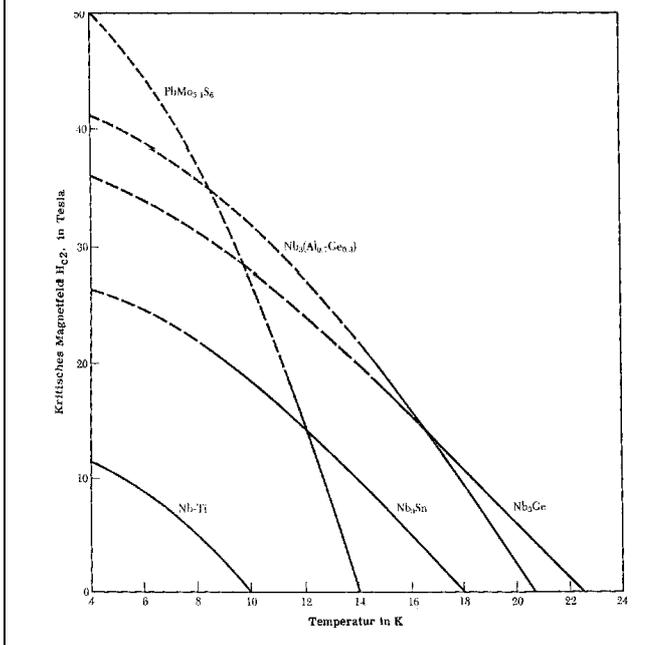
ten sich unterhalb des kritischen Feldes  $H_{C1}$  wie die Supraleiter der 1. Art. Beim kritischen Feld dringen die Feldlinien ebenfalls in das Material ein, aber die Magnetisierung sinkt nicht auf Null.

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.

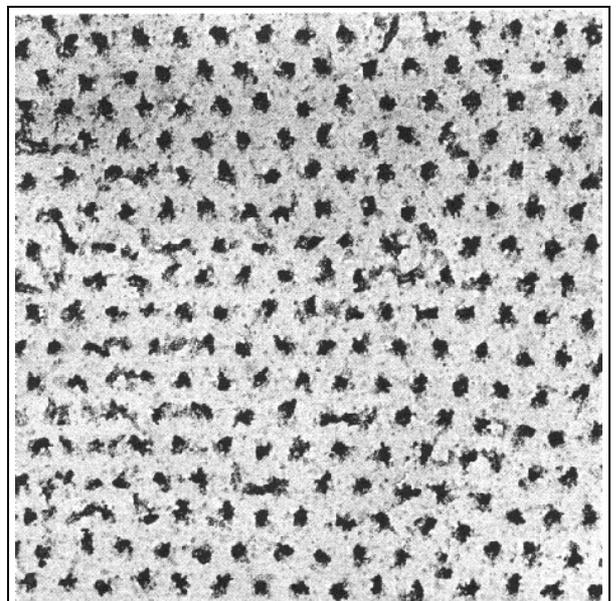
Dieses kritische Feld ist dasjenige, das für technische Anwendungen wichtig ist.



### Typ II Supraleiter: kritische Felder



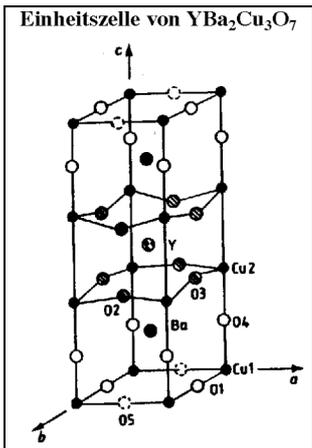
Für Typ 2 Supraleiter liegt sie im Bereich von bis zu 50 Tesla. Im Bereich zwischen den beiden kritischen Feldern findet ein teilweises Eindringen des Magnetfeldes in den Supraleiter statt.



Diese teilweise Durchdringung erfolgt durch einzelne Flussquanten. Diese ordnen sich in der Form eines Gitters an, welches 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 vor einigen Jahren entdeckten Hochtemperatur-Supraleiter: Hier handelt es sich um keramische Materialien, die oberhalb der kritischen Temperatur Isolatoren sind.

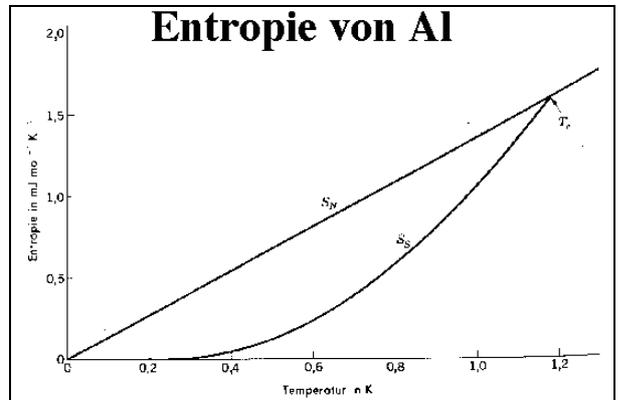


Diese Klasse von Materialien hat eine ziemlich einheitliche Struktur: es handelt sich um schichtförmige Materialien, bei denen Ebenen von CuO Schichten sich mit anderen Schichten abwechseln.

