

# FP-Vortrag: Supraleitung

Christian Blohm

01.07.2002

## Zusammenfassung

Ich gebe einen Überblick über die experimentellen Befunde zur Supraleitung und die Rätsel, die diese aufgegeben haben, um dann mit der BCS-Theorie eine mikroskopische Theorie der Supraleitung qualitativ vorzustellen, die diese Rätsel weitgehend löst. Bei all dem beschränke ich mich weitgehend auf die Diskussion der Supraleiter 1. Art. Zum Schluss berichte ich vom Praktikumsversuch zu diesem Thema.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Phänomenologie</b>	<b>2</b>
1.1	Widerstandsloser Stromfluss . . . . .	2
1.2	Meißner-Ochsenfeld-Effekt . . . . .	2
1.3	Thermodynamik des Supraleiters . . . . .	3
1.4	Isotopeneffekt . . . . .	4
1.5	Flussquantisierung . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Mikroskopische Theorie der Supraleitung</b>	<b>5</b>
2.1	Polarisation des Gitters . . . . .	5
2.2	Cooper-Paare . . . . .	5
2.3	Makroskopische Besetzung des Grundzustands . . . . .	5
2.4	Energielücke . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Das Experiment</b>	<b>7</b>
3.1	Aufbau . . . . .	7
3.2	Messung . . . . .	7

# 1 Phänomenologie

## 1.1 Widerstandsloser Stromfluss

1911 entdeckte Kamerlingh Onnes, dass unterhalb einer gewissen kritischen Sprungtemperatur  $T_c = 4,15\text{ K}$  der elektrische Widerstand bei Quecksilber abrupt auf einen nicht von Null zu unterscheidenden Wert sinkt.

In den folgenden Jahren stellte man fest, dass solches Verhalten, welches man inzwischen „Supraleitung“ nannte, auch bei anderen Metallen (beispielsweise Al, Cd, In, Pb, Sn) mit unterschiedlicher Sprungtemperatur  $T_c$  vorkommt, die jedoch bei Elementsupraleitern stets unter 10 K liegt.

Eine Konsequenz des widerstandslosen Stromflusses ist, dass, wenn in einem supraleitenden Ring magnetisch ein Strom induziert wird, dieser ohne Energiezufuhr so lange aufrecht erhalten wird, wie man Lust hat zu warten. Der Rekord hierbei liegt bei einigen Jahren.

Man schloss aus diesen Experimenten, dass bei supraleitenden Stoffen auf irgendeine Weise die Streuung der Elektronen am Festkörper, vollständig unterdrückt wird. Wie das geschieht, war lange Zeit ein Rätsel.

## 1.2 Meißner-Ochsenfeld-Effekt

Dass die Supraleitung durch mehr als ideale Leitfähigkeit charakterisiert wird, darauf deutete 1933 der Meißner-Ochsenfeld-Effekt hin. Die beiden entdeckten, dass bei einem kritischen Magnetfeld  $B_c$  der supraleitende Zustand zusammenbricht. Empirisch ergab sich

$$B_c(T) = B_c(0) \left( 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right). \quad (1)$$

Unterhalb dieses kritischen Feldes verdrängt der Supraleiter jedoch das Magnetfeld vollständig aus seinem Inneren und zeigt somit Eigenschaften eines idealen Diamagneten ( $\chi = -1$ ).

Bei Einschalten des Magnetfeldes *nach* Abkühlung unter die Sprungtemperatur lässt sich dieser Effekt vollständig durch die ideale Leitfähigkeit erklären. Nach der Lenzschen Regel würden Abschirmströme induziert, die dem äußeren Feld genau entgegen wirkten, also ein Spiegelfeld aufbauten, welches das äußere Feld exakt kompensiert, und so für Feldfreiheit im Inneren sorgten.

Bei Einschalten des Magnetfeldes *vor* Abkühlung unter die Sprungtemperatur tritt jedoch der gleiche Effekt ein. Hier versagt die obige Erklärung, da sich das Magnetfeld nicht ändert und somit nichts induziert wird. Es muss also zusätzlich zur idealen Leitfähigkeit eine weitere Eigenschaft herangezogen werden.

