

### 3.3 Die Energielücke

In Abb. 20 (siehe Abschnitt 2.2) haben wir für zwei Temperaturen die Zustandsdichte für ungepaarte Elektronen im supraleitenden Zustand dargestellt. Die Existenz eines Bereiches verbotener Energie (energy gap) hat uns ein einfaches Verständnis dafür gegeben, daß die Cooper-Paare unterhalb einer kritischen kinetischen Energie nicht mit dem Gitter wechselwirken können. Zur Ausmessung der Energielücke können verschiedene Methoden verwendet werden, die wir im folgenden kurz behandeln wollen. Lediglich die Tunnelexperimente werden wir ausführlicher beschreiben, da sie uns zwanglos zu den sehr wichtigen Josephson-Effekten führen.

#### 3.3.1 Absorption elektromagnetischer Strahlung

Wir haben schon auf die Möglichkeit hingewiesen, die Energielücke durch Messung der Absorption elektromagnetischer Strahlung zu bestimmen. Der erste experimentelle Nachweis für die Existenz einer Energielücke im Termschema der Einzelelektronen bei  $T < T_c$  wurde von Glover und Tinkham 1957 [50] bei Beobachtungen der Infrarotdurchlässigkeit von dünnen supraleitenden Filmen erbracht.

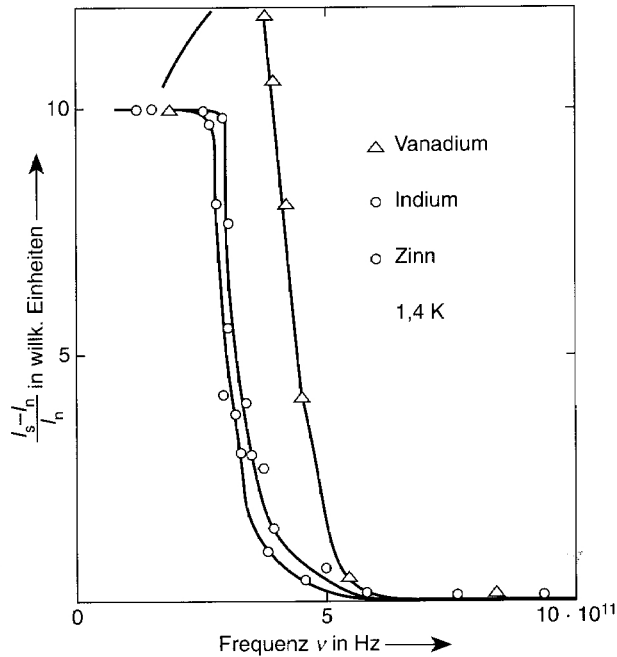
Schon Anfang der 30er Jahre wurde darauf hingewiesen<sup>18)</sup>, daß man mit elektromagnetischen Wellen geeigneter Frequenz in der Lage sein sollte, den Ordnungszustand eines Supraleiters unterhalb der Übergangstemperatur aufzubrechen. Dies sollte sich in einer Anomalie der Absorption zeigen. Erfolgreiche Versuche waren in den 30er Jahren deshalb nicht möglich, weil damals der erforderliche Wellenlängenbereich experimentell kaum zugänglich war. Nehmen wir eine Bindungsenergie  $E_B$  von ca.  $10^{-3}$  eV<sup>19)</sup> an, so benötigen wir für diese Energie Strahlungsquanten mit einer Frequenz  $\nu = E_B/h \cong 2,4 \cdot 10^{11}$  s<sup>-1</sup>. Das sind Wellen von ca. 1 mm Wellenlänge, für die in den 30er Jahren weder die Erzeugungs- noch die Nachweismethoden zur Verfügung standen. Erst gut 20 Jahre später wurde diese Methode erfolgreich zur Ausmessung der Energielücke, deren Größe inzwischen durch die BCS-Theorie vorhergesagt werden konnte<sup>20)</sup>, eingesetzt [50]. Heute haben wir auch für den Wellenlängenbereich von ca. 500  $\mu\text{m}$  bis 3 cm genügend gute experimentelle Hilfsmittel, um derartige Messungen zur quantitativen Bestimmung der Energielücke zu verwenden.

Wir wollen diese Methode, deren quantitative Auswertung etwas kompliziert ist, nicht näher behandeln. Die Abb. 25 gibt nur ein Beispiel für eine solche

<sup>18</sup> Siehe dazu W. Meissner: Handbuch der Experimentalphysik von Wien u. Harms, Band XI, 2. Teil, Seite 260, Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig 1935.

<sup>19</sup> Die Energielücke  $2\Delta_0$  für Zinn beträgt  $1,1 \cdot 10^{-3}$  eV (Abb. 20).

<sup>20</sup> Die Existenz einer Energielücke im Termschema des Supraleiters unterhalb von  $T_c$  wurde schon 1946 von Daunt und Mendelssohn vorgeschlagen [52].



**Abb. 25** Zur Absorption elektromagnetischer Wellen in Supraleitern. Übergangstemperaturen  $T_c$ : V 5,3 K; In 3,42 K; Sn 3,72 K; Meßtemperatur: 1,4 K. Bei Vanadium wird für  $\nu < 2\Delta/h$  eine Frequenzabhängigkeit beobachtet, deren mögliche Ursachen hier nicht diskutiert werden können (nach [51]).

Messung [51]. Die Strahlung wurde dabei in einen kleinen Hohlraum geleitet, der aus dem zu untersuchenden Material bestand. In dem Hohlraum erfährt die Strahlung sehr viele Reflexionen, bevor sie nachgewiesen wird. Je stärker die Absorption der Strahlung in der Hohlraumwand ist, umso kleiner wird die nachgewiesene Leistung. Die Messung erfolgt nun in der Weise, daß bei einer festen Temperatur (hier ca. 1,4 K) für jede Wellenlänge die Leistung im supra- und im normalleitenden Zustand,  $I_s$  und  $I_n$ , bestimmt werden. Die Supraleitung kann dabei durch ein genügend hohes Magnetfeld zerstört werden. Die Differenz dieser Leistungen gibt den Unterschied der Reflexion in beiden Zuständen. In Abb. 25 ist diese Differenz bezogen auf die Leistung im normalleitenden Zustand gegen die Frequenz aufgetragen. Bei kleinen Frequenzen ist ein deutlicher Unterschied der Reflexion im s- bzw. n-leitenden Zustand zu beobachten. Die Reflexion im s-leitenden Zustand ist größer. Bei einer bestimmten Frequenz tritt ein starker Abfall der Differenz auf, und bei größeren Frequenzen wird der Unterschied zwischen beiden Zuständen null. Die Deutung ist nun, daß der starke Abfall dann auftritt, wenn die Quantenenergie der Strahlung ausreicht, um die Cooper-Paare aufzubrechen. Dies bedeutet eine zusätzliche Absorption<sup>21)</sup>. Für Energien  $h\nu \gg 2\Delta$  ist praktisch kein Ein-

<sup>21)</sup> Solche „Absorptionskanten“ werden auch bei Halbleitern beobachtet. Der Bereich verbotener Energie ist dort jedoch sehr viel größer, z. B. ca. 0,8 eV für Germanium. Dementsprechend liegt der Abfall der Absorption bei ca. 1000mal kleineren Wellenlängen, d. h. bei Wellenlängen von ca. 1  $\mu\text{m}$ , also im nahen Ultrarot.

