2 Der supraleitende Zustand

2.1 Die Elektron-Phonon-Wechselwirkung und die Cooper-Paare¹⁾

Schon die Betrachtung der Supraleitung innerhalb der großen Skala der Ordnungsvorgänge (Einleitung) läßt uns vermuten, daß eine spezielle Wechselwirkung zu dem Auftreten dieses neuen Zustandes der Metalle führt. Für ein Verständnis der Supraleitung war es nötig, diese Wechselwirkung zu finden. Erst dann konnte eine das Phänomen deutende, atomistische²⁾ Theorie der Supraleitung entwickelt werden.

Die Schwierigkeiten für eine solche Theorie waren außerordentlich groß. Man konnte aufgrund der auffallenden Änderung der elektrischen Leitfähigkeit und, wie wir sehen werden (Kap. 5), auch der magnetischen Eigenschaften beim Eintritt der Supraleitung vermuten, daß es sich im wesentlichen um einen Ordnungsvorgang im System der Leitungselektronen handelt. Diese Leitungselektronen haben nun, wie wir gesehen haben (siehe Abschnitt 1.1), wegen des Pauli-Prinzips ganz beträchtliche Energien bis zu einigen eV. Ein eV entspricht einer mittleren thermischen Energie $k_{\rm B}T$ von etwa 11 000 Grad. Der Übergang in den supraleitenden Zustand erfolgt aber bei wenigen Grad. Es mußte also eine Wechselwirkung gefunden werden, die ungeachtet der hohen Energien der Elektronen zu einer Ordnung im Elektronensystem führen konnte.

Nun gibt es eine ganze Reihe von möglichen Wechselwirkungen zwischen den Leitungselektronen eines Metalls. Man hat daran gedacht, daß die Coulomb-Abstoßung der Elektronen zu einer räumlichen Ordnung der Elektronen in gitterförmigen Bereichen führen könnte (Heisenberg 1947) [25]. Auch eine magnetische Wechselwirkung wäre denkbar (Welker 1929) [26]. Die mit beachtlichen Geschwindigkeiten³⁾ durch das Metallgitter fliegenden Elektronen erzeugen wie Ströme ein Magnetfeld und können über dieses Magnetfeld mit-

¹ Die Entdeckung der neuen supraleitenden Oxide mit Übergangstemperaturen über 100 K lassen es wahrscheinlich erscheinen, daß bei ihnen noch andere Wechselwirkungen für den Ordnungszustand verantwortlich sind.

² Man nennt eine solche Theorie häufig auch eine "mikroskopische" Theorie.

³ Die auf Zuständen an der Fermi-Kante liegenden Elektronen haben Energien von einigen eV. Rechnet man die Geschwindigkeit dieser Elektronen aus, so erhält man in grober Näherung etwa ein hundertstel Lichtgeschwindigkeit.

einander wechselwirken. Weitere Wechselwirkungen können aus der Struktur der Elektronenzustände (erlaubte Energiebänder, siehe Abschnitt 1.1) resultieren [27].

Alle diese Versuche führten zu keiner auch nur einigermaßen befriedigenden atomistischen Theorie der Supraleitung. Erst 1950/51 wurde gleichzeitig von Fröhlich [28] und unabhängig davon von Bardeen [29] eine Wechselwirkung der Elektronen über die Schwingungen des Gitters angegeben, die, wie sich später zeigte, zu einem grundsätzlichen Verständnis der Supraleitung im Rahmen unserer sonstigen Kenntnisse über die Metalle führen sollte. Ausgehend von dieser Wechselwirkung konnten Bardeen, Cooper und Schrieffer 1957 [30] eine atomistische Theorie der Supraleitung – heute allgemein als BCS-Theorie bekannt – vorschlagen, die in der Lage war, eine Fülle von bekannten Tatsachen quantitativ zu deuten, und die vor allem ungeheuer stimulierend wirkte. Angeregt durch diese Theorie wurde in den Jahren nach 1957 eine große Zahl ganz neuer Experimente unternommen, die unsere Vorstellungen über die Supraleitung nicht nur beachtlich erweitert, sondern – das darf wohl behauptet werden – grundsätzlich verändert haben⁴).

Es könnte sein, daß die Bemühungen um ein theoretisches Verständnis der neuen Supraleiter wieder zu ganz neuen Einsichten führen. Gegenwärtig ist diese Frage aber noch offen.

Dabei war der Weg von der Angabe einer neuen Wechselwirkung (1950) bis zur Entwicklung einer tragfähigen Theorie (1957) noch sehr schwierig. Es muß als ein besonders glücklicher Umstand gewertet werden, daß nahezu gleichzeitig mit der theoretischen Formulierung dieser neuen Wechselwirkung und ihrer möglichen Bedeutung für die Supraleitung eine überraschend eindeutige Bestätigung für die grundsätzliche Richtigkeit der Überlegungen erbracht wurde. Man hatte nämlich bei der Untersuchung verschiedener Isotope eines Supraleiters gefunden, daß die Übergangstemperatur T_c zur Supraleitung von der Atommasse abhängt. Und nicht nur das – die experimentell gefundene Abhängigkeit entsprach sehr genau derjenigen, die nach den ersten theoretischen Ansätzen von Fröhlich erwartet werden mußte (siehe Abschnitt 3.1).

Damit war gezeigt, daß, ungeachtet aller formalen Schwierigkeiten der Theorie, offenbar ein richtiger Kern erkannt war. Diese hervorragende Bestätigung der neuen Grundidee hat wohl bedeutenden Einfluß auf die folgende Entwicklung gehabt.

Wie ist nun diese Wechselwirkung der Elektronen untereinander, die über Gitterschwingungen vermittelt werden soll, zu verstehen? Wir wollen im folgenden einige Modellvorstellungen für diese Wechselwirkung diskutieren. Es muß aber gleich betont werden, daß diese Modelle nur sehr beschränkte Aussagekraft haben, wenn man versuchen wollte, aus ihnen weitergehende Schlüsse zu ziehen.