Dies geschah 1935 phänomenologisch durch die Londonschen Gleichungen

$$\frac{d\Lambda \vec{j}}{dt} = \vec{E} \quad (1. \text{ Londonsche Gleichung}), \quad (2)$$

$$\text{rot } \Lambda \vec{j} = -\vec{B} \quad (2. \text{ Londonsche Gleichung}). \quad (3)$$

Die erste Gleichung drückt die Widerstandslosigkeit  $R = 0$  aus, d.h. die Ladungen werden proportional dem Feld  $\vec{E}$  gleichförmig beschleunigt. Der Wert der Konstanten  $\Lambda$  ist gegeben durch:

$$\Lambda = \frac{m}{nq^2}, \quad (4)$$

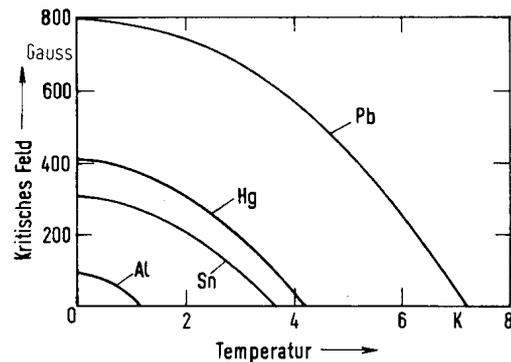


Abbildung 1:  $B_c(T)$  für verschiedene Stoffe

wobei  $m, n, q$  Masse, Anzahldichte und Ladung der supraleitenden Ladungsträger sind.

Um die Auswirkung der zweiten Gleichung zu untersuchen, müssen wir die erste Maxwellgleichung hernehmen, wobei angenommen wird, dass die zeitliche Änderung so gering ist, dass der Verschiebungsstrom vernachlässigt werden kann:

$$\operatorname{rot} \vec{B} = \mu_0 \vec{j}. \quad (5)$$

Wir bilden die Rotation und setzen Gl. (3) ein:

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \vec{B} = -\frac{\mu_0}{\Lambda} \vec{B} \quad (6)$$

und erhalten mit Vektoranalysis und  $\operatorname{div} \vec{B} = 0$ :

$$\Delta \vec{B} - \frac{\Lambda}{\mu_0} \vec{B} = 0. \quad (7)$$

Man erhält also Lösungen der Form

$$B(x) = B(0)e^{-x/\sqrt{\Lambda/\mu_0}}. \quad (8)$$

Die Länge  $\lambda = \sqrt{\Lambda/\mu_0}$ , auf der das Magnetfeld im Supraleiter auf ein e-tel gefallen ist, nennt man die Londonsche Eindringtiefe. Diese Eindringtiefe ist temperaturabhängig, da die Anzahldichte  $n$  der supraleitenden Ladungsträger temperaturabhängig ist.

Nur innerhalb dieser Eindringtiefe zirkulieren die Oberflächenströme, die das Magnetfeld im Inneren des Supraleiters verschwinden lassen.

Der Übergang vom normalleitenden zum supraleitenden Zustand in der  $B, T$ -Ebene lässt sich reversibel durchlaufen.

Diese Unabhängigkeit des Zustandes von der Vorgeschichte legt nahe, den Übergang als Phasenübergang zu betrachten und thermodynamisch zu behandeln.

### 1.3 Thermodynamik des Supraleiters

Bei der thermodynamischen Behandlung führt man in der Regel von den unabhängigen Variablen abhängige thermodynamische Potentiale ein, deren Minima Gleichgewichtszustände charakterisieren.

Für die Variablen Temperatur  $T$ , Druck  $p$  und äußeres Magnetfeld  $B$  ist das thermodynamische Potential die freie Enthalpie  $G$ , die da lautet:

$$G = U - TS + pV - mB. \quad (9)$$

Dabei ist  $U$  die innere Energie,  $S$  die Entropie,  $V$  das Volumen und  $m$  das magnetische Moment. Das totale Differential wird mit dem passenden Ausdruck für  $dU$ :

$$dG = -SdT + Vdp - mdB. \quad (10)$$

Das magnetische Moment kann ausgedrückt werden als

$$m = V \chi \frac{B}{\mu_0} \stackrel{\chi \approx -1}{=} -V \frac{B}{\mu_0}. \quad (11)$$

Wir betrachten zunächst den Fall konstanter Druck und kein Magnetfeld. Für  $T < T_c$  sollte die freie Enthalpie der supraleitenden Phase  $G_s$  kleiner sein als die der normalleitenden Phase  $G_n$ , während für  $T > T_c$  die Verhältnisse genau umgekehrt sind. Dadurch ergibt sich für  $T = T_c$   $G_s = G_n$ .