**Tab. 5** Die Energielücke  $2\Delta_0$  für einige Supraleiter, gemessen in Einheiten von  $k_B T_c$ .

Element	Tunneleffekt	Meßmethode	
		Ultraschall	Lichtabsorption
Sn	$3,5 \pm 0,1$	–	3,5
In	$3,5 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,3$
Tl	$3,6 \pm 0,1$	–	–
Ta	$3,5 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,1$	3,0
Nb	3,6	$4,0 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,3$
Hg	$4,6 \pm 0,1$	–	$4,6 \pm 0,2$
Pb	$4,3 \pm 0,05$	–	$4,4 \pm 0,1$

Die Werte sind entnommen aus:

a) R. D. Parks „Superconductivity“, S. 141 und S. 216.

b) D. H. Douglass Jr. und L. M. Falicov: „Progress of Low Temperature Physics“, Band 4, 97 (1964), North-Holland, Amsterdam.

Für detaillierte Angaben siehe Physik Daten, „Superconductivity Data“ Nr. 19–1 (1982), Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Karlsruhe.

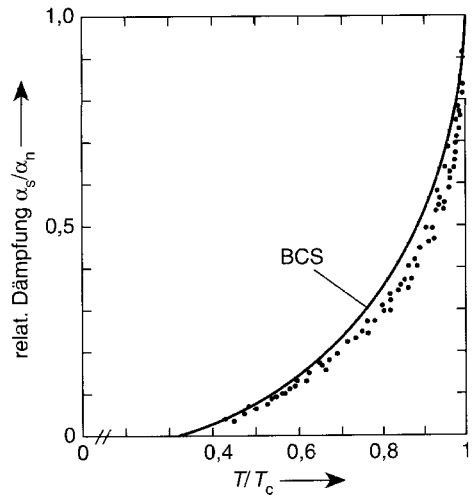
fluß der Energielücke auf die Absorption vorhanden, weil die Strahlungsquanten die Elektronen weit über die Lücke anregen können. In Tab. 5 sind einige Werte für die Energielücke bei  $T = 0$  aus derartigen Messungen angegeben.

### 3.3.2 Ultraschallabsorption

Auch Schallwellen wechselwirken mit dem System der Leitungselektronen in einem Metall. Wir können eine Schallwelle als einen Strom kohärenter Phononen auffassen. Bis vor kurzem standen uns als sog. Hyperschall nur Frequenzen von maximal ca.  $3 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$  zur Verfügung. Die meisten Messungen wurden mit Frequenzen von einigen  $10^6$  bis  $10^7 \text{ s}^{-1}$  durchgeführt. Die Energien dieser Frequenzen sind wesentlich kleiner als die Breite der Energielücke<sup>22</sup>). Die Absorption wird daher neben anderen Mechanismen im wesentlichen von der Zahl der ungepaarten Elektronen abhängen. Unterhalb von  $T_c$  nimmt diese Zahl mit sinkender Temperatur rasch ab. Entsprechend nimmt die Schalldämpfung unterhalb von  $T_c$  ebenfalls rasch ab. Abb. 26 gibt ein Beispiel für eine solche Messung [53]. Da die jeweilige Zahl der ungepaarten Elektronen bei gegebener Temperatur von der Breite der Energielücke abhängt, kann man aus solchen Absorptionsmessungen durch Vergleich mit der theoretisch erwarteten Abhängigkeit diese Breite der Energielücke bestimmen. In Abb. 26 ist die nach der BCS-Theorie für  $2\Delta_0 = 3,5 k_B \cdot T_c$  zu erwartende Kurve eingezeichnet.

<sup>22</sup> Nur in unmittelbarer Nähe von  $T_c$ , wo die Energielücke  $2\Delta(T)$  gegen Null geht, ist es möglich, daß die Schallenergie dieser Frequenzen vergleichbar mit  $2\Delta(T)$  wird.

**Abb. 26** Ultraschallabsorption in supra-leitendem Zinn und Indium. Die eingezeichnete Kurve gibt die Werte wieder, wie sie nach der BCS-Theorie für eine Energielücke  $2\Delta_0 = 3,5 k_B T_c$  zu erwarten sind (nach [53]).



Wir können hier auf die ebenfalls nicht ganz einfache Analyse solcher Messungen nicht näher eingehen. Es sei nur erwähnt, daß die Schallwellen gegenüber elektromagnetischen Wellen den großen Vorteil haben, tiefer in das Metall hineinlaufen zu können, während die hochfrequenten elektromagnetischen Wellen nur in eine sehr dünne Oberflächenschicht, nämlich die Skintiefe, eindringen können.

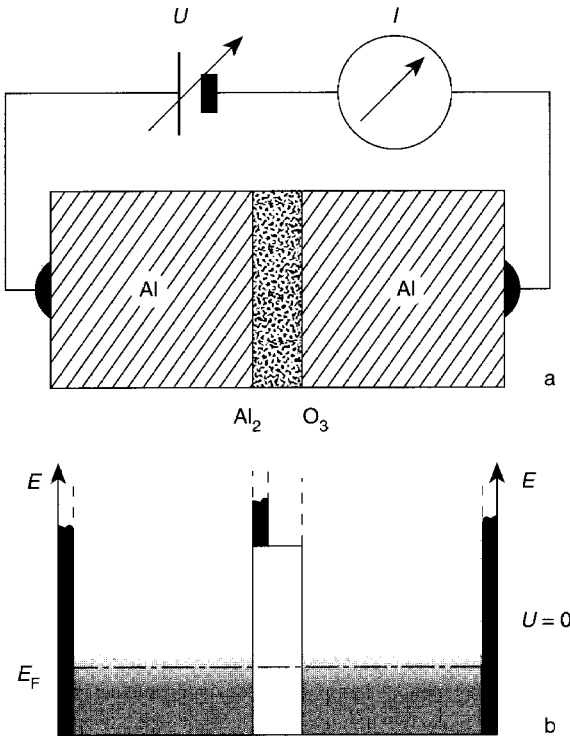
### 3.3.3 Tunnelexperimente

Die Möglichkeit, Tunnelexperimente zur Bestimmung der Energielücke zu verwenden, wurde von I. Giaever<sup>23)</sup> 1961 [54, 55] angegeben. Wir wollen diese Meßmethode ausführlich behandeln, da sie weit über die Bestimmung der Energielücke hinaus eine Fülle von neuen Erkenntnissen gebracht hat.

Die Methode beruht auf der Beobachtung eines Tunnelstromes durch eine dünne Isolationschicht zwischen einer Referenzprobe und dem Supraleiter, der untersucht werden soll. In Abb. 27a ist die Anordnung schematisch gezeigt. Zwei metallische Leiter, z. B. zwei Al-Schichten, sind durch eine sehr dünne Isolatorschicht, z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , getrennt. Das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist ein sehr guter Isolator, d. h. in ihm können keine freien Elektronen existieren<sup>24)</sup>. Wir werden demnach

<sup>23</sup> 1973 erhielt I. Giaever zusammen mit L. Esaki und B. D. Josephson den Nobelpreis für Physik.

<sup>24</sup> Nach Abschnitt 1.1 müssen wir genauer sagen, daß im  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ein erlaubtes Energieband ganz gefüllt ist und das nächste, durch einen großen Bereich verbotener Energie getrennte Band vollständig leer ist. Freie Elektronen können nur in einem teilweise leeren Band vorhanden sein. Im  $\text{Al}_2\text{O}_3$  müßten sie dazu aber eine Energie haben, die so groß ist, daß sie thermisch praktisch nicht vorkommt. D. h. bei Laborbedingungen sind im thermischen Gleichgewicht keine Elektronen in diesem Energieband.



