

10.4 Mikroskopische Theorie der Supraleitung

Die Entwicklung einer mikroskopischen Theorie der Supraleitung erwies sich als schwierig, da die Beschreibung eines allgemeinen Phänomens, das bei ganz unterschiedlich aufgebauten Festkörpern auftritt, auf sehr grundlegenden Annahmen beruhen muß. Natürlich erfolgte die Entwicklung der Theorie in mehreren Schritten, deren wichtigste wir im folgenden kurz nachvollziehen wollen.

10.4.1 Cooper-Paare

1956 konnte *Cooper* zeigen, daß bei einer (beliebig kleinen) attraktiven Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen der Grundzustand des Fermi-Gases nicht mehr stabil ist und die Energie des Paares abgesenkt wird [235]. Mit anderen Worten ausgedrückt bedeutet dies folgendes: Bringt man zwei Elektronen, die nicht wechselwirken, auf die Oberfläche des „Fermi-Sees“, d. h., bei der Energie E_F in den Festkörper ein, so bleiben sie dort, weil die tiefer liegenden Plätze bereits besetzt sind. Herrscht dagegen zwischen den beiden eine attraktive Wechselwirkung, so können die beiden Elektronen ihre Energie absenken und bildlich gesprochen „in den See eintauchen“. Aufgrund der Coulomb-Abstoßung erscheint aber eine anziehende Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen zunächst nur schwer vorstellbar.

Seit 1950 war bekannt, daß die Sprungtemperatur von der Masse der Atome und somit von den Gittereigenschaften abhängt. Die Beobachtung des *Isotopeneffekts* war für das mikroskopische Verständnis der Supraleitung von grundlegender Bedeutung. Ein besonders gutes Beispiel hierfür sind Messungen von T_c an unterschiedlichen Gemischen von Zinnisotopen, die in Abb. 10.25 wiedergegeben sind. Die Sprungtemperatur ist invers proportional zur Wurzel aus der Masse der Gitteratome und damit invers proportional zur Debye-Frequenz der untersuchten Proben.

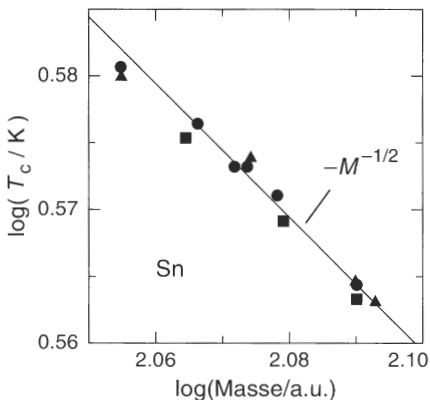


Abb. 10.25. Isotopenabhängigkeit der Sprungtemperatur von Zinn. Die Sprungtemperatur ist als Funktion der Isotopenmasse im logarithmischen Maßstab aufgetragen. Die Daten stammen aus verschiedenen Veröffentlichungen und enthalten Messungen an isotonenreinen und gemischten Proben [351, 352, 353]

Daß eine anziehende Wechselwirkung vom Gitter vermittelt werden kann, wurde bereits 1950 von *Fröhlich* [348] und *Bardeen* [349] in unabhängigen Arbeiten vorgeschlagen und läßt sich folgendermaßen veranschaulichen: Fliegt ein Elektron durch das Gitter der positiven Ionenrümpfe, so bewirkt es an den Ionen kurzzeitig eine anziehende Kraft. Dadurch bildet sich im „Kielwasser“ eine positive Ladungswolke. Dieser Überschuß an positiver Ladung zieht ein zweites Elektron an. Der vom ersten Elektron verursachte Kraftstoß bewirkt eine Bewegung der Ionen in Richtung der negativen Ladung; aber erst nach einem Viertel der Schwingungsperiode entsteht die höchste positive Ladungsdichte. Da die typischen Schwingungsfrequenzen des Gitters bei etwa $\nu_D \simeq 10^{13}$ Hz liegen, hat das erste Elektron in der Zwischenzeit bereits den Weg $\Delta s = v_F/\nu_D \simeq 10^8/10^{13}$ cm = 1000 Å zurückgelegt. Die „verzögerte“ Reaktion der Ionen hat also zur Folge, daß die wechselwirkenden Elektronen weit voneinander entfernt sind und damit ihre gegenseitige Coulomb-Abstoßung relativ schwach ist.

Bei der theoretischen Beschreibung des Wechselwirkungspotentials benutzt man das Konzept des Teilchenaustausches. Die beiden wechselwirkenden Elektronen mit den Wellenvektoren \mathbf{k}_1 und \mathbf{k}_2 tauschen *virtuelle Phononen* mit dem Wellenvektor \mathbf{q} aus (Abb. 10.26). Nach dem Austauschprozeß besitzen die wechselwirkenden Elektronen die Wellenvektoren $\mathbf{k}'_1 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{q}$ bzw. $\mathbf{k}'_2 = \mathbf{k}_2 - \mathbf{q}$. Der Gesamtimpuls \mathbf{K} bleibt jedoch erhalten, und denn es gilt $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2 = \mathbf{K}$.

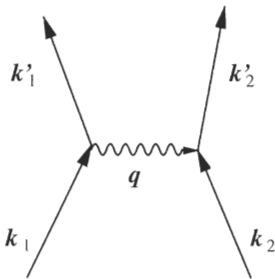


Abb. 10.26. Veranschaulichung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung in Supraleitern. Das Elektronenpaar mit den Wellenvektoren \mathbf{k}_1 und \mathbf{k}_2 tauscht ein virtuelles Phonon mit dem Wellenvektor \mathbf{q} aus. Dabei bleibt natürlich der Gesamtimpuls $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2 = \mathbf{K}$ erhalten

Am absoluten Nullpunkt sind alle Zustände unterhalb der Fermi-Energie besetzt. Daher sind für die beiden wechselwirkenden Elektronen nur Zustände oberhalb von E_F zugänglich, und die Wechselwirkung spielt sich zwischen den beiden Energien E_F und $E_F + \hbar\omega_D$ ab, wobei $\hbar\omega_D$ für die Energie der Phononen mit der Debye-Frequenz steht. Im \mathbf{k} -Raum entspricht dieser Energiebereich einer Kugelschale mit der Dicke $\delta k = (m\omega_D/\hbar k_F)$. Diese Einschränkung ist in Abb. 10.27 skizziert. Da nur Elektronenpaare die Impulserhaltung erfüllen, deren Wellenvektoren im *dunkelgetönten Überlappungsbereich* anfangen bzw. enden, ist anschaulich klar, daß für $\mathbf{K} = 0$ der Phononenaustausch mit größtmöglicher Wahrscheinlichkeit erfolgt. Dann ist den beteiligten Elektronen nicht nur ein kleiner Ausschnitt, sondern die gan-

ze Kugelschale zugänglich. Damit ergibt sich die wichtige Aussage, daß für die Wellenvektoren der beiden Elektronen der *Cooper-Paare* die Bedingung $\mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}$ erfüllt sein muß.

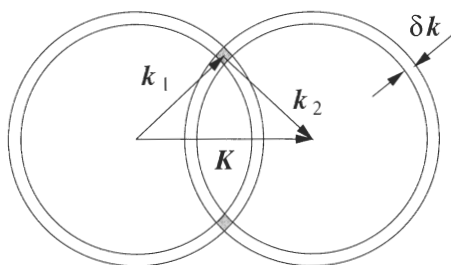


Abb. 10.27. Skizze zur Impulserhaltung bei der Wechselwirkung der Elektronen eines Cooper-Paars. Die Impulserhaltung ist nur erfüllt, wenn die Wellenvektoren der beteiligten Elektronen beide innerhalb eines der getönten Bereiche liegen

Wir betrachten nun ein einzelnes Elektronenpaar bei $T = 0$, das den Gesamtimpuls $\mathbf{K} = 0$ trägt und dessen Zustand wir mit $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$ symbolisieren. Zu seiner Beschreibung ist eine Zweiteilchen-Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ erforderlich, für die die stationäre Schrödingergleichung folgendes Aussehen hat:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) + \mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (10.50)$$

Um den Energieeigenwert E zu berechnen, stellen wir die Zweiteilchenfunktion näherungsweise als eine Linearkombination des Produkts der beiden Einteilchenfunktionen dar. Unter der Annahme, daß die Elektronen in guter Näherung durch das freie Elektronengas beschrieben werden, setzen wir für die Einteilchen-Wellenfunktionen ebene Wellen an und finden:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}V} [e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1} e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2} \pm e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_2} e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_1}] , \quad (10.51)$$

wobei V für das Probenvolumen steht. Das Potential $\mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ist hauptsächlich durch die soeben diskutierte attraktive Wechselwirkung der Elektronen gegeben. Hinzu kommt noch die Coulomb-Abstoßung zwischen den beiden Elektronen, die allerdings durch Abschirmeffekte wesentlich erniedrigt ist. Der tatsächliche Potentialverlauf ist nur in groben Zügen bekannt, ist aber für unsere weitere Diskussion auch ohne große Bedeutung.

Da die beiden Elektronen des betrachteten Paares die Wellenvektoren $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}$ und $\mathbf{k}_2 = -\mathbf{k}$ besitzen, läßt sich der Ausdruck so umschreiben, daß die Wellenfunktion gemäß

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}V} (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \pm e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}) = \psi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \psi(\mathbf{r}) \quad (10.52)$$

nur noch von der Relativkoordinate $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ abhängt. Eigentlich sollten wir anstelle von ebenen Wellen *Bloch-Wellen* bei der Beschreibung der Supraleitung benutzen. Es zeigt sich jedoch, daß dadurch die Qualität der Beschreibung im Rahmen unserer Betrachtungen nicht wesentlich beeinflusst wird.

