

Einleitung

Im Jahre 1908 war es Heike Kamerlingh Onnes¹⁾ gelungen, das Helium als letztes der Edelgase zu verflüssigen. Dieses bedeutende Experiment beschreibt er in einem lebendigen Vortrag auf dem Ersten Internationalen Kältekongreß in Paris im Oktober 1908 [1]. Mit der Verflüssigung des Heliums war ein neuer Temperaturbereich in der Nähe des absoluten Nullpunktes (ca. 1 K bis 10 K²⁾) erschlossen. Der erste erfolgreiche Versuch hatte noch die gesamte Kapazität des Instituts erfordert; aber schon bald konnte Onnes bei diesen Temperaturen experimentieren. Er begann zunächst eine Untersuchung des elektrischen Widerstandes der Metalle.

Die Vorstellungen über den elektrischen Leitungsmechanismus waren zu der damaligen Zeit noch recht lückenhaft. Man wußte zwar, daß es Elektronen sein müssen, die den Ladungstransport bewirken. Man hatte auch schon die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes vieler Metalle gemessen und gefunden, daß der Widerstand im Bereich der Zimmertemperatur linear mit der Temperatur abnimmt. Im Gebiet tiefer Temperatur zeigte sich allerdings, daß diese Abnahme immer kleiner wird. Es standen nun im Prinzip drei Möglichkeiten zur Diskussion:

1. Der Widerstand konnte mit sinkender Temperatur stetig gegen Null gehen (Abb. 1, Kurve 1);
2. er konnte einem festen Grenzwert zustreben (Abb. 1, Kurve 2) oder
3. er konnte durch ein Minimum laufen und für sehr tiefe Temperaturen gegen unendlich gehen (Abb. 1, Kurve 3).

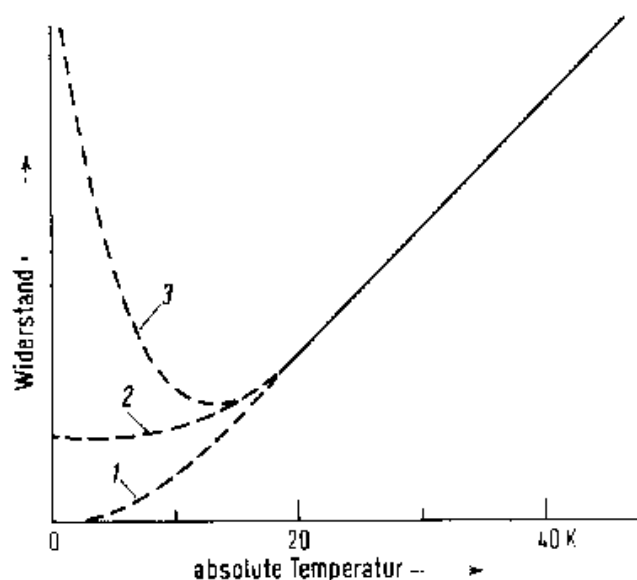


Abb. 1. Zur Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes bei tiefen Temperaturen.

¹⁾ Heike Kamerlingh Onnes, 21.9.1853 – 21.2.1926, Leiter des von ihm gegründeten und zu Welt-
ruhm geführten Kältelaboratoriums der Universität Leiden.

²⁾ K (Kelvin) ist die Einheit der absoluten Temperatur. Die Umrechnung zwischen Celsiusgraden (°C) und absoluter Temperatur wird festgelegt durch: $a \text{ K} = (a - 273,16) ^\circ\text{C}$

Gerade für die dritte Möglichkeit sprach die Vorstellung, daß bei genügend tiefen Temperaturen die Elektronen eigentlich an ihre Atome gebunden sein sollten. Damit sollte die freie Beweglichkeit verschwinden. Die erste Möglichkeit, wonach der Widerstand für kleine Temperaturen gegen Null gehen würde, war durch die starke Abnahme mit sinkender Temperatur nahegelegt worden.

Onnes untersuchte nun zunächst Platin- und Goldproben, weil er diese Metalle schon damals in beachtlich reiner Form erhalten konnte. Er fand, daß der elektrische Widerstand seiner Proben bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt einem festen Wert, dem sog. Restwiderstand zustrebte, in seinem Verhalten also der unter 2. genannten Möglichkeit entsprach. Dieser Restwiderstand war in seiner Größe abhängig vom Reinheitsgrad der Proben. Dieser Befund ist in Abb. 2 dargestellt. Onnes neigte nun nach diesen Ergebnissen seiner Versuche zu

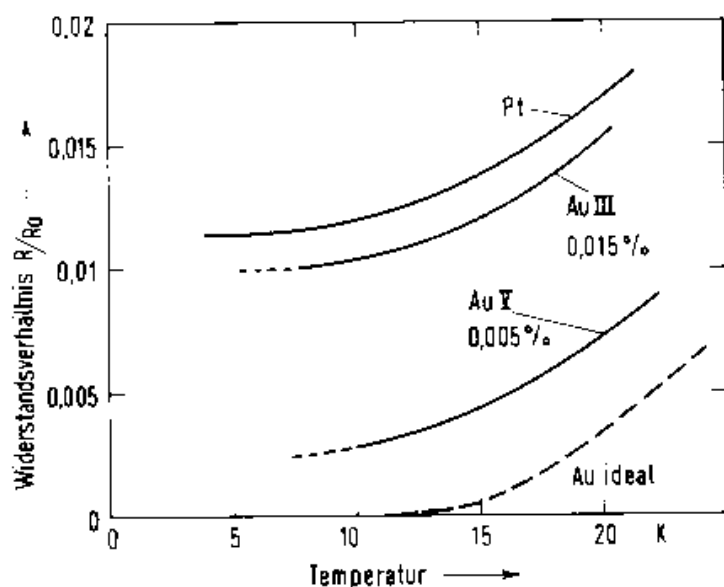


Abb. 2. Elektrischer Widerstand verschiedener Metallproben bei tiefen Temperaturen – Einfluß der Verunreinigungen auf den Restwiderstand.

der Auffassung, daß ein ideal reines Platin oder Gold bei den Temperaturen des flüssigen Heliums einen verschwindend kleinen Widerstand haben sollte. In einem Vortrag auf dem Dritten Internationalen Kältekongreß in Chicago 1913 schildert er diese Überlegungen und Experimente. Er sagt dort¹⁾: „Allowing a correction for the additive resistance I came to the conclusion that probably the resistance of absolutely pure Platinum would have vanished at the boiling point of Helium.“ Diese Vorstellung wurde auch gestützt durch die gerade in einer sehr stürmischen Entwicklung begriffenen Quantenphysik. Von Einstein²⁾ war ein Modell des festen Körpers angegeben worden, nach dem die Schwingungsenergie der Atome bei sehr kleinen Temperaturen exponentiell abnehmen sollte. Da der Widerstand sehr reiner Proben nach der – wie wir heute wissen, völlig richtigen – Ansicht von Onnes nur durch diese Bewegung der Atome hervorgerufen werden sollte, lag seine oben zitierte Hypothese auf der Hand.

¹⁾ H.K. Onnes: „Report on researches made in the Leiden Cryogenic Laboratory between the Second and the Third International Congress of Refrigeration“ [2].

²⁾ A. Einstein, 14.3.1879 – 18.4.1955, 1921 Nobelpreis für die Deutung des lichtelektrischen Effektes mit der Hypothese der Lichtquanten.

Für einen Test dieser Vorstellung entschloß sich Onnes zu einer Untersuchung des Quecksilbers, des einzigen Metalls, von dem er damals hoffen konnte, es durch mehrfache Destillation in einen noch höheren Reinheitsgrad zu bringen. Er schätzte ab, daß er den Widerstand des Quecksilbers am Siedepunkt des Heliums mit seiner Anordnung gerade noch beobachten könnte, daß dieser aber dann bei noch tieferen Temperaturen rasch gegen null gehen sollte.

Die ersten Experimente schienen diese Auffassung zu bestätigen. Der Widerstand des Quecksilbers wurde bei Temperaturen unter 4,2 K wirklich unmeßbar klein. In seinem Vortrag 1913 beschreibt Onnes diese Phase der Überlegungen und Versuche wie folgt: „With this beautiful prospect before me there was no more question of reckoning with difficulties. They were overcome and the result of the experiment was as convincing as could be.“

Aber schon bald erkannte er bei weiteren Experimenten mit einer verbesserten Apparatur, daß der beobachtete Effekt keineswegs identisch sein konnte mit der erwarteten Widerstandsabnahme. Die Widerstandsänderung erfolgte nämlich in einem Temperaturintervall von nur einigen Hundertstel eines Grades, glich also eher einem Widerstandssprung als einer stetigen Abnahme. Abb. 3 zeigt die von Onnes publizierte Kurve [3]. Er selbst sagt dazu: „At this point (etwas unterhalb von 4,2 K) within some hundredths of a degree came a sudden fall not foreseen by the vibrator theory of resistance, that had framed, bringing the resistance at once less than a millionth of its original value at the melting point . . . Mercury has passed into a new state, which on account of its extraordinary electrical properties may be called the superconductive state.“ [2]

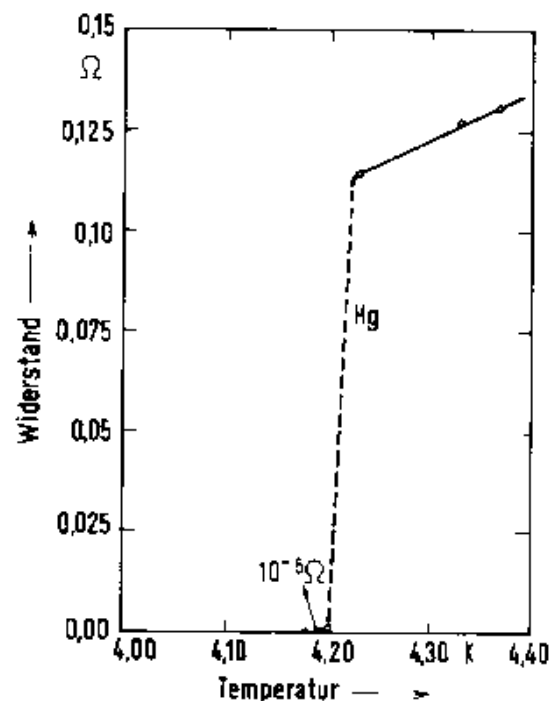


Abb. 3. Supraleitung von Quecksilber (nach [3]).

Damit war auch der Name für dieses neue Phänomen gefunden. Die Entdeckung kam unerwartet bei Experimenten, die eine wohlbegründete Vorstellung testen sollten. Es zeigte sich bald, daß die Reinheit der Proben von untergeordneter Bedeutung für das Verschwinden des Widerstandes ist. Das genügend sorgfältig und kritisch durchgeführte Experiment hat

entschieden und einen neuen Zustand der Materie aufgedeckt¹⁾. Unser Vordringen in wissenschaftliches Neuland geschieht nicht selten auf diese Weise.

Welches Gewicht auch die übrige wissenschaftliche Welt dieser Entdeckung zumaß, geht aus der Verleihung des Nobelpreises für Physik an Kamerlingh Onnes im Jahr 1913 hervor. Damals konnte aber wohl niemand ahnen, welche Fülle grundsätzlicher Fragestellungen und interessanter Möglichkeiten sich aus dieser Beobachtung ergeben würde, und daß es erst etwa ein halbes Jahrhundert später gelingen sollte, die Supraleitung wenigstens im Prinzip zu verstehen.

Auch heute ist die Supraleitung noch ein ausgesprochenes Tieftemperaturphänomen. Was diese Aussage bedeutet, wird am besten klar, wenn wir uns einmal allgemein ansehen, wie die Temperatur mit physikalischen Erscheinungen zusammenhängt.

1 Einige Grundtatsachen

Schon aus den ersten Beobachtungen der Supraleitung an Quecksilber ergaben sich zwei grundlegende Fragen:

1. Wie groß ist die Widerstandsabnahme bei Eintritt der Supraleitung? Oder anders ausgedrückt: Wie gerechtfertigt ist es, von einem Verschwinden des elektrischen Widerstandes zu sprechen?
2. Ist die Supraleitung eine sehr spezielle Eigenschaft, vielleicht nur des Quecksilbers, oder können auch andere Metalle supraleitend werden?

Zu diesen beiden Fragen hat Kamerlingh Onnes schon in den Jahren nach 1911 viele sehr schöne Untersuchungen durchgeführt. So reizvoll es nun wäre, diese Entwicklung einer überraschenden Entdeckung zu verfolgen, so soll darauf doch verzichtet werden. Vielmehr sollen im folgenden die beiden Fragen aus unserer heutigen Sicht behandelt und soweit möglich beantwortet werden.

1.1 Das Verschwinden des elektrischen Widerstandes

Bei den ersten Untersuchungen zur Supraleitung wurde eine konventionelle Methode der Widerstandsmessung verwendet. Es wurde die elektrische Spannung an der von einem Strom durchflossenen Probe gemessen. Dabei konnte nur festgestellt werden, daß der Widerstand bei Eintritt der Supraleitung auf weniger als ein Tausendstel abnimmt¹⁾. Von einem Verschwinden des Widerstandes zu sprechen, war also nur in soweit gerechtfertigt, als der Widerstand unter die Empfindlichkeitsgrenze der Meßanordnung absank und damit nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

Man muß sich darüber klar werden, daß es grundsätzlich unmöglich ist, mit einem Experiment die Aussage, der Widerstand sei exakt null, zu beweisen. Ein Experiment kann immer nur eine obere Grenze für den Widerstand eines Supraleiters liefern.

Es ist nun natürlich für das Verständnis einer solch neuen Erscheinung sehr wichtig, mit möglichst empfindlichen Methoden zu testen, ob auch im supraleitenden Zustand noch ein Restwiderstand gefunden werden kann. Es geht also darum, extrem kleine Widerstände zu messen. Dafür wurde schon 1914 von Onnes die schlechthin beste Methode verwendet. Onnes beobachtete nämlich das Abklingen eines Stromes in einem geschlossenen supraleitenden Kreis. Die in einem solchen Strom gespeicherte Energie wird, falls ein Widerstand vorhanden ist, allmählich in Joulesche Wärme verwandelt. Man braucht also nur einen solchen Strom zu verfolgen. Klingt er im Laufe der Zeit ab, so ist mit Sicherheit noch ein Widerstand vorhanden. Kann man kein solches Abklingen feststellen, so kann aus der Beobachtungszeit und der Geometrie des supraleitenden Stromkreises eine obere Grenze für den Widerstand angegeben werden²⁾.

¹⁾ Bei Verwendung großer Ströme und besonders empfindlicher Spannungsmessung (s. Abschn. 9.5) läßt sich diese Methode noch um einige Zehnerpotenzen zu kleineren Widerständen erweitern.

²⁾ Diese Methode entspricht in ihrem physikalischen Kern ganz derjenigen, die man bei der Messung sehr großer Widerstände verwendet. Dort wird die Entladung eines Kondensators über den unbekannten Widerstand beobachtet. D.h. aber, es wird der zeitliche Zerfall eines elektrischen Feldes verfolgt. Bei kleinen Widerständen verwendet man den zeitlichen Zerfall eines magnetischen Feldes.

Diese Methode kann nun viele Zehnerpotenzen empfindlicher gemacht werden als die übliche Strom-Spannungs-Messung. In Abb. 5 ist sie im Prinzip veranschaulicht. Wir haben einen Ring aus supraleitendem Material, z.B. Blei – Blei ist ebenfalls ein Supraleiter – oberhalb der Übergangstemperatur T_c ¹⁾, also im normalleitenden Zustand. Ein Magnetstab sorgt dafür, daß die Ringöffnung von einem Magnetfeld durchsetzt wird. Nun kühlen wir den Ring auf eine Temperatur ab, bei der er supraleitend ist ($T < T_c$). An dem Magnetfeld durch die Öffnung ändert sich dabei praktisch nichts. Dann nehmen wir den Magneten weg. Dabei wird in dem supraleitenden Ring ein Strom angeworfen, weil jede Änderung des magnetischen Flusses Φ durch den Ring eine elektrische Spannung längs des Ringes erzeugt. Diese Induktionsspannung wirft den Strom an.

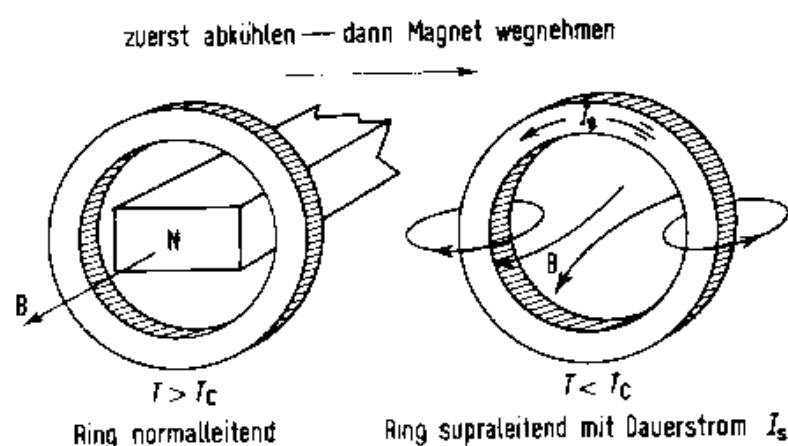


Abb. 5. Zur Erzeugung eines Dauerstromes in einem supraleitenden Ring.

Würde der Widerstand nun exakt null sein, so sollte dieser Strom als sogenannter „Dauerstrom“ ungeändert fließen, solange der Bleiring supraleitend bleibt. Ist irgendein Widerstand R vorhanden, so nimmt der Strom nach einem Exponentialgesetz ab. Es gilt:

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{R}{L}t} \quad (1-1)$$

Dabei ist I_0 irgendein Strom zu einem Zeitpunkt, von dem aus wir die Zeit zählen. $I(t)$ ist der Strom zur Zeit t . R ist der Widerstand und L ist der sogenannte Selbstinduktionskoeffizient²⁾, der nur von der Geometrie des Ringes abhängt.

¹ Diese Bezeichnung hat sich aus dem Englischen eingebürgert und bedeutet T_{critical} .

² Der Selbstinduktionskoeffizient L kann definiert werden als der Proportionalitätsfaktor zwischen der Induktionsspannung an einem Leiter und der zeitlichen Änderung des Stromes durch den Leiter.

$$U_{\text{ind}} = -L \frac{dI}{dt}$$

Dimension von L ist Spannung · Zeit/Strom, Einheit von L ist Volt sec/Ampere (Vs/A), auch Henry (H) genannt (Joseph Henry, amerikan. Naturforscher, 17.12.1797 – 13.5.1878).

Für einen Kreisring mit dem Radius r aus einem Draht der Dicke $2d$ mit ebenfalls kreisförmigem Querschnitt ($r \gg d$) gilt:

$$L = \mu_0 r (\ln r/d + 0,23)$$

$$\mu_0 = 4 \pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs/Am}.$$

Für eine Abschätzung wollen wir einmal annehmen, daß wir einen Draht ring von 5 cm Durchmesser mit einer Drahtdicke von 1 mm verwenden. Der Selbstinduktionskoeffizient L eines solchen Ringes ist etwa $1,3 \cdot 10^{-7}$ H. Klingt in einem solchen Ring ein Dauerstrom innerhalb einer Stunde um weniger als ein Prozent ab, so kann man daraus schließen, daß der Widerstand kleiner sein muß als $4 \cdot 10^{-13} \Omega$ ¹⁾. Das aber bedeutet eine Widerstandsänderung bei Eintritt der Supraleitung um mehr als 8 Zehnerpotenzen.