**Abb. 27** a) Anordnung zur Messung eines Tunnelstromes (schematisch); b) Darstellung der erlaubten Energiewerte (schwarz) und ihrer Besetzung (punktiert).

erwarten, daß kein Strom durch die Isolatorschicht fließen kann. Das Experiment lehrt uns jedoch, daß auch durch eine Isolatorschicht, wenn sie nur genügend dünn ist, ein wenn auch kleiner Elektronenstrom möglich ist. Die Elektronen können eine Barriere, die eine dünne Isolatorschicht darstellt, durchlaufen, ohne daß ihre Energie ausreicht, die Barriere zu überspringen. Sie durchlaufen die Barriere gleichsam wie durch einen Tunnel. Daher nennt man einen solchen Strom einen „Tunnelstrom“.

Wir wollen uns diesen Tunneleffekt wegen seiner Bedeutung, z. B. auch in der Halbleiterphysik, etwas genauer ansehen. Dazu sind in Abb. 27b die erlaubten und verbotenen Energiebereiche für die drei Teile der Tunnelanordnung in der Umgebung der Fermi-Energie schematisch wiedergegeben. Die vollen vertikalen Balken markieren die erlaubten Energiebänder. Die Punktierung gibt die Besetzung wieder. Die Temperaturverschmierung der Besetzung ist angedeutet. Im Isolator liegen die nächsten erlaubten und unbesetzten Energiewerte sehr viel höher.

Der Tunneleffekt wird auch ohne ausführliche Rechnung verständlich, wenn wir uns an den Wellencharakter unserer Teilchen erinnern. Wenn eine Welle auf die Trennfläche zu einem Medium trifft, in das sie nicht eindringen kann,

so muß die Welle *total reflektiert werden*<sup>25)</sup>. Dabei ist es intuitiv klar, daß die Welle ein gewisses Stück in den verbotenen Bereich eindringen wird. Sie tastet sozusagen die Möglichkeit ihrer Existenz in diesem Stoff ab. Dabei nimmt ihre Amplitude exponentiell ab, und zwar um so rascher, je größer die Differenz zwischen der Energie der Welle und einem erlaubten Wert der Energie ist, anders ausgedrückt, je höher die Barriere ist<sup>26)</sup>. Mit dieser natürlich sehr qualitativen Betrachtung wird sofort klar, daß für genügend dünne Barrieren eine endliche Wahrscheinlichkeit besteht, auch hinter der Barriere eine Welle zu bekommen, nämlich immer dann, wenn die Dicke der Barriere vergleichbar wird mit der Abklingstrecke der Amplitude in dem verbotenen Bereich. Dann nämlich kommt eine endliche Amplitude an der Rückseite an und kann dort wieder in den erlaubten Bereich austreten. Natürlich ist dort die Amplitude sehr klein, d. h. die Wahrscheinlichkeit für den Durchtritt eines Teilchens nimmt entsprechend der Wellenamplitude mit wachsender Dicke der Barriere rasch ab. Die Tunnelwahrscheinlichkeit hängt also von der energetischen Höhe<sup>27)</sup> und der Dicke der Barriere ab.

Nun haben wir es bei unserer Anordnung mit Elektronen, also mit Fermi-Teilchen zu tun. Für sie gilt das Pauli-Verbot (siehe Abschnitt 1.1). Für einen Übergang durch die Barriere muß das Elektron auf der anderen Seite einen freien Zustand finden. Sind dort alle Zustände schon besetzt, so wird auch bei genügend dünner Barriere kein Übergang stattfinden können. Die Zahl der durch die Barriere laufenden Teilchen hängt also von drei Größen ab:

1. Die Zahl der Elektronen, die gegen die Barriere anlaufen,
2. die Wahrscheinlichkeit, die Barriere zu durchtunneln,
3. die Zahl der freien Plätze, die auf der anderen Seite zur Verfügung stehen.

Diese drei Größen müssen in die quantitative Beschreibung eines Tunnelstromes von Elektronen eingehen.

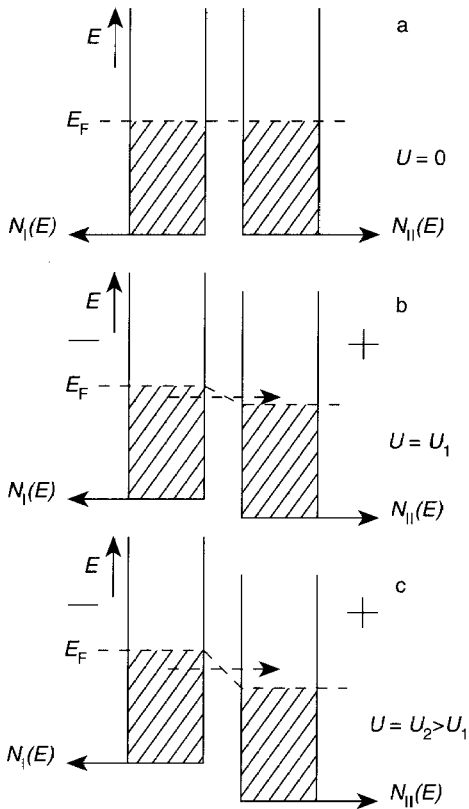
In Abb. 27 b haben wir die Tunnelordnung *ohne* äußere Spannung dargestellt. Wenn Elektronen zwischen zwei Systemen ausgetauscht werden können, so ist der Gleichgewichtszustand dadurch festgelegt, daß die Fermi-Energie auf gleicher Höhe liegt, in unserer Darstellung eine horizontale Gerade bildet. Für diesen Zustand ist der Nettoaustausch von Teilchen gerade null. Es tunneln gleichviel Elektronen von rechts nach links wie umgekehrt<sup>28)</sup>.

<sup>25)</sup> Beim Übergang einer Lichtwelle von einem optisch dichteren in ein optisch dünneres Medium (z. B. von Glas in Luft) haben wir in einem bestimmten Bereich des Einfallswinkels diesen Fall der Totalreflexion.

<sup>26)</sup> Die wellenmechanische Rechnung liefert in dem Bereich verbotener Energie keine stationäre Lösung, die einer Welle entsprechen würde, sondern eine exponentiell abklingende Amplitude.

<sup>27)</sup> Die energetische Höhe der Barriere ist von der Energie des Teilchens aus zu messen, in unserem Fall der Abb. 27 b also praktisch von  $E_F$  aus.

<sup>28)</sup> Bei unserer symmetrischen Anordnung ist diese Gleichgewichtsbedingung klar. Sie gilt jedoch auch für beliebige Stoffe bei Elektronenaustausch.



**Abb. 28** Zum Tunnelstrom zwischen normalleitenden Metallen. Zur Vereinfachung wurde die Besetzung für  $T = 0$  eingezeichnet. In der Isolierschicht sind in der Nähe von  $E_F$  keine Zustände.

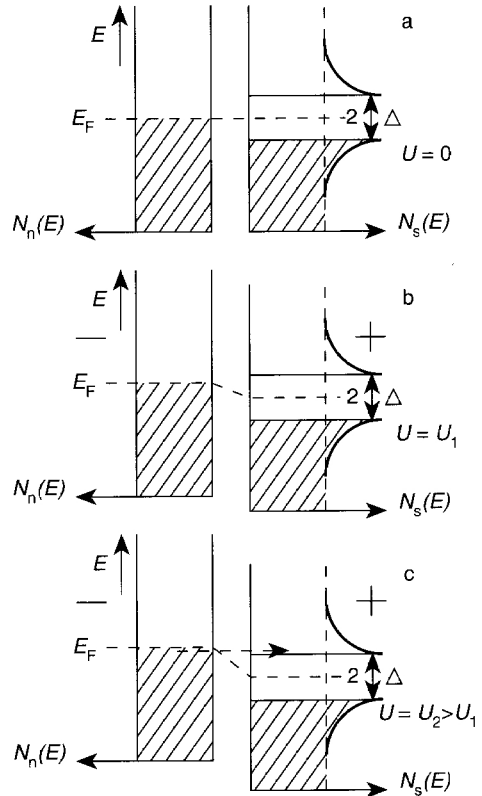
Nun legen wir eine Spannung  $U \neq 0$  an die Anordnung. Die Spannung liegt praktisch vollständig an der Isolierschicht. Das bedeutet, daß sich die Fermi-Energien rechts und links von der Isolierschicht um den Energiebetrag  $e \cdot U$  unterscheiden. Nun werden sich die Tunnelströme in beiden Richtungen nicht mehr kompensieren. Es fließt ein Nettostrom  $I$ .