⁴ John Bardeen, 23. 5. 1908 – 30. 1.1991,

J. Bardeen, L. N. Cooper u. J. R. Schrieffer erhielten 1972 den Nobelpreis für Physik.

Beginnen wir mit einem statischen Modell. Das Gitter der Atomrümpfe, in dem sich die Leitungselektronen wie ein Fermi-Gas bewegen, hat elastische Eigenschaften. Die Atomrümpfe sind nicht starr an ihre Ruhelagen gebunden, sondern können aus den Ruhelagen ausgelenkt werden. Bei endlicher Temperatur schwingen sie, wie wir erläutert haben, um diese Ruhelagen in regelloser Weise. Bringen wir nun nur zwei negative Ladungen in dieses Gitter der Atomrümpfe und vernachlässigen - sehr vereinfachend und auch etwas unrealistisch – alle übrigen Elektronen, so wird die negative Ladung unserer beiden Elektronen das Gitter in der Weise beeinflussen, daß die umgebenden positiven Ladungen etwas angezogen werden. Man sagt: Das Gitter wird durch die negative Ladung polarisiert. In Abb. 14 ist dieser Sachverhalt schematisch dargestellt. Die Polarisation bedeutet nun gegenüber der gleichmäßigen Verteilung der positiven Ladungen eine Anhäufung von positiver Ladung in der Nähe der polarisierenden negativen Ladung. Das zweite Elektron mit seiner Polarisation kann die Polarisation des ersten Elektrons spüren. Es erfährt eine Anziehung zu der Stelle der Polarisation und damit zu dem ersten Elektron. Wir haben eine anziehende Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen über die Polarisation des Gitters beschrieben.

Man kann für diese statische, anziehende Wechselwirkung ein mechanisches Analogon geben. Das elastisch deformierbare Gitter der Atomrümpfe repräsentieren wir durch eine elastische Membran, etwa eine ausgespannte dünne

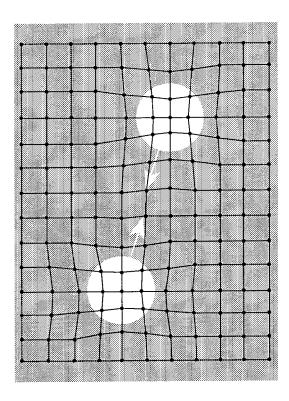


Abb. 14 Zur Polarisation des Gitters der Atomrümpfe durch die Elektronen. Diese Polarisation kann in einem *statischen* Modell die Abstoßung der Elektronen aufgrund ihrer gleichen Ladung nicht überkompensieren. Sie kann die Abstoßung nur stark reduzieren.

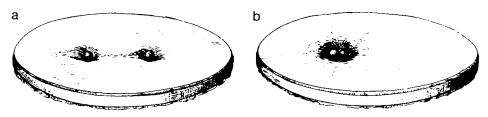


Abb. 15 Zur Anziehung von Kugeln auf einer elastischen Membran. Die Konfiguration a ist instabil und geht in b über.

Gummihaut oder die Oberfläche einer Flüssigkeit⁵⁾. Nun legen wir zwei Kügelchen auf diese Membran – im Falle der Flüssigkeit dürfen die Kügelchen nicht benetzen. Sie werden, wenn sie weit voneinander entfernt sind, jedes für sich die Membran aufgrund ihres Gewichtes deformieren (Abb. 15a). Dies entspricht der Polarisation des Gitters. Nun ist es ohne Rechnung unmittelbar einleuchtend, daß die Energie dieses ganzen Systems (Membran mit zwei Kügelchen) abgesenkt werden kann, wenn die beiden Kügelchen in einer einzigen Mulde liegen. Sie werden beide tiefer einsinken (Abb. 15b), was einer Abnahme der potentiellen Energie im Schwerefeld entspricht. Damit nimmt auch die Gesamtenergie des Systems ab⁶⁾. Wir haben also über die elastische Membran zwischen den Kügelchen eine Wechselwirkung, die zu einem gebundenen Zustand führt, d.h. zu einem Zustand, bei dem die Kügelchen im Ortsraum möglichst nahe beisammen sind.

Das Modell veranschaulicht uns, daß über elastische Verformungen eine anziehende Wechselwirkung realisiert werden kann. Das ist aber auch schon alles. Unsere Elektronen im Metall haben beachtliche Geschwindigkeiten. Sie polarisieren das Gitter nicht statisch. Man könnte vermuten, daß vielmehr bei der Bewegung durch das Gitter längs des Weges eine Polarisation auftritt, die ganz entscheidend davon abhängen würde, wie rasch das Gitter einer polarisierenden Wirkung durch das Elektron folgen kann. Es sollte auf die Zeiten ankommen, mit denen das Gitter der Rumpfatome irgendwelche Verrückungen vornehmen kann. Das heißt aber bei einem elastischen System, daß es auf die Eigenfrequenzen ankommt. Mit dieser sehr pauschalen Einfügung eines dynamischen Elementes haben wir einen wesentlichen Fortschritt erzielt. Wir verstehen nun schon, wenigstens qualitativ, daß die Stärke der Polarisation und damit der Wechselwirkung bei sonst gleichen Bedingungen von der Eigenfrequenz des Gitters und damit von der Masse der Rumpfatome abhängen kann. Schwere Isotope schwingen etwas langsamer, haben also kleinere Frequenzen

⁵ Wegen der Oberflächenspannung erfordert es Energie, eine Flüssigkeitsoberfläche aus der Gleichgewichtskonfiguration zu deformieren.

⁶ Die Energiedifferenz muß natürlich abgeführt werden. Der neue Gleichgewichtszustand wird über eine Oszillation der Membran eingenommen, bei der die Differenz der mechanischen Energie von Anfangs- und Endzustand durch Reibungseffekte in Wärme umgewandelt wird.

des Gitters. Sie können der polarisierenden Wirkung nur langsamer folgen als leichtere Isotope, d. h. die Polarisation wird geringer bleiben. Damit erwarten wir, daß die Wechselwirkung schwächer und die Temperatur kleiner wird, bei der der Übergang in den supraleitenden Zustand erfolgt. Die Übergangstemperatur sinkt mit wachsender Isotopenmasse. Das entspricht dem experimentellen Befund (siehe Abschnitt 3.1). Es muß aber ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß diese zuletzt angestellten Überlegungen rein heuristischer Natur sind und quantitative Folgerungen nicht erlauben. Erst eine quantenmechanische Betrachtung kann uns Aufschluß darüber geben, welche Frequenzen des Gitters für diese Wechselwirkung maßgebend sind.

Wir haben nun zwar dynamische Elemente in unsere Wechselwirkung über die Polarisation des Gitters eingefügt, haben aber die Vorstellung aus der statischen Betrachtung übernommen, wonach eine Polarisation durch ein Elektron zu einer Energieabsenkung für ein zweites führen kann. Um unser dynamisches Modell noch etwas weiter zu führen, können wir uns vorstellen, daß das zweite Elektron in der Polarisationsspur des ersten fliegt und dabei seine Energie abgesenkt wird, weil es das Gitter schon in einem polarisierten Zustand vorfindet.