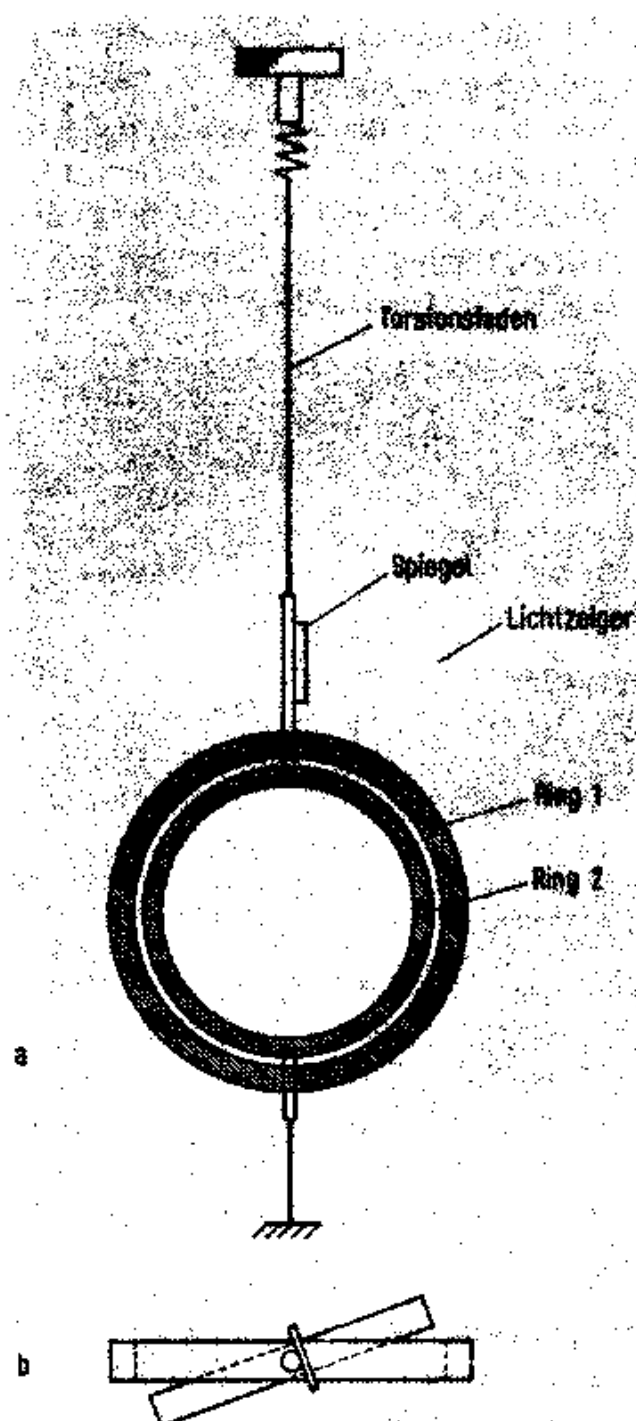


Abb. 6. Anordnung zur Beobachtung eines Dauerstromes (nach [5]). Ring 1 ist am Kryostaten verankert. Die in einem Ring mit Dauerstrom gespeicherte Energie wird gegeben durch $1/2 L \cdot I^2$. Die zeitliche Änderung dieser Energie ist gerade gleich der im Widerstand auftretenden Jouleschen Wärmeleistung $R \cdot I^2$. Es gilt also

$$-\frac{d}{dt} \frac{1}{2} L \cdot I^2 = R \cdot I^2$$

Damit erhält man die Differentialgleichung

$$-\frac{dI}{dt} = \frac{R}{L} \cdot I$$

deren Lösung (1-1) ist.

1

$$R \leq \frac{-\ln 0,99 \cdot 1,3 \cdot 10^{-7}}{3,6 \cdot 10^3} \frac{V_s}{A_s} \cong 3,6 \cdot 10^{-13} \Omega$$

Bei all diesen Versuchen muß die Stärke des Dauerstromes beobachtet werden. In den ersten Experimenten [4] geschah dies einfach mit einer Magnetnadel, deren Auslenkung im magnetischen Feld des Dauerstromes beobachtet wurde. Eine empfindlichere Anordnung wurde von Onnes und etwas später von Tuyn [5] verwendet. Sie ist in Abb. 6 schematisch dargestellt. In den beiden supraleitenden Ringen 1 und 2 wird über einen Induktionsvorgang ein Dauerstrom angeworfen. Dieser Strom versucht, die beiden Ringe in paralleler Lage zu halten. Nun kann man einen der beiden Ringe (hier den inneren) an einem Torsionsfaden aufhängen und etwas aus der Parallellage herausdrehen. Dabei wird der Torsionsfaden durch die Rückstellkraft des Dauerstromes verdrillt. Es ergibt sich eine Gleichgewichtslage, bei der die Drehmomente von Dauerstrom und Torsionsfaden gleich groß sind. Diese Gleichgewichtslage wird über einen Lichtzeiger sehr empfindlich beobachtet. Klingt der Dauerstrom in den Ringen ab, so würde der Lichtzeiger eine Veränderung der Gleichgewichtslage anzeigen. Bei allen derartigen Experimenten ist nie eine Änderung des Dauerstromes beobachtet worden.

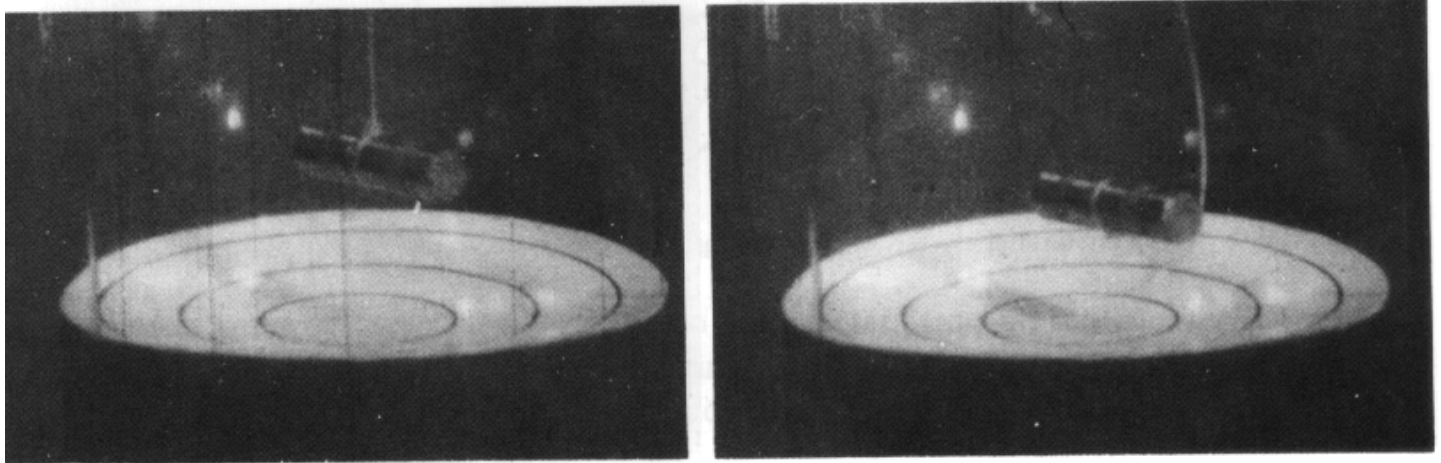


Abb. 7. Der „Schwebende Magnet“ zur Demonstration der Dauerströme, die beim Absenken durch Induktion angeworfen werden. Links: Ausgangslage, rechts: Gleichgewichtslage. (Für die Anfertigung der Aufnahmen danke ich Frau Stremme sehr).

Eine hübsche Demonstration für diese Dauerströme ist in Abb. 7 dargestellt. Ein kleiner Permanentmagnet, der auf eine supraleitende Bleischale herabgesenkt wird, wirft nach der Lenzschen Regel Induktionsströme so an, daß eine Abstoßung des Magneten zustande kommt. Die Induktionsströme tragen den Magneten in einer Gleichgewichtshöhe. Man nennt diese Anordnung einen „schwebenden Magneten“. Der Magnet wird so lange getragen, so lange die Dauerströme im Blei fließen, d.h. so lange das Blei supraleitend gehalten wird¹⁾.

Die empfindlichsten Anordnungen zur Festlegung einer oberen Grenze für den Widerstand im supraleitenden Zustand verwenden Leitergeometrien mit besonders kleinem Selbstinduktionskoeffizienten L und steigern die Beobachtungszeit. Mit solchen hochgezüchteten Apparaturen konnte die Grenze weiter erniedrigt werden²⁾. Wir wissen heute, daß der Wi-

¹ Mit einer Platte aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (s. Abschn. 1.3) kann diese Demonstration nun mit flüssigem Stickstoff vorgeführt werden.

² Die modernen supraleitenden Magnetfeldmesser (s. Abschn. 9.5) erlauben eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit.

derstandssprung bei Eintritt der Supraleitung mindestens 14 Zehnerpotenzen beträgt [6]. Ein Metall im supraleitenden Zustand könnte damit höchstens einen spezifischen Widerstand¹⁾ haben, der etwa 17 Zehnerpotenzen kleiner ist, als der spezifische Widerstand von Kupfer, einem unserer besten metallischen Leiter. Da wohl niemand eine Vorstellung mit der Angabe „17 Zehnerpotenzen“ verbinden kann, soll noch ein anderer Vergleich gegeben werden. Der Widerstandsunterschied zwischen einem Metall im supraleitenden und im normalleitenden Zustand ist mindestens ebenso groß wie zwischen Kupfer und gebräuchlichen Isolatoren.

Nach diesen Erfahrungen erscheint es gerechtfertigt, fürs erste anzunehmen, daß der elektrische Widerstand im supraleitenden Zustand wirklich verschwindet²⁾.

Wie neuartig, ja unglaublich diese Feststellung ist, und wie sehr dieser widerstandslose Strom durch ein Metall seinerzeit allen durch viele Erfahrungen wohlbegründeten Vorstellungen widersprach, wird erst so recht deutlich, wenn man den Ladungstransport durch ein Metall etwas genauer betrachtet. Dies wird uns auch in die Lage versetzen, das Problem, das uns für ein Verständnis der Supraleitung gestellt ist, genauer zu erkennen.

Wir wissen, daß dieser Ladungstransport in Metallen über Elektronen erfolgt³⁾. Schon sehr früh wurde die Vorstellung entwickelt (Drude 1900, Lorentz 1905)⁴⁾, wonach in einem Metall eine bestimmte Anzahl von Elektronen pro Atom – in den Alkalimetallen z.B. ein Elektron, das Valenzelektron – frei, gleichsam als Gas vorhanden seien. Diese „freien“ Elektronen vermitteln auch die Bindung der Atome in Metallkristallen. Unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes werden die freien Elektronen beschleunigt. Nach einer gewissen Zeit, der mittleren Stoßzeit τ , stoßen sie mit Atomen zusammen, geben ihre aus dem elektrischen Feld aufgenommene Energie ab und werden von neuem beschleunigt. Die Existenz freier Ladungsträger, die mit dem Metallgitter nur über Stöße wechselwirken, macht die gute Leitfähigkeit der Metalle verständlich.

Auch der Anstieg des Widerstandes (Abnahme der Leitfähigkeit) mit steigender Temperatur wird zwanglos erklärt. Mit wachsender Temperatur wird die ungeordnete thermische Bewegung der Atome eines Metalls – die Atome schwingen mit statistischer Amplitude um ihre Ruhelage – größer. Damit wird die Wahrscheinlichkeit für Stöße zwischen den Elektronen und den Atomen größer, d.h. die Zeit zwischen zwei Stößen wird kleiner⁵⁾. Da die Leitfähigkeit direkt proportional ist zu der Zeit, die die Elektronen im Feld frei beschleunigt werden, nimmt sie mit wachsender Temperatur ab – der Widerstand zu.

¹⁾ Der spez. Widerstand ρ ist definiert aus:

$$R = \rho \frac{l}{F}$$

R = Widerstand, l = Länge des Leiters und F = Querschnitt des Leiters.

²⁾ Es sei ausdrücklich nochmal daran erinnert, daß diese Aussage nur für Gleichstrom gilt.

³⁾ Von einigen Legierungssystemen abgesehen findet beim Ladungstransport durch Metalle keine elektrolytische Wanderung von Metallatomen statt.

⁴⁾ P. Drude, 12.7.1863 – 5.7.1906.

H.A. Lorentz, holländischer Physiker, 18.7.1853 – 4.2.1929, Nobelpreis 1902

⁵⁾ Diesen Sachverhalt kann sich jeder unschwer vorstellen, der einmal durch eine aufgeregte Menschenmenge einen Platz oder eine Straße überqueren mußte.

So gibt dieses Modell der freien Elektronen, die nur über Zusammenstöße mit den Atomrümpfen (Atome ohne die im Metall freien Elektronen) Energie an das Gitter abgeben können, ein plausibles Verständnis für den elektrischen Widerstand. Im Rahmen dieses Modells scheint es aber ganz undenkbar, daß bei endlicher Temperatur innerhalb eines sehr schmalen Temperaturbereiches diese Stöße mit den Atomrümpfen plötzlich verboten werden sollen. Welche Mechanismen sollen dazu führen, daß im supraleitenden Zustand kein Energieaustausch zwischen den Elektronen und dem Gitter mehr erlaubt ist? Eine Deutung scheint zunächst ganz unmöglich.

Für die Vorstellung eines freien Elektronengases in den Metallen hatte sich im Rahmen der klassischen Theorie der Materie eine andere große Schwierigkeit ergeben. Nach sehr allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der klassischen statistischen Thermodynamik sollten alle Freiheitsgrade¹⁾ eines Systems im Mittel $k_B T/2$ (k_B = Boltzmann-Konstante²⁾, Zahlenwert: $1,38 \cdot 10^{-23}$ Ws/grd) zur inneren Energie³⁾ des Systems beitragen. Das heißt auch, die freien Elektronen sollten den für ein einatomiges Gas charakteristischen Beitrag von $3 k_B T/2$ pro freies Elektron liefern. Messungen der spezifischen Wärme von Metallen zeigten jedoch, daß der Beitrag der Elektronen zur Gesamtenergie der Metalle etwa tausendmal kleiner ist, als nach den klassischen Gesetzen erwartet werden muß.

Hier zeigte sich deutlich, daß die klassische Behandlung der Metallelektronen als freies Elektronengas kein volles Verständnis geben konnte. Nun war durch die Entdeckung des Planckschen Wirkungsquantums (Planck 1900⁴⁾) ein neues Verständnis der physikalischen Vorgänge insbesondere im atomaren Bereich eröffnet worden. Die folgenden Jahrzehnte zeigten die umfassende Bedeutung der Quantentheorie, dieser neuen Betrachtungsweise, die sich aus der Entdeckung von Max Planck entwickelte.

Auch die Diskrepanz zwischen dem von der klassischen Theorie geforderten und dem beobachteten Beitrag der freien Elektronen zur Inneren Energie eines Metalls konnte von Sommerfeld⁵⁾ (1928) im Rahmen der Quantentheorie aufgelöst werden.

Die Grundidee der Quantentheorie besteht darin, daß jedem physikalischen System diskrete Zustände zugeordnet werden. Ein Austausch physikalischer Größen, etwa der Energie, kann nur dadurch erfolgen, daß das System von einem Zustand in einen anderen übergeht.

Deutlich wird diese Beschränkung auf diskrete Zustände bei atomaren Gebilden. 1913 konnte Bohr⁶⁾ ein erstes stabiles Atommodell vorschlagen, das eine Fülle von bisher

¹⁾ Als thermodynamischen Freiheitsgrad bezeichnen wir jede Koordinate des Systems, die quadratisch in die Gesamtenergie eingeht. Beispiele sind: die Geschwindigkeit, $E_{\text{kin}} = (1/2) m v^2$, die Verschiebung x aus der Ruhelage bei linearem Kraftgesetz, $E_{\text{pot}} = (1/2) D x^2$ (D = Kraftkonstante).

²⁾ L. Boltzmann, österr. Physiker, 20.2.1844 – 6.9.1906.

³⁾ Unter der inneren Energie eines physikalischen Systems versteht man die Energie, die im Koordinatensystem des Schwerpunktes gemessen wird, in einem Koordinatensystem also, in dem der Gesamtimpuls P gleich null ist.

⁴⁾ Max Planck, 23.4.1858 – 4.10.1947, Begründer der Quantentheorie durch die Entdeckung des nach ihm benannten Wirkungsquantums, Nobelpreis 1918.

⁵⁾ Arnold Sommerfeld, 5.12.1868 – 26.4.1951.

⁶⁾ Niels Bohr, dänischer Physiker, 7.10.1885 – 18.11.1962, Nobelpreis 1922.

unverstandenen Beobachtungen zu erfassen gestattete. Bohr postulierte die Existenz diskreter stabiler Zustände des Atoms. Wenn ein Atom auf irgendeine Weise mit der Umgebung wechselwirkt, etwa durch Aufnahme oder Abgabe von Energie (z.B. Absorption oder Emission von Licht), so soll dies nur in diskreten Stufen möglich sein, indem das Atom von einem diskreten Zustand in einen anderen übergehen muß. Wird der für irgendeinen solchen Übergang erforderliche Betrag der Energie oder einer anderen Austauschgröße nicht angeboten, so bleibt der Zustand stabil.

Diese relative Stabilität quantenmechanischer Zustände ist letztlich auch der Schlüssel zum Verständnis der Supraleitung. Wir haben gesehen, daß wir irgendwelche Mechanismen brauchen, die eine Wechselwirkung zwischen den einen Strom tragenden Elektronen eines Supraleiters und dem Gitter verbieten. Nimmt man nun an, daß die „supraleitenden“ Elektronen in einem Quantenzustand sind, so wäre eine gewisse Stabilität dieses Zustandes verständlich. Spätestens um 1930 hatte sich die Erkenntnis durchgesetzt, daß die Supraleitung ein typisches Quantenphänomen sein müsse. Bis zu einem wirklichen Verständnis war noch ein weiter Weg. Eine Schwierigkeit lag zweifellos darin, daß man sich an quantenhafte Phänomene zwar bei atomaren Systemen, nicht aber bei makroskopischen Körpern gewöhnt hatte. Um diese Besonderheit der Supraleitung zum Ausdruck zu bringen, sprach man nicht selten von einem „makroskopischen Quantenphänomen“. Wir werden diese Bezeichnung später (Kap. 2) noch besser verstehen.

Die moderne Physik hat uns noch einen anderen Aspekt gebracht, der hier erwähnt werden muß, da er für ein wirkliches Verständnis einiger Erscheinungen der Supraleitung unerläßlich ist. Sie hat uns gelehrt, daß Teilchenbild und Wellenbild komplementäre Beschreibungen ein und desselben physikalischen Gegenstandes sind. Dabei kann als einfache Regel gelten, daß es zweckmäßig ist, Ausbreitungsvorgänge im Wellenbild und Austauschprozesse bei der Wechselwirkung mit anderen Systemen im Teilchenbild zu beschreiben.

Nur zwei Beispiele mögen diesen wichtigen Sachverhalt etwas erläutern. Das Licht z.B. ist uns von vielen Beugungs- und Interferenzerscheinungen her als Welle geläufig. Bei der Wechselwirkung mit Materie, etwa im Photoeffekt (Herausschlagen eines Elektrons aus einer Oberfläche) zeigt sich deutlich der Teilchencharakter. Wir finden nämlich, daß unabhängig von der Intensität des Lichtes eine nur von der Frequenz abhängige Energie auf das Elektron übertragen wird. Dies aber würden wir erwarten, wenn wir das Licht als Partikelstrom auffassen, in dem alle Partikel eine von der Frequenz abhängige Energie besitzen.

Umgekehrt ist uns bei Elektronen das Teilchenbild bekannter. Wir können Elektronen in elektrischen und magnetischen Feldern ablenken, und wir können sie thermisch aus Metallen verdampfen (Glühkathoden). Dies sind alles Prozesse, für deren Beschreibung wir die Elektronen als Teilchen auffassen. L. de Broglie¹⁾ stellte nun die Hypothese auf, daß jedem bewegten Teilchen auch eine Welle zugeordnet werden kann, wobei die Wellenlänge gleich sein sollte der Planckschen Konstanten h dividiert durch den Betrag des Impulses p des Teilchens, also $\lambda = h/p$. Das Quadrat der Wellenamplitude am Ort (x, y, z) soll dabei ein Maß für die Wahrscheinlichkeit sein, das Teilchen an diesem Ort anzutreffen.