Wichtig ist dagegen, die Zweiteilchen-Wellenfunktion (10.52) dadurch zu verallgemeinern, daß man Wellenpakete zuläßt, da durch die Wechselwirkung mit dem Gitter die Paare ständig in neue Zustände mit unterschiedlichen Wellenvektoren gestreut werden. Wir setzen daher als Lösung von (10.50) eine Überlagerung derartiger Paarzustände an:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (10.53)$$

wobei der Entwicklungskoeffizient $A_{\mathbf{k}}$ nicht vom Ort abhängt. Da bei $T = 0$ alle Zustände mit $k < k_F$ besetzt sind, kann Wechselwirkung nur innerhalb der Energieschale E_F und $E_F + \hbar\omega_D$ auftreten. Der Entwicklungskoeffizient $A_{\mathbf{k}}$ ist daher nur in einem engen Wertebereich von Null verschieden:

$$A_{\mathbf{k}} \begin{cases} \neq 0 & \text{für } k_F < k < \sqrt{2m(E_F + \hbar\omega_D)/\hbar^2} \\ = 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (10.54)$$

Die Schrödingergleichung wird mit den üblichen Methoden der Quantenmechanik gelöst. Man setzt den Lösungsansatz (10.53) in (10.50) ein, multipliziert von links mit $\exp(-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r})$ und integriert über das Volumen V . Schließlich findet man

$$\frac{\hbar^2 k^2}{m} A_{\mathbf{k}} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}'} A_{\mathbf{k}'} \mathcal{V}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = E A_{\mathbf{k}}. \quad (10.55)$$

Hierbei steht $\mathcal{V}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ für das Wechselwirkungsmatrixelement

$$\mathcal{V}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \int \mathcal{V}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} d^3x. \quad (10.56)$$

Da diese Größe, wie bereits erwähnt, nicht bekannt ist, nimmt man vereinfachend an, daß die Wechselwirkung innerhalb des zugänglichen Energiebereiches konstant ist. Wir schreiben daher

$$\mathcal{V}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \begin{cases} -\mathcal{V}_0 & \text{für } E_F < (\hbar^2 k^2/2m, \hbar^2 k'^2/2m) < E_F + \hbar\omega_D \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (10.57)$$

Außerdem setzen wir eine attraktive Wechselwirkung voraus, so daß \mathcal{V}_0 eine positive Konstante ist. Mit diesen Annahmen läßt sich (10.55) stark vereinfachen, und wir erhalten:

$$\left(-\frac{\hbar^2 k^2}{m} + E \right) A_{\mathbf{k}} = -\frac{\mathcal{V}_0}{V} \sum_{\mathbf{k}'} A_{\mathbf{k}'}. \quad (10.58)$$

Wir lösen diese Gleichung nach $A_{\mathbf{k}}$ auf und finden:

$$A_{\mathbf{k}} = \frac{\mathcal{V}_0}{V} \frac{1}{\hbar^2 k^2/m - E} \sum_{\mathbf{k}'} A_{\mathbf{k}'}. \quad (10.59)$$

Nun summieren wir (10.59) noch über alle \mathbf{k} -Werte. Da die Summation über \mathbf{k} auf der linken Seite zum gleichen Ergebnis wie die über \mathbf{k}' auf der rechten Seite führt, läßt sich die Gleichung weiter vereinfachen und nimmt dann die Form

$$1 = \frac{\mathcal{V}_0}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\hbar^2 k^2 / m - E} \quad (10.60)$$

an. Wir ersetzen nun die Summe über die Wellenvektoren durch eine Integration über die Energie. Unter Verwendung der Abkürzung $z = \hbar^2 k^2 / 2m$ lautet die Gleichung dann:

$$1 = \mathcal{V}_0 \frac{D(E_F)}{2} \int_{E_F}^{E_F + \hbar \omega_D} \frac{dz}{2z - E}. \quad (10.61)$$

Hierbei haben wir die Zustandsdichte an der Fermi-Kante als konstant angenommen und vor das Integral gezogen. Der Faktor $1/2$ tritt auf, da sich (10.51) auf Paare bezieht, die Zustandsdichte $D(E_F)$ jedoch die Dichte in der Eielektronennäherung beschreibt. Die Integration kann analytisch durchgeführt werden. Anschließend lösen wir nach der Energieänderung auf, die ein Elektronenpaar im Fermi-See durch die attraktive Wechselwirkung erfährt, und erhalten:

$$\delta E = E - 2E_F = \frac{-2\hbar\omega_D}{e^{4/[\mathcal{V}_0 D(E_F)]} - 1}. \quad (10.62)$$

Bei schwacher Wechselwirkung gilt $\mathcal{V}_0 D(E_F) \ll 1$, so daß man in guter Näherung für die Energieänderung

$$\delta E \approx -2\hbar\omega_D e^{-4/[\mathcal{V}_0 D(E_F)]} \quad (10.63)$$

schreiben kann. Die Energieänderung ist negativ, d.h., die Energie der Cooper-Paare wird durch die Wechselwirkung der Elektronen mit den Phononen verringert.

An der Oberfläche des Fermi-Sees formieren sich Zweielektronen-Zustände, deren Energie um den Wert δE gegenüber der Energie der freien Elektronen bei $T = 0$ abgesenkt ist. Diese Instabilität des Fermi-Sees bewirkt einen Übergang vom Grundzustand des Normalleiters zu einem neuen Zustand, dem BCS-Grundzustand, den wir im nächsten Kapitel kurz diskutieren werden.

Die Gleichung (10.62) erlaubt eine Erklärung der scheinbar paradoxen Beobachtung, daß gute Metalle wie Silber oder Kupfer nicht supraleitend werden. Diese Metalle besitzen bei Zimmertemperatur eine hohe Leitfähigkeit, weil die Elektronen nur sehr schwach an Phononen koppeln und daher kaum gestreut werden. Die schwache Elektron-Phonon-Kopplung bewirkt aber auch, daß kaum virtuelle Phononen ausgetauscht werden können. Die attraktive Kopplung der Elektronen über die Phononen reicht nicht aus, die

Coulomb-Abstoßung zu überwinden. Eine Ausbildung von Cooper-Paaren ist daher in diesen Metallen nicht möglich.

Natürlich müssen wir noch berücksichtigen, daß die beiden Elektronen ununterscheidbare Fermionen sind. Die Gesamtwellenfunktion des Cooper-Paares muß deshalb antisymmetrisch sein. Die Wellenfunktion des Lösungsansatzes (10.51) ist symmetrisch bezüglich des Austausches der beiden Elektronen. Daher ist der nicht dargestellte Spinanteil der Wellenfunktion antisymmetrisch, d. h. die Spins müssen entgegengerichtet sein. Wir deuten dies symbolisch durch $(\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow)$ an und sprechen von einem Singulett-Paar, da der Gesamtdrehimpuls Null ist. Nach außen hin benehmen sich die Cooper-Paare wie Bosonen. Insbesondere können sie einen gemeinsamen quantenmechanischen Zustand einnehmen, was Fermionen aufgrund der antisymmetrischen Wellenfunktion verwehrt ist. Die Konsequenzen daraus werden wir in den folgenden Kapiteln diskutieren. Bei komplizierter Wechselwirkung ist auch eine gleichsinnige Spinausrichtung möglich, wodurch Triplett-Paare entstehen. In diesem Fall muß die Ortswellenfunktion der Paare antisymmetrisch, also eine p -Wellenfunktion, sein. Tatsächlich findet man, wie wir bereits gesehen haben, eine derartige Paarbildung beim suprafluiden ^3He . Auch bei einer Reihe von intermetallischen Verbindungen mit „schweren Elektronen“ und bei den Hochtemperatursupraleitern ist die Struktur der Cooper-Paare komplexer. Mit großer Wahrscheinlichkeit bilden sich bei den Hochtemperatursupraleitern Paare mit d -Wellenfunktionen aus, die einen resultierenden Gesamtdrehimpuls besitzen.

10.4.2 BCS-Grundzustand

Im vorangegangenen, weitgehend theoretischen Abschnitt wurde gezeigt, daß eine attraktive Wechselwirkung zwischen den freien Elektronen zur Paarbildung führt, die von einer Energieabsenkung begleitet ist. Die theoretische Beschreibung des BCS-Grundzustands, d. h. des Gesamtsystems, ist mathematisch wesentlich aufwendiger als die Behandlung eines einzelnen Cooper-Paares, da er aus einem subtilen Wechselspiel zwischen den Cooper-Paaren und dem restlichen Fermi-See resultiert. Hier soll versucht werden, die theoretischen Überlegungen zu skizzieren, die Ergebnisse darzustellen und plausibel zu machen. Wir wollen zunächst die Energieabsenkung des BCS-Zustands betrachten. Hierbei müssen sowohl die kinetische Energie der Cooper-Paare als auch die Reduktion der potentiellen Energie aufgrund der Elektron-Phonon-Wechselwirkung berücksichtigt werden.