Um uns die Größe des Stromes und seine Abhängigkeit von der Spannung  $U$  klarzumachen, ist in Abb. 28 eine Darstellung gewählt, die auch die Zustandsdichten enthält. In der unmittelbaren Umgebung der Fermi-Energie können wir die Zustandsdichte im Modell der freien Elektronen näherungsweise als konstant ansehen. In Abb. 28 a, b, c ist die Tunnelanordnung für die Spannungen  $U = 0$ ,  $U = U_1$  und  $U = U_2 > U_1$  wiedergegeben. Die Besetzung der Zustände wird durch die Schraffur angedeutet. Zur Vereinfachung wurde der Fall  $T = 0$  gewählt. Die Energie der Elektronen als negativ geladene Teilchen wird auf der positiven Seite der Spannung gegen die negative Seite abgesenkt. Nun können mehr Elektronen von links nach rechts tunneln als umgekehrt, es fließt ein Elektronenstrom (Pfeil in Abb. 28 b und c). Da wir die Zustandsdichte konstant angenommen haben, wächst die Zahl der Elektronen, die von links nach rechts tunneln können, proportional zur Spannung  $U$ . Der

Nettotunnelstrom  $I$  ist deshalb ebenfalls proportional zur angelegten Spannung  $U$  (Abb. 30, gestrichelte Kurve<sup>29)</sup>). An dieser Stelle soll ausdrücklich nochmals betont werden, daß wir hier nur Tunnelprozesse bei konstanter Energie betrachten<sup>30)</sup>, Übergänge also, die in unserer Darstellung horizontal einzuzeichnen sind.

Die Strom-Spannungs-Charakteristik einer solchen Tunnelanordnung ändert sich, wenn die eine oder beide Seiten im supraleitenden Zustand sind. Dies ist sofort ersichtlich, wenn wir bedenken, daß im supraleitenden Zustand eine Energielücke im Termschema der Einzelelektronen auftritt und damit die Zustandsdichte in der Nähe der Fermi-Energie grundsätzlich verändert wird.

In Abb. 29 ist der erste Fall, Normalleiter gegen Supraleiter, in der Art der Abb. 28 dargestellt. Wieder wählen wir zur Vereinfachung der Fall  $T = 0$ . Die

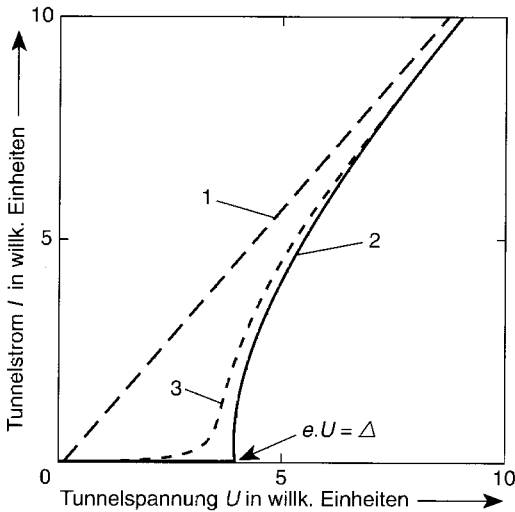


**Abb. 29** Zum Tunnelstrom zwischen Normalleiter und Supraleiter.  $T = 0$  K.

<sup>29</sup> Wir vernachlässigen bei dieser Betrachtung den Einfluß der angelegten Spannung auf die energetische Höhe der Barriere.

<sup>30</sup> Ein Elektron kann während des Tunnelprozesses, z. B. in der Barriere, ein Phonon absorbieren oder emittieren. Solche Prozesse, die als „phonon assisted tunneling“ bezeichnet werden, sind selten und sollen zunächst außer Betracht bleiben.





**Abb. 30** Strom-Spannungs-Kurven für Tunnelkontakte. 1: Normalleiter/Normalleiter, Abb. 28; 2: Normalleiter/Supraleiter,  $T = 0$  K, Abb. 29; 3: Normalleiter/Supraleiter,  $0 < T \leq T_c$ .

zugehörige Strom-Spannungs-Charakteristik ist in der Abb. 30 als Kurve 2 gezeigt. Bis zur Spannung  $U = \Delta/e$  kann kein Tunnelstrom fließen, weil die Elektronen des Normalleiters keine Zustände im Supraleiter finden. Bei  $U = \Delta/e$  setzt der Tunnelstrom mit vertikaler Tangente ein. Dieser steile Anstieg ist durch die hohe Dichte der freien Zustände im Supraleiter bedingt. Bei noch höheren Spannungen läuft die Kurve gegen die Tunnelkennlinie für zwei Normalleiter (Kurve 1). Bei endlichen Temperaturen haben wir die Besetzung im Normalleiter etwas verschmiert und auch entsprechend einige Einzelelektronen im Supraleiter oberhalb der Energielücke, die auch etwas kleiner ist (siehe Abb. 20). Dann erhalten wir eine Kennlinie, wie sie durch Kurve 3 schematisch dargestellt ist.

Aus solchen Kennlinien läßt sich nun die Energielücke bequem bestimmen. Aus dem Verlauf der Funktion  $I(U)$  lassen sich bei bekannter Zustandsdichte des Normalleiters auch quantitative Aussagen über den Verlauf der Zustandsdichte für ungepaarte Elektronen im Supraleiter gewinnen. Für  $T = 0$  und  $N_n(E) = \text{const}$  gibt die Ableitung  $dI/dU$  direkt die Zustandsdichte der Einzelelektronen  $N_s(E)$ .

Es soll noch erwähnt werden, daß die Tunnelcharakteristik unabhängig von der Richtung der Spannung ist. Bei Umkehr der Spannung vertauschen lediglich die unbesetzten und die besetzten Zustände ihre Rolle. Polen wir den Supraleiter negativ, so können bei  $U = \Delta/e$  die vielen Einzelelektronen in die freien Zustände des Normalleiters tunneln. Es ist eben festzuhalten, daß bei einem Tunnelprozeß von Einzelelektronen wegen des Pauli-Verbots nicht nur die Elektronen im Ausgangszustand (z. B. links in Abb. 29), sondern auch die freien Plätze für den Endzustand (hier rechts in Abb. 29) vorhanden sein müssen.