Nun haben wir grundsätzlich zwei Möglichkeiten: Die beiden Elektronen können mit dem gleichen Impuls fliegen. Wir hätten dann ein Gebilde, das wir uns bequem als ein Teilchen, nämlich ein Elektronenpaar vorstellen könnten. Dieses Paar hätte allerdings einen Gesamtimpuls, nämlich den doppelten Impuls eines einzelnen Elektrons. Die andere Möglichkeit besteht darin, daß die Elektronen entgegengesetzten Impuls haben. Das eine kann dabei auch in der Polarisationsspur des anderen fliegen. Nun wird aber die Vorstellung eines neuen Teilchens, eines Elektronenpaares, schwieriger. Wenn wir aber nur etwas abstrahieren, so stellen wir fest, daß im ersten Fall die Einzelelektronen durch die Forderung, gleichen Impuls zu haben, also durch $\vec{p_1} = \vec{p_2}$, korreliert sind. Eine ebenso eindeutige Korrelation stellt die Forderung $\vec{p_1} = -\vec{p_2}$ dar. Wir sind also voll berechtigt, auch diese streng korrelierten Elektronen ein Paar zu nennen. Dieses Elektronenpaar hat den Gesamtimpuls Null. Solche Paare nennt man "Cooper-Paare", weil Cooper [31] als erster zeigen konnte, daß eine derartige Korrelation zu einer Absenkung der Gesamtenergie führt. Wenn wir auch noch den Eigendrehimpuls der Elektronen berücksichtigen, was für das statistische Verhalten des neuen Teilchens wichtig ist, so besteht ein Cooper-Paar aus zwei Elektronen mit entgegengesetzten, gleich großen Impulsen und entgegengesetzten Eigendrehimpulsen⁷⁾:

Cooper-Paar:
$$\left\{ \vec{p}\uparrow,-\vec{p}\downarrow\right\}$$

Die Korrelation zu Cooper-Paaren wird durch die Polarisation des positiven Gitters energetisch günstig.

Den Eigendrehimpuls eines elementaren Teilchens, wie des Elektrons, nennt man auch den Spin. Die Elektronen eines Cooper-Paares haben also entgegengesetzten Spin.

Da die Möglichkeit einer Paarkorrelation die entscheidende Grundlage für die atomistische Theorie der Supraleitung und damit für ein Verständnis des supraleitenden Zustandes ist, soll noch eine wesentlich andere, allgemeinere Betrachtung behandelt werden. Wir können die Bildung von Elektronenpaaren in einem Gitter mit dem sehr allgemeinen Formalismus der sog. Austauschwechselwirkung verstehen.

Es ist eine Trivialität, daß Systeme, die irgendwelche Größen austauschen, in einer Wechselwirkung stehen. Diese Aussage gilt allgemein. Bei der Austauschwechselwirkung der Quantenmechanik geht es nun darum, daß der Austausch zu einer Anziehung zwischen zwei physikalischen Systemen führen kann. Zwei Teilchen z.B. können durch den Austausch eines dritten Teilchens eine Anziehung erfahren, die zu einem Zustand führt, in dem die beiden Teilchen aneinander gebunden sind.

Eine Abstoßung aufgrund eines Teilchenaustausches können wir sehr leicht klassisch verstehen. Zwei Personen, die zwischen sich einen Ball hin- und herwerfen, erfahren eine solche Abstoßung. Das ist unmittelbar einsichtig und kann leicht dadurch geprüft werden, daß man die Personen auf leicht laufende Wagen stellt, die sich längs der Verbindungslinie der Personen bewegen können. Beim Hin- und Herwerfen des Balles werden die Wagen auseinander rollen, wobei diese abstoßende Wechselwirkung allein durch den Austausch des Balles und den damit verbundenen Impulsaustausch zustande kommt.

Wir wollen nicht versuchen, ein ebenso einfaches Modell für eine anziehende Wechselwirkung zu konstruieren. Wir wollen vielmehr zwei Beispiele aus der modernen Physik besprechen. Beide Beispiele sind zwar grundsätzlich verschieden, haben aber eines gemeinsam: Die Wechselwirkung wird durch den Austausch von Teilchen zwischen zwei Systemen erzeugt.

Wir wissen, daß zwei Wasserstoffatome ein Wasserstoffmolekül bilden und daß dieses Molekül recht fest gebunden ist. Es bedarf einer Energie von 26 · 10⁴ Ws/mol (62,5 kcal/mol), um diese Bindung aufzubrechen, d.h. 2 Gramm H₂ zu dissoziieren. Wie können wir diese feste Bindung der an sich doch neutralen H-Atome in einem H₂-Molekül verstehen? Um das Prinzip klar zu machen, betrachten wir ein etwas einfacheres System, nämlich ein H₂, ein einfach positiv geladenes H2-Molekül. Dieses Molekül besteht aus zwei Wasserstoffkernen, zwei Protonen, und einem Elektron. In Abb. 16a und b sind die beiden möglichen Zustände dieses Systems bei großer Entfernung der beiden Protonen gezeichnet (Abb. 16a und b). Das Elektron sitzt bei einem der beiden Protonen. Bringen wir nun die Protonen näher zusammen, so kann, wie uns die Quantenmechanik lehrt, das Elektron mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit von einem Proton zum anderen "hüpfen", in unserer Terminologie "ausgetauscht werden". Die Wahrscheinlichkeit für den Austausch wächst stark mit kleiner werdendem Abstand. Das Elektron gehört dann den beiden Protonen in gleicher Weise an, wie dies in Abb. 16c angedeutet ist. Die entscheidende Aussage der Quantenmechanik zu diesem Problem ist nun, daß durch diesen Austausch die Gesamtenergie des Systems abgesenkt werden kann. Das bedeutet aber, daß kleinere Abstände R energetisch günstiger sind. Die beiden

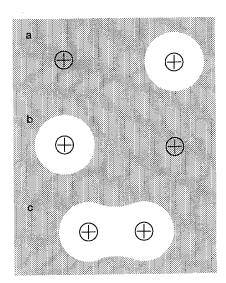


Abb. 16 Zur Bindungsenergie eines H₂+-Moleküls. Die Größenverhältnisse sind nicht maßgerecht.

Protonen werden durch das gemeinsame Elektron gebunden. Der Gleichgewichtsabstand ergibt sich aus der Forderung, daß die anziehende Kraft durch den Elektronenaustausch gerade gleich ist der abstoßenden Kraft der beiden positiven Protonen.

