

Supraleitung – Strom ohne Widerstand

Teil 1

Die Verleihung des Physik-Nobelpreises 1987 für die Entdeckung der sogenannten Hochtemperatur-Supraleitung sowie der rapide Fortschritt beim Auffinden von weiteren supraleitenden Materialien, die bei immer höheren Temperaturen das Phänomen der Supraleitung zeigen, haben ein selten breites Interesse gefunden. Ein Indiz dafür ist die Tatsache, daß sich sogar die internationale Tagespresse dieses Themas angenommen hat.

„Superconductivity! The startling breakthrough that could change our world“, Time, 11. Mai 1987 bzw. „Elektrisches Perpetuum Mobile im Tiefkühlfach“, Frankfurter Rundschau, 4. Juli 1987, um nur zwei Beispiele zu nennen.

Supraleitung ist nicht allein dadurch gegeben, daß bei ausreichend tiefen Temperaturen der elektrische Widerstand entsprechender Materialien verschwindet, sondern es treten eine Reihe von weiteren Erscheinungen auf. Daher ist das Gebiet der Supraleitung zwar relativ komplex, aber gerade wegen dieser Komplexität ergibt sich ein vielschichtiges Anwendungsspektrum dieser Erscheinung. Im nachfolgenden Beitrag werden dementsprechend nicht nur die neuen Hochtemperatur-Supraleiter vorgestellt, sondern es werden auch die geschichtliche Entwicklung, die grundlegenden Erscheinungen, die physikalische Deutung und Anwendungsaspekte der Supraleitung aufgezeigt. Auch Anregungen zum eigenen Experimentieren werden gegeben.

1. Einführung

Im Jahre 1986 konnte die 75jährige Wiederkehr der Entdeckung der Supraleitung gewürdigt werden. Bis dahin war dieses Phänomen nur einem vergleichsweise geringen Bevölkerungskreis bekannt. Zwar beherrscht man grundsätzlich die Supraleitungstechnik bei Metallen, jedoch ist wegen der relativ teuren Heliumkühlung der Einsatzbereich der Supraleitung auf ziemlich exotische Gebiete beschränkt. Überwiegend sind dies Forschungsgebiete wie die Hochenergiephysik, Kernfusionsanlagen und Kernspintomographie sowie extrem empfindliche Magnetfeldmesser in der medizinischen Forschung und Diagnostik.

Mit der Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleiter in den Jahren 1986/87 eröffnen sich völlig neue Perspektiven. Diese Materialien werden bereits oberhalb der Siedetemperatur des flüssigen Stickstoffs supraleitend. Da die Kühlung mit flüssigem Stickstoff um ein Vielfaches billiger ist als diejenige mit flüssigem Helium, sind die Chancen für eine breite technische

Anwendung dieses Supraleitungstyps erheblich größer. Es darf jedoch nicht verschwiegen werden, daß dazu noch viel technologische Entwicklungsarbeit nötig ist. Andererseits kann jedoch gesagt werden, daß mit der Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleiter der Grundstein für eine technologische Revolution gelegt ist wie diejenige, die von der Halbleitertechnologie ausgelöst wurde. Daher ist es nicht übertrieben, von einer Jahrhundert-Innovation zu sprechen, die mit den sprunghaften Umwälzungen in der Mikroelektronik verglichen werden kann. Diese begann mit der Entdeckung des Transistors im Jahre 1948 durch Bardeen und Brattain, für dessen Erfindung sie gemeinsam mit Shockley im Jahre 1956 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurden. Der rapide Fortschritt auf dem Gebiet der Halbleitertechnologie während der letzten 40 Jahre hat bereits zu einschneidenden Veränderungen in der Struktur der Gesellschaft geführt. Es bleibt abzuwarten, ob die Supraleitungstechnologie in den nächsten Jahren eine ähnliche Bedeutung erlangt. Aus jetziger Sicht sind die Aussichten dafür jedenfalls gut.

2. Geschichtliche Entwicklung

Dem niederländischen Physiker Heike Kamerlingh Onnes gelang im Jahre 1908 die Verflüssigung des Heliums, des letzten noch nicht verflüssigbaren Edelgases. Das Edelgas Helium geht bei ca. -269°C ($4,2$ Kelvin) in den flüssigen Zustand über. Mit zusätzlichen Maßnahmen – Verwendung eines Gemisches aus den He-Isotopen He-3 und He-4 – können heute Temperaturen von einigen 10^{-3} K realisiert werden. Tiefere Temperaturen als $-273,16^{\circ}\text{C}$ sind nicht erreichbar. Dieser Temperaturwert ist daher der Nullpunkt der absoluten Temperaturskala. Die Einheit der absoluten Temperatur ist das Kelvin (K). Zwischen der in Kelvin gemessenen absoluten Temperatur T und der Celsius-Temperatur ϑ bestehen folgende Beziehungen $0^{\circ}\text{C} \triangleq 273,16$ K und 0 K $\triangleq -273,16^{\circ}\text{C}$.