Um eine kompaktere Darstellung zu ermöglichen, werden wir im folgenden den Formalismus der zweiten Quantisierung benutzen. Die Größe $|1\rangle_{\mathbf{k}}$ repräsentiert den besetzten Paarzustand $(\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow)$ und $|0\rangle_{\mathbf{k}}$ den unbesetzten. Zur Darstellung der Erzeugung oder Vernichtung von Cooper-Paaren greifen wir auf die zweidimensionale oder Spin-analoge Darstellung zurück. Wir schreiben daher

$$|1\rangle_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad |0\rangle_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (10.64)$$

Es läßt sich durch Einsetzen sofort zeigen, daß diese Zustände den üblichen Orthonormalitätsrelationen

$$_{\mathbf{k}}\langle 1|1\rangle_{\mathbf{k}} = 1, \quad _{\mathbf{k}}\langle 0|0\rangle_{\mathbf{k}} = 1 \quad \text{und} \quad _{\mathbf{k}}\langle 1|0\rangle_{\mathbf{k}} = 0 \quad (10.65)$$

gehören. Zur Darstellung der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $\sigma_{\mathbf{k}}^+$ und $\sigma_{\mathbf{k}}^-$ benutzen wir die Pauli-Matrizen σ^x und σ^y :

$$\sigma_{\mathbf{k}}^+ = \frac{1}{2} \left(\sigma_{\mathbf{k}}^x + \frac{i}{2} \sigma_{\mathbf{k}}^y \right) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_{\mathbf{k}} + \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}_{\mathbf{k}},$$

$$\sigma_{\mathbf{k}}^- = \frac{1}{2} \left(\sigma_{\mathbf{k}}^x - \frac{i}{2} \sigma_{\mathbf{k}}^y \right) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_{\mathbf{k}} - \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_{\mathbf{k}}.$$

Durch Einsetzen läßt sich sofort die Wirkung der Operatoren $\sigma_{\mathbf{k}}^+$ und $\sigma_{\mathbf{k}}^-$ auf die beiden Zustände $|1\rangle_{\mathbf{k}}$ und $|0\rangle_{\mathbf{k}}$ erkennen, denn es gilt:

$$\sigma_{\mathbf{k}}^+ |1\rangle_{\mathbf{k}} = 0, \quad \sigma_{\mathbf{k}}^+ |0\rangle_{\mathbf{k}} = |1\rangle_{\mathbf{k}},$$

$$\sigma_{\mathbf{k}}^- |1\rangle_{\mathbf{k}} = |0\rangle_{\mathbf{k}}, \quad \sigma_{\mathbf{k}}^- |0\rangle_{\mathbf{k}} = 0.$$

Der allgemeine Zustand eines Paares ist nach

$$|\psi\rangle = u_{\mathbf{k}} |0\rangle_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} |1\rangle_{\mathbf{k}} \quad (10.66)$$

durch eine Überlagerung der beiden Zustände $|1\rangle_{\mathbf{k}}$ und $|0\rangle_{\mathbf{k}}$ gegeben, wobei die Koeffizienten $u_{\mathbf{k}}$ und $v_{\mathbf{k}}$ als reell angenommen werden. Die Wahrscheinlichkeit, daß der Zustand $|1\rangle_{\mathbf{k}}$ besetzt ist, ist somit $w_{\mathbf{k}} = v_{\mathbf{k}}^2$, während $u_{\mathbf{k}}^2 = 1 - w_{\mathbf{k}}$ die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des unbesetzten Zustands ist.

In der BCS-Theorie wird der Grundzustand $|\Psi\rangle$ des Supraleiters als ein gemeinsamer Zustand aller Cooper-Paare angesetzt. Vereinfachend wird angenommen, daß dies durch die Überlagerung der Wellenfunktionen der einzelnen Cooper-Paar-Zustände möglich ist, wobei die einzelnen Paare als voneinander quasi unabhängig betrachtet werden. Wir schreiben daher für die Wellenfunktion Ψ des Grundzustands

$$|\Psi\rangle = \prod_{\mathbf{k}} \left(u_{\mathbf{k}} |0\rangle_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} |1\rangle_{\mathbf{k}} \right). \quad (10.67)$$

Die Koeffizienten $u_{\mathbf{k}}$ und $v_{\mathbf{k}}$ lassen sich aus der Minimierung der freien Energie bestimmen. Diese setzt sich aus der leicht angebbaren kinetischen Energie der Cooper-Paare und der potentiellen Energie $\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle$ zusammen. Für die freie Energie können wir somit

$$F = 2 \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} \eta_{\mathbf{k}} + \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle \quad (10.68)$$

schreiben, wobei wir im Ausdruck für die kinetische Energie die Abkürzung

$$\eta_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E_F \quad (10.69)$$

benutzen. Diese Größe beschreibt die kinetische Energie *eines* Elektrons bezogen auf die Fermi-Energie. Während die kinetische Energie der einzelnen Cooper-Paare, bezogen auf den Normalleiter bei $T = 0$, positiv oder negativ sein kann, ist der Beitrag der Paare zur potentiellen Energie immer negativ, da die Wechselwirkung als anziehend vorausgesetzt wurde.

Die Berechnung der potentiellen Energie führt man üblicherweise in der „Teilchenzahldarstellung“ durch, da in dieser Schreibweise das Wechselwirkungsmatrixelement $\mathcal{V}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ eine besonders einfache Form annimmt. Für einzelne Elektronen wird aus dem Operator

$$\mathcal{O}_{mn} = \langle \psi_m | \mathcal{O} | \psi_n \rangle = \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \mathcal{O}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \psi_n(\mathbf{r}) d^3x \quad (10.70)$$

in der Teilchenzahldarstellung

$$\mathcal{O}_{\text{Teilchen}} = \sum_{mn} \mathcal{O}_{mn} c_m^\dagger c_n, \quad (10.71)$$

wobei c^\dagger bzw. c die entsprechenden Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren für Elektronen sind. Entsprechend werden die Operatoren umgeschrieben, die auf Paarzustände wirken. Es ergibt sich

$$\mathcal{O}_{\text{Teilchen}} = \sum_{klmn} \mathcal{O}_{klmn} c_l^\dagger c_k^\dagger c_m c_n \quad (10.72)$$

mit

$$\mathcal{O}_{klmn} = \int \psi_k^*(\mathbf{r}) \psi_l^*(\mathbf{r}') \mathcal{O}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{k}, \mathbf{k}') \psi_m(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}') d^3x d^3x'. \quad (10.73)$$

Für den Hamilton-Operator der Elektron-Phonon-Wechselwirkung führt die Umschreibung mit den Definitionen $\sigma_{\mathbf{k}}^+ = c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger$ und $\sigma_{\mathbf{k}}^- = c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}$ in der Teilchenzahldarstellung schließlich zu dem Ausdruck

$$\mathcal{H} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \mathcal{V}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{1}{2} (\sigma_{\mathbf{k}'}^+ \sigma_{\mathbf{k}}^- + \sigma_{\mathbf{k}}^+ \sigma_{\mathbf{k}'}^-) = -\frac{\mathcal{V}_0}{V} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sigma_{\mathbf{k}}^+ \sigma_{\mathbf{k}'}^-. \quad (10.74)$$

An dieser Stelle soll erwähnt werden, daß die Paarerzeugungs- bzw. Paarvernichtungsoperatoren die Vertauschungsrelationen für Boseteilchen erfüllen, vorausgesetzt, daß $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'$. Für den Fall $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ verändert sich die Relation $[\sigma_{\mathbf{k}}^-, \sigma_{\mathbf{k}}^+] = 0$. Sie geht in $[\sigma_{\mathbf{k}}^-, \sigma_{\mathbf{k}}^+] = 1 - (\hat{n}_{\mathbf{k}\uparrow} + \hat{n}_{-\mathbf{k}\downarrow})$ über, wobei $\hat{n}_{\mathbf{k}\uparrow}$ bzw. $\hat{n}_{-\mathbf{k}\downarrow}$ die Teilchenzahloperatoren der Einzelelektronen sind, die durch die Gleichungen

$$\hat{n}_{\mathbf{k}\uparrow} = c_{\mathbf{k}\uparrow}^+ c_{\mathbf{k}\uparrow} \quad \text{und} \quad \hat{n}_{-\mathbf{k}\downarrow} = c_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ c_{-\mathbf{k}\downarrow} \quad (10.75)$$

definiert sind. Durch Einsetzen der Einteilchenoperatoren in die Paaroperatoren lassen sich die erwähnten Vertauschungsrelationen nachprüfen. Die modifizierte Vertauschungsrelation drückt beispielsweise aus, daß bei der Vernichtung eines Cooper-Paars einzelne Elektronen zurückbleiben. Diese unterliegen dem Pauli-Prinzip, und ihre Teilchenoperatoren sind den Antivertauschungsregeln unterworfen.

Unter Ausnutzung der Orthogonalitätsrelationen (10.65) ergibt sich damit für die potentielle Energie

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle &= -\frac{\mathcal{V}_0}{V} \left[\prod_{\mathbf{p}} \left(u_{\mathbf{p}} \langle 0 |_{\mathbf{p}} + v_{\mathbf{p}} \langle 1 |_{\mathbf{p}} \right) \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sigma_{\mathbf{k}}^+ \sigma_{\mathbf{k}'}^- \prod_{\mathbf{q}} \left(u_{\mathbf{q}} | 0 \rangle_{\mathbf{q}} + v_{\mathbf{q}} | 1 \rangle_{\mathbf{q}} \right) \right] \\ &= -\frac{\mathcal{V}_0}{V} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}'} . \end{aligned} \quad (10.76)$$

Aus der Minimierung der freien Energie F , die durch Gleichung (10.68) gegeben ist, bezüglich $u_{\mathbf{k}}$ und $v_{\mathbf{k}}$ lassen sich die Koeffizienten bestimmen. Mit den Abkürzungen

$$\Delta = \frac{\mathcal{V}_0}{V} \sum_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} \quad \text{und} \quad E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\eta_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2} \quad (10.77)$$

findet man

$$2u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}} = \frac{\Delta}{E_{\mathbf{k}}} . \quad (10.78)$$

Auf die Bedeutung der Größe $E_{\mathbf{k}}$ werden wir im nächsten Abschnitt eingehen. Aus (10.78) folgt nach einigen Umrechnungen unter Benutzung der Definition von $u_{\mathbf{k}}$, $v_{\mathbf{k}}$ und $w_{\mathbf{k}}$ der Ausdruck

$$w_{\mathbf{k}} = v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\eta_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\eta_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\eta_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}} \right) . \quad (10.79)$$

Diese Gleichung gibt die Besetzungswahrscheinlichkeit der Paarzustände an und ist das Äquivalent zur Fermi-Funktion der Eielektronenzustände. In Abb. 10.28 sind diese beiden Funktionen miteinander verglichen. Bemerkenswert ist, daß die Besetzungswahrscheinlichkeit der Paarzustände eine Aufweichung im Energiebereich $E_{\text{F}} \pm \Delta$ aufweist. Dies macht deutlich, daß selbst bei $T = 0$ die Wechselwirkung der Elektronen mit den virtuellen Phononen eine Besetzung von Zuständen oberhalb der Fermi-Energie bewirkt. Die kinetische Energie der Elektronen im Supraleiter ist also höher als im Normalleiter bei der Temperatur $T = 0$.