Die Energieabsenkung aufgrund des Elektronenaustausches kann man besonders einfach einsehen, wenn man ein sehr fundamentales Prinzip der modernen Physik, die Unschärferelation zu Hilfe nimmt. Dieses Prinzip besagt, daß für ein Teilchen die beiden Größen Impuls und Ort nicht beide gleichzeitig scharf bestimmt sein können. Wir können keine genauere Festlegung der beiden Größen haben, als durch die Beziehung gegeben wird:

$$\Delta p_x \cdot \Delta x = \hbar \tag{2-1}$$

Das heißt aber für unser System, daß wir die Impulsverschmierung Δp_x verringern können, wenn wir dem Elektron erlauben, bei beiden Protonen zu sein, weil wir dadurch seine Ortsunschärfe Δx vergrößern. Damit wird aber durch die Energieverschmierung kleiner, d. h. aber, die Energie des Elektrons wird abgesenkt [32].

Wenn diese Absenkung der Energie größer ist als die Anhebung aufgrund der Coulomb-Abstoßung der beiden positiven Protonen, erhalten wir eine Nettoanziehung. Wir sehen, daß es sich bei der Bindung des H₂-Moleküls um einen typisch quantenmechanischen Effekt handelt. Die dargelegten Überlegungen bilden die Grundlage für das Verständnis der chemischen Bindung.

Auch die Kernkräfte, die Kräfte also, die in den Atomkernen die Protonen und die Neutronen zusammenhalten, kann man durch Teilchenaustausch erklä-

ren. Yukawa⁸⁾ schlug in den 30er Jahren vor, die Kernkräfte als Austauschkräfte zu verstehen. Dabei mußte er ein Teilchen als Austauschteilchen fordern, das einige hundert Elektronenmassen haben sollte. Dieses Teilchen, das sog. π -Meson, wurde später auch als reelles Teilchen entdeckt. Die Anziehung zwischen den Nukleonen kann also im Rahmen der Quantenmechanik als Austauschwechselwirkung verstanden werden, wobei π -Mesonen ausgetauscht werden.

Mit ganz ähnlichen Überlegungen können wir nun auch die anziehende Wechselwirkung zwischen den Leitungselektronen in einem Metall verstehen. In dem Metall können ganz neue Teilchen ausgetauscht werden, nämlich die sog. Phononen. Die Phononen sind nichts anderes als elementare Schwingungsformen des Gitters. Haben wir irgendeinen komplizierten Schwingungsvorgang des Gitters, so können wir diesen in harmonische Wellen zerlegen. Diese Zerlegung entspricht der Fourier-Zerlegung⁹. Die harmonischen Wellen haben nun für einen makroskopischen Körper eine wohldefinierte Energie. Sie haben außerdem bestimmte Wellenlängen und damit wegen $|\vec{p}| = h/\lambda$ bestimmte Impulse. Wir können sie demnach als Teilchen auffassen und nennen sie Phononen oder Schallquanten.

Ein Elektron im Gitter kann also mit einem anderen Elektron dadurch wechselwirken, daß es mit diesem Schallquanten, Phononen, austauscht. Man spricht von einer Elektron-Elektron-Wechselwirkung via Phononen. Die Austauschphononen nennt man virtuell, weil sie nur während des Übergangs von einem Elektron zum andern existieren, nicht aber die Möglichkeit haben, als reelle Phononen von den Elektronen weg in das Gitter zu laufen¹⁰). Hier wird ein entscheidender Unterschied zu der WW im H₂-Molekül sichtbar. Die Elektronen, die dort ausgetauscht werden, sind reelle Teilchen.

Diese Wechselwirkung wird schematisch in Abb. 17 dargestellt. Sie kann unter gewissen Bedingungen, die in Supraleitern vorliegen, so stark sein, daß sie die Abstoßung der Elektronen aufgrund der elektrostatischen Kräfte¹¹⁾ überwiegt. Dann können wir die besprochene Paarkorrelation erhalten.

Die mittleren Abstände, über die diese Paarkorrelation wirksam ist, liegen für reine Supraleiter zwischen 100 nm und 1000 nm 12). Man nennt diese Länge die Kohärenzlänge $\xi_{\rm Co}$ des Cooper-Paars.

⁸ Hideki Yukawa, japanischer Physiker, 23.1.1907 – 8.9.1981, Nobelpreis 1949.

⁹ Im allgemeinen versteht man unter der Fourier-Zerlegung eines Schwingungsvorganges eine Zerlegung in stationäre Eigenschwingungen des Körpers. Diese stationären Eigenschwingungen erhalten wir bei unserer Zerlegung in harmonische Wellen durch die Überlagerung von je 2 Wellen mit gleich großem, aber entgegengesetzt gerichtetem Impuls als "stehende Wellen".

Werden von einem Elektron reelle Phononen erzeugt, so haben wir einen Prozeß, der elektrischen Widerstand erzeugt, weil durch ihn aus dem System der Elektronen Energie an das Gitter übertragen werden kann (siehe Abschnitt 1.1).

¹¹ Man muß beachten, daß die elektrostatische Abstoßung durch die positiven Ladungen der Rumpfatome sehr stark abgeschirmt wird.

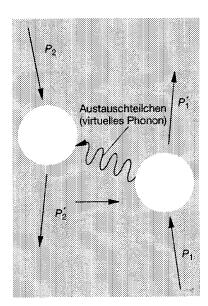


Abb. 17 Zur Elektronen-Elektron-Wechselwirkung via Phononen.

Man kann diese Kohärenzlänge ξ_{Co} auch als die mittlere Ausdehnung eines Cooper-Paares deuten und sehr vereinfachend sagen: Ein Cooper-Paar hat in einem reinen Supraleiter eine mittlere Ausdehnung von 10^2 bis 10^3 nm. Diese Ausdehnung ist groß gegen den mittleren Abstand von zwei Leitungselektronen, der bei einigen 10^{-1} nm liegt. Die Cooper-Paare überlappen sehr stark. Im Bereich eines Paares liegen 10^6 bis 10^7 andere Elektronen, die ihrerseits zu Paaren korreliert sind. Man wird intuitiv vermuten, daß eine Gesamtheit von Teilchen, die sich so stark durchdringen, besondere Eigenschaften hat. Davon soll im nächsten Abschnitt die Rede sein.