Bevor wir den Fall 2, nämlich einen Tunnelkontakt aus zwei Supraleitern behandeln, wollen wir den quantitativen Zusammenhang zwischen den wichti-

gen Größen betrachten. Wir haben schon festgestellt, daß die Wahrscheinlichkeit für einen Tunnelprozeß von der Höhe und Breite der Barriere abhängt. In dem kleinen Energiebereich in der Nähe der Fermi-Energie, den wir hier betrachten, können wir diese Wahrscheinlichkeit als konstant (unabhängig von der Energie) ansehen. Wir nennen sie  $D$  (Durchlässigkeit). Die Zahl der pro Zeiteinheit z. B. bei der Energie  $E$  von links nach rechts tunnelnden Elektronen ist weiter proportional zur Zahl der links *besetzten* Zustände  $N_I(E) \cdot F(E)^{31)}$  und zur Zahl der rechts *freien* Plätze. Diese Anzahl wird bei der Spannung  $U$  gegeben durch  $N_{II}(E + eU) \cdot (1 - F(E + eU))^{32)}$ . Wir wollen ja nur Tunnelprozesse bei konstanter Energie betrachten. Die Energie  $\varepsilon$  zählen wir im folgenden von der Fermi-Energie aus. Wir haben also in einem kleinen Energieintervall  $dE$  bei der Energie  $E$  den kleinen Beitrag zum Tunnelstrom von links nach rechts:

$$dI_{l \rightarrow r} \propto DN_I(\varepsilon) F(\varepsilon) N_{II}(\varepsilon + eU) (1 - F(\varepsilon + eU)) d\varepsilon \quad (3-14)$$

Der gesamte Tunnelstrom  $I_{l \rightarrow r}$  wird durch Integration über alle Energien erhalten. Es gilt:

$$I_{l \rightarrow r} \propto D \int_{-\infty}^{+\infty} N_I(\varepsilon) F(\varepsilon) N_{II}(\varepsilon + eU) (1 - F(\varepsilon + eU)) d\varepsilon. \quad (3-15)$$

Wir müssen von  $-\infty$  bis  $+\infty$  integrieren, da wir die Energie von  $E_F$  aus zählen. Ebenso erhalten wir den Tunnelstrom von rechts nach links  $I_{r \rightarrow l}$ :

$$I_{r \rightarrow l} \propto D \int_{-\infty}^{+\infty} N_{II}(\varepsilon + eU) F(\varepsilon + eU) N_I(\varepsilon) (1 - F(\varepsilon)) d\varepsilon \quad (3-16)$$

Die Differenz beider liefert schließlich den Nettotunnelstrom:

$$I = I_{l \rightarrow r} - I_{r \rightarrow l} \propto D \int_{-\infty}^{+\infty} N_I(\varepsilon) N_{II}(\varepsilon + eU) \{F(\varepsilon) - F(\varepsilon + eU)\} d\varepsilon \quad (3-17)$$

Dabei ist nach (1-3):

$$F(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\varepsilon/k_B T} + 1} \quad \text{mit } \varepsilon = E - E_F \quad (3-18)$$

<sup>31</sup> Wir bezeichnen nun die Zustandsdichten links bzw. rechts mit I bzw. II.

<sup>32</sup>  $F(E + eU)$  gibt die Wahrscheinlichkeit für die Besetzung eines Zustandes bei  $E + eU$ , also gibt  $1 - F(E + eU)$  die Wahrscheinlichkeit für einen freien Platz bei  $E + eU$ .

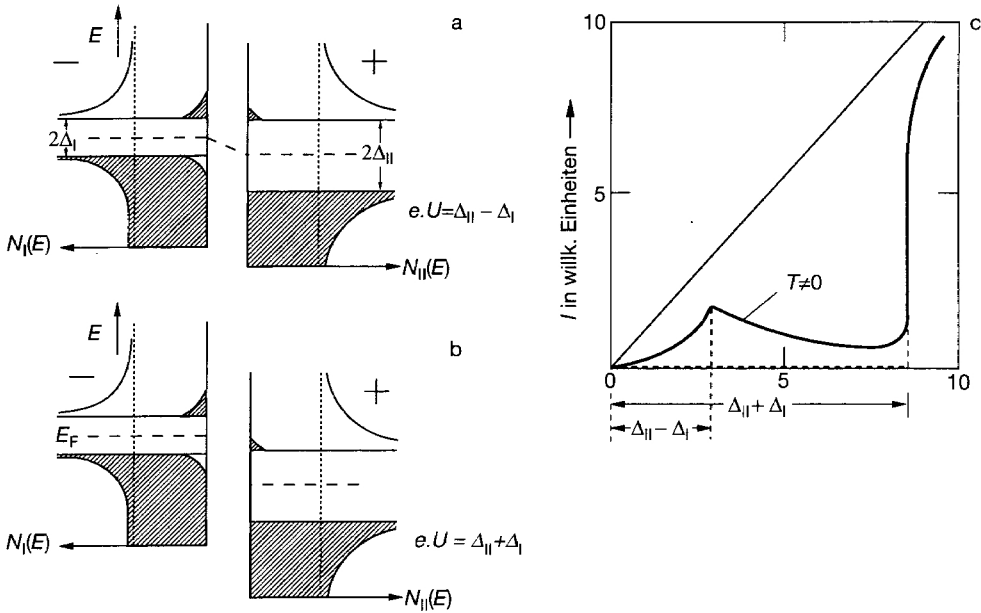


Abb. 31 Zum Tunnelstrom zwischen zwei Supraleitern.  $0 < T < T_c$ .

Wir haben diese kurze Ableitung deshalb gebracht, weil sie uns in so einfacher Weise als Bilanzgleichung den quantitativen Zusammenhang gibt. Für die Verhältnisse der Abb. 29 z. B. können wir  $N_n(\epsilon) = \text{const}$  annehmen und für  $N_s(\epsilon)$  die Beziehung aus Abschnitt 2.2 verwenden

$$N_s(\epsilon) = N_n(0) \frac{|\epsilon|}{\sqrt{\epsilon^2 - \Delta^2}} \quad (3-19)$$

Wir können dann den Verlauf der Tunnelkennlinie berechnen. Ein besonders einfaches Übungsbeispiel ist der in Abb. 28 dargestellte Fall eines Tunnelkontaktes zwischen zwei Normalleitern<sup>33)</sup>.

Nun betrachten wir noch den Fall eines Tunnelkontaktes aus zwei Supraleitern. In Abb. 31a, b ist ein solcher Kontakt in der uns nun schon bekannten

<sup>33)</sup> Im Fall der Abb. 28 wird für alle  $\epsilon > 0$  die Klammer  $(F(\epsilon) - F(\epsilon + eU))$  gleich Null, da beide Fermifunktionen den Wert Null haben. Dabei ist unabhängig vom Vorzeichen der Elektronenladung  $eU > 0$  angenommen. Für  $\epsilon < -eU$  wird die Klammer ebenfalls gleich null, da beide Fermifunktionen den Wert 1 haben. Nur in dem Bereich  $-eU < \epsilon < 0$  hat die Klammer den Wert 1. Die als konstant angenommene Zustandsdichten können wir vor das Integral ziehen. Wir erhalten:

$$I \propto D N_I N_{II} \int_{-eU}^0 1 \cdot d\epsilon \propto U$$

(Kurve 1 in Abb. 30).

Weise dargestellt. Hier ist lediglich das Teilbild für  $U = 0$  weggelassen. Im Teilbild c ist die Strom-Spannungs-Charakteristik schematisch wiedergegeben.

Da sich in diesem Fall die Kennlinie für endliche Temperaturen grundsätzlich von der für  $T = 0$  unterscheidet, haben wir hier eine Besetzung für  $T \neq 0$  angenommen. Die gestrichelte Linie in Abb. 31c würde man für  $T = 0$  erhalten. Bei  $e \cdot U = \Delta_{II} - \Delta_I$  wird ein Maximum des Tunnelstromes erreicht, weil nun alle Einzelelektronen des Supraleiters I nach rechts tunneln können und dort eine besonders hohe Dichte unbesetzter Zustände finden. Der Strom nimmt dann mit wachsender Spannung ab, weil die Dichte der unbesetzten Zustände in II abnimmt. Bei  $e \cdot U = \Delta_{II} + \Delta_I$  wird dann ein besonders steiler Anstieg von  $I$  beobachtet. Hier kommt nun sowohl die hohe Dichte der besetzten als auch der unbesetzten Zustände zur Wirkung. In dem besonders steilen Anstieg liegt der meßtechnische Vorteil bei der Verwendung von zwei Supraleitern.