Wenn auch die kinetische Energie der Elektronen erhöht wird, so tritt aufgrund der Absenkung der potentiellen Energie dennoch ein Energiegewinn

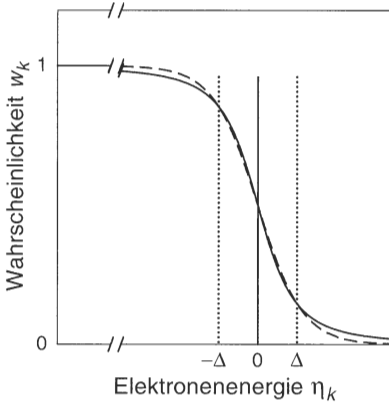


Abb. 10.28. Besetzungswahrscheinlichkeit w_k eines Cooper-Paarzustands als Funktion der kinetischen Energie η_k bei $T = 0$ (*durchgezogene Linie*). Ein Vergleich mit der Fermi-Funktion (*gestrichelt gezeichnet*) zeigt, daß der Verlauf von $w_k(T = 0)$ nahezu dem der Fermi-Funktion $f(T = T_c)$ entspricht

beim Übergang vom normal- zum supraleitenden Zustand auf. Setzt man die Ergebnisse (10.76) – (10.78) in (10.68) ein, so findet man für die freie Energie F_{BCS}^0 des BCS-Zustandes bei $T = 0$ den Ausdruck

$$F_{\text{BCS}}^0 = \sum_{\mathbf{k}} \eta_{\mathbf{k}} \left(1 - \frac{\eta_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right) - V \frac{\Delta^2}{\mathcal{V}_0}. \quad (10.80)$$

Die freie Energie F_n^0 eines Normalleiters ist bei $T = 0$ durch $F_n^0 = 2 \sum_{|\mathbf{k}| < k_F} \eta_{\mathbf{k}}$ gegeben. Nach einigen Umformungen findet man schließlich für die Differenz der Energien, für die sogenannte *Kondensationsenergie*, die Beziehung

$$\frac{F_{\text{kond}}}{V} = \frac{F_{\text{BCS}}^0 - F_n^0}{V} = -\frac{1}{4} D(E_F) \Delta^2. \quad (10.81)$$

Die Energie, die beim Übergang vom Normal- zum Supraleiter frei wird, ist also durch die Zustandsdichte der Elektronen an der Fermi-Kante und durch den Parameter Δ gegeben, auf dessen Bedeutung wir noch eingehen und dessen Wert wir nun berechnen wollen.

Die Berechnung der Größe Δ verläuft analog zu der der Bindungsenergie eines Cooper-Paares, die wir im vorangegangenen Abschnitt durchgeführt haben, und führt auch zu ähnlichen Resultaten. Setzt man (10.77) und (10.78) ineinander ein, so erhält man

$$\Delta = \frac{\mathcal{V}_0}{V} \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \frac{\mathcal{V}_0}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Delta}{E_{\mathbf{k}}} = \frac{1}{2} \frac{\mathcal{V}_0}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Delta}{\sqrt{\eta_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}}. \quad (10.82)$$

Durch Übergang von der Summation zur Integration unter der Annahme einer konstanten Zustandsdichte für die Elektronen in der Nähe der Fermi-Energie findet man

$$1 = \frac{\mathcal{V}_0}{2V} \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{D(E_F)}{2} \frac{d\eta}{\sqrt{\eta^2 + \Delta^2}} = \frac{\mathcal{V}_0 D(E_F)}{2V} \operatorname{arcsinh} \left(\frac{\hbar\omega_D}{\Delta} \right). \quad (10.83)$$

Damit folgt für Δ :

$$\Delta = \frac{\hbar\omega_D}{\sinh\left[\frac{2}{\mathcal{V}_0 D(E_F)}\right]} \simeq 2\hbar\omega_D e^{-2/\mathcal{V}_0 D(E_F)}, \quad (10.84)$$

wobei die letzte Beziehung nur für den Fall schwacher Kopplung, d. h. für $\mathcal{V}_0 D(E_F) \ll 1$ gilt.

10.4.3 Anregung des BCS-Grundzustandes

Welche Energie muß aufgewendet werden, um den BCS-Zustand anzuregen? Hierzu muß ein Cooper-Paar aufgebrochen werden, d. h., ein Elektron muß aus dem Zustand \mathbf{k} gestreut werden, wobei ein ungepaartes Elektron im Zustand $-\mathbf{k}$ zurückbleibt. Die Gleichung (10.80) für die freie Energie des Grundzustandes läßt sich mit Hilfe von (10.79) auf die Form

$$F_{\text{BCS}}^0 = -2 \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^4 \quad (10.85)$$

bringen. Entsprechend gilt für die freie Energie F_{BCS}^1 mit dem aufgebrochenen Paar ($\mathbf{k}' \uparrow, -\mathbf{k}' \downarrow$)

$$F_{\text{BCS}}^1 = -2 \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'} E_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^4 \quad (10.86)$$

und somit für die Anregungsenergie δE

$$\delta E = F_{\text{BCS}}^1 - F_{\text{BCS}}^0 = 2E_{\mathbf{k}'} = 2\sqrt{\eta_{\mathbf{k}'}^2 + \Delta^2}. \quad (10.87)$$

Die Größe $\eta_{\mathbf{k}'}$ beschreibt die kinetische Energie der Elektronen, die aus dem Paarzustand gestreut wurden. $E_{\mathbf{k}'}$ ist somit die Energie eines einzelnen Elektrons, bezogen auf die Fermi-Energie E_F . Das Resultat (10.87) ist von besonderem Interesse, da es auf das Konzept der Quasiteilchen führt. Selbst wenn die kinetische Energie $\eta_{\mathbf{k}'}$ der erzeugten ungepaarten Elektronen Null ist, muß mindestens die Energie $\delta E_{\text{min}} = 2\Delta$ aufgewendet werden, um den Supraleiter anzuregen. Im Gegensatz zum Normalleiter, bei dem Elektronen mit beliebig kleinen Energien angeregt werden können, existiert im Supraleiter die Energielücke Δ . Der Faktor zwei bei der erforderlichen Minimalenergie δE_{min} drückt die Tatsache aus, daß immer zwei ungepaarte Elektronen erzeugt werden.

Die weitergehende Interpretation der Gleichung (10.87) ist nicht ganz einfach. Wir betrachten zur Veranschaulichung das Aufbrechen eines Cooper-Paares. Nehmen wir an, daß das Elektron mit dem Wellenvektor \mathbf{k} in den Zustand \mathbf{k}' gestreut wurde. Dann bleibt ein Loch bei \mathbf{k} zurück, mit dem nun das zweite Elektron mit dem Wellenvektor $-\mathbf{k}$ wechselwirkt. Umgekehrt konnte der Zustand \mathbf{k}' nur besetzt werden, da vor dem Streuprozess

kein Paarzustand $(\mathbf{k}', -\mathbf{k}')$ existierte, also kein Elektron mit dem Wellenvektor $-\mathbf{k}'$ vorhanden war. Durch den Streuprozess ist also jetzt ein weiteres Elektron-Lochpaar mit den Wellenvektoren \mathbf{k}' und $-\mathbf{k}'$ gebildet worden. Die Elektronen, die sich nicht in Paarzuständen befinden, bezeichnet man als normalleitende Elektronen oder als *Quasiteilchen*, um den soeben geschilderten komplizierten Mischzustand zu charakterisieren. Das ungewöhnliche Anregungsspektrum ungepaarter Elektronen ist in Abb. 10.29 dargestellt. Für große Werte von $\eta_{\mathbf{k}}$, also weit entfernt von der Fermi-Fläche, geht die Dispersionsrelation (10.87) in die von freien Elektronen über. Wie bei den Normalleitern existiert bei Elektronenzuständen tiefer in der Fermi-Kugel zu jedem Elektron mit dem Wellenvektor \mathbf{k} ein weiteres Elektron mit dem Wellenvektor $-\mathbf{k}$. Im Gegensatz zu den Cooper-Paaren wechselwirken sie nicht miteinander, d. h., daß ihre potentielle Energie gegenüber dem normalleitenden Zustand nicht abgesenkt ist.