2.2 Die makroskopische Besetzung des Grundzustandes und die Energielücke

Wir haben die Möglichkeit einer Paarbildung unter den Leitungselektronen eines Metalls sehr ausführlich diskutiert. Damit wollten wir uns an die Existenz solcher Paare im supraleitenden Zustand gewöhnen. Die außerordentlichen

Die Wechselwirkung über den Austausch von Phononen ist so schwach, daß sie die Elektronen eines Cooper-Paares nicht schärfer als auf etwa 10⁻⁴ cm lokalisieren kann. Eine schärfere Lokalisierung würde aufgrund der Unschärferelation eine kinetische Energie der Elektronen ergeben, die größer ist als die Bindungsenergie des Paares. Natürlich kommen diese anschaulichen Beschreibungen schnell in Schwierigkeiten. Man wird hier z. B. fragen können, ob nicht die hohe Fermi-Geschwindigkeit die ganze Paarkorrelation zerstört. Die Antwort lautet "nein", ohne daß wir versuchen, dies zu begründen. Hier wird einfach das Teilchenbild überstrapaziert.

Eigenschaften eines Supraleiters können wir aber erst verstehen, wenn wir die Gesamtheit der Cooper-Paare betrachten.

Diese Paare sind nämlich keineswegs unabhängig. Im Gegenteil, sie sind besonders starr korreliert. Wir müssen nämlich aus vielen experimentellen Erfahrungen fordern, daß alle Cooper-Paare sich im gleichen Quantenzustand befinden. Erst diese *makroskopische Besetzung eines einzigen* quantenmechanischen Zustandes ergibt die merkwürdigen Eigenschaften eines Supraleiters.

Was bedeutet es nun, wenn wir fordern, daß sich alle Cooper-Paare im gleichen Zustand befinden sollen? Es bedeutet, daß alle Paare in allen physikalischen Größen übereinstimmen. Betrachten wir z.B. den Impuls der Paare. Der Gesamtimpuls eines Cooper-Paares $\{+\vec{p}_{\uparrow}, -\vec{p}_{\downarrow}\}$ ohne äußere Einflüsse ist null. Dies gilt für jedes Paar; unsere Forderung ist durch die angegebene Korrelation automatisch erfüllt und scheint zunächst nichts Neues zu besagen. Dies wird jedoch sofort anders, wenn wir unsere Gesamtheit von Cooper-Paaren in ein elektrisches Feld bringen, etwa durch Anlegen einer Spannung an den Supraleiter. Die Cooper-Paare werden durch das elektrische Feld beschleunigt, sie erhalten einen Impuls. Auch dieser Impuls muß für alle Paare exakt gleich sein. Unsere Forderung verbietet also, daß ein Cooper-Paar allein durch Wechselwirkung mit dem Gitter Impuls austauscht. Dieses Paar würde dann in einen anderen Zustand übergehen, und gerade das haben wir ausgeschlossen. Um ein Cooper-Paar aus der Gesamtheit aller Cooper-Paare herauszunehmen, müssen wir es aufbrechen, d.h. zerstören. Dazu benötigen wir aber eine bestimmte Energie, nämlich die Bindungsenergie der Paarkorrelation. Wenn diese Energie nicht zur Verfügung gestellt wird, können unsere Cooper-Paare nicht mit dem Gitter wechselwirken¹³⁾.

Dies bedeutet aber nichts anderes als die Existenz eines widerstandslosen Ladungstransportes durch das Gitter. Wir haben diese Möglichkeit erreicht durch die Forderung, daß alle Cooper-Paare im gleichen Zustand sein müssen und diesen Zustand nur unter Brechung der Paarkorrelation verlassen können. Es wird hier sehr deutlich, daß der widerstandsfreie Ladungstransport, eine der charakteristischen Eigenschaften der Supraleitung, durch die Stabilität eines quantenmechanischen Zustandes bedingt ist.

Diese Stabilität ist natürlich nicht unbegrenzt. Steigern wir den gemeinsamen Impuls der Cooper-Paare, so werden wir einen kritischen Wert dann erreichen, wenn die aus dem elektrischen Feld aufgenommene kinetische Energie eines Paares gleich ist seiner Bindungsenergie. Bei weiterer Steigerung des Impulses und damit der kinetischen Energie kann das Paar aufbrechen. Damit setzt oberhalb eines kritischen Impulses die Wechselwirkung mit dem übrigen Metall wieder ein. Die Existenz eines kritischen Impulses für das System der Cooper-Paare ist gleichbedeutend mit der Existenz einer kritischen Stromdichte für den Supraleiter. Die kritischen Größen und die Stabilität des supra-

¹³ In Abschnitt 8.6 werden wir Supraleiter kennenlernen, für die diese einfache Argumentation nicht gültig ist.

leitenden Zustandes werden wir bei der Behandlung der thermodynamischen Eigenschaften eines Supraleiters im einzelnen kennenlernen. Unser Bild vom supraleitenden Zustand hat uns zwanglos zu der Existenz solcher kritischen Größen geführt.

Nun haben wir in Abschnitt 1.1 gelernt, daß Elektronen als Teilchen mit halbzahligem Spin der sog. Fermi-Statistik gehorchen. Solche Teilchen können, das hat uns alle Erfahrung gelehrt, jeden in allen Bestimmungsstücken festgelegten Zustand nur einmal besetzen. Hier reden wir aber davon, daß ein Zustand von sehr vielen Teilchen, die aus Elektronen bestehen, besetzt wird. Wir müssen uns fragen, wie das möglich ist. Die Antwort lautet einfach: "Wir haben es nicht mehr mit Elektronen zu tun, sondern mit neuen Teilchen, den Cooper-Paaren". Für das statistische Verhalten ist nun der Gesamtspin der Cooper-Paare verantwortlich. Er ist null und damit nicht halbzahlig. Teilchen mit ganzzahligem Spin gehorchen der sog. Bose-Einstein-Statistik¹⁴⁾. Für sie gilt das Pauli-Verbot nicht. Solche Teilchen – man nennt sie Bosonen – können nun einen Zustand beliebig oft besetzen. Ja, die Statistik sagt sogar aus, daß im Gegensatz zum Pauli-Verbot gemäß einer Art "Anti-Pauli-Prinzip" die Tendenz, einen Zustand zu besetzen, umso größer wird, je höher die Besetzung des betreffenden Zustandes schon ist. Das heißt in anderen Worten: Haben wir schon sehr viele Bosonen in einem Zustand, so gehen weitere Teilchen besonders gerne in diesen Zustand. Die Korrelation zu Elektronenpaaren ist also die grundsätzliche Voraussetzung dafür, daß unsere Elektronen, nun als Elektronenpaare, einen Zustand makroskopisch besetzen können. Für alle Anregungen des Systems, bei denen Cooper-Paare aufgebrochen werden, ist natürlich der Fermi-Charakter der Einzelelektronen wichtig.