¹⁾ L. de Broglie, französischer Physiker, 15.8.1892 – 13.3.87, Nobelpreis 1929.

Das Teilchen wird also über den Raum verschmiert. Will man im Wellenbild ausdrücken, daß ein Ort für den Aufenthalt des Teilchens besonders bevorzugt ist, so muß man eine Welle zusammensetzen, die an diesem Ort eine besonders hohe Amplitude gegenüber allen anderen Orten hat – man nennt eine solche Welle ein Wellenpaket. Die Geschwindigkeit, mit der das Wellenpaket im Raum läuft, ist dann gleich der Geschwindigkeit des Teilchens.

Diese Hypothese wurde in der Folge glänzend bestätigt. Wir können mit Elektronen Beugungs- und Interferenzerscheinungen beobachten. Die Elektronenbeugung ist ein wichtiges Hilfsmittel der Strukturuntersuchung geworden¹⁾. Im Elektronenmikroskop erzeugen wir Bilder mit Elektronenstrahlen und erreichen wegen der gegenüber sichtbarem Licht sehr viel kleineren Wellenlänge der Elektronen ein höheres Auflösungsvermögen.

Für die mit einem bewegten Teilchen verbundene Welle – man spricht häufig von Materiewellen – existiert, wie für jeden Wellenvorgang, eine charakteristische Differentialgleichung, die fundamentale Schrödinger-Gleichung²⁾.

Diese tiefere Einsicht in das Wesen der Elektronen müssen wir nun auch bei der Beschreibung der Metallelektronen anwenden. Auch die Elektronen im Inneren eines Metalls haben Wellencharakter. Die Schrödinger-Gleichung gibt uns unter gewissen vereinfachenden Annahmen³⁾ die diskreten Quantenzustände für diese Elektronenwellen in der Form eines Zusammenhangs zwischen den erlaubten Energien E und dem sogenannten Wellenzahlvektor $\vec{k}$. Der Betrag von $\vec{k}$ wird gegeben durch $2\pi/\lambda$, und die Richtung von $\vec{k}$ ist die Ausbreitungsrichtung der Welle. Für ein völlig freies Elektron ist dieser Zusammenhang sehr einfach. Es gilt:

$$E = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \quad (1-2)$$

$$(m \text{ ist die Masse des Elektrons; } \hbar = \frac{h}{2\pi})$$

In Abb. 8 ist dieser Zusammenhang dargestellt.

Nun sind die Elektronen im Inneren eines Metalls nicht völlig frei. Sie sind erstens auf das Volumen des Metallstückes beschränkt; sie sind in dem Metall wie in einem Kasten eingesperrt. Diese Beschränkung führt dazu, daß die erlaubten $\vec{k}$ -Werte diskret werden, einfach deshalb, weil die zugelassenen Elektronenwellen an den Wänden des Kastens gewisse Bedingungen (Randbedingungen) erfüllen müssen. Man kann z.B. fordern, daß die Amplitude der Elektronenwelle am Rand verschwindet.

Zum zweiten spüren die Elektronen im Inneren eines Metalls wegen der elektrostatischen Kräfte die positiv geladenen Rumpfatome, die im allgemeinen wegen des kristallinen Aufbaus der Metalle periodisch angeordnet sind. Man sagt, die Elektronen befinden sich in

¹⁾ Auch andere typische Teilchen haben diesen Wellencharakter. Die Beugung von Neutronen z. B. ist eine sehr wichtige Methode bei der Untersuchung spezieller, hauptsächlich magnetischer Strukturen geworden.

²⁾ E. Schrödinger, 12.8.1887 – 4.1.1961, Nobelpreis 1933.

³⁾ Eine strenge Lösung des Problems ist deshalb nicht möglich, weil wir es mit einem makroskopischen Metallstück mit sehr vielen Teilchen zu tun haben.

einem periodischen Potential. Damit meint man, daß die potentielle Energie der Elektronen in der Nähe der Atomrümpfe wegen der positiven Ladung niedriger ist als zwischen den Atomen. Dieses periodische Potential führt nun dazu, daß im $E-\vec{k}$ -Zusammenhang nicht mehr alle Energien erlaubt sind. Es ergeben sich vielmehr Bereiche erlaubter Energien, die getrennt sind von Bereichen verbotener Energien. Ein Beispiel eines solchen durch ein periodisches Potential modifizierten $E-\vec{k}$ -Zusammenhangs ist in Abb. 9 schematisch dargestellt¹⁾. Man spricht von Energiebändern.

In diese Zustände müssen nun unsere Elektronen eingefüllt werden. Hierbei ist ein weiteres wichtiges Prinzip zu beachten, das von Pauli²⁾ (1924) formuliert worden ist. Dieses Pauli-

Abb. 8. Energie-Impuls-Zusammenhang für ein freies Elektron

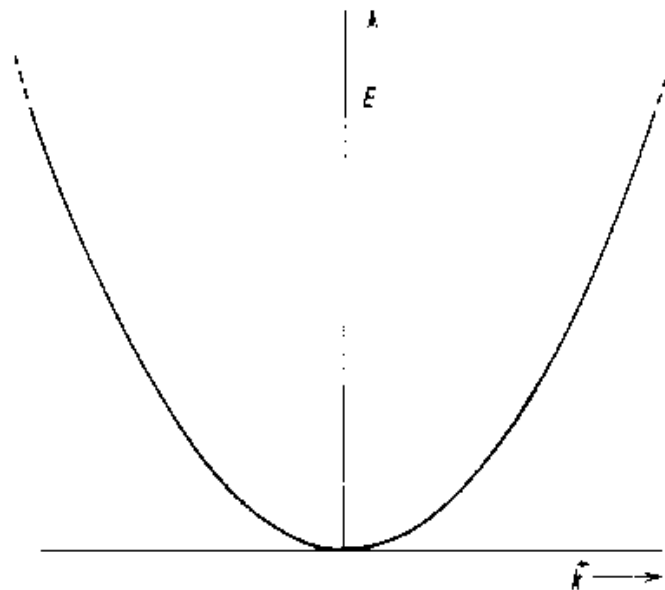
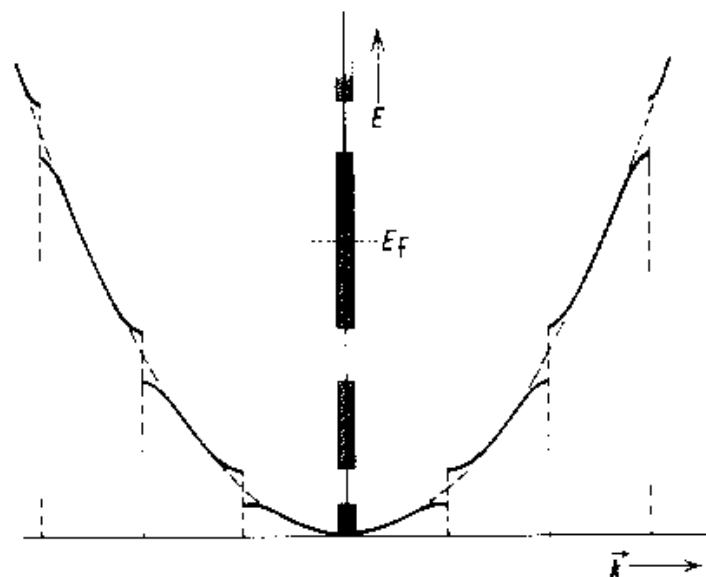


Abb. 9. Energie-Impuls-Zusammenhang für ein Elektron im periodischen Potential.



¹⁾ Da die Periodizität des Metallgitters in verschiedenen Raumrichtungen im allgemeinen verschieden ist, ändert sich dieser Zusammenhang mit der Raumrichtung.

²⁾ W. Pauli, 25.4.1900 – 15.12.1958, Nobelpreis 1945.

Prinzip besagt, daß Elektronen (allgemeiner alle Teilchen mit halbzahligem Spin, sogenannte Fermionen¹⁾) jeden diskreten Zustand der Quantenphysik nur einfach besetzen können. Da der Eigendrehimpuls (Spin) der Elektronen eine hier bisher nicht betrachtete Quantenzahl mit zwei Werten darstellt, können wir aufgrund des Pauli-Prinzips nur je zwei Elektronen in jeden unserer diskreten $\vec{k}$ -Werte einfüllen. Wir müssen also, um alle Elektronen eines Metalls unterzubringen, die Zustände bis zu relativ hohen Energien auffüllen. Die Energie, bis zu der wir dabei auffüllen, nennt man die Fermi-Energie.

Ein Metall kann nun dadurch charakterisiert werden, daß diese Fermi-Energie in ein erlaubtes Energieband fällt, d.h. daß wir ein Band nur teilweise auffüllen²⁾. In Abb. 9 ist für diesen Fall die Fermi-Energie eingezeichnet. Die Besetzung der Zustände wird durch die Verteilungsfunktion für ein System von Fermionen, die Fermi-Funktion bestimmt. Diese Fermi-Funktion, die dem Pauli-Prinzip Rechnung trägt, lautet:

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

k_B ist die Boltzmann-Konstante

Diese Fermi-Funktion ist in Abb. 10 für den Fall $T = 0$ (gestrichelte Kurve) und für den Fall $T \neq 0$ (ausgezogene Kurve) dargestellt. Für endliche Temperaturen wird die Fermi-Verteilung etwas verschmiert. Die Verschmierung ist etwa gleich der mittleren thermischen

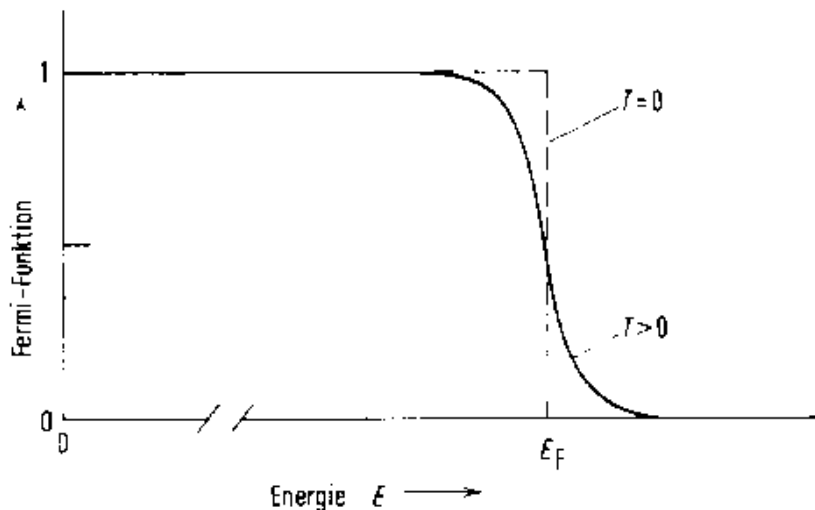


Abb. 10. Fermi-Funktion. E_F beträgt einige eV, die Temperaturverschmierung dagegen nur einige 10^{-3} eV. Um dies anzudeuten, ist die Abszisse unterbrochen.

Energie, also bei Zimmertemperatur etwa gleich $1/40$ eV³⁾. Die Fermi-Energie ist bei endlichen Temperaturen diejenige Energie, bei der die Verteilungsfunktion den Wert $1/2$ an-

¹⁾ E. Fermi, ital. Physiker, 20.9.1901 – 28.11.1954, Nobelpreis 1938.

²⁾ Ein Isolator ergibt sich, wenn wir beim Einfüllen der Elektronen nur volle Bänder erhalten. Das ist leicht einzusehen. Die Elektronen eines vollen Bandes können aus dem elektrischen Feld keine Energie aufnehmen, da sie keine freien Zustände finden.

³⁾ eV ist eine bei elementaren Prozessen gebräuchliche Energieeinheit. $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Js}$.

nimmt. Sie liegt in der Größenordnung von einigen eV. Das heißt aber – und das ist sehr wichtig –, daß die Verschmierung an der Fermi-Kante bei normalen Temperaturen sehr gering ist. Man nennt ein solches Elektronensystem ein „entartetes Elektronengas“.

Mit diesen Überlegungen verstehen wir nun auch den sehr kleinen Beitrag der Elektronen zur Inneren Energie. Es können nach dem eben Gesagten nur sehr wenige Elektronen, nämlich nur die innerhalb der Verschmierung der Fermi-Kante liegenden, an den thermischen Austauschprozessen teilnehmen. Alle anderen können mit thermischen Energien gar nicht angeregt werden, weil sie keine freien Plätze finden, in die sie nach der Anregung gehen könnten.

Mit dem Denken in Quantenzuständen und ihrer Besetzung muß man sich vertraut machen, wenn man die moderne Festkörperphysik verstehen will. Auch für ein Verständnis der Supraleitung ist eine Gewöhnung an diese etwas abstrakten Begriffe unerlässlich. Wir wollen deshalb – gleichsam zur Einübung der vielen neuen Begriffe – noch kurz betrachten, wie man sich nun das Zustandekommen des elektrischen Widerstandes vorstellen muß. Die Elektronen werden jetzt als Wellen beschrieben, die den Kristall in allen Richtungen durchlaufen. Ein Strom kommt dadurch zustande, daß etwas mehr Wellen in der Richtung des Stromes laufen als entgegengesetzt. Die Wechselwirkung mit den Rumpfatomen besteht nun in einer Streuung der Elektronenwellen. Diese Streuung entspricht den Stößen im Teilchenbild. Sie kann – und das ist im Wellenbild neu – nicht am streng periodischen Gitter erfolgen. Die mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung bestimmten Zustände der Elektronen sind stabile Quantenzustände. Erst eine Störung des periodischen Potentials, sei sie nun durch die thermischen Schwingungen der Atome, durch Fehler im Gitteraufbau oder durch Fremdatome hervorgerufen, kann eine Streuung der Elektronenwellen, d.h. eine Umbesetzung der Quantenzustände bedingen. Die Streuung an den thermischen Schwingungen ergibt den temperaturabhängigen Anteil des Widerstandes und die an den Baufehlern und Fremdatomen den Restwiderstand.

Kommen wir nach diesem ersten kurzen und notwendigerweise simplifizierenden Ausflug in die moderne theoretische Behandlung des Leitungsvorganges zu unserem eigentlichen Problem, der Existenz eines widerstandsfreien Ladungstransportes im supraleitenden Zustand zurück. Auch die neue wellenmechanische Betrachtung macht einen Dauerstrom zunächst nicht weniger unverstanden. Wir haben lediglich die Sprechweise geändert. Wir müssen nun fragen: Welche Mechanismen sind es, die bei endlichen Temperaturen in einem sehr schmalen Temperaturbereich jeden Energieaustausch mit dem Gitter über Streuung verbieten. Es scheint nichts gewonnen zu sein. Und doch sind diese Überlegungen, wie wir sehen werden, für das Verständnis der Supraleitung eine entscheidende Voraussetzung. Was noch neu hinzukommen muß, ist die Berücksichtigung einer besonderen Wechselwirkung der Elektronen untereinander. In den vorangegangenen Überlegungen haben wir Quantenzustände für einzelne Elektronen betrachtet und so getan, als würden sich diese Zustände nicht ändern, wenn wir sie mit Elektronen besetzen. Existiert aber eine Wechselwirkung zwischen den Elektronen, so ist diese Behandlung nicht mehr in Strenge richtig. Wir müssen vielmehr fragen, welche Zustände das System der Elektronen mit Wechselwirkung hat, anders gesagt, welche Kollektivzustände existieren. Hierin liegt das Verständnis, aber auch die Schwierigkeit der Supraleitung. Sie ist ein typisches Quanten- und Kollektivphänomen.

1.2 Supraleitende Elemente, Legierungen und Verbindungen

Schon bald nach der Entdeckung der Supraleitung am Quecksilber konnte Onnes zeigen, daß auch andere Metalle, z. B. das Zinn und das Blei, supraleitend werden können. In den folgenden Jahrzehnten wurden ständig neue Supraleiter in den verschiedensten Substanzgruppen gefunden. Hier soll in einer ersten Übersicht diese Vielfalt an einzelnen Beispielen aufgezeigt werden. Im nächsten Abschnitt 1.3 werden die neuen Oxide, die in jüngster Zeit soviel Aufregung gebracht haben, behandelt. Im Abschnitt 8.7 werden einzelne interessante Materialgruppen, z. B. die Supraleiter der β -Wolframstruktur oder die organischen Supraleiter u. a., etwas eingehender besprochen.

Schon ein Blick auf die Elemente, für die heute supraleitende Phasen bekannt sind (Tab. 1), zeigt, daß die Supraleitung keine seltene Eigenschaft der Metalle ist. Einige Elemente werden nur in Hochdruckphasen supraleitend. Sie sind am Ende der Tabelle angegeben. Kristallstruktur und Schmelzpunkt sind eingetragen, um zu zeigen, wie verschiedenartig die supraleitenden Elemente in ihren sonstigen Eigenschaften sein können. Die Debye-Temperatur ist, wie wir sehen werden, von besonderer Bedeutung für die Supraleitung.

Tab. 1. Supraleitende Elemente [7]. Die in Klammern angegebenen Übergangstemperaturen gehören zu weiteren Kristallmodifikationen. Einige der Zahlenwerte, besonders für die Debye-Temperatur, können nur als Richtwerte angesehen werden.

	Element	T_c in K	Kristallstruktur	Schmelzpunkt in °C	Debye-Temp. in K
1	Al	1,19	k.f.z.	660	420
2	Be	0,026	hex.	1283	1160
3	Cd	0,55	hex.	321	300
4	Ga	1,09	orth.	29,8	317
		(6,5; 7,5)			
5	Hf*	0,13	hex.	2220	
6	Hg	4,15	rhomb.	38,9	90
		(3,95)	tetr.		
7	In	3,40	tetr.	156	109
8	Ir	0,14	k.f.z.	2450	420
9	La	4,8	hex.	900	140
		(5,9)	k.f.z.		
10	Mo	0,92	k.r.z.	2620	460
11	Nb	9,2	k.r.z.	2500	240
12	Np**	0,075	ortho.		
13	Os	0,65	hex.	2700	500
14	Pa	1,3			
15	Pb	7,2	k.f.z.	327	96
16	Re	1,7	hex.	3180	430
17	Rh***	3,2 · 10 ⁻⁴	k.f.z.	1966	269
18	Ru	0,5	hex.	2500	600

* C. Probst: Dissertation, TU München (1974)

** J. Smith u. Hunter Hill: Bull. Am. Phys. Soc. Ser II., Band 21 383 (1976)

*** Ch. Buchal, F. Pobell, R.M. Mueller, M. Kubota u. J.R. Owers-Bradley: Phys. Rev. Lett. 50, 64 (1982)

Fortsetzung Tabelle 1.