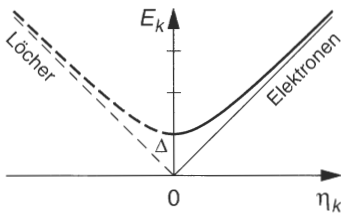


Abb. 10.29. Anregungsenergie einzelner Quasiteilchen in der Nähe der Fermi-Kante. Links vom Ursprung sind die Zustände lochartig, rechts davon elektronenartig. An der Fermi-Kante handelt es sich um Elektron-Loch-Mischzustände. Das Verhalten von freien Elektronen erhält man im Grenzfall $\Delta = 0$

Wie sieht nun die Zustandsdichte eines Supraleiters aus? Es existiert ein *gemeinsamer Grundzustand aller Cooper-Paare*, der durch die Energielücke Δ von den Anregungszuständen der Quasiteilchen getrennt ist. Die Zustandsdichte dieser angeregten Zustände läßt sich leicht berechnen, da jedem Zustand im Supraleiter umkehrbar eindeutig ein Zustand im Normalleiter zugeordnet werden kann. Das Ergebnis dieser Rechnung lautet

$$D_s(E_{\mathbf{k}}) = D_n(\eta_{\mathbf{k}}) \frac{d\eta_{\mathbf{k}}}{dE_{\mathbf{k}}} = \begin{cases} D_n(\eta_{\mathbf{k}}) \frac{E_{\mathbf{k}}}{\sqrt{E_{\mathbf{k}}^2 - \Delta^2}} & \text{für } E_{\mathbf{k}} > \Delta \\ 0 & \text{für } E_{\mathbf{k}} < \Delta \end{cases} \quad (10.88)$$

Hierbei bezeichnet D_n die Zustandsdichte der Elektronen im normalleitenden Zustand. In Abb. 10.30a ist der Verlauf der Zustandsdichte $D_s(E_{\mathbf{k}})$ der Quasiteilchen gezeigt. Man beachte, daß bei dieser Darstellung die Einelektronenenergie $E_{\mathbf{k}} = 0$ gerade der Fermi-Energie E_F entspricht. Deutlich zu erkennen ist die Divergenz von D_s bei $E_{\mathbf{k}} = \Delta$. Bei hohen Anregungsenergien geht D_s in D_n über. Experimentelle Daten von Blei sind in Abb. 10.30b wiedergegeben.

Zum Abschluß dieses Abschnitts zeigen wir in Abb. 10.31 die Zustandsdichte eines Supraleiters für zwei verschiedene Temperaturen in der sogenannten „Einzелеlektronendarstellung“. Diese entspricht der Darstellung, die in der Halbleiterphysik gebräuchlich ist und in der Literatur häufig auch bei

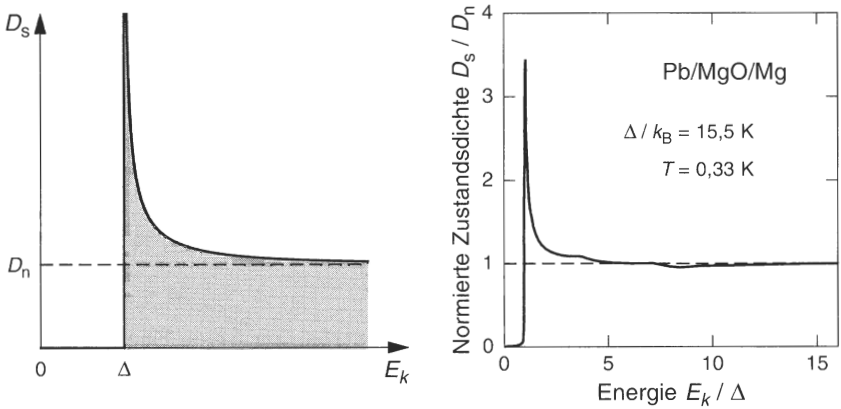


Abb. 10.30. (a) Zustandsdichte der Quasiteilchen nach (10.88) als Funktion der Anregungsenergie. (b) Experimentell bestimmte Zustandsdichte der Quasiteilchen in Blei als Funktion der normierten Anregungsenergie. Die Messung wurde mit einem Pb/MgO/Pb-Tunnelkontakt durchgeführt [354]

der Beschreibung der Supraleitung benutzt wird. Lochartige Quasiteilchen mit positiver Energie werden als Elektronen mit negativer Energie gezählt. In dieser Beschreibung ist die Energielücke 2Δ breit, und Cooper-Paare treten überhaupt nicht in Erscheinung. Auf die in Abb. 10.31 erkennbare Temperaturabhängigkeit der Energielücke werden wir im nächsten Abschnitt eingehen.

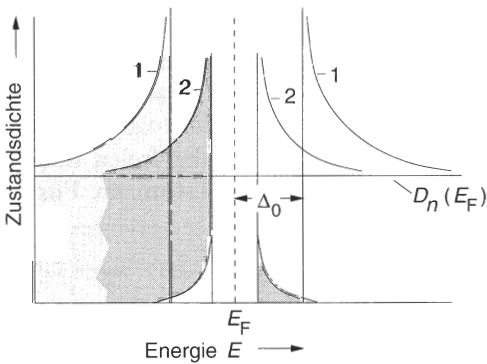


Abb. 10.31. Einteilchendarstellung der Zustandsdichte eines Supraleiters. Die besetzten Zustände sind *getönt* dargestellt. Kurve 1: $T = 0$, Kurve 2: $0 < T < T_c$

10.4.4 BCS-Zustand bei endlicher Temperatur

Bei endlicher Temperatur werden neben den Cooper-Paaren auch thermisch angeregte Quasiteilchen auftreten. Die Zahl der Cooper-Paare nimmt ab, wodurch der gemeinsame BCS-Grundzustand „geschwächt“ wird. Dies hat zur Folge, daß auch die Bindungsenergie der Cooper-Paare abnimmt und sich dadurch die Energielücke verkleinert. Die BCS-Theorie erlaubt auch die

Behandlung der Supraleitung bei endlichen Temperaturen. Wir wollen die grundlegenden Zusammenhänge hier diskutieren.

Bei der Berechnung der freien Energie $F = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} - TS$ muß nun auch der Beitrag der Quasiteilchen zur kinetischen Energie und ihre Entropie berücksichtigt werden. Da die Quasiteilchen der Fermi-Statistik unterliegen, kann man die Wahrscheinlichkeit, daß durch sie der Zustand \mathbf{k} oder $-\mathbf{k}$ besetzt ist, durch die Fermi-Funktion

$$f_{\mathbf{k}} = f_{\mathbf{k}} \left(\sqrt{\eta_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2} + E_{\text{F}}, T \right) \quad (10.89)$$

ausdrücken. Nun wollen wir die einzelnen Beiträge zur freien Energie getrennt betrachten. Für die kinetische Energie ergibt sich

$$E_{\text{kin}} = 2 \sum_{\mathbf{k}} \eta_{\mathbf{k}} [f_{\mathbf{k}} + (1 - 2f_{\mathbf{k}})w_{\mathbf{k}}] . \quad (10.90)$$

Der erste Term beschreibt den Beitrag der ungepaarten Elektronen. Im zweiten wird durch den Faktor $(1 - 2f_{\mathbf{k}})$ der Umstand berücksichtigt, daß nur dann Cooper-Paare auftreten können, wenn der Zustand \mathbf{k} oder $-\mathbf{k}$ nicht durch ein Quasiteilchen besetzt ist. Entsprechende Faktoren muß man auch bei der potentiellen Energie berücksichtigen. Für diesen Beitrag ergibt sich damit der Ausdruck

$$E_{\text{pot}} = -\frac{\mathcal{V}_0}{V} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} (1 - 2f_{\mathbf{k}}) (1 - 2f_{\mathbf{k}'}) . \quad (10.91)$$

Schließlich läßt sich noch mit Hilfe der Thermodynamik die Entropie eines freien Fermi-Gases (mit konstanter Zustandsdichte) angeben. Dieser Beitrag lautet

$$TS = -2k_{\text{B}}T \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} \ln f_{\mathbf{k}} + (1 - f_{\mathbf{k}}) \ln (1 - f_{\mathbf{k}}) . \quad (10.92)$$

Führt man nun wie im Fall $T = 0$ die Minimierung der freien Energie durch, so lassen sich wieder die Koeffizienten $u_{\mathbf{k}}$ bzw. $v_{\mathbf{k}}$ bestimmen. Für die Energielücke $\Delta(T)$ findet man den Ausdruck

$$\begin{aligned} \frac{2}{\mathcal{V}_0 D(E_{\text{F}})} &= \int_0^{\hbar\omega_{\text{D}}} \frac{d\eta}{\sqrt{\eta^2 + \Delta^2}} [1 - 2f(E)] \\ &= \int_0^{\hbar\omega_{\text{D}}} \frac{d\eta}{\sqrt{\eta^2 + \Delta^2}} \tanh \left(\frac{\sqrt{\eta^2 + \Delta^2}}{2k_{\text{B}}T} \right) , \end{aligned} \quad (10.93)$$

der dem Ausdruck für die Energielücke Δ bei $T = 0$ sehr ähnlich sieht. Wir wollen diese Gleichung zunächst benutzen, um T_{c} zu berechnen. Da wir wissen, daß die Energielücke Δ bei T_{c} verschwindet, setzen wir im obigen Ausdruck $\Delta(T_{\text{c}}) = 0$. So läßt sich T_{c} unmittelbar aus (10.93) bestimmen. Wir erhalten die Beziehung

$$\frac{2}{V_0 D(E_F)} = \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{d\eta}{\eta} \tanh\left(\frac{\eta}{2k_B T_c}\right). \quad (10.94)$$

Eine numerische Integration liefert schließlich

$$k_B T_c = 1,14 \hbar\omega_D e^{-2/V_0 D(E_F)}. \quad (10.95)$$

Bildet man das Verhältnis $\Delta(0)/k_B T_c$, so ergibt sich die Konstante

$$\frac{\Delta(0)}{k_B T_c} = 1,76. \quad (10.96)$$

Diese sollte im Rahmen der hier verwendeten vereinfachenden Annahmen für alle Supraleiter gelten. Tabelle 10.4 gibt einige experimentelle Werte für das Verhältnis $\Delta(0)/k_B T_c$ wieder. Ist der Wert, wie im Falle von Quecksilber und Blei, wesentlich größer als 1,76, so spricht man von starker Kopplung. Zur Beschreibung derartige Systeme ist die hier vorgestellte Theorie zu einfach und muß modifiziert werden.