Als quantenmechanische Teilchen müssen wir den Cooper-Paaren, wenn sie einen Impuls \vec{P} haben, eine Teilchen-Welle zuordnen mit der Wellenlänge $\lambda = h/|\vec{P}|$. Die oben besprochene Forderung gleicher Impulse für alle Cooper-Paare ist gleichbedeutend mit der Forderung gleicher Wellenlänge für alle Cooper-Paar-Wellen. Natürlich müssen wir auch gleiche Energie, d. h. für die Teilchen-Wellen gleiche Frequenz, für alle Cooper-Paare fordern. Das ist unmittelbar evident, wenn wir behaupten, daß alle Cooper-Paare einen Quantenzustand besetzen.

Durch die strenge Korrelation der Cooper-Paare wird noch eine weitere Größe, nämlich die Phase festgelegt. Eine klassische Welle besitzt eine wohldefinierte Phase. Die Bedeutung der Phase bei allen Interferenzerscheinungen, d. h. bei allen Überlagerungen von Wellen, ist wohlbekannt.

Die Quantenmechanik sagt nun aus, daß die Phase einer quantenmechanischen Welle, die einem Zustand entspricht, um so genauer angegeben werden kann, je größer die Besetzung dieses Zustandes ist. Wenn wir also sehr viele Cooper-Paare im gleichen Zustand haben, so können wir diesen Zustand durch

¹⁴ N.S. Bose, 1.1.1894 – 4.2.1974. Der Gedankenaustausch mit Albert Einstein führte zur Entwicklung der Bose-Einstein-Statistik.

eine klassische Welle mit wohldefinierter Phase beschreiben¹⁵⁾. Wir können für die Gesamtheit der Cooper-Paare *eine* Wellenfunktion Ψ angeben.

Das Quadrat der Amplitude dieser Wellenfunktion gibt uns die Cooper-Paar-Dichte $n_s/2$. Da ein Cooper-Paar aus zwei Elektronen besteht, bedeutet n_s die Dichte der "supraleitenden Elektronen". Die Tatsache, daß wir die Gesamtheit der Cooper-Paare durch *eine* Wellenfunktion beschreiben können, wird oft auch als Phasenkohärenz oder starre Phasenkorrelation bezeichnet. Diese Eigenschaft der Gesamtheit der Cooper-Paare kommt in der Quantisierung des magnetischen Flusses (siehe Abschnitt 3.2) und in den Josephson-Effekten (siehe Abschnitt 3.4) besonders deutlich zum Ausdruck.

Das bisher entworfene Bild vom supraleitenden Zustand können wir wie folgt zusammenfassen: Im supraleitenden Zustand haben wir einen Bruchteil der Leitungselektronen in Cooper-Paaren korreliert. Diese Paare besetzen einen Quantenzustand. Ihre Gesamtheit kann durch eine Wellenfunktion beschrieben werden, deren Quadrat proportional zur Dichte $n_{\rm S}$ der "supraleitenden Elektronen" ist. Wir fügen hier noch hinzu, daß diese Dichte $n_{\rm S}$ unterhalb von $T_{\rm c}$ mit abnehmender Temperatur stetig von null auf einen bestimmten Wert bei T=0 ansteigt. Man nennt die "supraleitenden Elektronen" auch die "Suprakomponente" des Elektronensystems. Diese Aussagen über den supraleitenden Zustand bleiben auch für die Beschreibung der neuen Supraleiter gültig. Statt der Elektronen sind es bei diesen Substanzen allerdings "Defektelektronen" 16). Offen ist die Natur der Wechselwirkung, die bei den neuen Materialien zur Paarung der Defektelektronen führt.

Im Anschluß an diese qualitative Beschreibung des supraleitenden Zustands in der BCS-Theorie wollen wir noch einige Zusammenhänge erläutern, die besonders bei Fragen des Energieaustausches mit dem Elektronensystem im supraleitenden Zustand von großer Bedeutung sind. Dieser Energieaustausch kann im supraleitenden Zustand, wie ihn die BCS-Theorie liefert, nur in zweierlei Weise erfolgen. Einmal können Cooper-Paare aufgebrochen werden, und zum anderen können ungepaarte Elektronen Energie aufnehmen bzw. abgeben¹⁷⁾. Für beide Prozesse ist es wichtig zu wissen, welche Zustände den ungepaarten Elektronen im Supraleiter zur Verfügung stehen. Die Elektronen kön-

Man kann diesen Sachverhalt auch dadurch ausdrücken, daß man sagt: Die Gesamtheit der Cooper-Paare bildet ein Feld. Diese Aussage wird klar, wenn wir z.B. eine elektromagnetische Welle betrachten. Die Abstrahlung einer elektromagnetischen Welle von einem Radiosender wird allgemein im Bild eines zeitlich und räumlich veränderlichen elektrischen Feldes dargestellt. Im Bild der elektromagnetischen Quanten müssen wir sagen, daß sehr viele Quanten im gleichen Zustand abgestrahlt werden. Dann können wir diese Quanten durch eine klassische Welle beschreiben. Dies entspricht gerade dem allgemein üblichen Feldbild.

¹⁶ Unter einem Defektelektron versteht man eine Lücke in einem sonst gefüllten Energieband. Eine solche Lücke kann man als positives Teilchen auffassen (s. z. B. [33]).

¹⁷ Die kinetische Energie, die einer Bewegung der Gesamtheit der Cooper-Paare entspricht, betrachten wir hier nicht, da sie nur über das Aufbrechen von Cooper-Paaren auf das übrige Metall übertragen werden kann.

nen wegen des Pauli-Verbotes nur Übergänge in freie Zustände machen. Sowohl das Aufbrechen von Cooper-Paaren als auch die Aufnahme bzw. Abgabe von Energie im System der ungepaarten Elektronen wird von der Mannigfaltigkeit der freien Zustände für Elektronen abhängen.

Die Frage ist nun, wie diese Zustandsmannigfaltigkeit für die ungepaarten, die "normalleitenden" Elektronen im supraleitenden Zustand aussieht. Man wird vermuten, daß die Wechselwirkung zwischen den Elektronen, die zur Paarkorrelation führt, auch die quantenmechanischen Zustände der ungepaarten Elektronen verändert. Dies ist in der Tat der Fall und wird deutlich, wenn wir die Zustandsdichte der Elektronen in der Nähe der Fermi-Energie betrachten. Die Zustandsdichte ist die Anzahl $\Delta Z(E)$ der Zustände pro Energieintervall ΔE und pro Mol eines Metalls¹⁸⁾ für den Grenzfall $\Delta E \rightarrow 0$. Diese Zustandsdichte hängt in komplizierter Weise von der Gitterstruktur eines Stoffes ab.