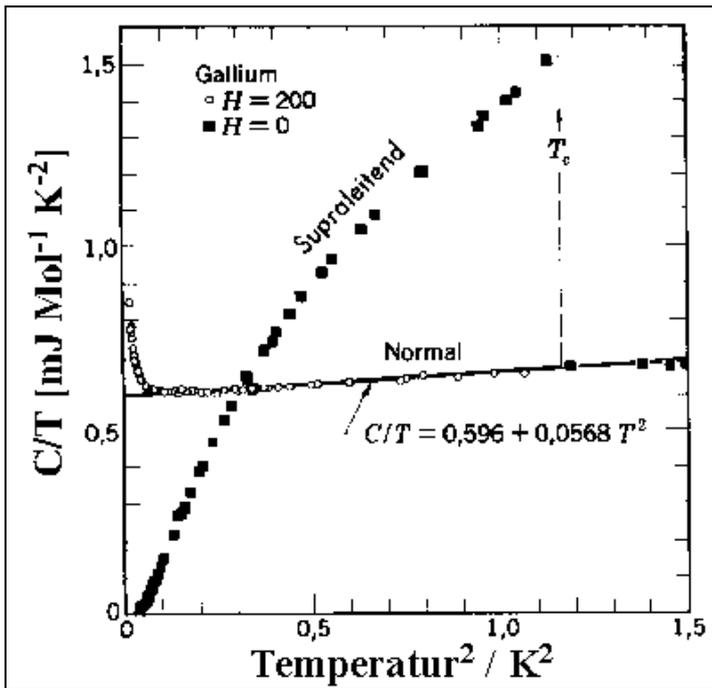
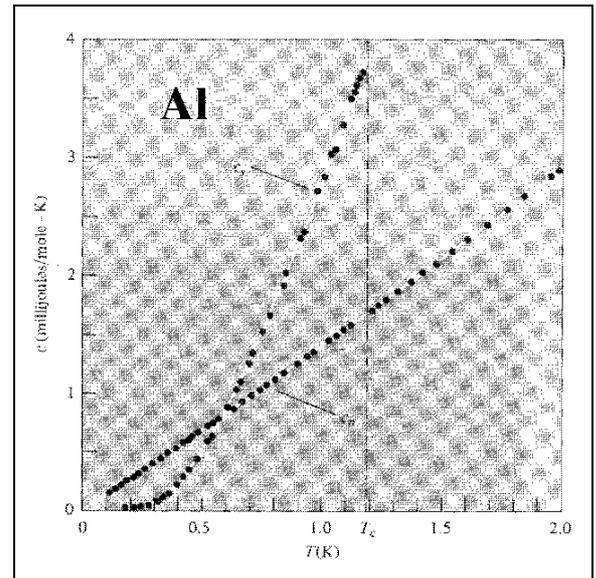
### 9.1.5. Thermodynamik

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.

Unterhalb der kritischen Temperatur ist die Entropie des supraleitenden Zustandes also 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.  $10^{-4} \text{ k}_B/\text{Atom}$ ) zeigt, dass an diesem geordneten Zustand nur ein kleiner Teil der Leitungselektronen beteiligt sind. Dementsprechend ist die freie 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.



Die Molwärme ändert sich allerdings bei der kritischen Temperatur schlagartig. 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.

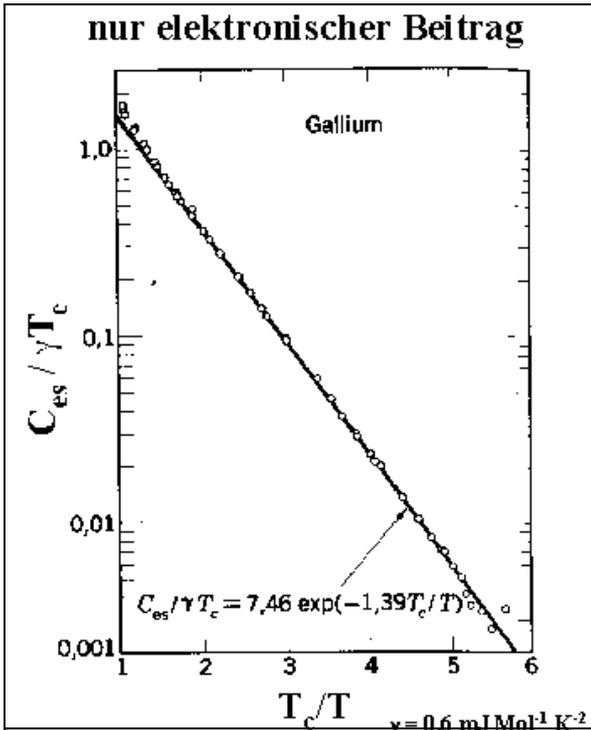


Ein sehr ähnliches Verhalten findet man in Gallium. Für den normalen Zustand findet man das klassische Verhalten, bei dem der phononische Beitrag mit  $T^3$  skaliert und der elektronische mit  $T$ . Bei tiefen Temperaturen finden wir einen Beitrag von den Kernspins.

Im supraleitenden Zustand springt die Wärmekapazität bei der kritischen Temperatur auf einen deutlich höheren Wert und nimmt dann mit abnehmender Temperatur

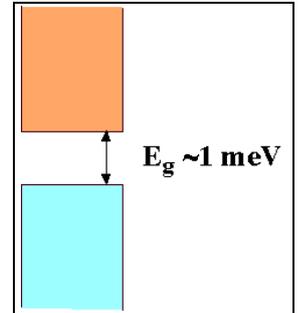
auf Null ab. Um die Abhängigkeit genauer zu untersuchen, lohnt es sich, den elektronischen Beitrag durch Subtraktion der übrigen Beiträge (von denen wir voraussetzen, dass sie durch den Übergang in den supraleitenden Zustand nicht beeinflusst werden), getrennt zu betrachten.

Die Figur 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.