19	Sn	3,72 (5,3)	tetr. tetr.	231,9	195
20	Ta	4,39	k.r.z.	3000	260
21	Tc	7,8	hex.		351
22	Th	1,37	k.f.z.	1695	170
23	Ti	0,39	hex.	1670	426
24	Tl	2,39	hex.	303	88
25	U (α)	0,2	orth.	1132	200
26	V	5,3	k.r.z.	1730	340
27	W	0,012	k.r.z.	3380	390
28	Zn	0,9	hex.	419	310
29	Zr	0,55	hex.	1855	290

Elemente, die nur unter Druck oder in Hochdruckphasen Supraleitung zeigen:

30	As	0,5	$p \cong 120$ kbar	(a)
31	Ba	5,1 (1,8)	$p > 140$ kbar $p > 55$ kbar	(b)
32	BiII	3,9	$p = 26$ kbar	(c)
	BiIII	7,2	$p > 27$ kbar	
	BiV	8,5	$p > 78$ kbar	
33	Ce	1,7	$p > 50$ kbar	(d)
34	Cs	1,5	$p \cong 100$ kbar	(e)
35	Ge	5,4	$p > \text{ca. } 110$ kbar	(f)
36	Lu	0,1 – 0,7	$p: 80 - \text{ca. } 130$ kbar	(g)
37	P	4,6 – 6,1	$p > \text{ca. } 100$ kbar	(h)
38	Sb	3,6	$p > 85$ kbar	(i)
39	Se	6,9	$p > \text{ca. } 130$ kbar	(k)
40	Si	6,7	$p > \text{ca. } 120$ kbar	(f)
41	Te	4,5	$p > 43$ kbar	(l)
42	Y	1,5 2,7	$p: 120 - 160$ kbar	(c)

a) I.V. Berman u. N.B. Brandt: JETP 10, 55 (1969)

b) J. Wittig u. B.T. Matthias: Phys. Rev. Letters 22, 634 (1969)

c) A. Eichler u. J. Wittig: Z. angew. Physik 25, 319 (1968)

d) J. Wittig: Phys. Rev. Letters 21, 1250 (1968)

e) J. Wittig: Phys. Rev. Letters 24, 812 (1970)

f) J. Wittig: Z. Physik 195, 215 (1966)

g) Chr. Probst, W. Wiedemann u. J. Wittig: 9th Annual Meeting of the EPS High Pressure Research Group, June 1971, Umea, Schweden

h) J. Wittig u. B.T. Matthias: Science 160, 994 (1968)

N.B. Brandt u. I.V. Berman: LT 11, St. Andrews 1968, Vol. 2, 973

i) J. Wittig: J. Chem. Phys. Solids 30, 1407 (1969)

k) J. Wittig: Phys. Rev. Letters 15, 159 (1965)

l) B.T. Matthias u. J.L. Olsen: Phys. Letters 13, 202 (1964)

Die Übergangstemperaturen der Elemente liegen zwischen einigen hundertstel und etwa 10 K. Es ist keine Korrelation zwischen der Größe der Übergangstemperatur und anderen charakteristischen Eigenschaften, wie z. B. der Kristallstruktur oder dem Schmelzpunkt sichtbar, mit der man etwa die Supraleiter unter den Metallen von den Nichtsupraleitern unterscheiden könnte. Es fällt lediglich auf, daß unter den Metallen der 1. Hauptgruppe

des Periodischen Systems (P.S.), den typisch einwertigen Metallen, bis heute nur Cs als Supraleiter gefunden worden ist, obwohl auch die meisten dieser Metalle bis herab zu etwa 0,1 K untersucht sind. Aus Untersuchungen an sehr verdünnten Legierungen der Edelmetalle mit Übergangstemperaturen im mK-Bereich kann geschlossen werden, daß reines Au bei ca. 0,2 mK supraleitend wird [8]. Für Cu und Ag ergeben diese Experimente T_c -Werte von ca. 10^{-6} mK.

Die Frage, ob bestimmte Metalle, etwa einige der ersten Hauptgruppe des P.S. grundsätzlich, auch im reinsten Zustand und bei beliebig kleinen Temperaturen, nicht supraleitend werden kann heute noch nicht mit Sicherheit beantwortet werden. Auch Cs wird ja erst in einer neuen Phase, einer Hochdruckphase, zum Supraleiter. Von den theoretischen Vorstellungen her, die wir noch genauer kennenlernen werden, besteht keinerlei Zwang zu der Annahme, daß alle Metalle im Prinzip supraleitend werden sollten. Andererseits muß zugegeben werden, daß Supraleiter mit kleinen Übergangstemperaturen (etwa $T_c < 10^{-2}$ K) nur sehr schwer gefunden werden können. Kleinste Verunreinigungen durch paramagnetische Atome (z.B. Mn, Co u.ä. in Konzentrationen, die kleiner sind als 1 ppm) können ebenso wie kleinste Magnetfelder (z.B. Bruchteile des Erdfeldes) die Supraleitung in diesem Falle vollkommen unterdrücken. Man kann deshalb auch die Meinung vertreten, daß wir bei vielen Metallen die Supraleitung einfach noch nicht entdeckt haben, weil wir diese Metalle noch nicht in genügend reiner Form und bei genügend tiefen Temperaturen untersucht haben. Die Aussage „Alle Metalle in genügend reiner Form werden bei genügend tiefer Temperatur supraleitend“ läßt sich grundsätzlich nicht widerlegen. Sie kann höchstens bestätigt werden, nämlich dadurch, daß man für alle Metalle¹⁾ Supraleitung nachweist. Gegenwärtig ist diese Frage offen.

Weiter können wir der Tabelle entnehmen, daß die Supraleitung wesentlich von der Anordnung der Atome abhängt. Ein- und dasselbe Element hat in verschiedenen Kristallstrukturen verschiedene Übergangstemperaturen. Es kann, wie z.B. im Falle des Wismuts (Bi) vorkommen, daß eine Modifikation bis zu sehr tiefen Temperaturen ($T \cong 10^{-2}$ K) nicht supraleitend wird, während mehrere andere Modifikationen Supraleitung zeigen.

Man hat auch gefunden, daß der kristalline Aufbau keine notwendige Bedingung für die Supraleitung ist. Es konnte gezeigt werden, daß „amorphe“ Proben, wie sie von einigen Metallen durch die Kondensation des Metaldampfes auf eine sehr kalte Unterlage eingefroren werden können, Supraleitung – zum Teil sogar mit recht hoher Übergangstemperatur – zeigen. Wir werden auf diese „amorphen“ Supraleiter, die wir zur Zeit gerade besser zu verstehen lernen, in Kap. 8 (Abschn. 8.5) zurückkommen.

In Abb. 11 ist die Verteilung der supraleitenden Elemente im Schema des P.S. dargestellt. Man erkennt deutlich zwei Gruppen.

1. Die Nichtübergangsmetalle, zu denen die metallischen Hochdruckphasen der Elemente Si, Ge, P, As, Sb, Bi, Se und Te gehören.
2. Die Übergangsmetalle, bei denen in einer Zeile mit wachsender Ordnungszahl eine innere Schale (3d-, 4d- und 5d-Niveau) aufgefüllt wird²⁾.

¹⁾ Die ferromagnetischen Metalle (z.B. Fe, Ni u.ä.) müssen aus dieser Betrachtung ausgenommen werden. Sie können wegen ihres starken Magnetismus nicht supraleitend werden.

²⁾ Bei den Lanthaniden und Actiniden werden das 4f- und das 5f-Niveau aufgefüllt.

Die ferromagnetischen Materialien können wegen ihres starken Magnetismus nicht supra-leitend werden. Wir glauben heute auch zu verstehen, warum wir in der 8. Spalte des P.S. nur wenige Supraleiter mit sehr kleinen Übergangstemperaturen haben [9].

Noch verwirrender wird das Bild, wenn wir die weit über 1000 supraleitenden Legierungen und Verbindungen in die Betrachtungen einbeziehen [7]. Wir finden supraleitende Verbindungen, für deren beide Komponenten bis heute keine Supraleitung beobachtet worden ist. CuS mit $T_c = 1,6\text{ K}$ ist ein Beispiel. Neuerdings wurden Metall-Wasserstoffsysteme mit überraschend hohen Übergangstemperaturen gefunden [10]. Der Wasserstoff ist dabei auf Zwischengitterplätzen eingebaut (siehe auch 8.7.2). Ein weiterer bemerkenswerter Supra-

H																	He
Li (0,08)	Be 0,03											B 1,19	C 6,7	N 4,6-6,1	O 5,4	F 6,9	Ne
Na (0,03)	Mg (0,05)											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K (0,08)	Ca (0,3)	Sc (0,01)	Ti 0,39	V 5,3	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu (0,01)	Zn 0,9	Ga 1,09	Ge 5,4	As 0,5	Se 6,9	Br	Kr
Rb (0,01)	Sr (0,3)	Y 1,5 2,7	Zr 0,55	Nb 9,2	Mo 0,92	Tc 7,8	Ru 0,5	Rh $3,2 \cdot 10^{-4}$	Pd (0,01)	Ag (0,01)	Cd 0,55	In 3,4	Sn 3,7; 5,3	Sb 3,6	Te 4,5	J	Xe
Cs 1,5	Ba 1,8; 5,1	La 4,8; 5,9	Hf 0,13	Ta 4,4	W 0,01	Re 1,7	Os 0,65	Ir 0,14	Pt (0,01)	Au (0,01)	Hg 4,15 3,95	Tl 2,39 1,45	Pb 7,2	Bi 3,9; 7,2; 8,5	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			Ce 1,7	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu 0,1-0,7	
			Th 1,37	Pa 1,3	U 0,2	Np 0,07	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw	

Abb. 11. Verteilung der Supraleiter im Periodischen System. Dunkel getönt sind die Elemente, die nur in Hochdruckphasen supraleitend werden. Die Zahlen in den Klammern geben die Temperaturen, bis zu denen abgekühlt wurde, ohne daß Supraleitung auftrat.

leiter wurde 1975 in dem Polymer $(\text{SN})_x$ entdeckt [11]. Durch einen Polymerisationsprozeß bilden sich einkristalline Fasern aus $(\text{SN})_x$ -Ketten. Dieses Material ist das erste Polymer mit metallischer Leitfähigkeit bis herab zu sehr tiefen Temperaturen. Es wird bei 0,26 K supraleitend.

Unter den organischen Stoffen sollten nach einer Hypothese von W. A. Little [12] Supraleiter mit sehr hohen Übergangstemperaturen möglich sein. Diese Hypothese konnte bisher nicht bestätigt werden. Es wurden aber organische Supraleiter gefunden. Sie sollen in Abschnitt 8.7.3 besprochen werden.

Tab. 2. Supraleitende Verbindungen [7].

Stoff	T_c in K	Kristallstruktur
CuS	1,6	hex., B18
Bi ₂ Cs	4,75	k.f.z., C15
BiNa	2,25	tetr., I10
Pd ₇₀ Ag ₃₀ + H	16	k.f.z.
(SN) _x	0,26	Bündel aus (SN) _x -Ketten
V ₃ Ge	6,0	β-Wolfram A15
V ₃ Ga*	14,2 – 14,6	β-Wolfram A15
V ₃ Si	17,1	β-Wolfram A15
Nb ₃ Au	11,0 – 11,5	β-Wolfram A15
Nb ₃ Sn	18,0	β-Wolfram A15
Nb ₃ Ge	23,2	β-Wolfram A15

* Durch besonders sorgfältiges Tempern konnten T_c -Werte um 20 K erreicht werden G. Webb RCA, Princeton, USA 1971.

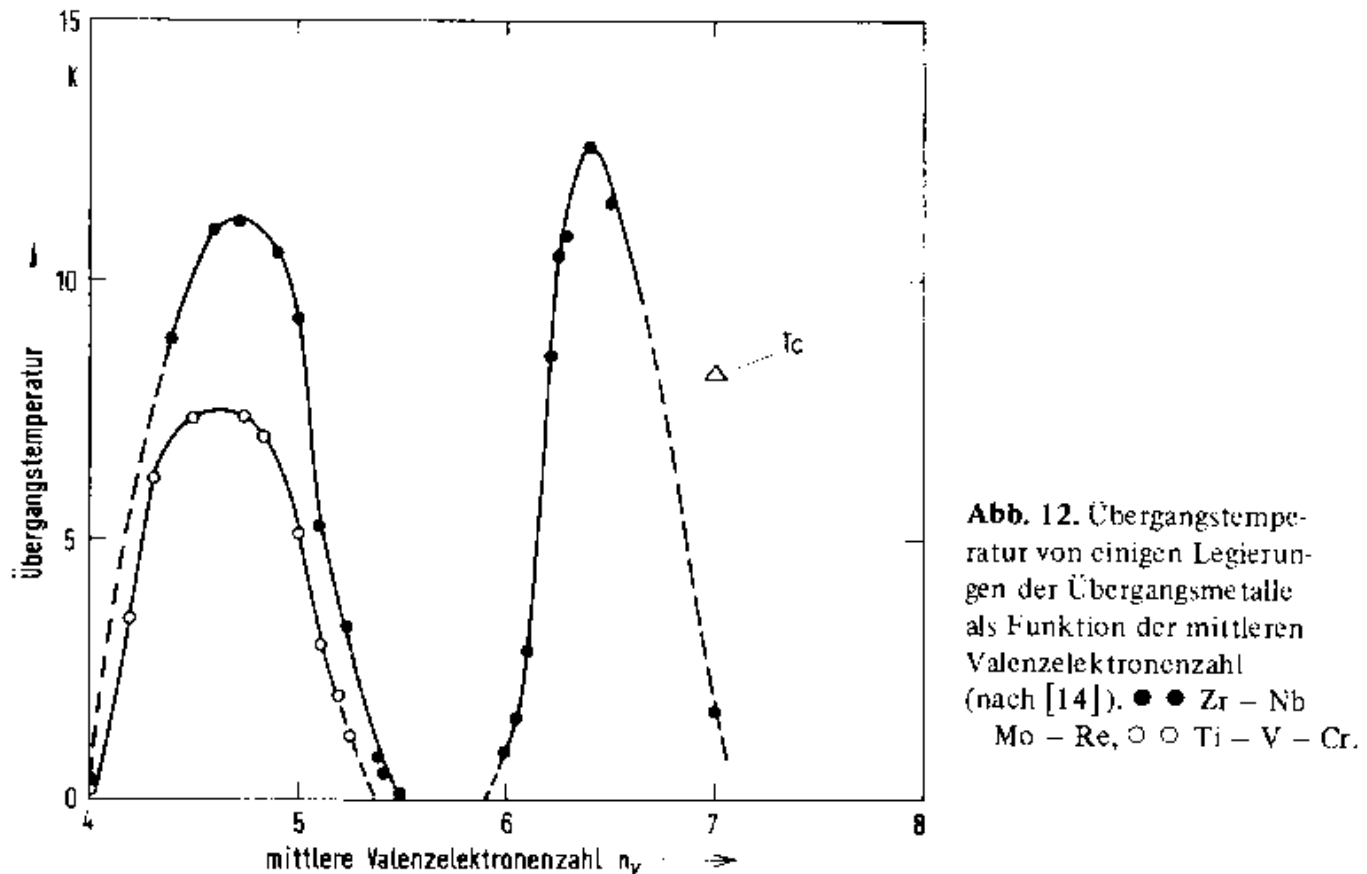
Eine noch immer sehr interessante Gruppe bilden die Supraleiter mit β-Wolframstruktur vom Typ Nb₃Sn. Vor der Entdeckung der neuen supraleitenden Oxide hatte ein Vertreter dieser Gruppe, nämlich das Nb₃Ge mit 23,2 K [12a] für mehr als ein Jahrzehnt die höchste Übergangstemperatur (Tab. 2). Diese Gruppe wird in 8.7.1 etwas eingehender behandelt.

Es hat in den mehr als 75 Jahren, in denen die Supraleitung mit wachsendem Interesse untersucht worden ist, nicht an Versuchen gefehlt, doch Regeln für das Auftreten dieses Phänomens zu finden. Es wurde schon früh darauf hingewiesen, daß das Atomvolumen d. h. das Volumen, das einem Atom im Metallverband zur Verfügung steht, von Bedeutung sein könnte. Trägt man dieses Atomvolumen der Elemente über der Ordnungszahl auf, so stellt man in der Tat fest, daß die Supraleiter bevorzugt im Bereich kleiner Atomvolumina liegen¹⁾. Diese Überlegungen können eine gewisse Bedeutung für das Verständnis der supraleitenden Hochdruckphasen haben. Allseitiger Druck verringert das Atomvolumen. Eine Reihe von Elementen, wie etwa das Ba und sogar das Cs, das in seiner Normalphase ein besonders großes Atomvolumen besitzt, werden unter genügend hohem Druck zu Supraleitern. Man muß aber bedenken, daß diese Elemente unter hohem Druck Phasenumwandlungen durchlaufen können, wobei sich die Nahordnung und damit andere für die Supraleitung wichtige Parameter ändern.

Eine sehr fruchtbare empirische Regel für die Höhe der Übergangstemperatur wurde von Matthias angegeben [13]. Diese Matthias-Regel besagt, daß die mittlere Zahl der Valenzelektronen eines Stoffes eine für die Supraleitung entscheidende Größe sei. Als Valenzelektronen werden alle Elektronen in nicht abgeschlossenen Schalen gezählt, d.h. die Valenzelektronenzahl eines Elementes ist identisch mit der Nummer der Spalte, in der das Element im P.S. steht. Die mittlere Valenzelektronenzahl wird als arithmetisches Mittel über alle Valenzelektronen bestimmt. Bei den Übergangsmetallen liegen nach der Matthias-

¹⁾ Siehe „Roberts-Bericht“, B.W. Roberts: General Electric Report No. 63 -RL-3252 M and N.B.S. Technical Note 482.

Regel für Valenzelektronenzahlen n_v zwischen 3 und 8 ausgeprägte Maxima von T_c vor. Für den Wert $n_v = 5$ kommt dies durch die relativ hohen Übergangstemperaturen von V, Nb und Ta zum Ausdruck. Auch in der 7. Gruppe des P.S. wird für Technetium eine besonders hohe Übergangstemperatur beobachtet. Demgegenüber haben die Elemente der 4. und 6. Gruppe des P.S. sehr niedrige Übergangstemperaturen. In der Gruppe der Nichtübergangsmetalle wird ein Anstieg der Übergangstemperatur mit wachsender Valenzelektronenzahl deutlich sichtbar.



Fruchtbar wurde die Matthias-Regel nun im Hinblick auf Legierungen. In Abb. 12 ist die Übergangstemperatur für einige Legierungen¹⁾ über die Valenzelektronenzahl aufgetragen. Man sieht deutlich die zwei Maxima von T_c bei mittleren Valenzelektronenzahlen um etwa 4,7 und 6,5. Auch die Verbindungen der β -Wolframstruktur mit den besonders hohen T_c -Werten haben mittlere n_v um 4,7.

Aus dieser Fülle von Fakten wollen wir zunächst, wie schon erwähnt, nur lernen, daß die Supraleitung eine sehr allgemeine Eigenschaft der metallisch leitenden Stoffe ist. Ihre theoretische Deutung darf demnach auch nur sehr allgemeine Metalleigenschaften verwenden. Wir glauben heute, auf der Grundlage der BCS-Theorie (s. Kap. 2) die klassischen Supraleiter wenigstens im Prinzip zu verstehen. Wir sind in der Lage, die Übergangstemperatur eines einfachen Supraleiters, z. B. des Al, aus allgemeinen Metallparametern zu berechnen.

¹⁾ Da natürlich auch andere Parameter neben der Valenzelektronenzahl die Supraleitung beeinflussen, ist es nur möglich, Legierungen zu vergleichen, deren Kristallstruktur gleich oder ähnlich ist und deren Komponenten im P.S. nicht zu weit voneinander entfernt sind.

Die Elektron-Phonon-Wechselwirkung (s. Kap. 2), die der mikroskopischen Theorie der Supraleitung von Bardeen, Cooper und Schrieffer zugrunde liegt, schien ausreichend für ein tieferes Verständnis der Supraleitung. Mit der Entdeckung der supraleitenden Oxide ist die Frage nach der entscheidenden Wechselwirkung, die auch Übergangstemperaturen oberhalb von 100 K verstehen läßt, wieder offen.

1.3 Die neuen supraleitenden Oxide

Im Septemberheft 1986 der Zeitschrift für Physik B publizierten J. G. Bednorz und K. A. Müller eine Arbeit mit dem Titel „Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System“ [15]. Die Autoren waren von der Hypothese ausgegangen, daß Substanzen mit ausgeprägtem Jahn-Teller-Effekt¹⁾ auch Supraleiter mit besonders hohen Übergangstemperaturen sein könnten. Sie begannen mit dem Studium von Verbindungen auf der Basis des Nickeloxids, da Ni^{3+} in einem Oktaeder von Sauerstoffatomen einen starken Jahn-Teller-Effekt zeigt. Sie fanden in dieser Substanzgruppe jedoch keine Supraleiter. Danach gingen sie systematisch zum Kupferoxid über. Auch Cu^{2+} hat in einem Sauerstoffoktaeder einen großen Jahn-Teller-Effekt.