Wir wollen hier den Einfluß der Elektron-Phonon-Wechselwirkung auf die Zustandsdichte im supraleitenden Zustand an dem einfachen Modell freier Elektronen in einem Kasten betrachten, also ohne die speziellen Komplikationen des periodischen Potentials der Atomrümpfe, das zu einer Bandstruktur (siehe Abschnitt 1.1) führt.

Für freie Elektronen sind alle drei Raumrichtungen gleichberechtigt. Die kinetische Energie eines Elektrons wird gegeben durch:

$$E_{\rm Kin} = \frac{1}{2 m} \left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \right) \tag{2-2}$$

Die Flächen konstanter Energie sind Kugeln im Impulsraum mit den Koordinaten p_x , p_y und p_z . Wir haben jetzt nach der Zahl der Zustände zu fragen, die in einer Kugelschale mit der Dicke dE bei der Energie E liegen. Diese Zahl ist proportional zum Volumen einer entsprechenden Kugelschale im Impulsraum (Abb. 18). Es gilt:

$$dZ(|\vec{p}|) \propto \vec{p}^2 |d\vec{p}| \tag{2-3}$$

Gehen wir vom Betrag des Impulses $|\vec{p}|$ zur Energie als Variable über, so erhalten wir wegen $E \propto \vec{p}^2$

$$dZ(E) \propto \sqrt{E} dE \tag{2-4}$$

und für die Zustandsdichte

$$N(E) = dZ(E)/dE \propto \sqrt{E}$$
 (2-5)

¹⁸ Ebenso wie auf ein Mol könnte man die Zustandsdichte auf ein Atom oder auf 1 cm³ des Metalls beziehen.

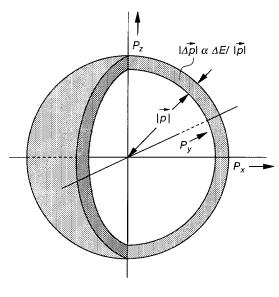


Abb. 18 Zur Zustandsdichte freier Elektronen. Im Impulsraum ist für freie Teilchen die Zustandsdichte überall gleich. Daher ist die Zahl der Zustände in einem bestimmten Volumen dieses Impulsraumes proportional zu diesem Volumen.

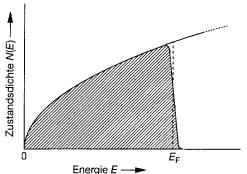


Abb. 19 Zustandsdichte freier Elektronen. Besetzung der Zustände schraffiert. Die Verschmierung an der Fermi-Kante ist zur deutlicheren Darstellung übertrieben. Die dargestellte Besetzung würde etwa 1000 K entsprechen. $E_{\rm F}=5\,{\rm eV}.$

Das betrachtete Volumen des Metalls geht in die Proportionalitätskonstante ein. In Abb. 19 ist diese Zustandsdichte N(E) dargestellt. Die Besetzung der Zustände erhalten wir nun, indem wir die Zustandsdichte mit der Fermi-Funktion F(E) (s. Gl. (1-3)) multiplizieren¹⁹⁾ (dick ausgezogene Kurve in Abb. 19).

Für unsere Überlegungen benötigen wir bei den klassischen Supraleitern nur eine Umgebung um die Fermi-Energie von ungefährt 10^{-2} eV, weil die Elektron-Phonon-Wechselwirkung nur diese Größenordnung besitzt. In diesem

$$n = \int_{0}^{\infty} N(E) \cdot F(E) \, \mathrm{d}E$$

¹⁹ Die Fermi-Energie $E_{\rm F}$ ergibt sich aus der Forderung:

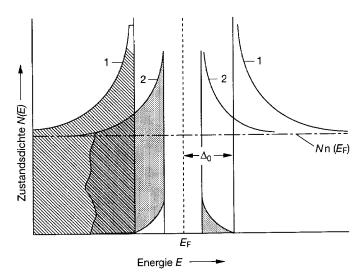


Abb. 20 Zustandsdichte für ungepaarte Elektronen im supraleitenden Zustand entsprechend der BCS-Theorie. Kurve 1: T=0, Kurve 2: $0 < T < T_c$. Die besetzten Zustände sind durch die Schraffur gekennzeichnet. $\Delta_0 =$ halbe Energielücke bei T=0 K, z. B. für Sn: $\Delta_0 = 5.6 \cdot 10^{-4}$ eV.

schmalen Bereich können wir die Zustandsdichte N(E) mit guter Näherung als konstant und gleich $N(E_{\rm F})$ ansehen.

Nun können wir den Einfluß der zur Paarkorrelation führenden Wechselwirkung in diesem Bild der Zustandsdichte für die ungepaarten Elektronen darstellen. Die Wechselwirkung über die Phononen führt dazu, daß um die Fermi-Energie ein sehr schmaler Energiebereich (einige 10^{-3} eV) für die Elektronen verboten wird, es entsteht eine "Energielücke", ein "gap". Die Zustände, die im normalleitenden Zustand in dieser Energielücke liegen, sind durch die Wechselwirkung auf die Ränder zusammengeschoben. Die Gestalt der in der Zustandsdichte auftretenden Maxima hängt von der gewählten Näherung der Theorie ab²0). In Abb. 20 ist der Verlauf dargestellt, wie er von der BCS-Theorie geliefert wird. Die Energielücke ist eine Funktion der Temperatur. Sie geht für $T \to T_c$ gegen null. Die Kurven 1 und 2 zeigen die BCS-Zustandsdichte für T = 0 und für $0 < T < T_c$. Die Besetzung dieser Einelektronenzustände ist durch die Schraffur angedeutet. Für T > 0 finden wir Elektronen mit thermi-

$$N_{\rm S}(\varepsilon) = N_{\rm n}(0) \cdot |\varepsilon| / \sqrt{\varepsilon^2 - \Delta^2} \text{ für } |\varepsilon| \ge \Delta$$

Dabei ist $N_{\rm S}(\varepsilon)$ die Zustandsdichte im supraleitenden Zustand. Die Energie ε wird von der Fermi-Kante gemessen ($\varepsilon = E - E_{\rm F}$), und Δ ist die halbe Breite der Energielücke. Für $|\varepsilon| < \Delta$ ist $N_{\rm S}(\varepsilon) = 0$.

²⁰ In der BCS-Theorie wird der Verlauf gegeben durch:

schen Energien, die größer sind als 2Δ , d. h. wir haben eine gewisse Besetzung der Zustände oberhalb $E_{\rm F}+\Delta$.