Tabelle 10.4. Verhältnis der Energielücke bei $T = 0$ zur thermischen Energie bei der Sprungtemperatur für verschiedene supraleitende Elemente. Nach [355]

	Zn	Hg	Al	In	Pb	Nb	Cd
$\Delta(0)/(k_B T_c)$	1,6	2,3	1,7	1,8	2,15	1,9	1,6

Die Temperaturabhängigkeit der Energielücke läßt sich ausgehend von (10.93) ebenfalls durch numerische Integration berechnen. Das Ergebnis stimmt, wie in Abb. 10.32 zu sehen ist, erstaunlich gut mit den experimentellen Beobachtungen überein. Dies ist um so bemerkenswerter, wenn

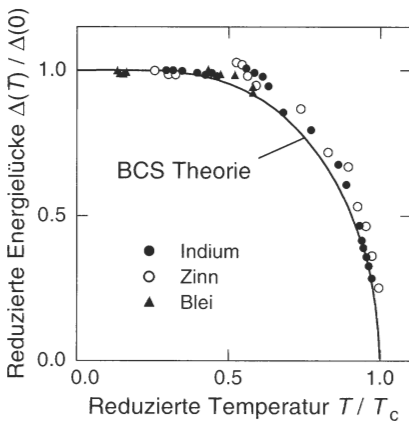


Abb. 10.32. Temperaturabhängigkeit der Energielücke $\Delta(T)$ von In, Sn und Pb, normiert auf den Wert $\Delta(0)$. Die geringfügige systematische Abweichung rührt im wesentlichen von der vereinfachenden Annahme eines konstanten Wechselwirkungspotentials her [356]

man bedenkt, daß kein Parameter zur Kurvenanpassung verwendet wird. Das Auftreten von geringen, aber systematischen Abweichungen ist nicht überraschend, da die Annahme eines konstanten Kopplungsparameters V_0 nur eine grobe Näherung sein kann. Da die elastischen Eigenschaften von Kristallen richtungsabhängig sind, muß auch V_0 von der Kristallrichtung abhängen. Dies äußert sich im Auftreten einer anisotropen Energielücke. Darüber hinaus existieren natürlich nicht nur Phononen mit der Energie $\hbar\omega_D$. Eine tiefergehende Theorie müßte daher das tatsächliche Phononenspektrum berücksichtigen. Am einschneidendsten ist jedoch die Vernachlässigung der Coulomb-Abstoßung und deren Abschirmung, denn das tatsächliche Wechselwirkungspotential setzt sich aus dem Beitrag der abstoßenden Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen des Paares und der phononen-induzierten Anziehung zusammen. Realistische Rechnungen gehen daher nicht von einem konstanten V_{kk} aus.

Zum Schluß dieses Abschnitts sei noch bemerkt, daß sich für $T \rightarrow T_c$ für die Temperaturabhängigkeit der Energielücke ein analytischer Ausdruck gemäß

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} = 1,74 \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}} \quad (10.97)$$

angeben läßt.

10.4.5 Nachweis einer Energielücke

Die Größe der Energielücke läßt sich besonders schön in Tunnelstromexperimenten bestimmen. Wir werden aber auf diese spezielle Meßtechnik erst in Abschn. 10.4.6 eingehen. Hier wollen wir zunächst einige andere Experimente schildern.

Infrarot-Messungen

Mikrowellen- und Infrarotexperimente erlauben die direkte Bestimmung der Energielücke. Strahlt man in einen Supraleiter Mikrowellen- oder Infrarotstrahlung mit variabler Frequenz ω ein, so beobachtet man für $\hbar\omega < 2\Delta$ eine sehr hohe Reflektivität, d. h., der Supraleiter verhält sich wie ein ideales Metall. Ist die Energie $\hbar\omega$ der eingestrahnten Photonen größer als die Energielücke, so können Quasiteilchen über die Lücke gehoben werden, d. h., die Strahlung wird stark absorbiert.

Als Beispiel ist in Abb. 10.33 das Ergebnis einer Messung an Indium dargestellt. Bei diesem Experiment wurde die Infrarot-Transmission durch eine dünne Schicht gemessen und aus diesen Daten auf die Oberflächenimpedanz der supraleitenden Schicht geschlossen, die ein Maß für die komplexe hochfrequente Leitfähigkeit $\sigma_s(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega)$ ist. In dieser Abbildung ist

das Verhältnis σ_1/σ_n wiedergegeben, wobei σ_n für die Leitfähigkeit im normalleitenden Zustand steht. Diese Größe wird als *Mattis-Bardeen-Verhältnis* bezeichnet und ist proportional zur Infrarotabsorption. Es ist klar zu erkennen, daß Absorption erst ab einer gewissen Grenzfrequenz auftritt. Aus dieser Grenzfrequenz kann über $\hbar\omega = 2\Delta$ die Energielücke bestimmt werden.

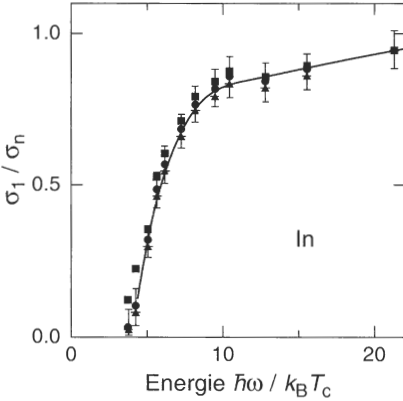


Abb. 10.33. Realteil der Leitfähigkeit von supraleitendem Indium als Funktion der Frequenz, bezogen auf die Leitfähigkeit im normalleitenden Zustand. Das Auftreten einer Energielücke ist klar zu erkennen [357]

Spezifische Wärme

Die Existenz der Lücke wird auch in der spezifischen Wärme offenbar. Ein normalleitendes Metall besitzt bei tiefen Temperaturen eine spezifische Wärme, die sich nach $C_n = C_{el} + C_{ph} = \gamma T + BT^3$ als Summe aus dem Beitrag der Elektronen und dem der Phononen zusammensetzt. Im folgenden werden wir den Phononenbeitrag sowohl beim Normalleiter als auch beim Supraleiter nicht betrachten und setzen $C_n = C_{el}$. Im Falle von Supraleitern macht die spezifische Wärme C_s bei T_c einen Sprung, der zeigt, daß es sich beim Übergang vom Normal- zum Supraleiter um einen Phasenübergang handelt (Abb. 10.34 a). Mit abnehmender Temperatur fällt die spezifische Wärme dann rascher als im Normalleiter ab und liegt bei tiefen Temperaturen weit unter dessen Wert.

Aus der im vorangegangenen Abschnitt diskutierten freien Energie läßt sich die spezifische Wärme C_s direkt berechnen. Da der Wert der Energielücke von der Temperatur abhängt, kann man C_s nur in begrenzten Temperaturbereichen als Exponentialfunktion darstellen. Für den Temperaturbereich $T \ll T_c$ läßt sich ein allgemein gültiger Ausdruck für die spezifische Wärme finden, der in voller Übereinstimmung mit dem Experiment steht:

$$\frac{C_s}{\gamma T_c} = 1,34 \left(\frac{\Delta(0)}{k_B T} \right)^{3/2} e^{-\Delta(0)/k_B T}. \quad (10.98)$$

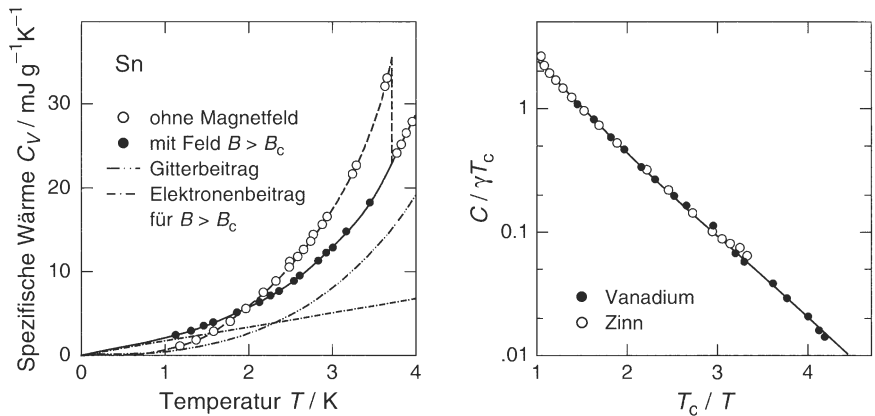


Abb. 10.34. (a) Spezifische Wärme von Zinn als Funktion der Temperatur ohne äußeres Magnetfeld (○) und in einem Feld $B > B_c$ (●). Als *strichpunktierte Linien* sind außerdem der reine Gitter- bzw. Elektronenbeitrag für $B > B_c$ eingezeichnet [358]. (b) Spezifische Wärme von Zinn und Vanadium in normierter Auftragung ohne den Beitrag der Phononen. Die *eingezeichnete Kurve* ergibt sich aus der BCS-Theorie (vgl. Abschn. 10.4) [359]

Eine andere Auftragsweise der spezifischen Wärme, die in Abb. 10.34b zu sehen ist, macht klar, daß der Temperaturverlauf nahezu exponentiell ist. Normiert man darüber hinaus den Absolutwert noch auf den Wert γT_c , den die spezifische Wärme des Normalleiters bei T_c besitzt, so ergibt sich eine universelle Darstellung. Auch die kleine Abweichung in der Nähe von T_c läßt sich mit Hilfe der BCS-Theorie verstehen. Bemerkenswert ist der exponentielle Verlauf der spezifischen Wärme, der auf einen aktivierten Prozeß hindeutet. Für den Sprung der spezifischen Wärme bei T_c sagt die BCS-Theorie für alle Supraleiter den Wert $(C_s - C_n)/C_n = 1,43$ voraus. In Tabelle 10.5 sind entsprechende experimentelle Werte für einige supraleitende Elemente zusammengefaßt. Auch hier fallen die stark-koppelnden Supraleiter Quecksilber und Blei aus der Reihe.