Für die Umrechnung zwischen den physikalischen Größen T und ϑ gilt dabei

$$T = 1 \frac{\text{K}}{^{\circ}\text{C}} \cdot \vartheta + 273,16 \text{ K} \quad \text{bzw.}$$

$$\vartheta = 1 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{K}} (T - 273,16 \text{ K}).$$

von
Prof. Dr. rer. nat. Siegfried Fellmann
Fachbereich Naturwissenschaftliche Technik
Fachhochschule Ostfriesland
2970 Emden

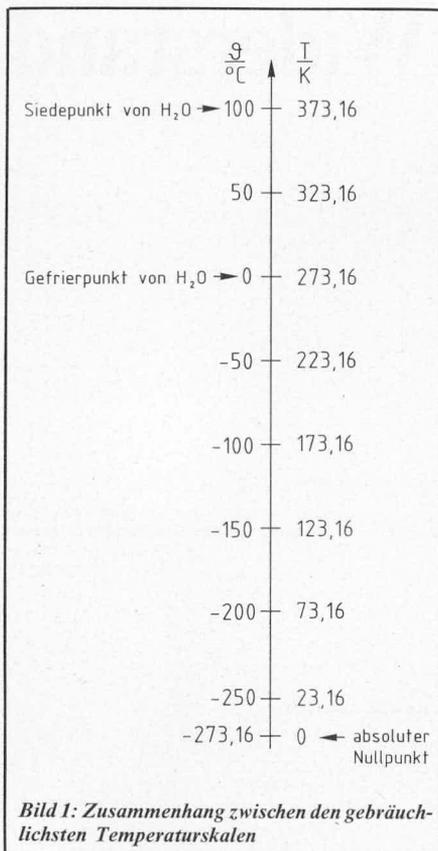


Bild 1: Zusammenhang zwischen den gebräuchlichsten Temperaturskalen

Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 1 dargestellt.

In dem neuerschlossenen Temperaturbereich um 4,2 K führte Kamerlingh Onnes ab 1908 systematische Untersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeit von Widerständen durch. Zum damaligen Zeitpunkt war das Verhalten des elektrischen Widerstandes von Metallen bei extrem tiefen Temperaturen ein noch offenes Problem. Zwar war bekannt, daß der Widerstand mit sinkender Temperatur ebenfalls abnahm, jedoch konnte über das Widerstandsverhalten im Bereich des absoluten Nullpunktes nichts ausgesagt werden.

Im Prinzip wurden drei Möglichkeiten diskutiert, die in Abbildung 2 skizziert sind. Zum einen konnte vermutet werden, daß der Widerstand mit sinkender Temperatur entsprechend dem Verhalten bei höheren Temperaturen gegen Null geht (Abbildung 2, Kurvenast I). Zum anderen war nicht auszuschließen, daß der Widerstand mit sinkender Temperatur einem Grenzwert mit einem von Null verschiedenen Restwiderstand zustrebt (Abbildung 2, Kurvenast II). Schließlich bestand noch die Möglichkeit, daß die freien Elektronen eines Metalls bei tiefen Temperaturen wegen zu starker Bindung an ihre Atome für die Elektrizitätsleitung nicht mehr zur Verfügung standen. Damit wäre das Verhalten eines Isolators mit entsprechend großem Widerstand gegeben (Abbildung 2, Kurvenast III).

Zur Klärung dieser Frage untersuchte Kamerlingh Onnes den Widerstand von Gold- und Platindrähten in der Nähe des absoluten Nullpunktes. Dabei zeigte sich, daß diese Metalle einen endlichen Restwiderstand besaßen, der um so niedriger war, je reiner die verwendeten Metalle

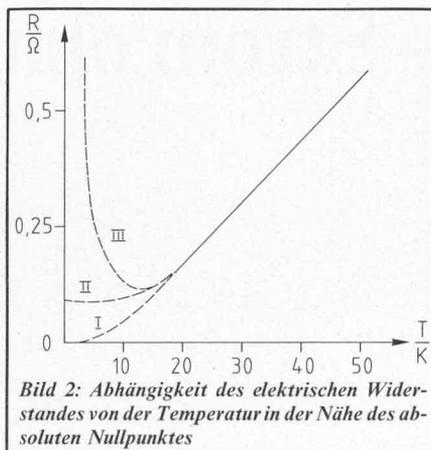


Bild 2: Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Temperatur in der Nähe des absoluten Nullpunktes

waren. Damit konnte die Isolatorvorstellung (Abbildung 2, Kurvenast III) ausgeschlossen werden. Es verblieb noch abzuklären, ob auch bei extrem reinen Metallen ein Restwiderstand in der Nähe des absoluten Nullpunktes vorlag, oder aber ob der Widerstand bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt doch den Wert Null annimmt.

Daher dehnte Kamerlingh Onnes seine Untersuchungen auf das Metall Quecksilber aus, das durch mehrfache Destillation mit einer Reinheit herstellbar war, die für andere Metalle zum damaligen Zeitpunkt nicht zu erreichen war. Das Element Quecksilber ist zwar bei Raumtemperatur flüssig, geht aber bei der Temperatur von -39°C in die feste Phase über.