Um die Differenz  $G_n - G_s$  als Funktion der Temperatur zu bestimmen, betrachten wir als Probe einen langen dünnen Draht in einem homogenen dazu parallelen Magnetfeld und finden durch Integration:

$$G_n - G_s = - \int_0^{B_c} m dB = V \frac{B_c^2}{2\mu_0}, \quad (12)$$

was uns hilft, die Entropie  $S$  aus  $G$  durch einfache Differentialoperation zu berechnen:

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{B,p} . \quad (13)$$

Ohne Magnetfeld wird somit die Differenz

$$S_n - S_s = -V \frac{B_c}{\mu_0} \frac{\partial B_c}{\partial T} . \quad (14)$$

Da nach Gl. (1) die Ableitung auf der rechten Seite negativ ist, weist der normalleitende Zustand eine höhere Entropie auf als der supraleitende, letzterer besitzt also einen höheren Ordnungsgrad. Ohne Magnetfeld verschwindet bei  $T = T_c$  die Entropiedifferenz, was aufgrund der Reversibilität bedeutet, dass keine Umwandlungswärme auftritt. Es handelt sich um einen Phasentübergang 2. Ordnung.

Unterhalb der kritischen Temperatur  $T_c$  jedoch wird beim Übergang von der normalleitenden Phase in die supraleitende (etwa durch Absenken eines Magnetfeldes unter das kritische Magnetfeld) sehr wohl Wärme frei. Dies sind dann Phasentübergänge 1. Ordnung.

Aus der freien Enthalpie lässt sich auch die Wärmekapazität berechnen:

$$c_p = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p,B} . \quad (15)$$

Mit Hilfe von Gl. (12) ergibt sich

$$c_s - c_n = \frac{VT}{\mu_0} \left\{ \left( \frac{\partial B_c}{\partial T} \right)^2 + B_c \frac{\partial^2 B_c}{\partial T^2} \right\} , \quad (16)$$

die spezifische Wärme macht also bei  $T_c$  ( $\Rightarrow B_c = 0$ ) einen Sprung der Höhe („Rutgers-Formel“):

$$(c_s - c_n)_{T=T_c} = \frac{VT_c}{\mu_0} \left( \frac{\partial B_c}{\partial T} \right)_{T=T_c}^2 . \quad (17)$$

Unterhalb der kritischen Temperatur fällt die spezifische Wärme bei Supraleitern jedoch schneller gegen Null ab als bei Normalleitern. Dies lässt sich im Wesentlichen dadurch erklären, dass der lineare elektronische Anteil der Wärmekapazität ( $c = \varepsilon T + \gamma T^3$ , wobei  $\varepsilon$  der Anteil der Elektronen und  $\gamma$  der Anteil des Gitters ist) wie er normalerweise bei Metallen zu finden ist, bei Supraleitern exponentiell abnimmt (was sich im Rahmen der BCS-Theorie mit der Abhängigkeit der Cooper-Paardichte und der Energielücke von der Temperatur erklären lässt).

Auch in Hinblick auf ihre Wärmeleitfähigkeit verhalten sich Supraleiter ungewöhnlich. Während normalerweise gute elektrische Leiter auch gute Wärmeleiter sind, verhalten sich die elektrisch perfekten leitenden Supraleiter thermodynamisch wie Isolatoren. Das Elektronensystem liefert keinen Beitrag zur Wärmeleitung, sie kommt hier allein durch das Gitter zustande, so dass Supraleiter schlechtere Wärmeleiter sind als Normalleiter, sofern die Wärmeleitung vorwiegend über die Elektronen abläuft. Bei Stoffen, die die Wärme hauptsächlich über Gitterschwingungen leiten (wie Pb-Bi-Legierungen), kann es hingegen dazu kommen, dass die Phononen davon profitieren, dass sie im supraleitenden Zustand nicht mehr in Streuprozesse mit den Elektronen verwickelt sind, so dass sie bessere Wärmeleiter werden.

## 1.4 Isotopeneffekt

1950 stellten mehrere Gruppen fest, dass die kritische Temperatur bei verschiedenen untersuchten Isotopen dergestalt abhängig von der Kernmasse ist, dass sie proportional zur Debye-Frequenz ist:

$$T_c \propto \frac{1}{\sqrt{m}} \propto \omega_D . \quad (18)$$

Diese war ein starker Indiz dafür, dass Gitterschwingungen die Supraleitung wesentlich bedingen und Prozesse, bei denen Phononen ausgetauscht werden, vorkommen.