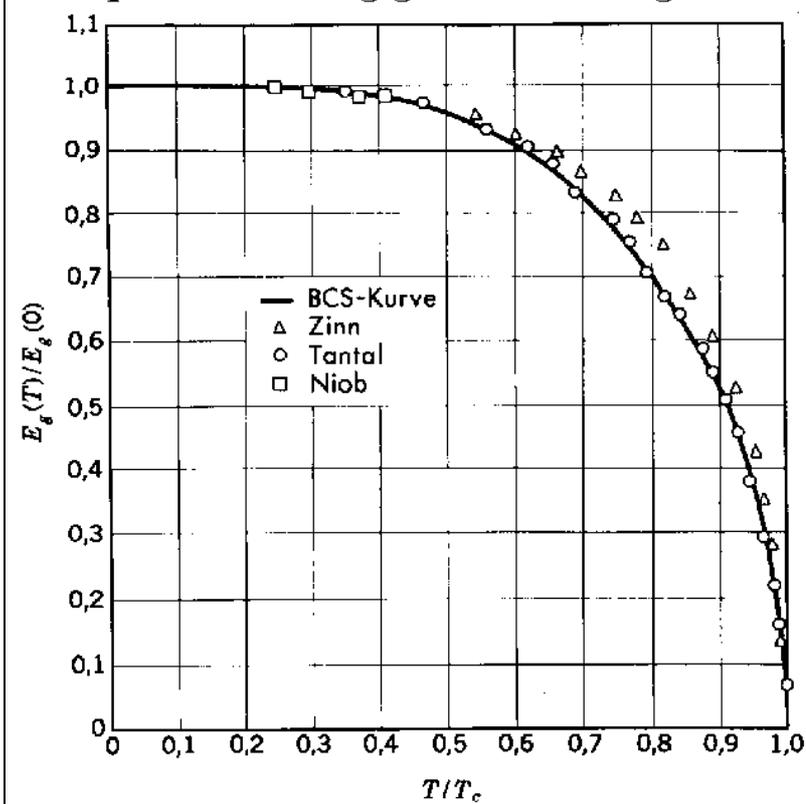


### 9.1.6. Energielücke

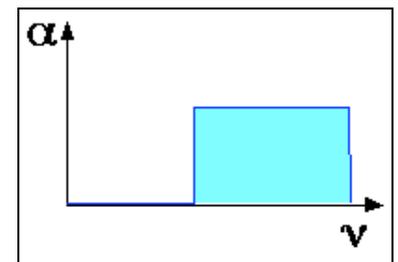
Thermische Anregungen müssen also über diese Energielücke stattfinden. Hinweise auf eine Energielücke findet man auch mit spektroskopischen Methoden, oder über Messungen der Zustandsdichte. Die Größe der Energielücke hängt vom Material und von der Temperatur ab. Typische Werte sind in der Nähe von 1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



### Temperaturabhängigkeit der Energielücke



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.



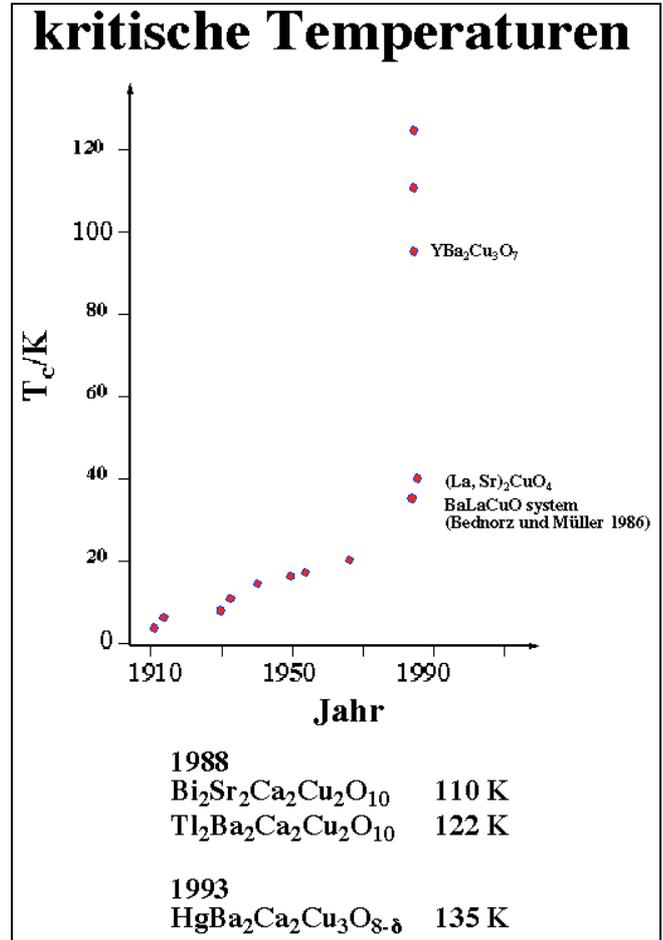
Die Existenz dieser Energielücke zeigt sich auch im Verhalten bei der Einstrahlung von Photonen. Dünne Filme transmittieren Photonen mit einer Energie unterhalb der Energielücke, da diese nicht absorbiert werden können. Erst bei Temperaturen in der Nähe der kritischen Temperatur findet eine Absorption 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 Temperatur sinkt mit steigender Masse der Atome.

$$T_c \propto (m/m_0)^{-n_c} .$$

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

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.



## 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 können die Energiedifferenz über die magnetische Energie bestimmen. Dazu betrachten wir die Energie der Magnetisierung im äußeren Magnetfeld, wobei wir die Magnetfeldstärke gleich dem kritischen Feld setzen

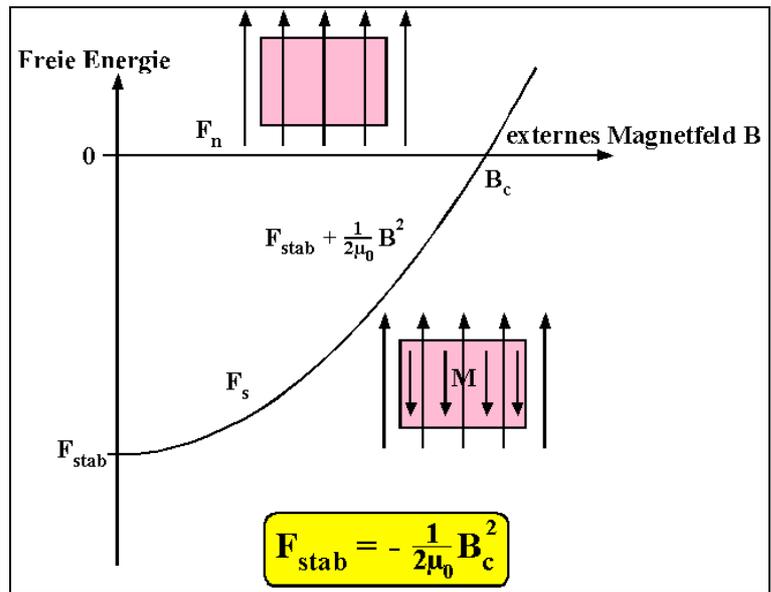
$$W = - \int_{0, B_c} \mathbf{M} \cdot d\mathbf{B}_a = (1/\mu_0) \int_{0, B_c} \mathbf{B}_a \cdot d\mathbf{B}_a = (1/2\mu_0) \mathbf{B}_c^2 .$$