Mit Hilfe von Tunnelexperimenten sind eine Fülle von Ergebnissen über die Energielücke gewonnen worden. Meist werden zwei dünne aufgedampfte Schichten mit einer Oxidschicht als Barriere verwendet. Bei schwer verdampfbararen Substanzen, wie Niob, Tantal und ähnlichen, können kompakte Proben verwendet werden. Die Barriere kann auch hier aus einer Oxidschicht bestehen. Sie kann aber auch durch Bedampfen mit einem Isolator erzeugt werden. Die Untersuchung von kompakten Proben ist dann erforderlich, wenn man Einkristalle verwendet, um die Energielücke für eine bestimmte Kristallrichtung festzustellen.

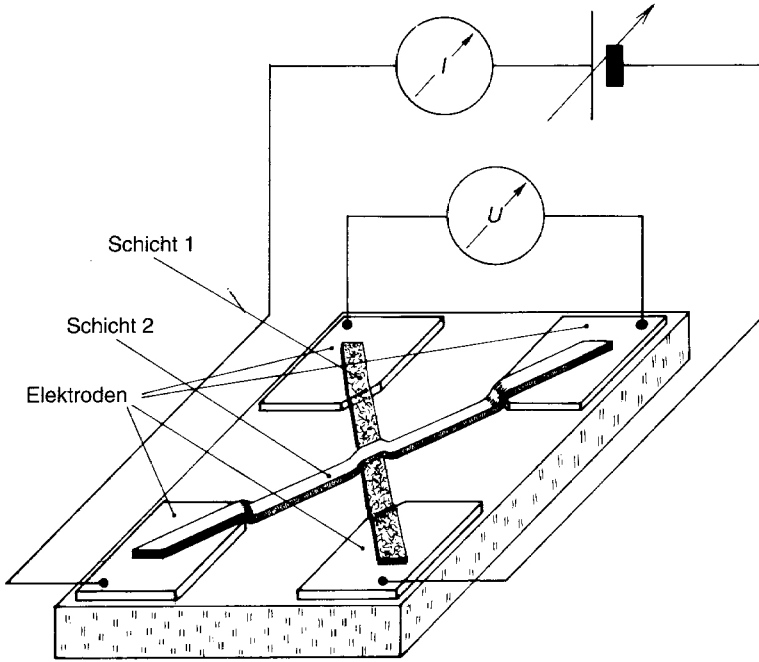
Die Abb. 32 gibt eine Anordnung für aufgedampfte Schichten wieder. Die Fläche für den Tunnelstrom wird zweckmäßigerweise klein gehalten ( $< 1 \text{ mm}^2$ ), um keine zu großen Tunnelströme zu bekommen und um die Wahrscheinlichkeit für Löcher in der Oxidschicht herabzusetzen.

Abb. 33 zeigt die Ergebnisse an einem Tunnelkontakt  $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Pb}$  bei 4 verschiedenen Temperaturen [56]. Für die Kurven 1, 2 und 3 ist das Al normalleitend. Nur für die Kurve 4 haben wir es mit einer Anordnung aus zwei Supraleitern zu tun, wobei allerdings die Meßtemperatur 1,05 K nur wenig unter der Übergangstemperatur des Al (1,2 K) liegt. Deutlich ist jedoch schon die neue Form der Kennlinie zu sehen.

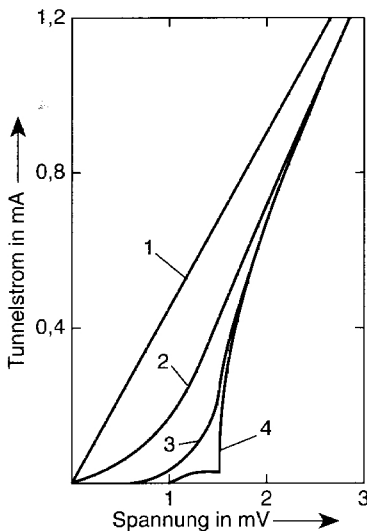
Die Abb. 34 zeigt uns die Kennlinie für einen typischen Kontakt aus zwei Supraleitern, nämlich  $\text{Nb}-\text{Nb-Oxid}-\text{Sn}$  bei 3,4 K [57]. Bei dieser Temperatur sind Nb ( $T_c = 9,3 \text{ K}$ ) und Sn ( $T_c = 3,7 \text{ K}$ ) supraleitend. Die ausgezogene Kurve ist die Registrierkurve des Experiments. Die Punkte sind berechnet nach Gl. (3-17) für geeignete Werte der Energielücken ( $2\Delta_{\text{Sn}} = 0,74 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ ;  $2\Delta_{\text{Nb}} = 2,98 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ ).

Die Abb. 35 schließlich zeigt ein Beispiel für die Temperaturabhängigkeit der Energielücke, und zwar für Tantal [58]. Die Kreise geben die Meßwerte und die ausgezogene Kurve zeigt die nach der BCS-Theorie erwartete Abhängigkeit von  $\Delta(T)/\Delta_0$ . Die Übereinstimmung ist hervorragend.

In Tab. 5 (S. 66) sind die Werte von  $2\Delta_0$  für einige Supraleiter zusammengestellt. Die BCS-Theorie, die ja eine generelle Theorie ist, in der zunächst keine

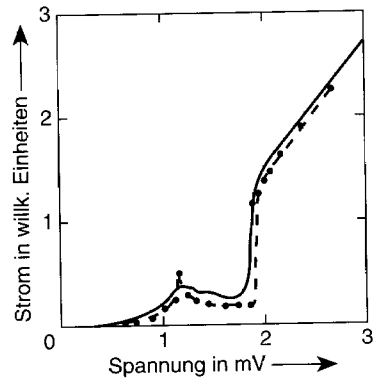


**Abb. 32** Tunnelkontakt aus zwei Schichten. Schicht 1 wurde vor der Kondensation von Schicht 2 oxidiert. Die Schichtdicken sind für die Darstellung stark vergrößert. Sie sind meist kleiner als  $10^{-3}$  mm. Für die Oxidbarrieren sind Dicken von ca. 3 nm zweckmäßig.

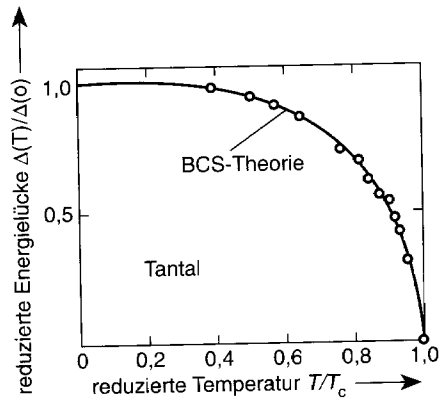


**Abb. 33** Strom-Spannungs-Kennlinien eines Tunnelkontaktes Al- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pb. Registrierkurven. Kurve 1:  $T = 10$  K; Kurve 2:  $T = 4,2$  K; Kurve 3:  $T = 1,64$  K; Kurve 4:  $T = 1,05$  K; bei 1,05 K ist auch das Al supraleitend. Der steile Anstieg bei  $eU = \Delta_I + \Delta_{II}$  ist deutlich sichtbar. Übergangstemperaturen: Pb 7,2 K; Al 1,2 (nach [56]).