## 1.5 Flussquantisierung

Man stelle sich einen supraleitenden Ring vor, in dem ein Strom im Kreis fließt. In Analogie zum Bohrschen Atommodell könnte man vermuten, dass der dadurch hervorgerufene Drehimpuls gequantelt ist. Genau dieser Effekt wurde von Doll/Näbauer bzw. Fairbank (beide 1961) tatsächlich nachgewiesen.

Dabei stelle man fest, dass die Ladungsträger im Supraleiter die doppelte Elektronenladung aufweisen. Dies ist ein Beleg dafür, dass immer zwei Elektronen zu einem Ladungsträger gekoppelt sind.

## 2 Mikroskopische Theorie der Supraleitung

Eine mikroskopische Theorie der Supraleitung wurde 1957 von Bardeen, Cooper und Schrieffer (daher „BCS-Theorie“) präsentiert [4].

### 2.1 Polarisation des Gitters

Ansatzpunkt ist, dass von einem Elektron das Gitter polarisiert wird. Nahegelegene Atomrümpfe werden zum Elektron hingezogen. Bewegt sich das Elektron schnell, wandern diese polarisierten Stellen als Phononen (oder besser virtuelle Phononen, da sie unter Ausnutzung der Unschärferelation die Energieerhaltung verletzen und somit nicht frei existieren können) durch das Gitter und können von einem anderen Elektron unter gewissen Bedingungen aufgenommen werden. Es kommt somit zu einem Energieaustausch durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung, durch den zwei Elektronen koppeln können. Dies geschieht jedoch nur für Elektronen in einem Bereich an der Fermi-Kante. Alle anderen Elektronen finden keinen unbesetzten Zustand, in den sie nach dem Energieaustausch wechseln könnten.

### 2.2 Cooper-Paare

Es stellt sich heraus, dass jeweils zwei Elektronen durch Austausch von virtuellen Phononen zu einem Cooper-Paar korrelieren. Dabei muss natürlich der Impuls erhalten bleiben. Seien  $\vec{k}_1, \vec{k}_2$  die Impulse vor dem Austausch und  $\vec{k}'_1, \vec{k}'_2$  die Impulse nach dem Austausch, so gilt:

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}'_1 + \vec{k}'_2 = \vec{K}. \quad (19)$$

Die Impulse müssen dabei im Impulsraum in einer kleinen Schale um die Fermi-Energie liegen. Dies lässt sich graphisch veranschaulichen.

Die schattierte Region zeigt den Bereich an, in dem diese Bedingungen erfüllt wird. Dieses Volumen wird maximal, wenn die Kugeln über einander liegen. Für  $\vec{K} = 0$  ist das Schnittvolumen im Impulsraum maximal, wechselwirken also die meisten Elektronen zu Cooper-Paaren, was einer maximalen Energieabsenkung entspricht. Es ergibt sich also  $\vec{k}_1 = -\vec{k}_2$ . Genauso müssen die Spins entgegengesetzt sein.

Somit finden sich an der Fermi-Kante immer jeweils zwei Elektronen entgegengesetzt gleich großen Impulses und Spins zu einem Cooper-Paar zusammen.

Spätestens dieser Stelle wird das klassische Teilchen-Bild sehr problematisch. Man muss ein solches Cooper-Paar nämlich jetzt als ein Objekt betrachten. Die Kohärenzlänge eines Cooper-Paares (der „mittlere Abstand“) ist aufgrund der Unschärferelation recht groß (bis etwa 10000 Å).

### 2.3 Makroskopische Besetzung des Grundzustands

Ausserdem verlieren die Elektronen durch die Paarung ihren fermionischen Charakter und sind als Bosonen zu betrachten. Es gilt also nicht mehr die Fermi-Dirac-Statistik und das Pauli-Verbot, sondern die Bose-Einstein-Statistik, welche gerade fordert, dass sich alle Bosonen gerne im gleichen Zustand, dem Grundzustand, sammeln, mit einer Übergangswahrscheinlichkeit proportional zur Dichte der Bosonen in diesem Zustand (vergleiche Bose-Einstein-Kondensation).

Die Gesamtheit der Cooper-Paare wird nun durch eine Wellenfunktion beschrieben. Alle sind im gleichen Zustand, haben die selbe Phase und den selben Impuls. Eine Änderung desselben ist nur durch das Aufbrechen der Cooper-Paare möglich.