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

$$F_s(H_c) = F_n(H_c) =$$

$$F_{\text{stab}} + (1/2\mu_0) \mathbf{B}_c^2 = 0 ,$$

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



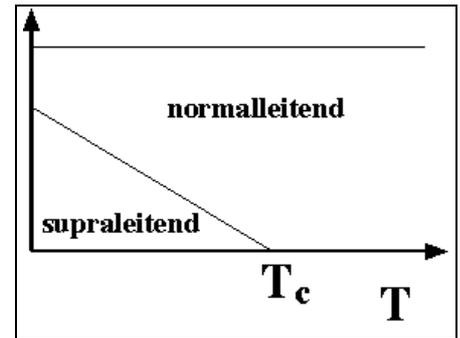
$$F_{\text{stab}} = - (1/2\mu_0) \mathbf{B}_c^2 .$$

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

### 9.2.2. London-Gleichung

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

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.



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 verbunden sein. Diese Stromdichte soll proportional sein zum Vektorpotenzial  $\mathbf{A}$  :

$$\mathbf{j} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_l^2} \mathbf{A} ,$$

wobei  $\lambda_l^2$  eine Proportionalitätskonstante ist. Diese „London-Gleichung“ kann nicht hergeleitet werden, wir betrachten sie als heuristischen Startpunkt für die weiteren Überlegungen.

Wir bilden auf beiden Seiten die Rotation und erhalten

$$\text{rot } \mathbf{j} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_l^2} \mathbf{B} ,$$

wobei vorausgesetzt wurde, dass das Vektorpotenzial in der „London-Eichung“ geschrieben wurde:

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

Hier stellt  $\mathbf{A}_\perp$  die Komponente senkrecht zur Oberfläche dar. Diese Bedingung stellt sicher, dass kein Strom senkrecht zur Oberfläche fließt.

Wir benutzen außerdem die Maxwell-Gleichung

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

und bilden auf beiden Seiten die Rotation

$$\text{rot rot } \mathbf{B} = \text{grad div } \mathbf{B} - \nabla^2 \mathbf{B} = -\nabla^2 \mathbf{B} = \mu_0 \text{rot } \mathbf{j} .$$

Zusammen mit der London-Gleichung ergibt dies

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \mathbf{B}/\lambda_1^2 .$$

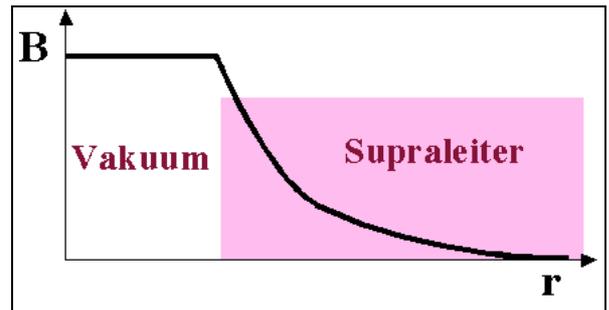
Die einzige ortsunabhängige Lösung dieser Gleichung ist die triviale Lösung, d.h. das Feld verschwindet, wie es im Innern eines Supraleiters der Fall ist. Dies erklärt bereits den Meissner-Effekt: das Feld wird aus dem Innern des Supraleiters ausgestoßen.

### 9.2.3. Eindringtiefe

An der Oberfläche erhält man auch eine nichttriviale Lösung mit

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 \exp(-x/\lambda_1) ,$$

wobei  $x$  die Richtung senkrecht zur Oberfläche darstellt. Der Parameter  $\lambda_1$  stellt demnach die Abfallrate, resp. die Eindringtiefe des äußeren Feldes dar. Im Rahmen der London-Theorie erscheint sie als ein phänomenologischer Parameter. Die BCS-Theorie liefert



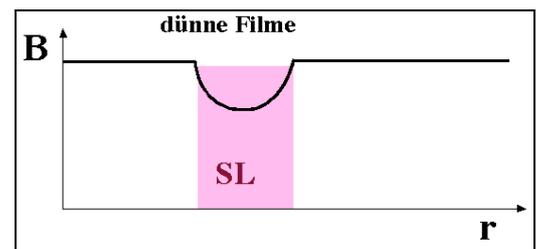
$$\lambda_1^2 = \varepsilon_0 m c^2 / n q^2 .$$

Dabei bezeichnet  $n$  die Dichte der Teilchen,  $q$  ihre Ladung, und  $m$  ihre Masse.

Metall	Intrinsische Pippardsche Kohärenzlänge $\xi_0$ , in $10^{-6}$ cm	Londonsche Eindringtiefe $\lambda_L$ , in $10^{-6}$ cm	$\frac{\lambda_L}{\xi_0}$
Sn	23,	3,4	0,16
Al	160,	1,6	0,010
Pb	8,3	3,7	0,45
Cd	76,	11,0	0,14
Nb	3,8	3,9	1,02

Typische Werte für die Eindringtiefe liegen im Bereich zwischen 10 und 100 nm. Dies bedeutet, dass bei Filmen, die dünner als die Eindringtiefe sind, die Magnetisierung kleiner ist als in Volumenkristallen.

Weil die Energie, die der Supraleiter aufbringen muss, um das Feld auszustoßen, proportional zum Quadrat der Magnetisierung ist, muss das äußere 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.

#### 9.2.4. 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. Die minimale Distanz, über die das System einer Änderung des äußeren Feldes folgen kann, ist durch die Kohärenzlänge  $\xi_0$  gegeben. Man erhält einen Wert für die Kohärenzlänge aus der BCS-Theorie:

$$\xi_0 = \hbar v_F / \pi E_g .$$

Diese Formeln gelten 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

$$\xi = (\xi_0 l)^{1/2} .$$

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

$$\lambda = \lambda_1 (\xi_0 / l)^{1/2} ,$$

so dass

$$\lambda / \xi = \kappa = \lambda_1 / l .$$

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.