Nach wenigen Monaten hatten Bednorz und Müller Proben, die schon oberhalb von 30 K einen steilen Abfall des elektrischen Widerstands zeigten. Sie konnten auch in dieser ersten Arbeit schon zeigen, daß der Widerstandsabfall bei größerem Belastungsstrom zu tieferen Temperaturen verschoben wird. Dies deutete auf Supraleitung hin. Waren hier Supraleiter mit $T_c > 30$ K gefunden? Dies wäre nach mehr als 10 Jahren Stagnation ein Durchbruch gewesen.

Die Arbeit fand überraschenderweise wenig Beachtung. Zweifel, ob es sich wirklich um Supraleitung handelte, wurden geäußert. Die Proben waren Mischungen aus mehreren Phasen, darunter auch isolierende Substanzen. Sie hatten deshalb extrem große spezifische Widerstände. Es war durchaus denkbar, daß irgendeine Phasenumwandlung im Gefüge den Widerstandsabfall verursachte²⁾. So mußte ein überzeugender Beweis für die Supraleitung dieser Proben noch erbracht werden.

Dies geschah durch Bednorz, Müller und Tagashige über den Nachweis des Meissner-Ochsenfeld-Effektes [16]. Diese Arbeit reichten die Autoren am 22. Oktober 1986 bei Europhysics Letters ein. Damit war das Tor zu Supraleitern mit höheren Übergangstemperaturen aufgestoßen. Die Abb. 13 gibt die entscheidende Messung dieser Arbeit wieder. Die beiden Proben zeigten oberhalb von 40 K den für Metalle bekannten kleinen

¹⁾ Unter dem Jahn-Teller-Effekt versteht man die Verschiebung eines Ions aus der hochsymmetrischen Lage bezüglich der Umgebung. Dabei wird die Entartung der Zustände des Ions aufgehoben und seine Energie insgesamt abgesenkt. Ein starker Jahn-Teller-Effekt ist Ausdruck einer starken Elektron-Phonon-Wechselwirkung. So lag die Hypothese von Müller und Bednorz durchaus im Rahmen der BCS-Theorie.

²⁾ In metallischen Natrium-Ammoniak-Lösungen wurden Mitte der 40er Jahre beim Abkühlen unter etwa 70 K scharfe Widerstandsabfälle beobachtet, die zunächst als Supraleitung gedeutet wurden. Tatsächlich handelte es sich aber um die Ausscheidung von Natriumfäden aus der Lösung (R. A. Ogg Jr.: Phys. Rev. 69, 243 u. 668 (1946); 70, 93 (1946)).

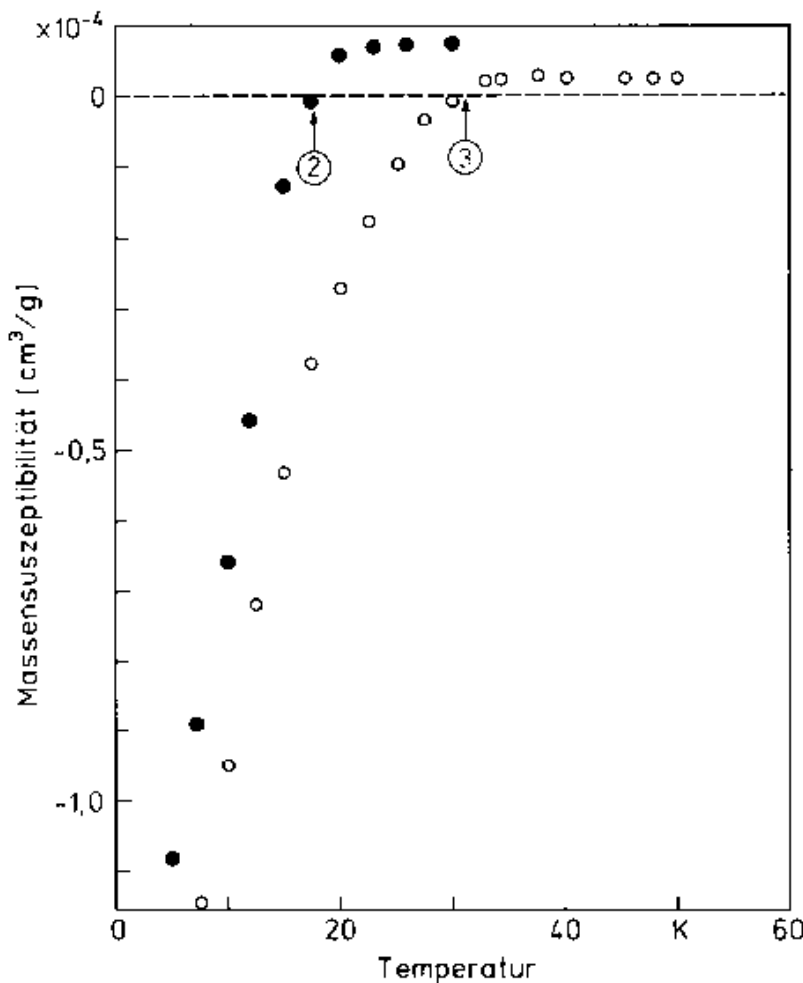


Abb. 13. Magnetische Suszeptibilität von zwei Proben des La-Ba-Cu-O-Systems als Funktion der Temperatur nach [16].

Paramagnetismus, der nahezu temperaturunabhängig ist. Um 30 K, also im gleichen Temperaturbereich, in dem der Widerstandsabfall auftritt, bildet sich beim Abkühlen im Magnetfeld ein wachsender Diamagnetismus – das Magnetfeld wird aus der Probe verdrängt – aus, der dem Meissner-Ochsenfeld-Effekt entspricht.

Dieses Resultat war auch deshalb für die Fachleute so überraschend, weil Bernd Matthias und seine Mitarbeiter schon Mitte der 60er Jahre eine systematische Untersuchung metallischer Oxide begonnen hatten (siehe [17]). Sie suchten bei den Substanzen auf der Basis von Oxiden der Übergangsmetalle, wie W, Ti, Mo und des Bi. Dabei fanden sie außerordentlich interessante Supraleiter, z. B. im Ba-Pb-Bi-O System, aber keine besonders hohen Übergangstemperaturen.

Der „Goldrausch“ begann um die Jahreswende 1986/87, als bekannt wurde, daß die Ergebnisse von Bednorz und Müller in einer japanischen Gruppe um S. Tanaka voll reproduziert werden konnten. Nun begannen die Wissenschaftler in unzähligen Labors in aller Welt diese neuen Oxide zu studieren. Diese außerordentliche wissenschaftliche Anstrengung brachte bald Erfolge. Es konnte gezeigt werden, daß im System La-Sr-Cu-O Supraleiter mit Übergangstemperaturen über 40 K hergestellt werden können [18].

Schon einige Wochen später wurden Übergangstemperaturen über 80 K im System Y-Ba-Cu-O beobachtet [19]. Die Bekanntgabe von Ergebnissen erfolgte in dieser Phase häufiger auf Pressekonferenzen als in wissenschaftlichen Zeitschriften. Die Medien nahmen sich dieser Entwicklung mit besonderem Eifer an. Mit Supraleitung bei Temperaturen oberhalb der Siedetemperatur des flüssigen Stickstoffs ($T = 77$ K) konnte man von großen technischen Anwendungen dieses Phänomens schwärmen.

Die Supraleiter mit hohen Übergangstemperaturen in den Systemen La-Sr-Cu-O und Y-Ba-Cu-O wurden auch in Peking von Z. X. Zhao und seinen Mitarbeitern gleichzeitig und unabhängig gefunden [20]. Auch in Deutschland konnte mit dieser raschen Entwicklung Schritt gehalten werden. Übergangstemperaturen um 100 K wurden im System Y-Ba-Cu-O realisiert [21].

In einer Fülle von Arbeiten wurden innerhalb eines Jahres (1987) viele Eigenschaften der neuen Materialien sehr genau studiert. Eine Modells substanz ist heute die sogenannte „1,2,3-Verbindung“ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Sie ist sicherlich die z. Z. am besten untersuchte derartige Substanz. Dennoch fehlen für einige wichtige Parameter, wie z. B. die Energielücke (s. Kap. 3.3), überzeugende Werte.

Die Entwicklung dieser neuen Supraleiter ist noch voll im Gange. Im Frühjahr 1988 wurde über neue Supraleiter in den Systemen Bi-Sr-Ca-Cu-O [22] mit T_c -Werten bis 110 K und Tl-Ba-Ca-Cu-O mit T_c -Werten über 120 K [23] berichtet. Diese Ergebnisse sind reproduziert worden und damit wissenschaftlich gesichert. Es liegen aber von vielen Gruppen Berichte über Beobachtungen vor, die auf die Existenz supraleitender Phasen bei noch weit höheren Temperaturen hinweisen. Diese Beobachtungen – sogenannte USOs (Unconfirmed Superconductivity Observations) – konnten bisher nicht gezielt reproduziert werden. Sie legen aber in ihrer Gesamtheit suggestiv nahe, daß die Natur hier vielleicht noch weitere Möglichkeiten besitzt.

Die Eigenschaften der neuen Materialien im einzelnen, wie etwa kritische Magnetfelder und kritische Stromdichten, soweit gesicherte Daten vorliegen, werden in den entsprechenden Kapiteln behandelt. Auf die Struktur und einige spezielle Probleme wird in Abschnitt 8.7.4 eingegangen¹⁾.

Nachdem uns die Beschäftigung mit den supraleitenden Materialien noch viele offene Fragen aufgezeigt hat, wollen wir hier die Aufzählung von Fakten unterbrechen und uns zunächst ein Bild davon machen, wie wir uns heute den supraleitenden Zustand im Prinzip vorzustellen haben. Diese grundsätzlichen Vorstellungen geben sicher den Kern des Phänomens Supraleitung richtig wieder. Sie können eine Fülle von Beobachtungen aus übergeordneten Prinzipien auch quantitativ beschreiben. Der Zusammenhang mit charakteristischen Metallparametern bietet, wie gesagt, noch offene Probleme.

¹⁾ Von den mehreren Tausend Arbeiten, die inzwischen zu den neuen Materialien publiziert wurden, können im Rahmen einer solchen Einführung nur wenige beispielhaft erwähnt werden. Sie können nicht den Anspruch erheben, repräsentativ zu sein.

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. 4), 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 (s. Abschn. 1.1), wegen des Pauli-Prinzips ganz beträchtliche Energien bis zu einigen eV. Ein eV entspricht einer mittleren thermischen Energie $k_B T$ 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) [24]. Auch eine magnetische Wechselwirkung wäre denkbar (Welker 1929) [25]. Die mit beachtlichen Geschwindigkeiten³⁾ durch das Metallgitter fliegenden Elektronen erzeugen wie Ströme ein Magnetfeld und können über dieses Magnetfeld miteinander wechselwirken. Weitere Wechselwirkungen können aus der Struktur der Elektronenzustände (erlaubte Energiebänder (s. Abschn. 1.1)) resultieren [26].

Alle diese Versuche führten zu keiner auch nur einigermaßen befriedigenden atomistischen Theorie der Supraleitung. Erst 1950/51 wurde gleichzeitig von Fröhlich [27] und unabhängig davon von Bardeen [28] 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 [29] 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

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 Fermikante liegenden Elektronen haben Energien von einigen eV. Rechnet man die Geschwindigkeit dieser Elektronen aus, so erhält man in grober Näherung etwa ein hundertstel Lichtgeschwindigkeit.

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 haben.

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 (s. Abschn. 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.

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 gespannte dünne Gummihaut oder die Oberfläche einer

Flüssigkeit¹). 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

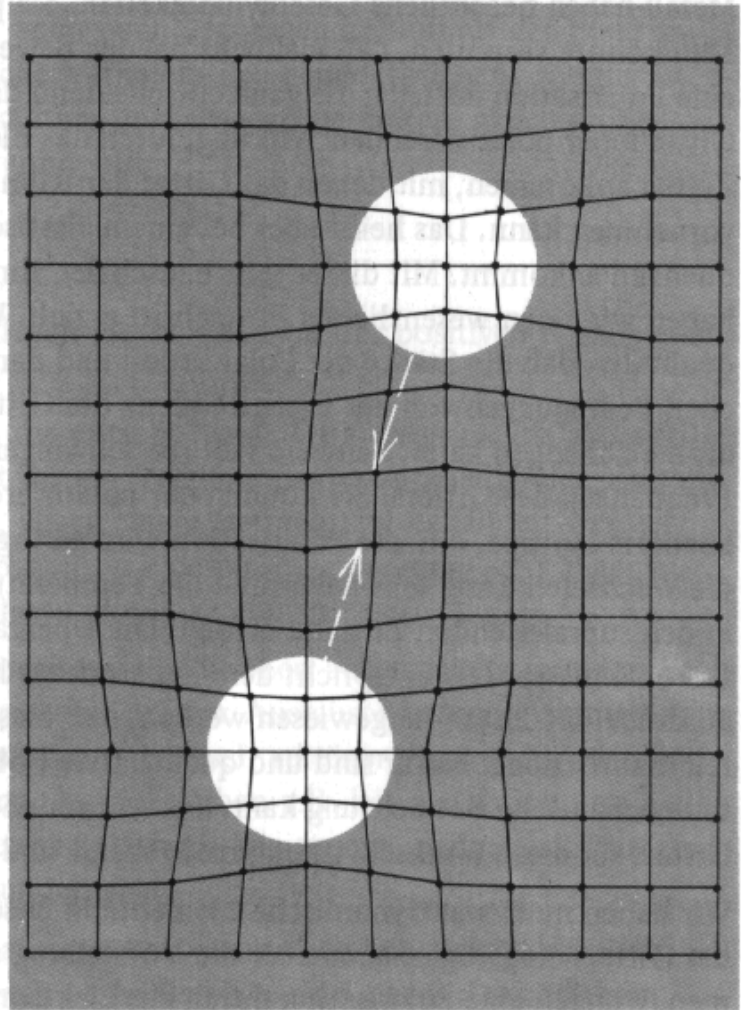


Abb. 14. Zur Polarisation des Gitters der Atomrümpfe durch die Elektronen. Diese Polarisation kann in einem *statischen* Modell die Abstoßung der Elektronen aufgrund ihrer gleichen Ladung nicht überkompensieren. Sie kann die Abstoßung nur stark reduzieren.

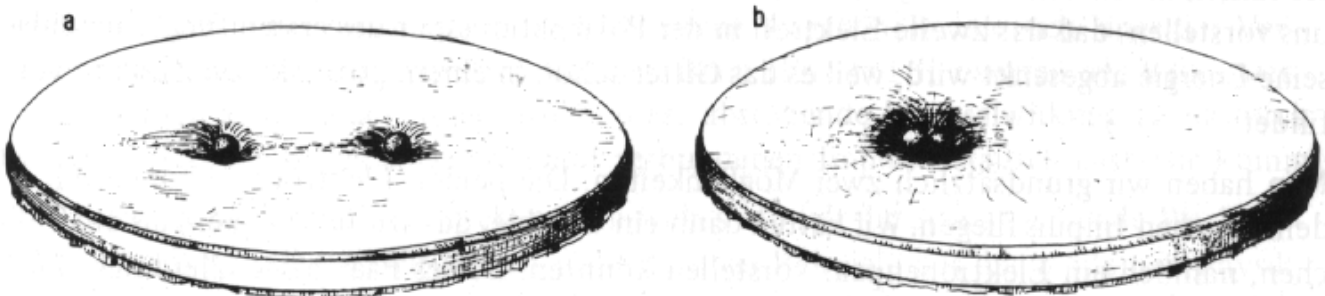


Abb. 15. Zur Anziehung von Kugeln auf einer elastischen Membran. Die Konfiguration a ist instabil und geht in b über.

¹ Wegen der Oberflächenspannung erfordert es Energie, eine Flüssigkeitsoberfläche aus der Gleichgewichtskonfiguration zu deformieren.

einsinken (Abb. 15b), was einer Abnahme der potentiellen Energie im Schwerfeld entspricht. Damit nimmt auch die Gesamtenergie des Systems ab¹⁾. 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 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 (s. Abschn. 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

¹⁾ 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.

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 [30] 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 Eigendrehimpulsen¹⁾.

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

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

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 $26 \cdot 10^4$ Ws/mol (62,5

¹⁾ Den Eigendrehimpuls eines elementaren Teilchens, wie des Elektrons, nennt man auch den Spin. Die Elektronen eines Cooper-Paares haben also entgegengesetzten Spin.

kcal/mol), um diese Bindung aufzubrechen, d.h. 2 Gramm H_2 zu dissoziieren. Wie können wir diese feste Bindung der an sich doch neutralen H-Atome in einem H_2 -Molekül verstehen? Um das Prinzip klar zu machen, betrachten wir ein etwas einfacheres System, nämlich ein H_2^+ , ein einfach positiv geladenes H_2 -Molekül. Dieses Molekül besteht aus zwei Wasserstoffkernen, zwei Protonen, und einem Elektron. In Abb. 16a und b sind

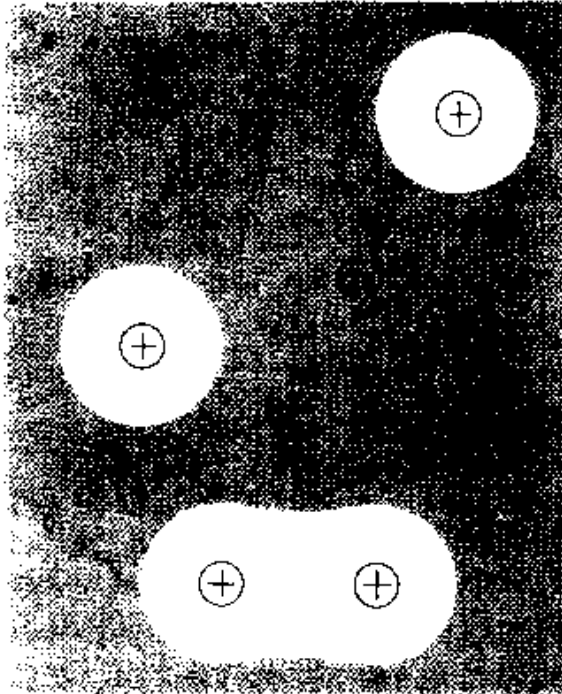


Abb. 16. Zur Bindungsenergie eines H_2^+ -Moleküls. Die Größenverhältnisse sind nicht maßgerecht.

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 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:

$$\Delta p_x \cdot \Delta x = \hbar \quad (2-1)$$

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 sei-

ne Ortsunschärfe Δx vergrößern. Damit wird aber auch die Energieverschmierung kleiner, d.h. aber, die Energie des Elektrons wird abgesenkt [31].

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 H_2 -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 erklären. Yukawa¹⁾ 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-Zerlegung²⁾. 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 laufen³⁾. Hier wird ein entscheidender Unterschied zu der WW im H_2 -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 Kräfte⁴⁾ überwiegt. Dann können wir die besprochene Paarkorrelation erhalten.

¹⁾ Hideki Yukawa, japan. Physiker, 23.1.1907 – 8.9.1981, Nobelpreis 1949.

²⁾ 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“.

³⁾ 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 (s. Abschn. 1.1).

⁴⁾ Man muß beachten, daß die elektrostatische Abstoßung durch die positiven Ladungen der Rumpfatome sehr stark abgeschirmt wird.

Die mittleren Abstände, über die diese Paarkorrelation wirksam ist, liegen für reine Supraleiter zwischen 100 nm und 1000 nm¹⁾. Man nennt diese Länge die Kohärenzlänge ξ_{Co} des Cooper-Paars.