**Abb. 34** Strom-Spannungs-Kennlinie eines Tunnelkontaktes Niob-Isolator-Zinn bei  $T = 3,38$  K. Die ausgezogene Kurve ist eine Registrierkurve des Experiments. Die vollen Punkte sind nach Gl. (3-17) berechnet mit  $2\Delta_{\text{Sn}} = 0,74 \cdot 10^{-3}$  eV und  $2\Delta_{\text{Nb}} = 2,98 \cdot 10^{-3}$  eV (nach [57]).



**Abb. 35** Temperaturabhängigkeit der Energielücke von Tantal  $\Delta_0 = 1,3 \cdot 10^{-3}$  eV (nach [58]).



spezifischen Parameter verschiedener Supraleiter verwendet werden, liefert:

$$2\Delta_0 = 3,5 k_B T_c$$

Die Tabelle, die nur einen kleinen Teil der vielen Ergebnisse enthält, zeigt, daß eine Reihe von Metallen die BCS-Theorie sehr gut bestätigen. Abweichungen bei Metallen wie Nb können leicht durch Verunreinigungen der Oberfläche bedingt sein. Für solche Metalle ist es sehr schwer, eine völlig saubere Oberfläche herzustellen.

Deutliche Abweichungen von den Werten der BCS-Theorie zeigen die Supraleiter Pb und Hg. Diese Abweichungen werden mit einer besonders starken Elektron-Phonon-Wechselwirkung in diesen Metallen verständlich.

Wir wollen schon hier noch zwei weitere Fragestellungen im Zusammenhang mit der Energielücke erwähnen, die wir später (siehe Abschnitt 8.5.1 und 8.6) genauer kennenlernen werden.

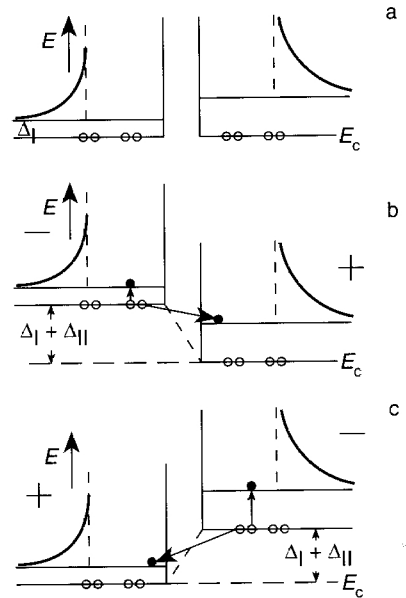
1. Die Energielücke kann in verschiedenen Richtungen eines Kristalls verschieden groß sein. Man nennt solche Supraleiter anisotrop. Diese Anisotropie kann die Ursache für unterschiedliche Ergebnisse bei verschiedenen Experimenten sein. Je nach den Aufdampfbedingungen können auch bei Schichten spezielle Kristallrichtungen bevorzugt wirksam werden. Messungen an Einkristallen in verschiedenen Richtungen geben Aufschluß über die Größe der Anisotropie.
2. Die Energielücke kann schon durch sehr kleine Konzentrationen von Verunreinigungen, die einen atomaren Drehimpuls und damit ein magnetisches Moment haben (paramagnetische Verunreinigungen), grundsätzlich verändert werden. Auf diese Weise können Supraleiter entstehen, die keine Energielücke mehr besitzen (gapless superconductor), die aber noch supraleitend sind, da sie noch eine Paarkorrelation aufweisen.

Bei der bisherigen Darstellung der Tunnelexperimente mit Supraleitern haben wir nur von den ungepaarten Elektronen gesprochen. Wir haben zur Deutung der Beobachtungen die Zustandsdichten für die Einzelelektronen in supraleitenden Zustand herangezogen. Es war dabei nirgendwo die Rede von den Cooper-Paaren und deren Bindungsenergie. Dies konnte auch nicht der Fall sein, weil wir in diesem Bild der Einzelelektronen – man spricht oft auch von den „Quasiteilchen“ oder den „Anregungen“ – die gesamte Wechselwirkung in der Veränderung der Zustandsdichte für die Einzelelektronen zum Ausdruck bringen.

Wie wir schon in Abschnitt 2.2 erwähnt haben, ist das Bild der Einzelelektronen sehr praktisch für alle Probleme, die den Energieaustausch mit einem Supraleiter betreffen. Bei den Tunnelexperimenten ist es besonders bequem für die Beschreibung des Tunnelns von *Einzelelektronen* bei konstanter Energie.

Da wir aber den supraleitenden Zustand entscheidend mit der Vorstellung der Cooper-Paare verbinden, wird man auch gerne ein Bild haben, in dem die Cooper-Paare deutlich sichtbar werden. Ein solches Bild soll im folgenden noch kurz diskutiert werden. Wir wollen dafür den Fall eines Tunnelkontaktes aus zwei verschiedenen Supraleitern (Abb. 31) wählen und nehmen der Einfachheit halber  $T = 0$ . Die Supraleiter werden jetzt charakterisiert durch die Angabe von Cooper-Paaren in einem Zustand und die Angabe der Zustände, die beim Aufbrechen eines Paares in Einzelteilchen zur Verfügung stehen (Abb. 36)<sup>34</sup>. Im Gleichgewicht ohne äußere Spannung sind die Cooper-Paarzustände auf gleiche Höhe zu zeichnen. Das System stellt sich so ein, wenn wir den Austausch von Teilchen erlauben. Beim Anlegen einer Spannung erwarten wir in dem Fall  $T = 0$  nach Abb. 31 keinen Tunnelstrom  $I$  für  $e \cdot U < \Delta_1 + \Delta_{II}$

<sup>34</sup> Eine gewisse Schwierigkeit für dieses Bild besteht darin, daß in *einem* Schema Zustände für Paare, also Kollektivzustände, mit Zuständen von Einzelteilchen zusammen dargestellt werden.



**Abb. 36** Darstellung des Tunneleffektes zwischen Supraleitern im Bild der Cooper-Paare und der „angeregten“ Einzelelektronen. Cooper-Paare  $\circ\circ$ , Einzelelektronen (Anregungen)  $\bullet$ .

und bei  $e \cdot U = \Delta_I + \Delta_{II}$  ein sehr steiles Ansteigen von  $I$ . Die Abb. 36 b und c geben die Situation für die beiden möglichen Polungen der Spannung  $U = (\Delta_I + \Delta_{II})/e$  wieder. In diesem Bild müssen wir nun das Auftreten eines Tunnelstromes bei dieser Spannung mit einem Aufbrechen der Cooper-Paare erklären. Die angelegte Spannung muß mindestens so groß sein, daß ein Paar in ein Elektron im Supraleiter I und in ein Elektron im Supraleiter II zerfallen kann. Dies ist gerade der Prozeß, den wir beschreiben wollen, nämlich der Übergang eines Teilchens durch die Isolierschicht. Mit wachsender Spannung  $U$  tritt die erste Möglichkeit für einen solchen Prozeß bei  $U = (\Delta_I + \Delta_{II})/e$  auf. Wird durch die Spannung der Supraleiter II gegen I abgesenkt, so kann bei  $U = (\Delta_I + \Delta_{II})/e$  ein Paar in I aufgebrochen werden, wobei ein Einzelelektron im tiefsten Zustand von I entsteht und das andere Einzelelektron in den tiefsten Zustand von II tunnelt. Dieser Prozeß läuft unter konstanter Energie ab. Die Anregungsenergie des einen Elektrons kann durch den Übergang des anderen Elektrons im Feld der äußeren Spannung geliefert werden. Entscheidend für die erforderliche Spannung sind die Endzustände, in die die beiden Elektronen gehen können. Für alle Spannungen  $U < (\Delta_I + \Delta_{II})/e$  gibt es keine Möglichkeit, die Elektronen eines Paares unter Energieerhaltung auf zwei Einzelelektronenzustände in I und II zu bringen. Polt man den Supraleiter II negativ, so wird wieder bei  $|U| = (\Delta_I + \Delta_{II})/e$  ein Paar, diesmal aber in II, aufbrechen können, so daß die Einzelelektronen Zustände in I und II besetzen<sup>35</sup>. Wegen

<sup>35</sup> Es ist also die Bedingung  $I(U) = -I(-U)$ , die für jeden Tunnelkontakt gelten muß, erfüllt.



der besonders großen Dichte der Zustände für Einzelelektronen bei  $E = \Delta_I$  setzt der Tunnelstrom bei  $|U| = (\Delta_I + \Delta_{II})/e$  sehr steil ein. Hier argumentieren wir wie im anderen Bild. Die Zahl der Prozesse ist proportional zur Zahl der möglichen Endzustände.