#### 9.2.5. Ginzburg-Landau Ordnungsparameter

Schon vor der London-Gleichung zeigten Ginzburg und Landau, dass der supraleitende Zustand durch einen komplexen Ordnungsparameter  $\Psi(r)$  beschrieben werden kann, der oberhalb der kritischen Temperatur  $T_c$  verschwindet. Der Absolutbetrag  $|\Psi(r)|$  dieses Ordnungsparameters bestimmt die Dichte des supraleitenden Zustandes am Ort  $r$ . Er entspricht im Wesentlichen der Zustandsfunktion eines Cooper-Paars; die Ortsabhängigkeit bezieht

sich auf den Massenschwerpunkt der beiden Elektronen. 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.

Der Grundzustand des supraleitenden Zustandes ist nur abhängig von der Relativkoordinate der beiden Elektronen, d.h. er ist räumlich konstant. Damit ist auch der Ordnungsparameter konstant. Fließt ein Strom im Supraleiter oder wird ein externes Magnetfeld angelegt, so erhält der Ordnungsparameter eine Struktur. Wird das äußere Feld durch ein Vektorpotenzial  $A(r)$  beschrieben, so ergibt sich der supraleitende Strom aus dem Ordnungsparameter mit Hilfe des Impulsoperators wie folgt:

$$j = -e/2m [\Psi^* \{(\hbar/i \nabla + 2e A)\Psi\} + \{(\hbar/i \nabla + 2e A)\Psi\} \Psi^*] .$$

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

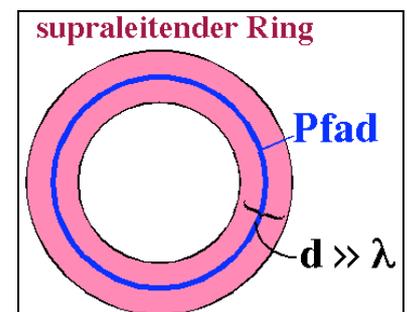
Die London-Gleichung kann daraus abgeleitet werden, wenn man die zusätzlich Annahme macht, dass der Betrag des Ordnungsparameters konstant ist und nur die Phase  $\phi$  variiert. Da der Betrag die Dichte der supraleitenden Ordnung beschreibt entspricht diese zusätzlich Annahme der Massenerhaltung. Mit dieser zusätzlichen Annahme reduziert sich der Ausdruck für den Strom zu

$$j = - [2e^2/m A + e\hbar/m \nabla \phi] |\Psi|^2 ,$$

was im Wesentlichen der London-Gleichung entspricht.

### 9.2.6. Fluss-Quantisierung

Diese Form der Gleichung hat direkte Konsequenzen, die auch praktische Anwendungen haben. Wir betrachten dafür einen Block eines supraleitenden Materials mit einem Loch in der Mitte. Innerhalb des Blocks soll ein Pfad um den Ring laufen. Wir berechnen das Integral des Stromes entlang diesem Pfad, welches verschwinden muss, da ein Strom im supraleitenden Material nur an der Oberfläche existieren kann.



$$\int_p j d\ell = - |\Psi|^2 \int_p [2e^2 A + e\hbar \nabla \phi] d\ell = 0$$

Aus dem Satz von Stokes erhalten wir

$$\int_p A d\ell = \int \nabla \times A dS = \int B dS = \Phi ,$$

wobei  $\Phi$  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  $2\pi$  ändern.

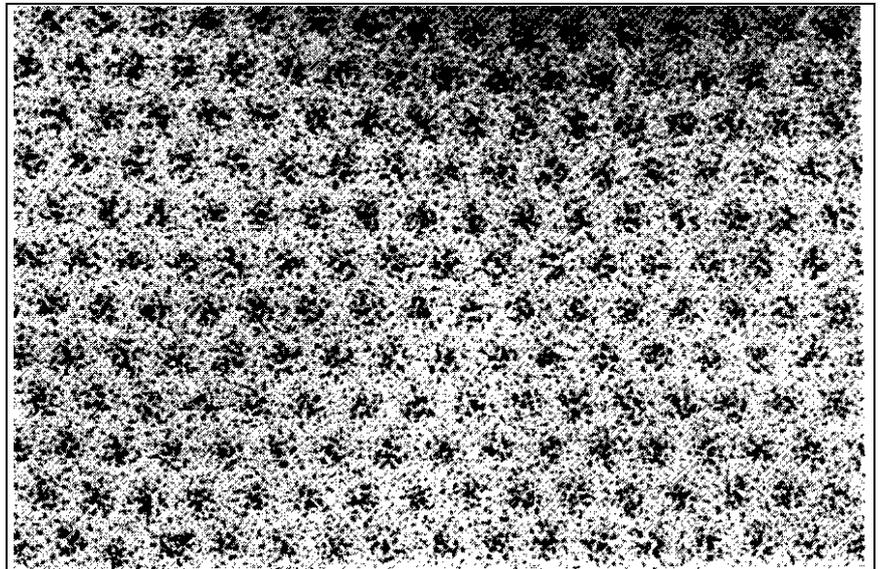
$$\int_p \nabla\phi \, d\ell = \Delta\phi = 2\pi n .$$

Damit erhalten wir

$$|\Phi| = nh/2e = n \Phi_0 \quad \text{mit} \quad \Phi_0 = h/2e = 2.0679 \cdot 10^{-15} \text{ Tm}^2.$$

Die Größe  $\Phi_0$  wird als Flussquant bezeichnet. Wie bereits bei der Diskussion der Typ-II Supraleiter gezeigt können diese auch experimentell beobachtet werden.

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

#### 9.3.1. Cooper-Paare

Aus experimentellen Beobachtungen wusste man, dass die Elektronen in Supraleitern Paare bilden. Wie wir bei der Diskussion der quasifreien 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 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.

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.

Eine vollständige Behandlung der BCS-Theorie ist recht aufwendig und bietet Stoff für ein ganzes Semester. Hier ist deshalb nur Platz für eine Skizze. 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 Singlett-Zustände betrachten müssen. Da hier der Spinteil symmetrisch ist muss der Raumteil der Wellenfunktion antisymmetrisch sein. Wir schreiben ihn in einem Koordinatensystem, das an den Schwerpunkt gekoppelt ist als

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

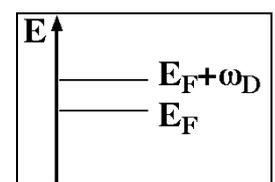
$\chi(\vec{k})$  stellt hier einen (kontinuierlichen) Entwicklungskoeffizienten dar. Da alle Zustände unterhalb der Fermi-Energie besetzt sind muss aufgrund des Pauli-Prinzips gelten

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

Wir setzen weiter voraus, dass das Gitter eine attraktive Wechselwirkung zwischen verschiedenen Zwei-Elektronen 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  $\omega_D$  die Debye-Frequenz ist. Innerhalb dieses Bereiches ist die Wechselwirkung damit konstant.