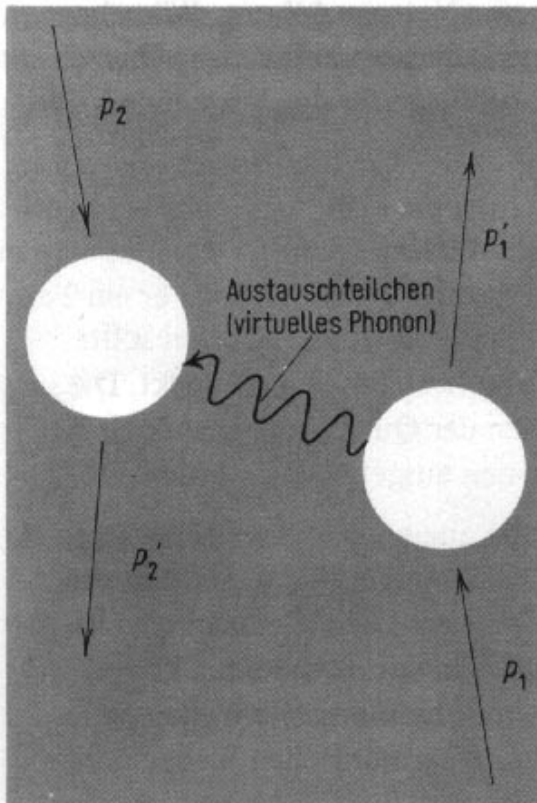


Abb. 17. Zur Elektronen-Elektron-Wechselwirkung via Phononen.

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.

5 Supraleiter im Magnetfeld

Lange Zeit glaubte man, daß es die einzige charakteristische Eigenschaft des supraleitenden Zustandes sei, keinen meßbaren Widerstand für Gleichstrom zu besitzen. Bei der thermodynamischen Behandlung dieses Zustandes ergab sich die Schwierigkeit, daß man bei einem Material, das nur durch die Bedingung $R = 0$ charakterisiert ist, für die gleichen äußeren Variablen T , p und B ganz verschiedene Zustände erhält, je nach der Versuchsführung beim Durchlaufen der Umwandlung.

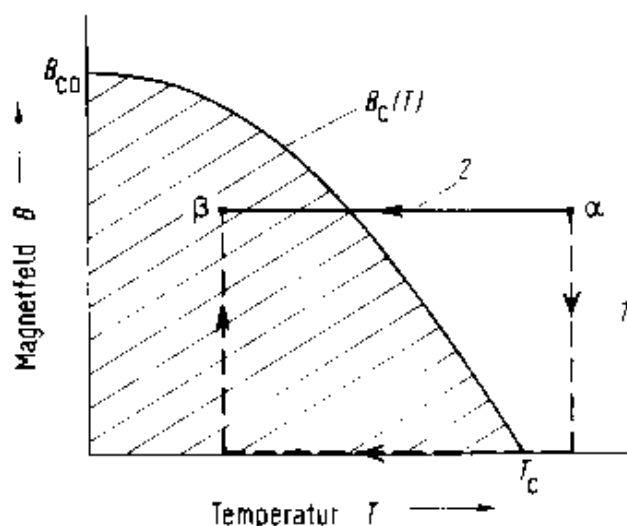


Abb. 56. Phasendiagramm eines Supraleiters. Stabilitätsbereich der supraleitenden Phase schraffiert.

Die Abb. 56 stellt diesen Sachverhalt, den wir schon am Anfang von Kap. 4 kurz behandelt haben, noch einmal dar. Die B - T -Ebene wird durch die $B_c(T)$ -Kurve in zwei Gebiete aufteilt¹⁾. Nur innerhalb des schraffierten Gebietes liegen Punkte (T, B) , für die der supraleitende Zustand thermodynamisch stabil ist. Wir betrachten nun zwei Punkte α bzw. β im Stabilitätsbereich des normal- bzw. supraleitenden Zustandes. Wir gehen von α aus und führen unsere Probe auf dem Weg 1 zum Punkte β . Dabei wird die Umwandlung im Felde null durchlaufen. Bei T_β wird das Feld B_β eingeschaltet. Der Induktionsvorgang wirft Ströme an, die wegen der Bedingung $R = 0$ als Dauerströme fließen. Sie verhindern, daß das Feld in das Innere der Probe eindringt. Wir haben also beim Punkt (T_β, B_β) einen Supraleiter ohne Magnetfeld im Inneren und wir können das Versuchsergebnis mit der Forderung Widerstand $R = 0$ verstehen.

Nun führen wir die Probe auf dem Weg 2 von α nach β . Dabei durchlaufen wir die Umwandlung im Feld B_β . Wir sehen keinerlei Grund für das Anwerfen von Strömen und müssen erwarten, daß wir beim Punkt (T_β, B_β) diesmal einen Supraleiter erhalten, der von dem Magnetfeld B_β durchdrungen wird und keinerlei Abschirmströme besitzt. Wir hätten damit zu den gleichen Variablen T_β und B_β offenbar einen Supraleiter mit anderen Eigenschaften erhalten. Wir hätten nicht das Recht, von *einem* supraleitenden Zustand zu sprechen.

¹⁾ Die Variable p halten wir für alle folgenden Betrachtungen konstant.

Ein Experiment von Onnes aus dem Jahr 1924 schien dieses komplizierte Verhalten eines Supraleiters eindeutig zu bestätigen. Onnes [102] führte eine Bleikugel auf dem Weg 2 in das Gebiet der Supraleitung und schaltete dann das äußere Magnetfeld ab. Dabei erhielt er, wie man aus $R = 0$ erwarten mußte, Dauerströme, die ein magnetisches Moment der Kugel ergaben. Die Beobachtung war richtig, man hatte aber übersehen, daß für den Versuch eine Hohlkugel verwendet worden war, um weniger flüssiges Helium für die Abkühlung zu benötigen. Bei einer Hohlkugel ist es möglich, daß während der Abkühlung ein ringförmig geschlossener supraleitender Bereich entsteht, der dann den Fluß durch seine Fläche konstant hält. Damit kann sich die Hohlkugel wie ein supraleitender Ring (Abb. 5, siehe auch Abschn. 7.1) verhalten.

Dennoch war die Behandlung des supraleitenden Zustandes als neue thermodynamische Phase so verlockend, daß von Gorter [103] 1933 in voller Erkenntnis des hypothetischen Charakters eine Thermodynamik des Supraleiters entwickelt wurde. Wenige Monate später konnte von Meissner und Ochsenfeld [76] durch ihre berühmt gewordenen Versuche gezeigt werden, daß der supraleitende Zustand neben der Eigenschaft $R = 0$ noch die wichtige magnetische Eigenschaft hat, ein Magnetfeld immer – unabhängig von der Versuchsführung – aus seinem Inneren zu verdrängen. Damit war die thermodynamische Behandlung gerechtfertigt. Darüberhinaus aber war eine ganz neue Seite der Supraleitung erschlossen, die für die Entwicklung unserer Vorstellungen über die Supraleitung bis hin zur mikroskopischen Theorie von entscheidender Bedeutung war.

Den Verdrängungseffekt können wir ebenso wie die Eigenschaft $R = 0$ mit dem „schwebenden Magneten“ (s. Abschn. 1.1) eindrucksvoll demonstrieren. Um die Eigenschaft $R = 0$ zu zeigen, haben wir in Abschn. 1.1 den Permanentmagneten auf die supraleitende Bleischale abgesenkt und dabei die Dauerströme über den damit verbundenen Induktionsvorgang angeworfen. Zur Demonstration des Meissner-Ochsenfeld-Effektes legen wir den

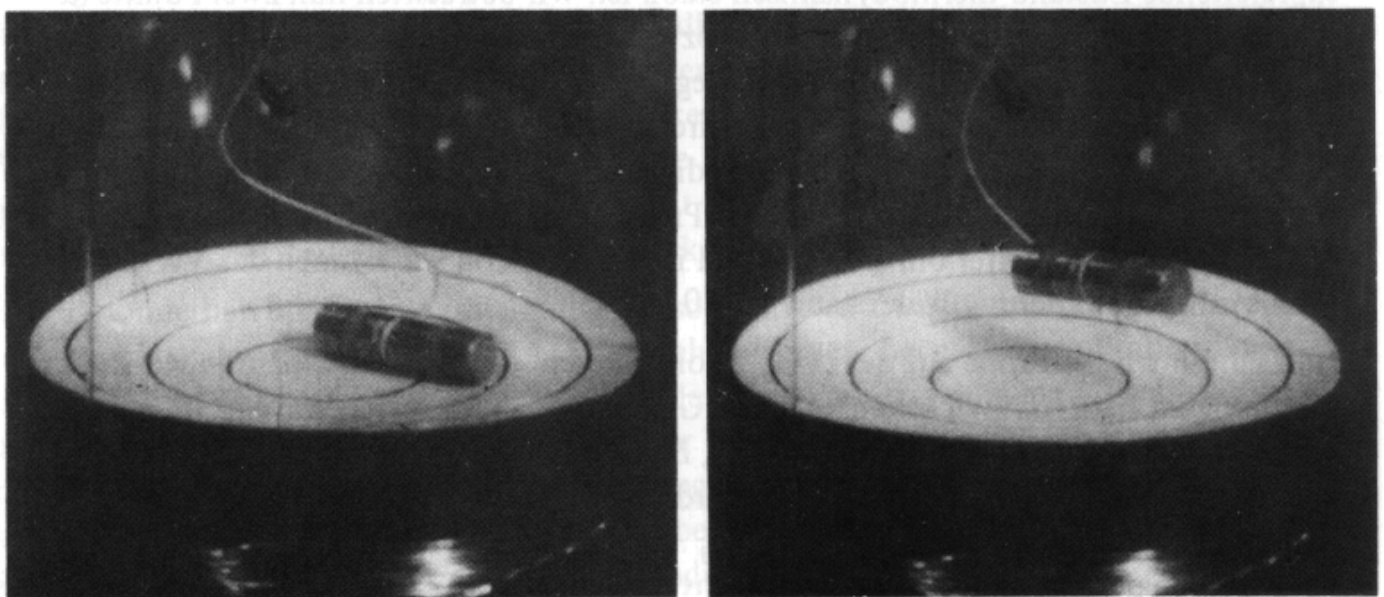


Abb. 57. „Schwebender Magnet“ zur Demonstration des Meißner-Ochsenfeld-Effektes.

Links: Ausgangslage (Punkt α in Abb. 56)

Rechts: Gleichgewichtslage für $T < T_c$ (Punkt β in Abb. 56)

(Für die Anfertigung der Aufnahmen danke ich Frau Stremme sehr).

Permanentmagneten bei $T > T_c$ auf die Bleischale (Abb. 57 links) und kühlen dann ab. Mit dem Übergang in die Supraleitung tritt die Feldverdrängung auf, der Magnet wird von dem diamagnetischen Supraleiter abgestoßen und steigt bis zur Gleichgewichtshöhe auf (Abb. 57 rechts). Dabei wird im Grenzfall idealer Verdrängung des Magnetfeldes die gleiche Schwebehöhe erreicht wie in Abb. 7.

In den folgenden Abschnitten wollen wir das Verhalten von Supraleitern im Magnetfeld im Einzelnen behandeln. In vielen Büchern wird diese magnetische Seite der Supraleiter wegen ihrer Bedeutung an den Anfang gestellt. Mit dieser auch der historischen Entwicklung folgenden Darstellung wird aber meist der enge innere Zusammenhang zwischen Supraleitern 1. und 2. Art etwas verwischt. Um ihn deutlich herauszuarbeiten wird das magnetische Verhalten hier geschlossen dargestellt.

Dabei ist es für die klare Unterscheidung der verschiedenen Möglichkeiten wichtig, eine eindeutige Terminologie zu verwenden. Drei Begriffe wollen wir dabei sorgfältig trennen.

1. Von einer Meissner-Phase sprechen wir immer dann, wenn das Magnetfeld aus einem Supraleiter bis auf eine dünne Oberflächenschicht verdrängt ist.
2. „Supraleiter 1. Art“ zeigen diesen Verdrängungseffekt bis zu einem Wert des Magnetfeldes, der dem thermodynamischen kritischen Feld B_{cth} entspricht und festgelegt wird durch die Beziehung:

$$G_n - G_s = \frac{1}{2\mu_0} V_s B_{cth}^2 \quad (4-15)$$

3. „Supraleiter 2. Art“ zeigen bei genügend kleinen Feldern $B < B_{c1}$ mit $B_{c1} < B_{cth}$ den Verdrängungseffekt, gehen aber für Felder $B_{c1} < B < B_{c2}$ mit $B_{c2} > B_{cth}$ in einen Zustand, den man den „Mischzustand“ (mixed state) oder auch die Shubnikov-Phase nennt. Auch für Supraleiter 2. Art haben wir also eine Meissner-Phase, sie ist auf Felder $B < B_{c1}$ beschränkt. Die Bedeutung von B_{c1} und B_{c2} werden wir noch ausführlich kennenlernen.

5.1 Supraleiter 1. Art

5.1.1 Die Feldverdrängung

Die Abb. 58 zeigt noch einmal den Meissner-Ochsenfeld-Effekt für einen stabförmigen Supraleiter. Wenn die Länge l des Stabes sehr groß ist gegen den Durchmesser, so wird das Magnetfeld nur an den Enden etwas verzerrt. Längs des Stabes haben wir praktisch das gleiche Feld B_a wie in großer Entfernung von dem Stab. Man kann den Einfluß der Probengeometrie auf die Feldverzerrung bei besonders einfachen Körpern (Ellipsoiden mit einer Achse parallel zum Feld) durch eine Zahl, den Entmagnetisierungsfaktor n_M , ausdrücken. Ein langer Stab im achsenparallelen Feld hat den Entmagnetisierungsfaktor $n_M = 0$, d.h. das Feld an der Oberfläche braucht nicht korrigiert zu werden, es ist

identisch mit dem Außenfeld B_a in großer Entfernung von der Probe. Darin liegt die besondere Einfachheit dieser Probengeometrie¹⁾.

Wir wollen den Verdrängungseffekt in der Meissner-Phase wegen seiner Bedeutung noch auf eine andere Weise darstellen. Die Abschirmströme, die das Außenfeld im Inneren der stabförmigen Probe (Abb. 58) vollständig kompensieren, geben dem Stab ein magnetisches Moment $\vec{m}$. Wir können rein formal von einer Magnetisierung $\vec{M}$ sprechen, indem wir setzen $\vec{M} = \vec{m}/V$, wobei V das Volumen der Probe ist. Diese Magnetisierung entspricht dann derjenigen eines idealen Diamagneten mit einer Suszeptibilität $\chi = -1$ ²⁾.

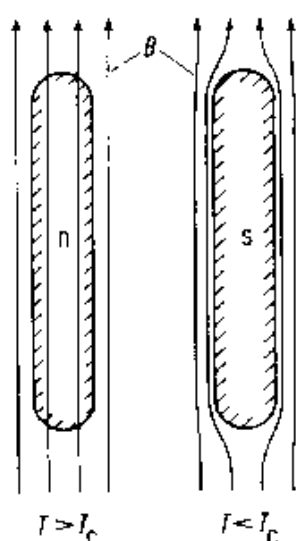


Abb. 58. Feldverdrängung bei einer stabförmigen Probe. Die Probe wird im Feld B abgekühlt.

Wir stellen diese Magnetisierung M als Funktion des Außenfeldes B_a für einen langen Stab mit der Achse parallel zum Feld dar (Abb. 59). Die Magnetisierung steigt proportional zum Außenfeld. Erst beim Überschreiten der kritischen Feldstärke B_c bricht die Supraleitung zusammen. Für einen „dicken“ Supraleiter, d.h. einen Supraleiter mit voll ausgebildeter Abschirmung ist dieses kritische Feld B_c identisch mit dem thermodynamischen Feld B_{cth} . Für einen „dünnen“ Supraleiter (s. Abschn. 5.1.3) dagegen wird B_c größer als B_{cth} . Die Fläche unter der Magnetisierungskurve multipliziert mit dem Volumen V der Probe gibt uns, wie wir in Abschn. 4.1 gesehen haben, den Unterschied der thermodynamischen Potentiale $G_n - G_s$ im Feld $B = 0$.

$$G_n - G_s = -V_s \int_0^{B_c} M dB \quad (4-13)$$

Bei vollständiger Verdrängung erhalten wir wegen $M = -B/\mu_0$

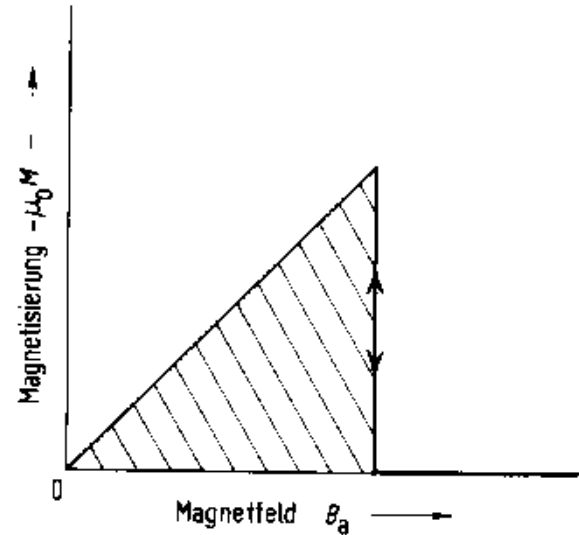
$$G_n - G_s = \frac{1}{2\mu_0} V_s B_c^2 \quad (4-15)$$

¹⁾ In Abschn. 5.1.4 werden wir Entmagnetisierungsfaktoren für andere Probengeometrien kennenlernen.

²⁾ Die dünne Oberflächenschicht, in die das Magnetfeld eindringt, können wir bei einer integralen Betrachtung der Probe vernachlässigen.

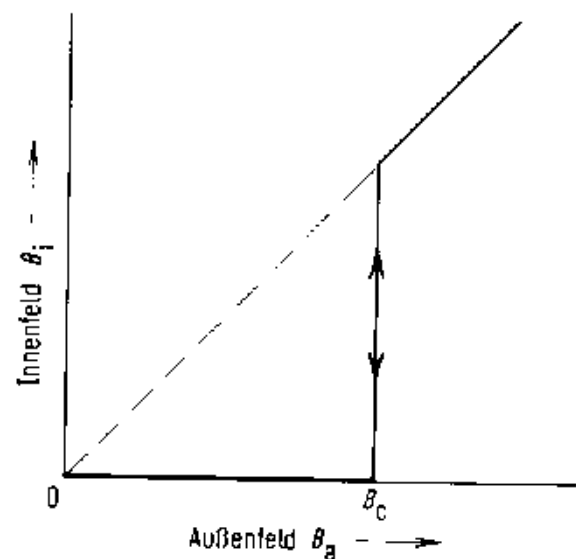
Es sei aber noch einmal betont, daß die Fläche unter der Magnetisierungskurve $M(B)$ auch für kompliziertere Abhängigkeiten der Magnetisierung vom Außenfeld, wie wir sie in den Supraleitern 2. Art kennen lernen werden, stets den Unterschied der Gibbs-Funktionen

Abb. 59. Magnetisierung einer stabförmigen Probe ($n_M \approx 0$) im achsenparallelen Feld. Bei reversibler Umwandlung wird die Kurve mit zu- und abnehmendem Feld B durchlaufen.



$G_n - G_s$ liefert. Voraussetzung ist nur, daß die Magnetisierung reversibel, d.h. über lauter Gleichgewichtszustände erhalten wird. Reversibilität liegt dann vor, wenn bei zunehmendem und abnehmendem Außenfeld die gleiche Magnetisierungskurve durchlaufen wird. Bei den „harten Supraleitern“, die wir wegen ihrer technischen Bedeutung gesondert behandeln wollen, ist gerade diese Reversibilität nicht mehr gegeben (Kap. 7).