Tabelle 10.5. Relativer Sprung der spezifischen Wärme $(C_s - C_n)/C_n$ bei T_c für verschiedene Supraleiter. Nach [355]

	Zn	Hg	Al	In	Pb	Nb	Cd
$(C_s - C_n)/C_n$	1,3	2,4	1,4	1,7	2,7	1,9	1,4

Ultraschallabsorption

Der eingangs erwähnte Effekt, daß die supraleitenden Elektronen nicht mit niederfrequenten Phononen wechselwirken können, wird in der Ultraschallabsorption deutlich. Als Beispiel zeigen wir in Abb. 10.35 eine Messung mit longitudinalem Ultraschall an einem Aluminium-Einkristall. Die Ultraschallabsorption fällt unterhalb T_c rasch ab, da nur thermisch angeregte Quasiteilchen mit den Ultraschallphononen wechselwirken.

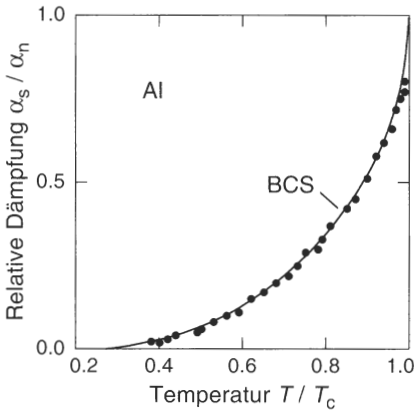


Abb. 10.35. Ultraschallabsorption eines Aluminium-Einkristalls, normiert auf die Absorption im normalleitenden Zustand, als Funktion von T/T_c . Die durchgezogene Linie entspricht der Vorhersage der BCS-Theorie [360]

Im Normalleiter stoßen die Ultraschallphononen mit den Elektronen und werden so vernichtet. Im Supraleiter stehen die Elektronen als Stoßpartner nicht mehr zur Verfügung, und die Dämpfung der Schallwellen verschwindet mit abnehmender Temperatur. Für das Verhältnis der Dämpfung im supraleitenden zum normalleitenden Zustand α_s/α_n sagt die BCS-Theorie den einfachen Zusammenhang

$$\frac{\alpha_s}{\alpha_n} = \frac{2}{e^{\Delta(T)/k_B T} + 1} \quad (10.99)$$

voraus. Das Besondere an der Bestimmung von Δ über die Ultraschallabsorption ist die Möglichkeit, die Energielücke in Abhängigkeit von der Richtung zu messen.

Wärmeleitfähigkeit

Besonders „merkwürdig“ verhält sich die Wärmeleitfähigkeit, denn sie nimmt im supraleitenden Zustand ab. Man könnte zunächst denken, daß die reibungslose Bewegung der Elektronen den Energietransport erleichtert, doch Cooper-Paare tragen keine Entropie und können somit auch nichts zum Wärmetransport beitragen. Als Beispiel ist in Abb. 10.36 das Resultat einer

Messung an Blei gezeigt, bei der sowohl die Wärmeleitfähigkeit λ im normal- als auch im supraleitenden Zustand untersucht wurde. Die Wärmeleitfähigkeit nimmt im normalleitenden Zustand (d. h. in einem Magnetfeld $B > B_c$) mit abnehmender Temperatur zu. Die Temperaturabhängigkeit von λ in diesem Bereich wird in dieser sehr reinen Probe durch die Elektron-Phonon-Streuung bestimmt. Ohne Magnetfeld hingegen tritt bei T_c ein scharfer Knick in der Wärmeleitfähigkeit auf. Unterhalb von T_c nimmt λ rasch mit abnehmender Temperatur ab.

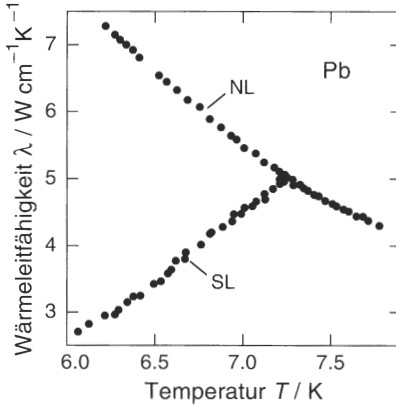


Abb. 10.36. Wärmeleitfähigkeit von Blei im normal- und supraleitenden Zustand in der Umgebung von T_c . Offensichtlich nimmt die Wärmeleitfähigkeit im supraleitenden Zustand ab, obwohl sich die Elektronen ohne Reibung bewegen [361]

Wie wir in Kap. 11 noch sehen werden, wird dieser Effekt in der Tieftemperaturtechnik ausgenutzt, um sogenannte „Wärmeschalter“ zu bauen. Bei $T \ll T_c$, wenn die Elektronen nicht mehr zur Wärmeleitfähigkeit beitragen, kann man mit Hilfe eines ausreichend hohen Magnetfelds ($B > B_c$) die Supraleitung unterdrücken und somit für die sprunghafte Zunahme der Wärmeleitfähigkeit sorgen. Man hat also einen einfach schaltbaren Widerstand.

10.4.6 Tunnelexperimente

Experimente mit sogenannten Tunnelkontakten haben wesentliche Beiträge zum Verständnis der Supraleitung geliefert. Sie lassen sich grob in zwei Gruppen unterteilen: Experimente, bei denen einzelne Elektronen (Quasiteilchen) tunneln, und solche bei denen ganze Cooper-Paare tunneln. Die ersteren geben Aufschluß über die Zustandsdichten der beteiligten Systeme, die letzteren über Phänomene, bei denen die Phase der Wellenfunktion eine wesentliche Rolle spielt. Wir wollen hier zunächst nur das Tunneln von einzelnen Elektronen betrachten und das Tunneln von Cooper-Paaren in Abschn. 10.5 im Zusammenhang mit der makroskopischen Wellenfunktion des supraleitenden Zustands diskutieren. Abb. 10.37 zeigt schematisch den typischen Aufbau eines Tunnelkontakts.

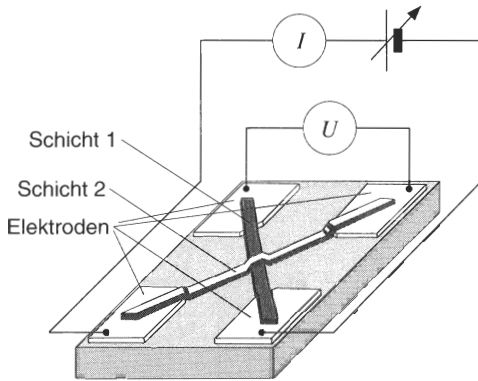


Abb. 10.37. Schematische Darstellung eines Tunnelkontakts. Die erste Metallbahn (*Schicht 1*) wird vor dem Aufbringen der zweiten (*Schicht 2*) oxidiert. Die typischen Dicken der Oxidschichten liegen zwischen 20 und 30 Å

Ähnlich wie durch Vakuum können Elektronen auch durch dünne Isolatorschichten tunneln, wobei die Dicke dieser Schichten typischerweise im Bereich zwischen 20 bis 30 Å liegt. Bestehen die beiden Kontakte aus normalleitenden Metallen, so ist der Strom I proportional zu der von der Spannung U hervorgerufenen Differenz der Fermi-Niveaus eU der beiden Metalle, d. h., die beobachtete Strom-Spannungs-Charakteristik zeigt in diesem Fall ein Ohmsches Verhalten. Die energetischen Verhältnisse eines Tunnelkontakts aus zwei normalleitenden Metallen sind in Abb. 10.38 dargestellt.

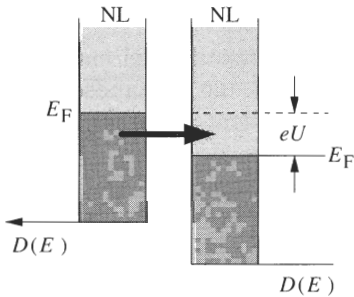


Abb. 10.38. Tunnelkontakt mit normalleitenden Elektroden. Bei der Darstellung der Zustandsdichten der beiden Metalle ist der Energienullpunkt unterdrückt, so daß nur die unmittelbare Umgebung der Fermi-Energie zu sehen ist. Die besetzten Zustände sind *dunkel getönt* wiedergegeben. Die Elektronen tunneln von den besetzten Zuständen des einen Metalls in die freien des anderen (*Pfeil*)

Besteht der Tunnelkontakt dagegen aus einem Normal- und einem Supraleiter, so fließt bei $T = 0$ und Spannungen $U < \Delta/e$ kein Strom, da in der Energielücke des Supraleiters keine freien Zustände vorhanden sind. Die entsprechenden Zustandsdichten sind in Abb. 10.39 dargestellt, wobei die Verhältnisse für beide Polaritäten gezeigt sind. Ein Stromfluß tritt erst auf, wenn die kritische Spannung $U_c = \Delta/e$ überschritten wird. Diese Schlußfolgerung leuchtet unmittelbar ein, wenn der Normalleiter auf höherem Potential liegt (Abb. 10.39a). Elektronen aus den besetzten Zuständen unterhalb E_F können durch die Isolationschicht erst dann in die leeren Quasiteilchenzustände des Supraleiters tunneln, wenn $U > U_c$ ist. Bei umgekehrter Polung (Abb. 10.39b) entsteht der Eindruck, daß Elektronen bereits bei klei-

neren Spannungen den BCS-Grundzustand verlassen und in den Normalleiter überwechseln können. Dies ist jedoch nicht richtig, denn ein Cooper-Paar muß aufgebrochen und das zurückbleibende Elektron in das Band der Quasiteilchen angehoben werden. Die erforderliche Energie steht aber nicht zur Verfügung, da $eU < \Delta$ ist. Ist die anliegende Spannung $U > U_c$, und ist eine Anregung erfolgt, so kann das Elektron anschließend ebenfalls durch die Isolationsschicht tunneln.