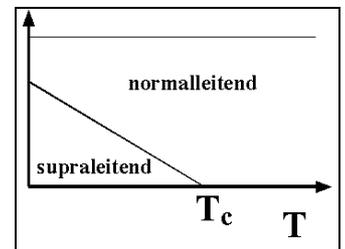
### 9.3.2. Die wichtigsten Resultate

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

$$E = 2 E_F - \Delta ,$$

d.h. die Energie des Zustandes liegt um  $\Delta$  unterhalb der Energie der unabhängigen Elektronen. Da die gepaarten Elektronen sich in einem Singlet-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.

Man beschreibt dies mit Hilfe eines Modells zweier Flüssigkeiten, wobei der Anteil der Superflüssigkeit bei tiefen Temperaturen ansteigt. Durch die Stabilisierung steigt die Größe der Energielücke bei tiefen Temperaturen.



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 thermodynamischen Eigenschaften der Supraleiter werden durch diese Energielücke bestimmt.

- Die anziehende Wechselwirkung kommt dadurch zustande, dass ein Elektron das Gitter deformiert. Das zweite Elektron kann dank dieser Gitterdeformation seine Energie erniedrigen.

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

$$T_c = 1.14 \theta \exp(-1/(U D(E_F))) \quad \text{oder} \quad \Delta(0)/k_B T_c = 1.76 .$$

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

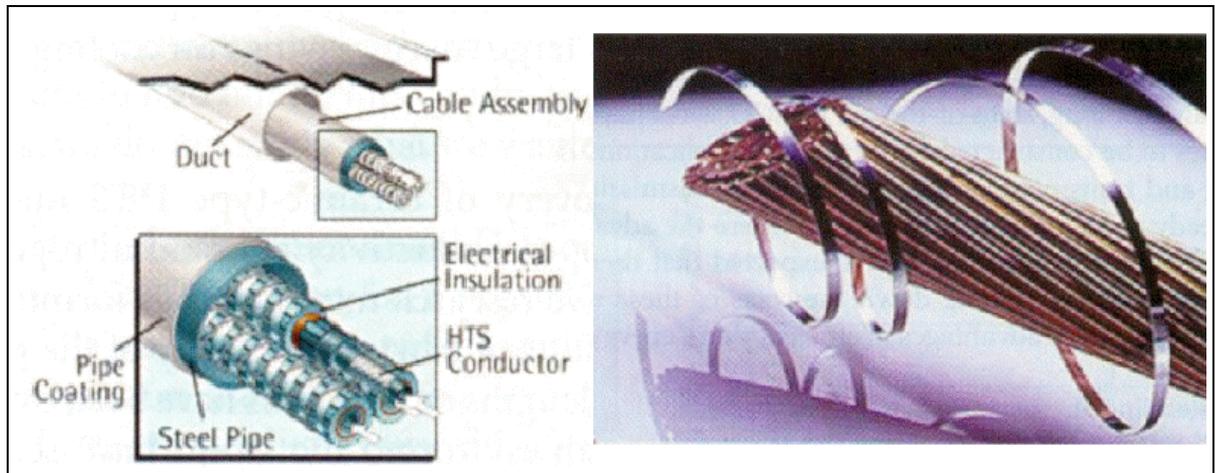
- Die Energielücke variiert in der Nähe der kritischen Temperatur  $T_c$  wie

$$\Delta(T)/\Delta(0) = 1.74(1-T/T_c)^{1/2} .$$

- Der magnetische Fluss durch einen supraleitenden Ring ist quantisiert, wobei die Ladungseinheit  $-2e$  beträgt.

## 9.4. Resultate und Anwendungen

### 9.4.1. Dauerströme



Die verlustfreie Leitung von elektrischem Strom ist eine der Eigenschaften der Supraleiter, die am schwierigsten aus der mikroskopischen Theorie zu erhalten sind. Gemäß dem Modell freier Elektronen ist die Leitfähigkeit

$$\sigma = n e^2 \tau / m .$$

Wenn die Relaxationszeit gegen unendlich geht, geht somit auch die Leitfähigkeit gegen unendlich. Bei Supraleitern wird die Streuzeit sehr lang. Dies kann man auf zwei Arten verstehen:

- Das Auftreten einer Energielücke führt dazu, dass kleine Streuenergien keine leeren Zustände finden.
- Da sich die Cooper-Paare in einem kollektiven Zustand befinden müssten alle gleichzeitig gestreut werden; die Wahrscheinlichkeit für einen solchen kollektiven Streuprozess geht gegen null.

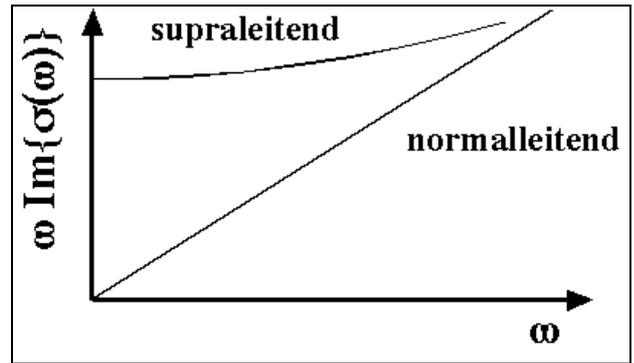
Um diesen Grenzübergang besser zu verstehen ist es sinnvoll, die Leitfähigkeit im Frequenzraum zu betrachten. Die ac-Leitfähigkeit für den Fall unendlich langer Relaxationszeiten ist

$$\sigma(\omega) = i n_s e^2 / m \omega ,$$

wobei  $n_s$  die Dichte der Cooper-Paare beschreibt. Diese Form erlaubt einem, die Leitfähigkeit als Funktion der Frequenz zu messen. Wenn wir die Größe

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

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.