Dies erklärt den widerstandslosen Stromfluss. Ein elektrisches Feld sorgt für einen bei allen Cooper-Paaren identischen Drift. Einzelnen Cooper-Paaren ist es nicht erlaubt, mit dem Gitter wechselzuwirken, indem sie Impuls und Energie abgeben. Es tritt kein Widerstand auf, zumindest, so lange kein kritischer Strom erreicht ist, der den Cooper-Paaren genug Impuls und damit Energie gibt, so dass sie auseinanderbrechen können und in Form ihrer Bestandteile (der Elektronen) doch wieder streuen.

## 2.4 Energielücke

Da alle freien Elektronen in der Nähe der Fermi-Kante zu Cooper-Paaren vereinigt und somit energetisch abgesenkt werden, entsteht eine Energielücke symmetrisch zur Fermi-Energie. Diese Lücke hat die Breite  $2\Delta$ , wobei  $\Delta$  die Energieabsenkung durch Korrelation zu einem Cooper-Paar ist.

$$\Delta = \hbar\omega_D. \quad (20)$$

Für die nichtkorrelierten Elektronen ist die Energielücke verboten, so dass sich der Festkörper aus ihrer Perspektive zu einem Isolator gewandelt hat. Sie nehmen somit nicht am Stromtransport teil und können ebenfalls keinen Widerstand verursachen.

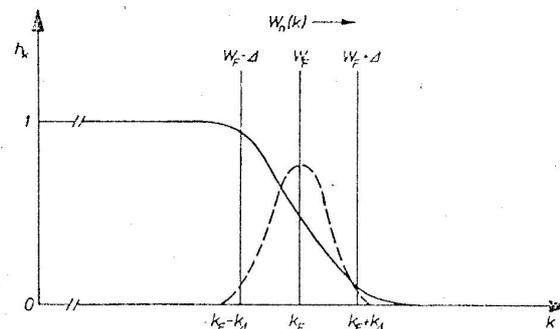


Abbildung 2: Zur Energielücke

Bei genauerer Betrachtung zeigt sich, dass die Energielücke temperaturabhängig ist und ihr Maximum am absoluten Nullpunkt hat.

$$2\Delta(T)|_{T=0\text{K}} = 3,52 k_B T_c. \quad (21)$$

Ihre Breite ist ziemlich gering, sie beträgt nur etwa ein Tausendstel der Fermienergie. Dies ist der Grund, warum konventionelle Supraleitung nur bei extrem tiefen Temperaturen auftritt: Bei höheren Temperaturen überwiegt die thermische Energie.

Nachweisen lässt sich die Energielücke dadurch, dass Strahlung vom Supraleiter nur absorbiert werden kann, wenn die Energie  $h\nu$  ausreicht, die absorbierenden Elektronen über die Energielücke zu heben. Dies ist normalerweise im Mikrowellenbereich der Fall und zeigt sich als deutliche Kante im Absorptionsspektrum.

Eine andere experimentelle Bestätigung findet sich durch den Tunneleffekt. Während zwischen zwei Leitern, die durch eine dünne Isolatorschicht getrennt sind, bei jeder Spannung ein kleiner Tunnelstrom fließt, geschieht das bei Supraleitern erst, wenn die anliegende Spannung gross genug