Abb. 60. Magnetfeld im Inneren einer stabförmigen Probe ($n_M \approx 0$) bei achsenparallelem Außenfeld B . Bei reversibler Umwandlung wird die Kurve mit zu- und abnehmendem Feld B durchlaufen.



In Abb. 60 schließlich ist das Magnetfeld B_i , wie es im Inneren der Probe, etwa in einem dünnen achsenparallelen Kanal, beobachtet werden könnte, gegen das Außenfeld B_a aufgetragen. Der Abschirmstrom macht das Innenfeld B_i bis zum Erreichen des kritischen

Feldes B_c gerade zu null¹⁾. Für alle Außenfelder $B_a > B_c$ wird dann $B_i = B_a$, da dann die Probe normalleitend ist.

Die Darstellungen der Abb. 59 und 60 enthalten die gleiche Aussage. Sie werden beide häufig verwendet und sind verschiedenen Experimenten (Messung von M mit Hilfe der Induktion bzw. von B_i etwa mit einer Hallsonde²⁾) angepaßt. Im Verhalten von M bzw. B_i als Funktion von B_a wird der Unterschied zwischen Supraleitern 1. und 2. Art besonders deutlich (Abschn. 5.2.1).

Die Messung der Magnetisierung stellt eine sehr einfache Methode zur Bestimmung der Übergangstemperatur T_c dar. Man bringt die Probe in eine Induktionsspule und mißt mit einem kleinen Wechselfeld deren Selbstinduktivität als Funktion der Temperatur. Mit Eintritt der Supraleitung wird die Selbstinduktivität sprunghaft kleiner. Diese Bestimmung der Übergangstemperatur hat gegenüber einer Messung des elektrischen Widerstandes in einer Strom-Spannungs-Messung (s. Abschn. 1.1) den Vorteil, daß zur Abschirmung des Probenvolumens auf der gesamten Oberfläche Abschirmströme fließen müssen. Inhomogene Proben, bei denen die Strom-Spannungs-Messung durch eine einzige durchgehende Strombahn Supraleitung ergeben kann, werden häufig keine volle Abschirmung zeigen, was die Inhomogenität erkennen läßt. Liegt die supraleitende Phase jedoch in der Form eines dünnen Netzwerkes vor (z.B. Ausscheidungen), so wird auch die Induktionsmessung volle Supraleitung ergeben. Eine eindeutige Aussage über den Volumenanteil der supraleitenden Phase kann nur durch die Messung der spezifischen Wärme erhalten werden. Sind normalleitende Anteile in der Probe vorhanden, so wird nach Gl. (4–24) die spezifische Wärme der Elektronen dieses Probenteiles einen Beitrag $c_{nE} = \gamma \cdot T$ liefern, der beobachtet werden kann.

6.2 Supraleiter 2. Art

Nach dieser Betrachtung der Supraleiter 1. Art müssen wir nun noch die Supraleiter 2. Art behandeln, da sie sich in einem wichtigen Punkt grundsätzlich von den Supraleitern 1. Art unterscheiden. Für kleine Magnetfelder und — nach dem oben gesagten — also auch für kleine Belastungsströme befinden sich auch die Supraleiter 2. Art in der Meissner-Phase. Sie verhalten sich in dieser Phase wie Supraleiter 1. Art, d.h. sie verdrängen das Magnetfeld und den Strom in eine dünne Oberflächenschicht.

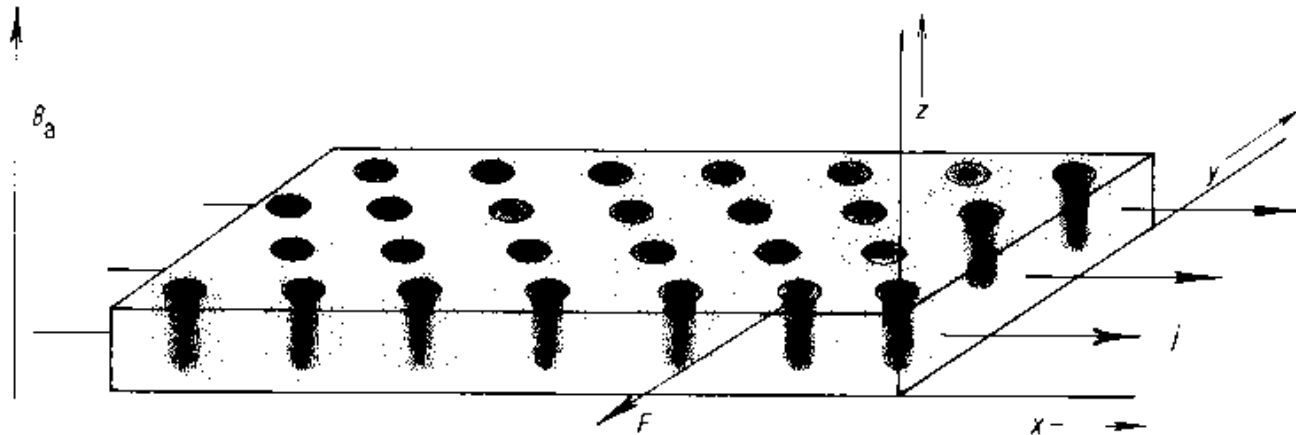


Abb. 89. Shubnikov-Phase mit Transportstromdichte j . Auf die Flußschläuche wirkt eine Kraft F , die sie hier in der $-y$ -Richtung verschiebt. Die Magnetfeldverteilung im Flußschlauch ist durch die Schraffur angedeutet.

Ein Unterschied zu den Supraleitern 1. Art wird erst auftreten, wenn das Magnetfeld an der Oberfläche den Wert B_{c1} überschreitet. Der Supraleiter 2. Art muß dann in die Shubnikov-Phase übergehen, d.h. es müssen Flußschläuche in den Supraleiter eindringen (s. Abschn. 5.2.2).

Es zeigt sich nun, daß der ideale Supraleiter 2. Art in der Shubnikov-Phase schon bei sehr kleinen Belastungsströmen einen endlichen elektrischen Widerstand hat [137]. Um die Ursache für diesen Widerstand einzusehen, betrachten wir zunächst eine Anordnung mit einer etwas anderen Geometrie, nämlich eine rechteckige Platte, die von einem Strom parallel zur Plattenebene durchflossen und von einem zur Plattenebene senkrechten Magnetfeld $B_a > B_{c1}$ in der Shubnikov-Phase gehalten wird (Abb. 89).

Als erstes wichtiges Ergebnis stellt man bei einem solchen Experiment fest, daß unter diesen Bedingungen auch der Belastungsstrom I über den ganzen Querschnitt der Platte verteilt ist, d.h. nicht mehr völlig auf eine dünne Oberflächenschicht beschränkt wird. Mit dem Eindringen von magnetischem Fluß in die supraleitende Probe kann auch der Belastungsstrom im Inneren des Supraleiters fließen.

Hierbei tritt nun eine sehr entscheidende Wechselwirkung zwischen dem Belastungsstrom und den Flußschläuchen auf. Der Belastungsstrom, etwa in der x -Richtung angenommen, durchfließt auch die Flußschläuche, d.h. Gebiete, in denen ein Magnetfeld vorhanden ist¹⁾. Zwischen jedem Strom und einem Magnetfeld wirkt eine Kraft, die man Lorentz-

¹⁾ Bei der Darstellung der Shubnikov-Phase zeichnet man der Einfachheit halber zylindrische Flußschläuche (Abb. 78 u. 89). Diese Darstellung könnte zu der irrigen Annahme führen, daß der Transportstrom die Flußschläuche einfach umfließen kann und somit gar nicht durch Gebiete mit Magnetfeld geht. Man muß aber bedenken, daß das Magnetfeld im Vergleich zur Cooper-Paardichte langsam variiert (Abb. 81) und deshalb Transportstrom auch in Bereichen fließt, wo Magnetfeld vorhanden ist.

Kraft nennt. Für einen Strom I längs eines Drahtes der Länge L senkrecht zu einem Magnetfeld B wird die Kraft dem Betrage nach gleich:

$$F = I \cdot L \cdot B \quad (6-5)$$

Ihre Richtung (Abb. 90) steht senkrecht zu B und zum Strom (hier vorgegeben durch die Drahtachse). Diese Lorentz-Kraft treibt unsere Elektromotoren.

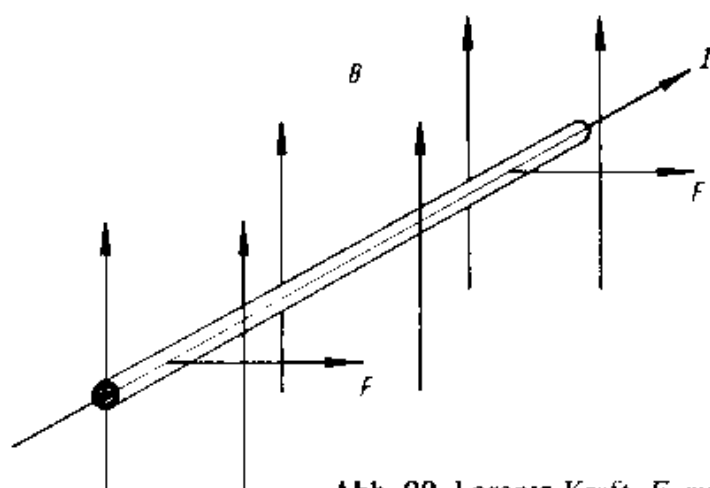


Abb. 90. Lorentz-Kraft F auf einem stromdurchflossenen Draht im Magnetfeld.

In der Shubnikov-Phase mit Transportstrom wirkt sie zwischen den Flußschläuchen und dem Strom. Da der Transportstrom durch die Begrenzung der Platte festgehalten wird, müssen die Flußschläuche unter dem Einfluß der Lorentz-Kraft senkrecht zur Stromrichtung und senkrecht zum Magnetfeld, also zu ihrer eigenen Achse wandern [138]. Diese Wanderung sollte für ideale¹⁾ Supraleiter 2. Art, für die ja eine freie Verschiebung der Flußwirbel möglich ist, schon bei beliebig kleinen Kräften und damit bei beliebig kleinen Belastungsströmen auftreten.

Die Wanderung der Flußschläuche durch den Supraleiter bedingt aber das Auftreten von Verlusten, d.h. es wird elektrische Energie in Wärme umgewandelt. Diese Energie kann nur dem Belastungsstrom entnommen werden, indem eine elektrische Spannung an der Probe auftritt. Damit hat die Probe einen elektrischen Widerstand bekommen.

Die Umwandlung elektrischer Energie in Wärme bei der Wanderung eines Flußschlauches kann durch zwei grundsätzlich verschiedene Prozesse erfolgen. Der erste Verlustmechanismus hängt mit dem Auftreten lokaler elektrischer Felder zusammen. Betrachten wir einen bestimmten Punkt P im Supraleiter, über den ein Flußschlauch etwa mit der Geschwindigkeit $\vec{v}$ hinweg wandert. Am Ort P wird beim Durchlaufen des Flußwirbels ein zeitlich veränderliches Magnetfeld auftreten. Bei Annäherung des Flußschlauches an P

¹⁾ Ein idealer Supraleiter 2. Art wurde in Abschn. 5.2.1 dadurch definiert, daß seine Magnetisierungskurve im zu- und abnehmenden Außenfeld reversibel durchlaufen werden kann. Dazu ist eine beliebig leichte Einstellung der jeweiligen Gleichgewichtskonzentration der Flußschläuche erforderlich, d.h. also eine beliebig leichte Verschiebung. Anders ausgedrückt: Der ideale Supraleiter 2. Art sollte völlig homogen sein hinsichtlich der Lage der Flußschläuche.

wird das Magnetfeld anwachsen, beim Entfernen dagegen abnehmen. Ein zeitlich veränderliches Magnetfeld bedingt aber ein elektrisches Feld am Ort P. Dieses Feld beschleunigt nun auch die ungepaarten Elektronen. Sie können ihre vom elektrischen Feld aufgenommene Energie an das Gitter abgeben und damit Wärme erzeugen.

Neben diesem sehr durchsichtigen Prozeß der Energiedissipation, der mit der räumlichen Variation des Magnetfeldes in einem Flußschlauch zusammenhängt, haben wir eine zweite Möglichkeit, die durch die räumliche Variation der Cooper-Paardichte im Flußschlauch bedingt ist. Wenn ein Flußschlauch über den Ort P wandert, so tritt an diesem Ort auch eine zeitliche Änderung der Cooper-Paardichte n_C auf, da n_C vom Wert null im Kern des Flußschlauches nach außen hin zunimmt. Nun muß man damit rechnen, daß die Einstellung des Gleichgewichtswertes von n_C nach einer Abweichung von diesem Gleichgewicht eine endliche Zeit τ — man nennt eine solche Zeit, die für die Einstellung eines Gleichgewichtes erforderlich ist, eine Relaxationszeit¹⁾ — benötigt (siehe auch Abschn. 8.1). Erfolgt nun die Änderung von n_C sehr langsam, d.h. in Zeiten, die groß gegen τ sind, so durchläuft das System lauter Gleichgewichtszustände. Dann wird die beim Aufbrechen der Cooper-Paare an der Vorderfront des Flußschlauches verbrauchte Energie an der Rückseite bei der Bildung der Paare gerade wieder frei, insgesamt also in diesem Prozeß praktisch keine Wärme erzeugt. Wandert der Flußschlauch dagegen so schnell, daß die Cooper-Paardichte nicht über lauter Gleichgewichtszustände folgen kann, so wird bei der zeitlichen Änderung von n_C Energie dissipiert, d.h. Wärme erzeugt.

Wir können uns dies etwa in folgender Weise klar machen. Das große Magnetfeld des Flußschlauchkernes wandert so schnell, daß die zu jedem Feldwert gehörende Gleichgewichtskonzentration der Cooper-Paare nicht eingestellt werden kann. Die Cooper-Paare werden dann an der Vorderfront in einem zu großen Magnetfeld aufgebrochen. Umgekehrt bilden sich die Cooper-Paare an der Rückseite wieder in einem Feld, das für die betreffende Konzentration schon zu klein ist. Da nun die Wärmetönung beim Aufbrechen eines Cooper-Paares mit wachsendem Magnetfeld abnimmt²⁾, wird beim Aufbrechen weniger Wärme aufgewendet, als beim Wiedervereinigen frei wird. Auf diese Weise entsteht Wärme, wenn man die zeitliche Variation von n_C so schnell macht, daß Abweichungen vom Gleichgewicht zwischen allen Parametern auftreten.

Was hier am Beispiel der Cooper-Paardichte beschrieben wurde, ist nichts anderes als der Mechanismus jedes Relaxationsvorganges bei Änderungen der äußeren Parameter in Zeiten, die vergleichbar sind mit der Relaxationszeit. Bekannte andere Beispiele sind die Verluste bei der Polarisierung eines Dielektrikums im elektrischen Wechselfeld oder bei der Magnetisierung eines ferromagnetischen Stoffes im magnetischen Wechselfeld.

Wir stellen also nochmal fest: Sobald in der Shubnikov-Phase bei Strombelastung Flußschläuche zu wandern anfangen, haben wir Verlustmechanismen und damit einen elektrischen Widerstand. Da im idealen Supraleiter 2. Art schon beliebig kleine Belastungsströme zu einem Wandern der Flußschläuche führen, ist der kritische Strom eines idealen

¹⁾ Es ist dabei vorausgesetzt, daß das System die Abweichung vom Gleichgewicht, hier also Δn_C , exponentiell abbaut:

$$\Delta n_C = \Delta n_{C0} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

²⁾ Mit wachsendem Magnetfeld wird in der Shubnikov-Phase die Dichte der Cooper-Paare und damit die Bindungsenergie erniedrigt.

Supraleiters 2. Art in der Shubnikov-Phase gleich null [137]. Damit scheiden diese Supraleiter trotz ihres hohen kritischen Feldes B_{c2} für technische Anwendungen, etwa im Magnetbau aus. Endliche kritische Ströme können in der Shubnikov-Phase nur dann vorliegen, wenn die Flußschläuche irgendwie an ihre Positionen gebunden sind. Dieses Festbinden (pinning) der Flußschläuche ist in der Tat möglich. Supraleiter 2. Art mit Haftstellen (pinning centers) nennt man harte Supraleiter. Sie sind die heute technisch interessantesten Substanzen (Kap. 7).

Wir haben das Auftreten von Widerstand in der Shubnikov-Phase mit der Bewegung von Flußschläuchen und den damit verbundenen dissipativen Effekten erklärt. Die Bedeutung der Flußschlauchbewegung für die Entstehung einer elektrischen Spannung ist längere Zeit lebhaft diskutiert worden. Eine ganze Reihe sehr schöner Experimente sind in diesem Zusammenhang erdacht und durchgeführt worden. Wir wollen hier nur ein Beispiel behandeln.

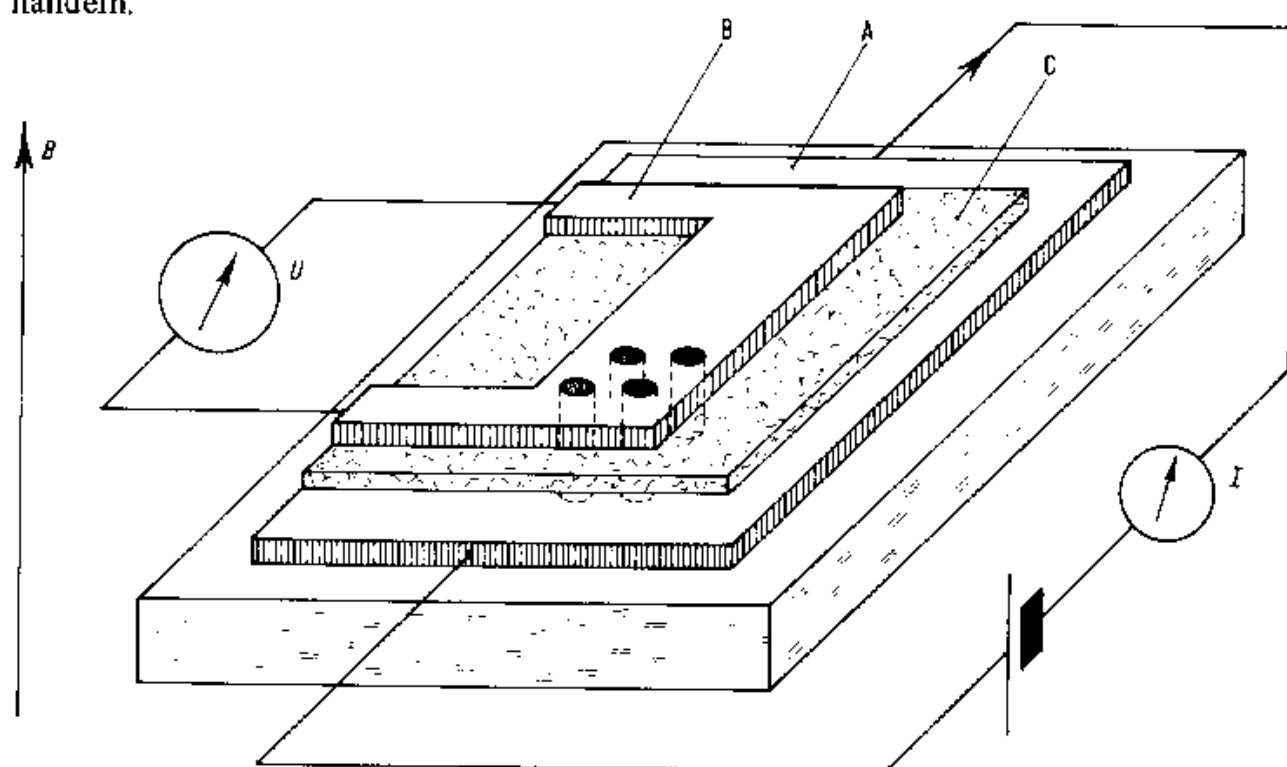


Abb. 91. Zur Entstehung einer elektrischen Spannung U beim Wandern von Flußschläuchen. A und B sind Supraleiter, C ist eine Isolierschicht. Alle Schichtdicken sind stark vergrößert (nach [139]).