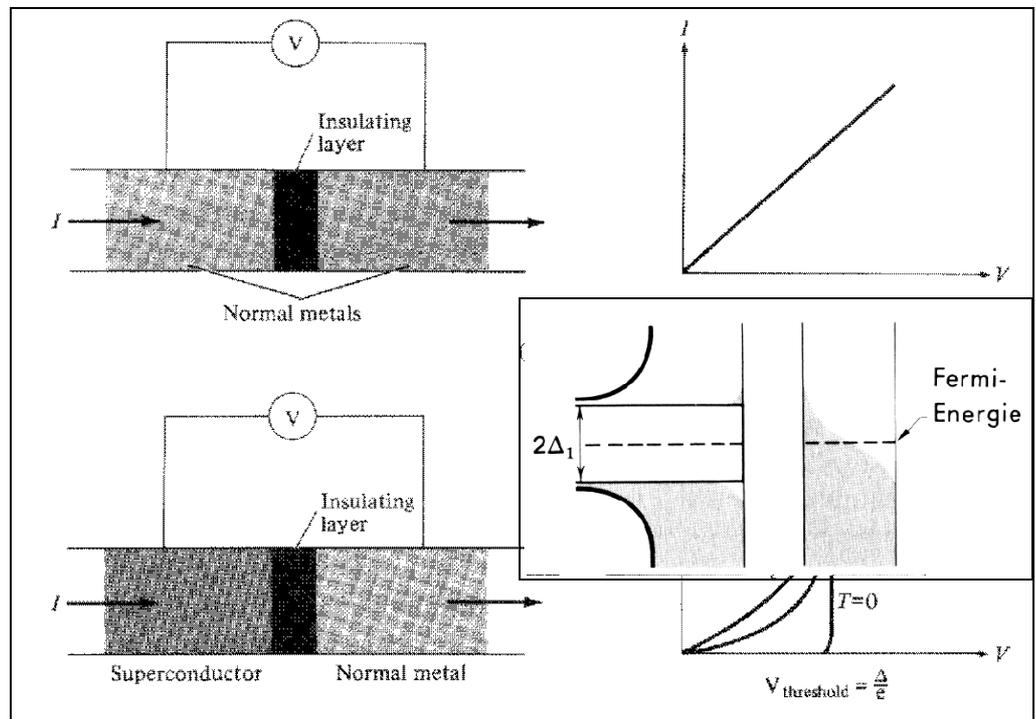
Eine explizite Demonstration, dass die Streuzzeit in einem Supraleiter unendlich wird, ist schwierig. Man kann aber ein qualitatives Argument finden: In einem Supraleiter befinden sich alle Cooper-Paare im gleichen Zustand. Solange ein Strom fließt ist dieser Zustand eine gleichzeitige Schwerpunktsbewegung der 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 Streuzzeit für alle praktischen Belange unendlich wird.

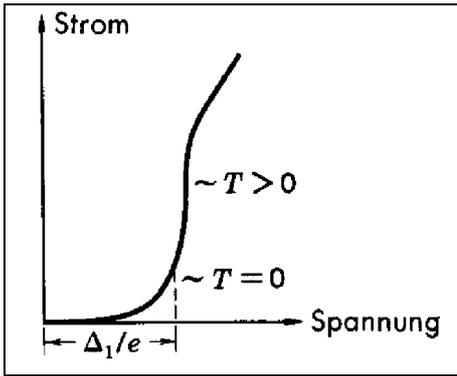
### 9.4.2. Josephson-Kontakte

Trennt man zwei metallische Leiter durch eine dünne isolierende Schicht, so wirkt diese wie ein Ohm'scher Widerstand.

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

Erst wenn die Spannung den Wert  $\Delta/e$  erreicht kann ein Strom fließen. Dies ist eine direkte Konsequenz der Energielücke: Die Elektronen des Normalleiters finden im Supraleiter erst dann unbesetzte Zustände wenn ihre Energie durch das externe Potenzial über die Energielücke angehoben wird.





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

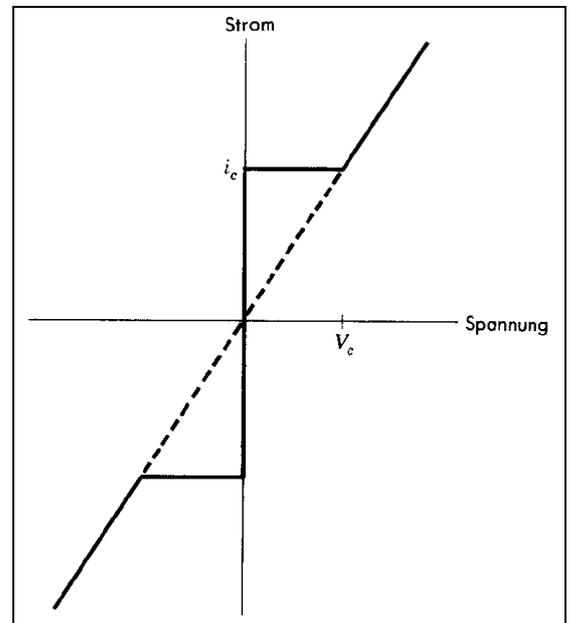
Bei zwei Supraleitern, die durch eine dünne Isolatorschicht getrennt sind findet man dementsprechend auch einen Tunnelstrom, der durch die normalleitenden Elektronen gegeben ist. Zusätzlich findet man aber auch einen Beitrag durch tunnelnde Cooper-Paare. Dieser Beitrag wurde von Josephson vorhergesagt 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 Effekt bezeichnet.