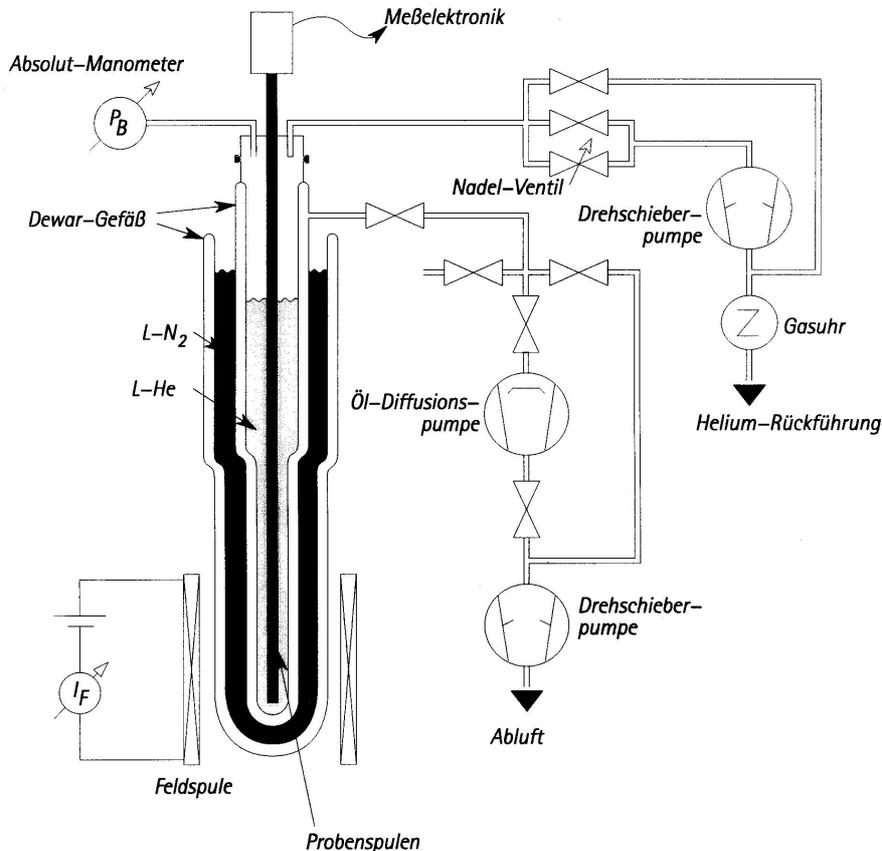


Abbildung 3: Der Versuchsaufbau

ist, um die Elektronen über die Energielücke zu heben. Vorher finden sie keinen unbesetzten Zustand, in dem sie nach dem Tunneln existieren könnten.

### 3 Das Experiment

#### 3.1 Aufbau

Der Versuchsaufbau ist ein typischer Tieftempaturaufbau. Es wird daher auf mehreren Wegen versucht, Mechanismen des Wärmetransports zu verhindern.

Wärmeleitung und Konvektion werden durch die Verwendung von Vakua unterdrückt, wo sonst Stoffe unterschiedlicher Temperatur aufeinander stießen. Wärmestrahlung wird dadurch abgemildert, dass das Heliumbad von einem Stickstoffbad umgeben ist, welches aufgrund der  $T^4$ -Abhängigkeit der Strahlungsleistung (Stefan-Boltzmann-Gesetz) deutlich weniger strahlt als die Umgebung. Als weitere Maßnahme reflektieren verspiegelte Flächen zwischen den Gefäßen Wärmestrahlung zurück in den Raum (bzw. zurück ins Stickstoffbad).

#### 3.2 Messung

Eine naheliegende Idee, um experimentell den Sprung in den supraleitenden Zustand zu messen, ist, direkt den Widerstand zu messen. Dabei tritt jedoch das Problem auf, dass es schon ausreicht, wenn ein kleiner Bereich in der Probe supraleitend ist, damit der Widerstand verschwindet. Der

Rest kann durchaus noch normalleitend sein.

Genauer ist es daher, den Meißner-Ochsenfeld-Effekt auszunutzen, indem man die Suszeptibilität  $\chi$  misst und so die Sprungtemperatur ermittelt. Dieses Verfahren reagiert nämlich empfindlicher auf kleine Änderungen im Zustand der Probe.

Für diese Messung nutzt man zwei ineinander gesteckte Spulen, in denen die Probe steckt. In der einen fließt ein Wechselstrom, der ein wechselndes Magnetfeld erzeugt, welches wiederum in der anderen Spule eine Induktionsspannung bewirkt, die gemessen werden kann.

Es gilt:

$$U_{\text{ind}} = n\dot{\phi} = nA\dot{B} = nA\mu\mu_0\dot{H} = nA(1 + \chi)\mu_0\dot{H}. \quad (22)$$

Zieht man nun als Referenz eine weitere Spule hinzu, in die ohne dazwischen liegende Probe aus der gleichen Quelle eine Spannung induziert wird, findet man für die Differenz dieser beiden Induktionsspannungen:

$$\Delta U \propto \chi. \quad (23)$$

Durch geeignete Eichung kann man somit direkt die Suszeptibilität  $\chi$  messen.

Durchgeführt wird diese Differenzmessung mittels eines Lock-In-Verstärkers. Dieser weist Änderungen in der Induktionsspannung frequenz- und phasenempfindlich nach.

## Literatur

- [1] W. Buckel, *Supraleitung*, Physik-Verlag, 1977
- [2] E. A. Lynton, *Superconductivity*, Methuen's Monographs on Physical Subjects, 1964
- [3] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, 1976.
- [4] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Theory of Superconductivity*, Phys. Rev. 108 (1957), 1175–1204
- [5] P. Thalmeier, M. Jourdan, M. Huth, *Unkonventionelle Supraleitung*, Physik Journal 6 (2002), 51–57