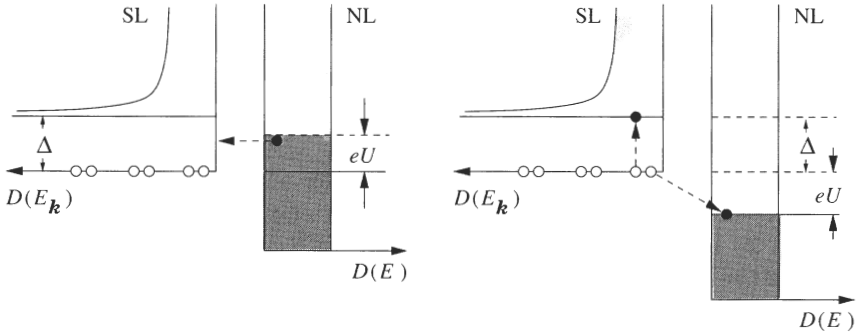


Abb. 10.39. Zustandsdichtediagramme für einen Normalleiter/Supraleiter-Kontakt bei $T = 0$ mit angelegter Spannung $|U| < U_c$. Die Teilbilder (a) und (b) stellen die Situation für verschiedene Polaritäten dar. Cooper-Paare sind durch zwei offene Kreise (o) und Quasiteilchen durch Punkte (•) angedeutet

Wie man sich leicht vorstellen kann, treten im Kontakt zwei entgegengesetzt gerichtete Teilströme auf, deren Stärken durch die Zustandsdichten und die Besetzungswahrscheinlichkeiten bestimmt werden. Der resultierende Strom ist dann durch

$$I(U) = I_0 \int D_s(E_k) D_n(E) [f(E) - f(E + eU)] dE \quad (10.100)$$

gegeben, wobei I_0 eine Konstante ist. Da im Normalleiter die Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-Niveaus konstant ist und bei $T = 0$ die Besetzungsdifferenz eine Stufenfunktion darstellt, folgt daraus die einfache Beziehung $dI/dU \propto D_s(E_k = eU)$. Die Messung der Strom-Spannungs-Charakteristik erlaubt daher die Bestimmung der Zustandsdichte, wofür wir in Abb. 10.30 bereits ein Beispiel gesehen haben.

In Abb. 10.40 ist der schematische Verlauf der Strom-Spannungs-Charakteristik eines Supraleiter/Normalleiter-Kontakts gezeigt. Der steile Anstieg beim Einsetzen des Stromflusses spiegelt die Singularität der Quasiteilchenzustandsdichte bei $E_F + \Delta$ wieder. Bei endlichen Temperaturen sind in Normal- und Supraleitern angeregte Elektronen vorhanden. Tunnelprozesse und somit Stromfluß treten daher bereits bei $U < U_c$ auf.

Besteht der Tunnelkontakt aus zwei Supraleitern (Abb. 10.41 und 10.42), so kann bei $T = 0$ erst dann Stromfluß einsetzen, wenn $eU > \Delta_1 + \Delta_2$ ist. Für

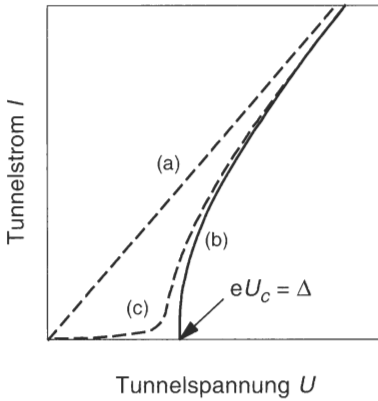


Abb. 10.40. Schematische Darstellung der Strom-Spannungskurven eines Supraleiter/Normalleiter-Kontakts bei unterschiedlichen Temperaturen. (a) $T > T_c$: Beide Metalle sind normalleitend. Es wird eine Ohmsche Charakteristik beobachtet. (b) $T = 0$: Bei $eU_c = \Delta$ setzt ein steiler Stromanstieg ein. (c) $0 < T < T_c$: Bereits bei $eU < \Delta$ tritt ein schwacher Stromfluß durch angeregte Quasiteilchen auf

$T > 0$ tritt ein Maximum des Stroms bei einer Energie von $eU = |\Delta_2 - \Delta_1|$ auf. Wie in Abb. 10.42 gezeigt, stehen sich bei dieser Spannung die Oberkanten der Energielücken gerade „gegenüber“. Da dort die Zustandsdichten maximal sind, haben besonders viele Quasiteilchen die Möglichkeit, in leere Zustände zu tunneln.

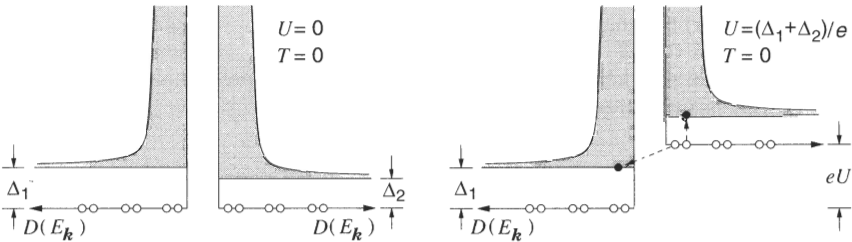


Abb. 10.41. Zustandsdichtediagramme eines Tunnelkontakts, bestehend aus zwei Supraleitern bei $T = 0$. (a) Spannungsloser Zustand $U = 0$ und (b) bei der kritischen Spannung $U = (\Delta_1 + \Delta_2)/e$. Cooper-Paare sind durch zwei Kreise (o) und Quasiteilchen durch Punkte (•) angedeutet

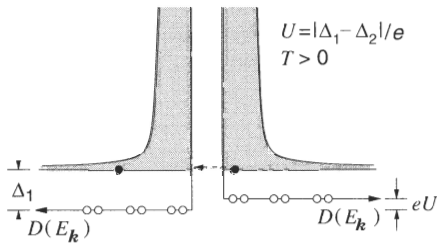


Abb. 10.42. Zustandsdichtediagramm eines Tunnelkontakts, bestehend aus zwei Supraleitern bei $T > 0$ und einer Spannung von $U = |\Delta_2 - \Delta_1|/e$

Der prinzipielle Verlauf des Einteilchenstroms für einen Tunnelkontakt aus zwei Supraleitern mit den Energielücken Δ_1 und Δ_2 ist in Abb. 10.43a dargestellt. Als experimentelles Beispiel zeigen wir in Abb. 10.43b eine Messung an einem Ta/Ta_xO_y/Pb-Tunnelkontakt. Bei den beiden höheren Temperaturen ist deutlich das Maximum im Tunnelstrom zu erkennen, das bei der Spannung $U = |\Delta_{\text{Pb}} - \Delta_{\text{Ta}}|/e$ auftritt.

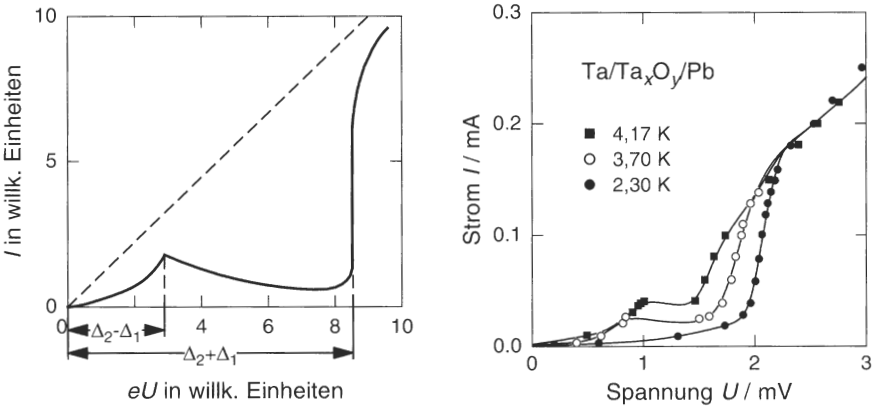


Abb. 10.43. (a) Schematischer Verlauf des Einteilchentunnelstroms zwischen zwei Supraleitern bei $0 < T < T_c$. Gestrichelt dargestellt ist der Verlauf für $T > T_c$. (b) Strom-Spannungskennlinie eines Ta/Ta_xO_y/Pb-Tunnelkontakts bei drei verschiedenen Temperaturen [362]

Ist die angelegte Spannung $U > (\Delta_1 + \Delta_2)/e$, so werden viele Quasiteilchen aus dem besetzten Band des „einen“ Supraleiters in die leeren Zustände des „anderen“ tunneln (vgl. Abb. 10.41b). Nach dem Durchtunneln der Barriere relaxieren diese Quasiteilchen unter Abgabe von Phononen zur Bandkante. Das dabei erzeugte kontinuierliche Phononenspektrum reicht von Null bis zur Energie $eU - (\Delta_1 + \Delta_2)$. Wegen der Ähnlichkeit zum Spektrum von Röntgenstrahlen spricht man hier gelegentlich von „Bremsstrahl-Phononen“. Anschließend rekombinieren die Quasiteilchen mit freien Zuständen im „Valenzband“, d. h., es werden neue Cooper-Paare gebildet. Hierbei wird die Energie $2\Delta_1$ in Form von „Rekombinationsphononen“ frei. Beide Mechanismen werden in der Phononenspektroskopie zur Erzeugung von Phononen im Frequenzbereich von 100 bis 500 GHz benutzt (siehe z. B. [363]).

10.4.7 Kritischer Strom und kritisches Magnetfeld

In Abschn. 10.1 haben wir gefunden, daß aus thermodynamischen Gründen ein kritisches Magnetfeld existiert. In Abschn. 10.3 wurden die Abschirmströme diskutiert, die in Supraleitern auftreten, wenn sie Magnetfeldern aus-