Will man dieses Bild auch für endliche Temperaturen beibehalten und daraus wenigstens den qualitativen Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie herleiten, so muß man für die im thermischen Gleichgewicht vorhandenen Einzelelektronen das zuerst behandelte Bild verwenden.

Auch für die neuen supraleitenden Oxide wären Kenntnisse über die Energielücke von großer Bedeutung. Deshalb wurden beachtliche Anstrengungen zur Bestimmung dieses wichtigen Parameters unternommen. Dabei wurden neben der Infrarotspektroskopie, wie sie in Abschnitt 3.3.1 kurz beschrieben ist, hauptsächlich sogenannte Punktkontakte verwendet (siehe Abschnitt 9.5.4, Abb. 176e). Die Strom-Spannungskennlinien von Punktkontakten liefern unter bestimmten Bedingungen die gleichen Informationen wie Tunnelexperimente durch eine Isolatorschicht. Sie haben den großen Vorteil, daß man den Punktkontakt bei tiefer Temperatur in situ herstellen kann. Damit ist es möglich, in einem Experiment verschiedene Stellen einer Probe zu studieren und bei polykristallinem Material einzelne Körner zu untersuchen. Die Ergebnisse sind noch verwirrend. Während die klassischen Supraleiter für  $2\Delta_0/k_B T_c$  den Wert 3,5 der BCS-Theorie gut annähern (Tab. 5, Abschnitt 3.3.1), wurden für die Oxide Werte zwischen 2 und ca. 10 beobachtet.

Eine grundsätzliche Schwierigkeit der neuen Supraleiter liegt darin, daß sie eine sehr kleine Kohärenzlänge  $\xi_{Co}$  (mittlerer Abstand für die Paarkorrelation) besitzen. Man beobachtet deshalb bei den Tunnelexperimenten nur die äußersten Atomlagen einer Probe. Zudem haben diese Substanzen eine ausgeprägte Schichtstruktur (siehe Abschnitt 8.7.4) und sind deshalb besonders stark anisotrop. Schließlich ist die Supraleitung der Oxide empfindlich abhängig vom Sauerstoffgehalt. Besonders die äußeren Atomanlagen einer Probe können deshalb je nach der Behandlung sehr unterschiedliche Eigenschaften haben. Alle diese Schwierigkeiten haben es bisher verhindert, klare Ergebnisse für die Energielücke zu erhalten. Die Existenz einer oder sogar mehrerer Energielücken ist aber durch die vorliegenden Experimente zweifelsfrei gezeigt [59, 60, 61, 62]. Mit Hilfe des Raster-Tunnel-Mikroskops<sup>36)</sup> konnten in jüngster Zeit für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ -Oberflächen sehr gut reproduzierbare Tunnelcharakteristiken erhalten werden (private Mitteilung von Prof. Ø. Fischer, Genf).

Während wir bisher nur das Tunneln von Einzelelektronen betrachtet haben,

<sup>36)</sup> Nähert man eine möglichst feine Metallspitze einer metallischen Oberfläche bis auf einen Abstand von wenigen Å, so können Elektronen durch das Vakuum tunneln. Der Tunnelstrom liefert Informationen über die Oberfläche. Insbesondere kann man wegen der extremen Empfindlichkeit des Tunnelstromes vom Abstand die Topologie der Oberfläche sehr genau bestimmen. Für die Entwicklung des Raster-Tunnel-Mikroskops erhielten G. Binnig und H. Rohrer zusammen mit E. Ruska, dem Pionier der Elektronenmikroskopie, 1986 den Nobelpreis für Physik.

legt uns die Darstellung in Abb. 36 die Frage nahe, ob auch Cooper-Paare durch eine genügend dünne Isolierschicht tunneln können. Dies ist in der Tat der Fall. Die dabei auftretenden Phänomene, die eine weitere hervorragende Bestätigung der BCS-Theorie darstellen, sollen im folgenden Abschnitt behandelt werden.

Eine weitere Möglichkeit, die Energielücke zu bestimmen, werden wir in Kap. 4 (Abschnitt 4.2) bei der Behandlung der spezifischen Wärme des supraleitenden Zustands kennenlernen. Grundsätzlich kann jede physikalische Eigenschaft, die von der Zustandsdichte der Einzelelektronen abhängt, zur Bestimmung von  $\Delta$  benützt werden. Wir haben hier mit der Lichtabsorption, der Ultraschalldämpfung und dem Einelektronentunneln von diesen Möglichkeiten drei besprochen, die besonders viele Ergebnisse geliefert haben und zudem in ihren Grundlagen sehr durchsichtig sind.

### 3.4 Die Phasenkohärenz – Josephson-Effekte

Alle Cooper-Paare befinden sich im gleichen quantenmechanischen Zustand. Diese makroskopische Besetzung eines Zustandes ist, wie wir in Abschnitt 2.2 behauptet haben, die Ursache für die ungewöhnlichen Eigenschaften des supraleitenden Zustandes. Die Cooper-Paare müssen, da sie im gleichen Zustand sind, in allen physikalischen Bestimmungsstücken übereinstimmen. Insbesondere wird dadurch die Phase des Cooper-Paarsystems sehr gut festgelegt. Diese strenge Phasenkorrelation liegt nach unserer heutigen Kenntnis auch über sehr große (praktisch unbegrenzte) Abstände vor.

Einen ersten Beweis für die starre Phasenkorrelation aller Cooper-Paare haben wir mit der Beobachtung des elementaren Flußquants durch einen supraleitenden Ring erhalten. Die Größe des elementaren Flußquants  $\Phi_0 = h/2e$  zeigt uns, daß beim Übergang eines supraleitenden Ringes zwischen zwei Zuständen, die sich um ein Flußquant durch den Ring unterscheiden, *alle* Cooper-Paarwellen ihre Phase längs eines geschlossenen Weges um die Ringöffnung um  $2\pi$  ändern müssen.

Im folgenden werden wir einige Experimente kennenlernen, die in besonders eindringlicher Weise die starre Phasenkorrelation der Cooper-Paare zeigen. Den Anstoß zu diesen Experimenten gab eine theoretische Arbeit von Josephson aus dem Jahre 1962 [63]. In dieser Arbeit zeigte Josephson, daß bei Tunnelexperimenten auch ein Durchgang von Cooper-Paaren durch die Isolierschicht zu erwarten ist, sofern deren Dicke genügend klein, nämlich nur etwa 1 bis 2 nm wird. Er sagte weiter einige sehr merkwürdige und interessante Phänomene voraus, die im Zusammenhang mit diesem Paartunneln auftreten sollten<sup>37)</sup>. Alle Voraussagen von Josephson konnten in der Folgezeit experimen-

<sup>37)</sup> Brian D. Josephson, geb. 4. 1. 1940, Nobelpreis für Physik 1973.