Von I. Giaever [139] wurde 1966 ein Experiment durchgeführt, dessen Idee anhand der in Abb. 91 dargestellten Anordnung erläutert werden soll. Ein dünner Film eines Supraleiters A wird durch ein äußeres Magnetfeld in die Shubnikov-Phase gebracht und mit einem Transportstrom belastet. Es sollte nun die Wanderung von Flußschläuchen auftreten. Um diese Wanderungen nachzuweisen, hat Giaever auf den Film A einen zweiten dünnen Supraleiter B gebracht, der aber vom Film A durch eine möglichst dünne Isolierschicht elektrisch vollständig getrennt war. Die magnetischen Flußschläuche durch die beiden Filme sind jedoch gekoppelt¹). Wandern nun die Flußschläuche im Supraleiter A unter dem Einfluß des Belastungsstroms, so werden die Flußschläuche in B durch die Kopplung mitgenommen.

¹ Die Magnetfeldverteilung des Flußschlauchsystems im Supraleiter A greift durch die dünne Isolierschicht hindurch und erzwingt eine ähnliche Verteilung der Flußschläuche im Supraleiter B.

Wenn – so sagte sich Giaever – mit der Wanderung von Flußschläuchen eine elektrische Spannung an den Enden des Supraleiters auftritt, so muß auch an dem vom Primärkreis völlig getrennten Film B diese Spannung meßbar sein. Giaever führte das Experiment ohne äußeres Magnetfeld aus. Auch in dieser Variante dringt das Feld des Transportstromes, mit dem der Film A belastet wird, in der Form von Flußschläuchen durch beide Filme. Diese Flußschläuche wandern von beiden Seiten des Filmes A zur Mitte, wo sie sich gegenseitig aufheben. Die Wanderung dieser Flußschläuche hat die erwartete Spannung an dem elektrisch völlig getrennten Film B ergeben. Waren beide Filme normalleitend, so wurde an Film B unter sonst gleichen Bedingungen keinerlei elektrische Spannung beobachtet. Durch dieses Experiment ist die Bedeutung der Flußschlauchbewegung für das Auftreten einer elektrischen Spannung an der Shubnikov-Phase klar gezeigt worden¹⁾.

Einige Eigenschaften dieses Zustandes mit bewegten Flußschläuchen, den man als „resistive state“ bezeichnet, werden wir im folgenden Kapitel behandeln.

Bei den bisherigen Betrachtungen zum kritischen Strom in Supraleitern 2. Art haben wir die Shubnikov-Phase durch ein äußeres Magnetfeld stabilisiert. Wir kommen nun zurück zu der Frage des kritischen Stromes *ohne* äußeres Magnetfeld, von der wir ausgegangen sind. Nehmen wir wieder einen Draht mit kreisförmigem Querschnitt, der vom Strom I durchflossen wird. Beim Überschreiten eines Wertes $I_c = B_{c1} \cdot 2\pi R/\mu_0$, der an der Oberfläche gerade das Feld B_{c1} erzeugt, geht der Supraleiter in die Shubnikov-Phase. Da das Magnetfeld des Belastungsstromes kreisförmig um die Drahtachse verläuft, bilden sich bei dieser Geometrie auch kreisförmig geschlossene Flußschläuche. Unter dem Einfluß der Lorentz-Kraft wandern sie zur Achse des Drahtes, indem sie immer kürzer werden, und verschwinden dort. Wir erwarten also für einen idealen Supraleiter 2. Art²⁾ in dieser Geometrie einen kritischen Strom I_c , der sich aus B_{c1} bestimmt, ebenso wie er für den Supraleiter 1. Art durch B_{c1h} festgelegt wird (s. Abschn. 6.1) Da B_{c1} kleiner als B_{c1h} ist, wird dieser kritische Strom in Supraleitern 2. Art stets kleiner sein als von entsprechenden Supraleitern 1. Art³⁾.

Zum Schluß dieses Kapitels sei noch erwähnt, daß auch für Supraleiter 1. Art im Zwischenzustand (s. Abschn. 5.1.4) bei Strombelastung ein Wandern der Bereiche auftritt, das zu

¹⁾ Da wir das Magnetfeld der Flußschläuche durch Feldlinien darstellen (z. B. in Abb. 78), taucht im Zusammenhang mit dem Wandern der Flußschläuche durch einen Supraleiter häufig die Frage auf, was mit den vielen Magnetfeldlinien geschieht, die bei einem solchen Experiment durch den Supraleiter hindurch geschoben werden. Die Antwort ist sehr einfach. Ein Flußschlauch besteht aus einem System von Ringströmen (Abb. 78 u. 80), die gerade das zusätzliche Feld des Flußschlauches erzeugen. Diese Ringströme entstehen an der einen Seite des Supraleiters, wenn ein Flußschlauch auftaucht, und verschwinden an der anderen Seite, nachdem sie den Supraleiter durchlaufen haben.

²⁾ Nachdem wir Supraleiter 2. Art mit Haftstellen für Flußschläuche als harte Supraleiter bezeichnen, könnten wir auf den Zusatz „ideal“ verzichten. Häufig redet man auch nur dann von harten Supraleitern, wenn man bewußt Haftzentren in einen Supraleiter 2. Art einbringt.

³⁾ „Entsprechend“ bedeutet hier, daß die Supraleiter gleiche Geometrie und gleiches B_{c1h} haben sollen.

einem Widerstand führt. Von Gorter [135] wurde auf diese Möglichkeit eines dynamischen Modells des Zwischenzustands hingewiesen. Dabei liegen die Grenzflächen in diesem Modell parallel zur Richtung des Transportstromes. In den statischen Modellen (Abschn. 6.1) lagen sie senkrecht zur Stromrichtung. Dekorationsexperimente (s. Abschn. 5.1.4) mit Nb-Pulver haben gezeigt, daß bei genügend großem Belastungsstrom tatsächlich Bereiche quer zum Strom durch den Supraleiter wandern [140].

8.7.4 Die neuen Supraleiter

In Abschnitt 1.3 wurde bereits die sensationelle Entwicklung der supraleitenden Oxide dargestellt. Hier sollen noch einige zusätzliche Fakten behandelt werden. Dabei beschränken wir uns im wesentlichen auf die heute am besten untersuchte Verbindung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ mit einer Übergangstemperatur zwischen 90 K und 95 K.

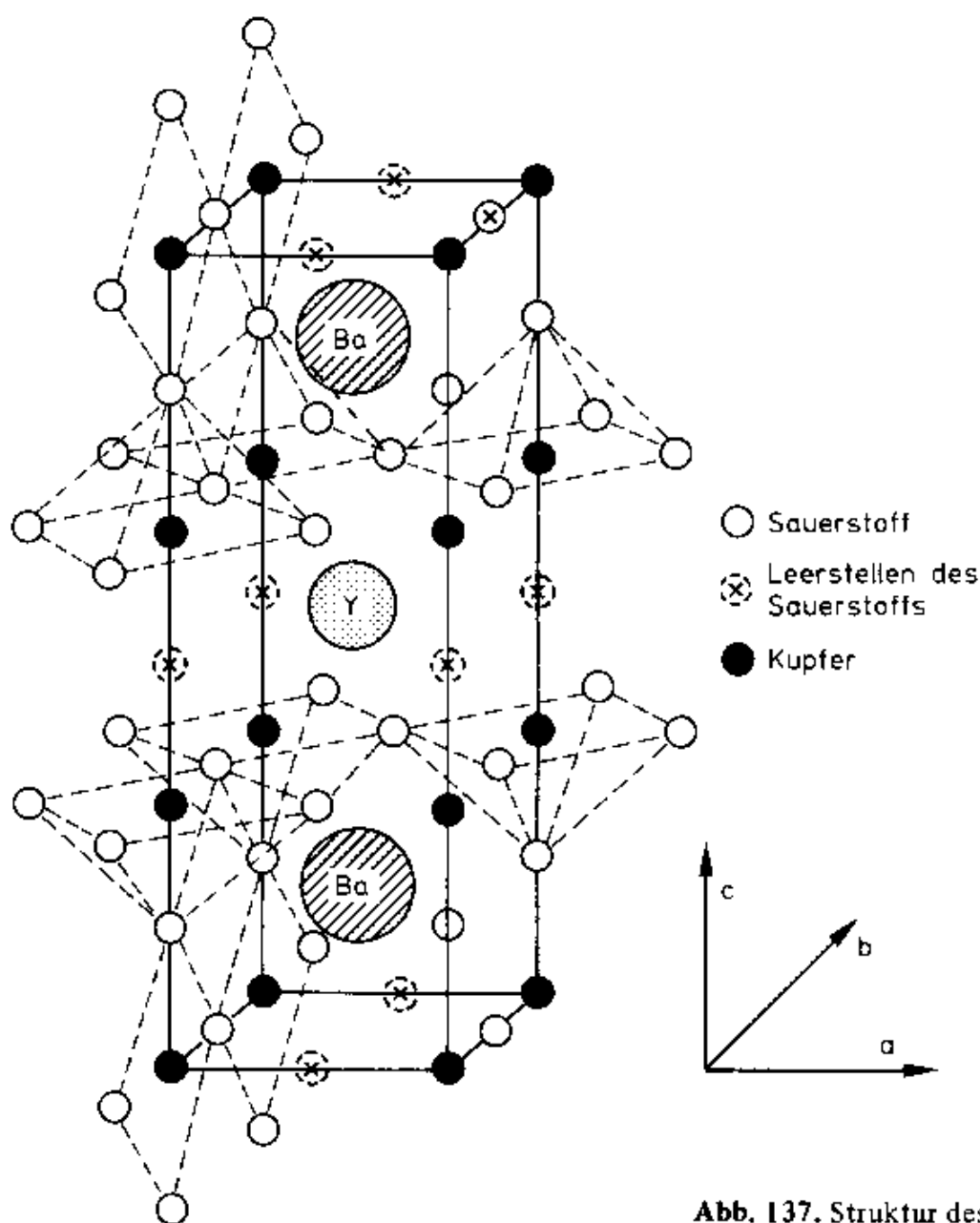


Abb. 137. Struktur des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ nach [247].

Die Abb. 137 gibt die Struktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ wieder. Die Kupferionen haben bezüglich ihrer Sauerstoffumgebung zwei unterschiedliche Plätze. Einmal sitzen sie auf der Grundfläche einer vierseitigen Pyramide. Der 6. Platz des Sauerstoffoktaeders ist nicht besetzt. Diese Pyramiden sind über Ecken vernetzt und bilden so Schichten. Parallel zu diesen Schichten ist die elektrische Leitfähigkeit wesentlich größer als senkrecht dazu [84]. Der zweite Kupferplatz hat nur 4 Sauerstoffnachbarn. Längs der hier mit b bezeichneten Achse liegen Cu-O-Cu-O -Ketten vor. Längs der a -Achse fehlt der Sauerstoff zwischen den Kupferionen.

Die Struktur ist orthorombisch. Sie entsteht beim Abkühlen der Proben unterhalb von ca. 700°C aus einer tetragonalen Struktur [247]. Bei dieser Umwandlung bilden sich auch in Einkristallen Domänen aus. Wegen der extrem kurzen Kohärenzlänge (Abschn. 7.4.1) in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ können die Domänengrenzen einen besonders starken Einfluß auf die Eigenschaften haben [248]. So können schon sehr dünne Grenzschichten als Josephson-Kontakte wirken. Deshalb konnten z.B. die hohen kritischen Stromdichten (Abschn. 7.4.2) erst erreicht werden, als es gelungen war, nahezu einkristalline Schichten epitaktisch wachsen zu lassen [155].

Aus einer Reihe von Untersuchungen, z.B. des Hall-Effektes¹⁾ [84, 249] und der Elektronenspektroskopie [250], weiß man, daß der Leitungsmechanismus in den Schichten der Cu-O -Pyramiden von Defektelektronen²⁾ getragen wird. Senkrecht zu den Schichten sollen nach Hall-Effekt-Messungen an Einkristallen negative Ladungen den Strom tragen [249]. Hier sind noch Fragen offen.

Ein entscheidender Parameter für die Eigenschaften des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ist der Sauerstoffgehalt und offenbar auch die Ordnung auf den Sauerstoffplätzen. Durch Erwärmen im Vakuum kann man aus dem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Sauerstoff austreiben, d.h. zu einer Verbindung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ kommen. Die Veränderungen charakteristischer Eigenschaften als Funktion von x wurden eingehend untersucht. In Abb. 138 ist die Variation der Übergangstemperatur T_c und des spezifischen elektrischen Widerstands ρ (bei 300 K) von polykristallinem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ über dem Sauerstoffgehalt aufgetragen [251]. Bei $x \approx 0,25$ geht die Übergangstemperatur auf ca. 60 K zurück. Das Minimum des spezifischen Widerstands ρ zeigt an, daß hier eine neue geordnete Phase auftritt. Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes dieser Phase ist metallisch, $d\rho/dT > 0$.

Im Konzentrationsbereich um $x = 0,25$ werden die Übergangskurven breit, weil hier die statistischen Schwankungen der Sauerstoffkonzentration zu großen Änderungen von T_c in verschiedenen Bereichen der Probe führen. Da der Sauerstoff bei diesen Experimenten bei Temperaturen $< 520\text{ K}$ entzogen wurde, blieben die Proben im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich orthorombisch [251]. Entzieht man den Sauerstoff bei höhe-

¹⁾ Unter dem Hall-Effekt versteht man das Auftreten einer elektrischen Spannung zwischen zwei äquivalenten Punkten an den Rändern eines Leiterbandes, wenn senkrecht zur Bandoberfläche ein Magnetfeld vorliegt. Die Ablenkung der den Strom tragenden Ladungsträger im Magnetfeld bewirkt diese „Hall-Spannung“ (E. H. Hall 1789).

²⁾ Befinden sich in einem Energieband (Abschn. 1.1) nur wenig unbesetzte Zustände, so kann man den Leitungsmechanismus in einem solchen Energieband mit Hilfe dieser Löcher, die man „Defektelektronen“ nennt und denen man eine positive Ladung $+e$ zuordnen muß, beschreiben.

ren Temperaturen ($T > \text{ca. } 700^\circ\text{C}$), so stabilisiert der Sauerstoffunterschluß die tetragonale Phase. In Abb. 138 sind auch einige Meßergebnisse anderer Autoren [252] eingegangen. Die Streuung zeigt, wie empfindlich diese Untersuchungen von den Versuchsbedingungen abhängen.

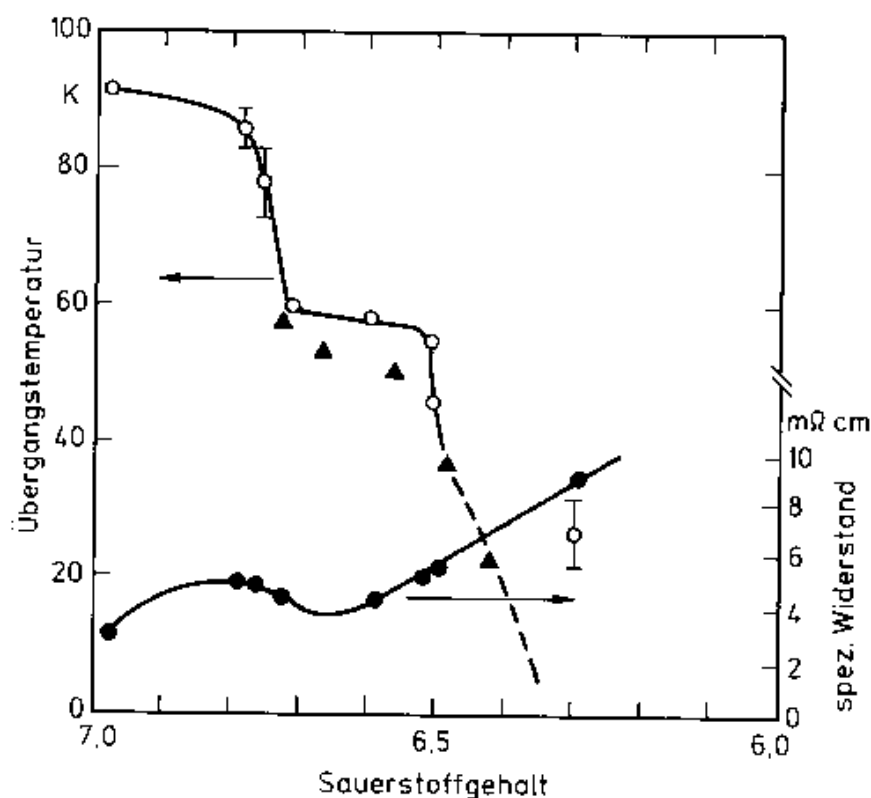


Abb. 138. Einfluß des Sauerstoffgehalts auf die Übergangstemperatur T_c und den spezifischen elektrischen Widerstand ρ von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$; ○○○○, ●●●● nach [251], ▲▲▲▲ nach [252].

Eine Besonderheit der neuen Oxide liegt darin, daß der spezifische elektrische Widerstand über einen sehr großen Temperaturbereich überraschend exakt linear mit der Temperatur ansteigt. Eine überzeugende Erklärung dieses Verhaltens, die wohl auch Hinweise auf das Zustandekommen der hohen Übergangstemperaturen geben könnte, steht noch aus.

Bald nach der Entdeckung der hohen Übergangstemperaturen im System Y-Ba-Cu-O fand man, daß das Y durch fast alle Seltenen Erdmetalle ersetzt werden kann, wobei stets Supraleiter mit T_c -Werten um 90 K erhalten wurden. Lediglich das Ce, Pr und Tb lieferten keine Verbindungen mit so hohen T_c -Werten. Magnetische Ionen, wie das Gd, wirken hier nicht störend wie in den klassischen Supraleitern (s. Abschn. 8.6). Das zeigt, daß die Supraleitung auf Bereiche der Proben beschränkt ist – wahrscheinlich auf die Schichten der Sauerstoffpyramiden –, die von den Seltenen Erdionen „weit entfernt“ sind, d.h. wenig Wechselwirkung haben.

Im Frühjahr 1988 wurden neue Supraleiter bekannt, die noch höhere Übergangstemperaturen besitzen. So wurden im System Bi-Ca-Sr-Cu-O Übergangstemperaturen um 110 K gefunden. [22]. Die höchsten heute bekannten Übergangstemperaturen über 125 K wurden an $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ beobachtet [23]. Die hohen Übergangstemperaturen um 120 K konnten bestätigt werden [253]. Sehr interessant ist es auch, daß mit der Substanz

$\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{BiO}_3$ ein Material ohne Kupfer gefunden wurde, das um 28 K supraleitend wird [254]. Auf dem Materialsektor ist durch die Entdeckung von Bednorz und Müller eine enorme Entwicklung angestoßen worden.

Für die neuen Supraleiter haben wir noch kein befriedigendes theoretisches Verständnis. Während die BCS-Theorie (Abschn. 2.1) alle wesentlichen Eigenschaften der klassischen Supraleiter einschließlich der Übergangsmetalle zumindest qualitativ verständlich machte, ist es keineswegs sicher – von namhaften Theoretikern wird es sogar entschieden verneint –, ob die BCS-Theorie auch die hohen T_c -Werte der neuen Substanzen erklären kann. Zahlreiche neue Modelle wurden vorgeschlagen und alte Vorstellungen wurden reaktiviert [255]. Es bedarf aber sicherlich noch beachtlicher experimenteller und theoretischer Anstrengungen, bevor wir ein befriedigendes Verständnis dieser aufregenden Materialien haben werden. Sicher ist, daß auch hier der supraleitende Zustand von Ladungsträger-Paaren, die einen Quantenzustand makroskopisch besetzen, gebildet wird.

Auf die Frage: „Können wir Materialien mit noch höheren T_c -Werten finden?“ wurde schon in Abschnitt 1.3 ausgegangen.