Was können wir nun dieser Darstellung entnehmen? Zunächst einmal können wir verstehen, daß die Energieunterschiede von normalleitendem und supraleitendem Zustand so überraschend gering sind, anders ausgedrückt, daß die Umwandlungswärme so klein ist²¹⁾. Es wird nur ein sehr kleiner Teil der Leitungselektronen durch die Wechselwirkung energetisch verändert, nämlich nur der Teil, der sich in der Normalleitung in Zuständen innerhalb der Energielücke befindet. Da die Energielücke nur einige 10^{-3} eV breit ist bei einer Fermi-Energie von einigen eV, sind dies nur etwa 10^{-3} aller Leitungselektronen. Damit konnte eine Frage beantwortet werden, die lange Zeit große Schwierigkeiten für ein Verständnis bereitet hat (siehe Abschnitt 2.1).

Weiterhin gibt uns dieses Bild Aussagen über den möglichen Energieaustausch mit diesem System. Betrachten wir dazu die Kurve 1. Alle Elektronen sitzen in den Zuständen unterhalb von $E_{\rm F}$. Um in diesem System eine "Anregung" zu machen, d. h. einzelnen Elektronen Energie zuzuführen, ist ein Energiebetrag 2 Δ erforderlich. So zeigt sich in der Zustandsdichte für die Normalkomponente die Bindungsenergie der Cooper-Paare. Wir können für diesen Typ eines Supraleiters²²⁾ ein Cooper-Paar nur mit einer Mindestenergie von 2 Δ aufbrechen.

Es muß aber ausdrücklich betont werden, daß in Abb. 20 die Zustandsdichte für Einzelelektronen dargestellt ist. In dieser Darstellung können die Cooper-Paare nicht sinnvoll eingezeichnet werden. Wir können in diesem Bild aber eine Reihe weiterer Beobachtungen sehr einfach verstehen. Nur ein Beispiel sei schon hier erwähnt: Wenn wir einen Supraleiter mit elektromagnetischen Wellen bestrahlen, so wird eine starke Absorption der Strahlung erst dann einsetzen, wenn gilt:

$$h \ v \ge 2 \ \varDelta \tag{2-6}$$

Durch Absorptionsmessungen wurde die Existenz einer Energielücke erstmalig experimentell bestätigt. In Abschnitt 3.3 werden wir die Energielücke und ihre Ausmessung genauer behandeln.

Die Existenz einer Energielücke in der Zustandsdichte der Einzelelektronen wurde in den ersten Jahren nach der Entdeckung der BCS-Theorie für das wesentliche Merkmal des supraleitenden Zustandes gehalten. Wir kennen heute auch Supraleitung ohne Energielücke (gap-less superconductivity). Wesentlich für die Existenz eines supraleitenden Zustandes ist die Existenz von

²¹ Die Umwandlungsenergie beim Übergang in den supraleitenden Zustand beträgt für Pb mit einer Übergangstemperatur von 7,2 K 23,5 \cdot 10⁻³ Ws/mol, während die Verdampfung von flüssigem Helium bei 4,2 K etwa 90 Ws/mol erfordert.

²² In den Supraleitern ohne Energielücke werden wir einen supraleitenden Zustand kennenlernen, bei dem keine Energielücke im Anregungsspektrum besteht. Das bedeutet nicht, daß die Bindungsenergie der Cooper-Paare null wird.

Cooper-Paaren. Unter bestimmten Bedingungen, z.B. in Supraleitern mit paramagnetischen Verunreinigungen, können solche Cooper-Paare existieren, ohne daß eine Energielücke in der Zustandsdichte der Einzelelektronen vorliegt (siehe Abschnitt 8.6).

Zum Schluß sei hier noch eine Bemerkung über den statistischen Charakter der Cooper-Paare gemacht. Sind die Cooper-Paare nun Bosonen, wie wir behauptet haben, um zu verstehen, daß sie einen einzigen Zustand "makroskopisch" besetzen können? Oder sind die Cooper-Paare nicht doch im wesentlichen Fermionen, weil zu ihrer Beschreibung die Vertauschungsregeln für Fermionen verwendet werden? Man kann immer wieder erleben, daß in dieser Frage unterschiedliche Standpunkte vertreten werden. Dabei scheint es nicht sehr schwierig, hier Klarheit zu schaffen.

Man kann ein Teilchen nur solange mit Recht als Boson oder Fermion bezeichnen, solange man nur Prozesse betrachtet, bei denen das Teilchen seine Identität behält. Bei Teilchen, wie den Lichtquanten (Bosonen) oder den Elektronen (Fermionen), gibt es da keine Schwierigkeiten. Die Cooper-Paare dagegen sind in diesem Sinne komplizierter. Sie behalten ihre Identität nur im "Grundzustand". Sobald wir versuchen, sie aus dem Verband der Cooper-Paare herauszulösen, zerbrechen sie in zwei Elektronen, in zwei Fermionen also. Es ist deshalb sicherlich irreführend, den Übergang in den supraleitenden Zustand als eine Bose-Einstein-Kondensation zu bezeichnen. Damit würde der Eindruck erweckt, daß die Cooper-Paare auch als Gas mehr oder weniger unabhängiger Teilchen vorliegen könnten. Dies ist nicht der Fall²³⁾.

Solange wir aber nur Prozesse betrachten, bei denen die Cooper-Paare im Grundzustand bleiben, z.B. Dauerstromexperimente (Abschnitt 1.1) oder Josephson-Effekte (Abschnitt 3.4), solange können wir die Cooper-Paare als Teilchen mit dem statistischen Charakter von Bosonen bezeichnen. Damit wird sofort klar, daß die Cooper-Paare, wie Bosonen, ein und denselben Quantenzustand makroskopisch besetzen können. Bei allen Prozessen dagegen, bei denen die Cooper-Paare in dem Sinne angeregt werden, daß sie in Elektronen zerfallen, etwa bei der Wechselwirkung mit einer Strahlung, deren Quanten in der Lage sind, Cooper-Paare aufzubrechen, müssen wir beachten, daß die Elektronen, die dabei entstehen, Fermionen sind. Darin liegt die Schwierigkeit, die Cooper-Paare einer Statistik zuzuordnen. Man muß stets fragen, welche Prozesse man dabei betrachten will.

²³ Für die neuen Supraleiter wird mit dem Bipolaronen-Modell wieder ein Übergang diskutiert, der mit einer Bose-Einstein-Kondensation verbunden ist.