Da der Kontakt selber nicht supraleitend ist, kann dieser Effekt aber nur bei relativ geringen Strömen auftreten. Der Strom, der durch den Kontakt fließt ist proportional zur Phasendifferenz des Ordnungsparameters zwischen über den Kontakt:

$$I = I_0 \sin(\phi_2 - \phi_1)$$

Der Strom durch den Kontakt hängt auch von elektromagnetischen Feldern ab. Ein Magnetfeld ändert den Strom wie

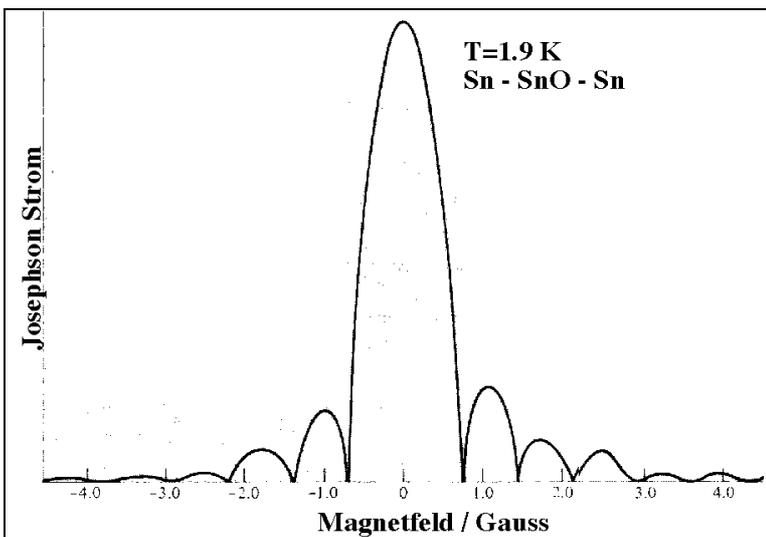
$$I = I_0 \sin(\pi\Phi/\Phi_0)/(\pi\Phi/\Phi_0) .$$



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

Ein elektrisches Feld über dem Kontakt ändert den Strom ebenfalls. Eine konstante Spannung  $V$  erzeugt einen oszillierenden Strom, dessen Frequenz

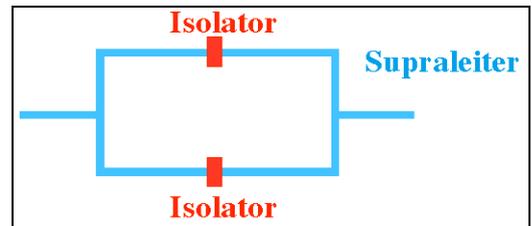
$$\omega_J = 2eV/\hbar .$$



Eine Gleichspannung von  $V = 1 \mu\text{V}$  erzeugt eine Frequenz von 483.6 MHz. Man kann dies so interpretieren, dass die Energiedifferenz, welche das Elektronenpaar beim Tunneln durch die Barriere aufgrund der Potenzialdifferenz erhält, in der Form eines emittierten Photons abgegeben wird. Umgekehrt kann ein elektrisches Wechselfeld einen Gleichstrom durch den Kontakt verursachen.

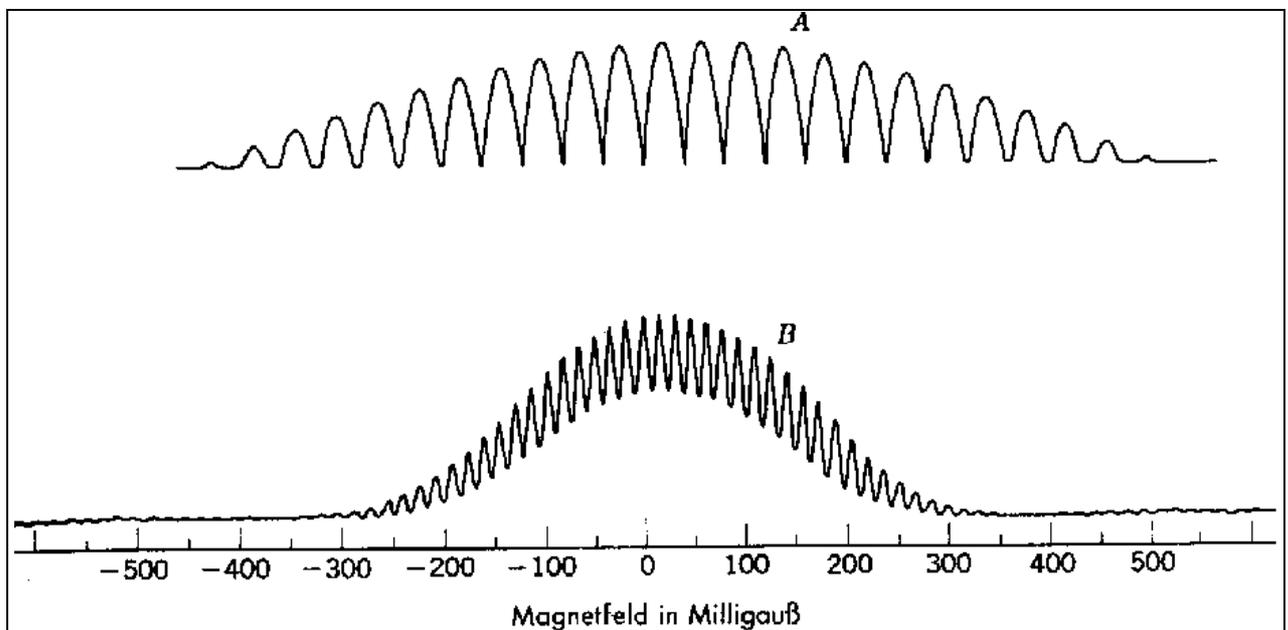
### 9.4.3. SQUID

Wahrscheinlich die wichtigste technische Anwendung des Josephson Effekts sind die sogenannten „Superconducting Quantum Interference Device“, eine kreisförmige Anordnung von zwei Josephson Kontakten. Der gesamte Strom durch die beiden Kontakte ist gegeben durch die Summe der Ströme durch die einzelnen Kontakte.



$$I = I_a + I_b = I_0[\sin(\delta_0 - e/\hbar c \Phi) + \sin(\delta_0 + e/\hbar c \Phi)] = \\ = 2 I_0 \sin\delta_0 \cos(e\Phi/\hbar c) .$$

$\delta_0$  ist hier die intrinsische Phasendifferenz über dem einzelnen Josephson Kontakt und  $\Phi$  den magnetischen Fluss durch den Ring.



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.