Diese Untersuchungen führten zu einem überraschenden Ergebnis. Bei 4,15 K verliert Quecksilber (Hg) schlagartig seinen Widerstand und nicht allmählich, wie man es gemäß Abbildung 2, Kurvenast I erwartet hätte. Das Ergebnis dieser Untersuchungen von Kamerlingh Onnes am Hg ist in Abbildung 3 dargestellt. Kamerlingh Onnes erkannte die Bedeutung dieser Beobachtung sofort und nannte das Phänomen Supraleitung. Das sprunghafte Verschwinden des Widerstandes ist ein Charakteristikum der Supraleitung. Daher bezeichnet man die Temperatur, bei der die Supraleitung eintritt, als Sprungtemperatur, Übergangtemperatur oder auch kritische Temperatur (critical temperature) T_c . Für diese Entdeckung wurde Kamerlingh

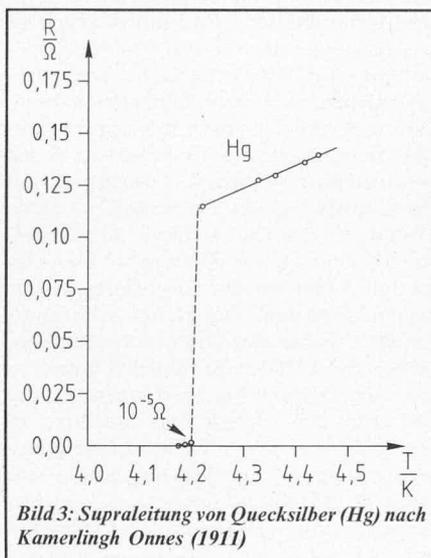


Bild 3: Supraleitung von Quecksilber (Hg) nach Kamerlingh Onnes (1911)

Onnes im Jahre 1913 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.

Dem großtechnischen Einsatz der Supraleitung standen allerdings im Wege, daß die Supraleitung zum einen erst bei den extrem tiefen Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunktes auftrat und zum anderen durch relativ kleine magnetische Feldstärken bzw. magnetische Kraftflußdichten B zerstört wurde. Dementsprechend bestand seit diesem Zeitpunkt an die Materialforschung die Herausforderung, supraleitende Materialien mit höheren Übergangstemperaturen zu finden.

Die weltweiten Anstrengungen auf diesem Gebiet führten zwar in den folgenden Jahren zum Erfolg, jedoch gelang das Auffinden von Materialien mit höheren kritischen Temperaturen nur sehr langsam. Diesen Sachverhalt zeigt Abbildung 4. In dieser Abbildung sind nur die jeweiligen Rekordsubstanzen wiedergegeben. Anhand der gestrichelten Geraden erkennt man, daß bis 1986 mit einer Steigung von etwa 0,3 K pro Jahr ein nahezu linearer Verlauf für das Auffinden von Materialien mit höherer Sprungtemperatur vorlag. Extrapoliert man diese Gerade über 1986 hinaus, so hätte man eine kritische Temperatur von 30 K erst nach der Jahrtausendwende erwarten dürfen.

Dagegen zeigt die Darstellung in Abbildung 5 einen ganz anderen Verlauf. Seit Mitte 1986 gab es einen abrupten Anstieg der Entdeckung von Materialien mit Sprungtemperaturen von 30 K und deutlich höheren Werten, was für die Supraleitungstechnologie einen wissenschaftlichen bzw. technischen Durchbruch darstellt, dessen Auswirkungen z. Z. nicht absehbar sind.

Eingeleitet wurde dieser Durchbruch bei der Entdeckung von supraleitenden Materialien mit höherer Sprungtemperatur durch die Arbeit von J. G. Bednorz und K. A. Müller aus dem IBM-Forschungslaboratorium in Rüschlikon bei Zürich, die im Septemberheft 1986 der Zeitschrift für Physik B erschien. Dort wird eine mögliche Hochtemperatur-Supraleitung in einem Lanthan-Barium-Kupfer-Oxid-System (La-Ba-Cu-O-System) beschrieben. In einer folgenden Arbeit, die bereits im Oktober 1986 bei den Europhysics Letters eingereicht wurde, berichten diese Autoren über eine Bestätigung der Hochtemperatur-Supraleitung in einem Lanthan-Barium-Kupfer-Oxid-System. Zusätzlich wird über eine weitere für die Supraleitung charakteristische Erscheinung berichtet, nämlich den Nachweis des Meißner-Ochsenfeld-Effektes. Dieser Effekt heißt auch Verdrängungseffekt, da bei einem Supraleiter ein unterkritisches Magnetfeld aus diesem verdrängt wird. Dazu werden im Abschnitt 4.2 weitere Erläuterungen gegeben. Die Sprungtemperatur des von Bednorz und Müller untersuchten Materials lag bei ca. 35 K, so daß damit nicht nur ein neuer Höchstwert der Sprungtemperatur gefunden, sondern eine ganz neue Klasse von Materialien entdeckt war, bei denen Supraleitung auftrat. Es handelt sich hier um metallische Oxide, die als Lanthan-Barium-Kupfer-Oxid oder als Lanthan-Strontium-Kupfer-Oxid-Ke-

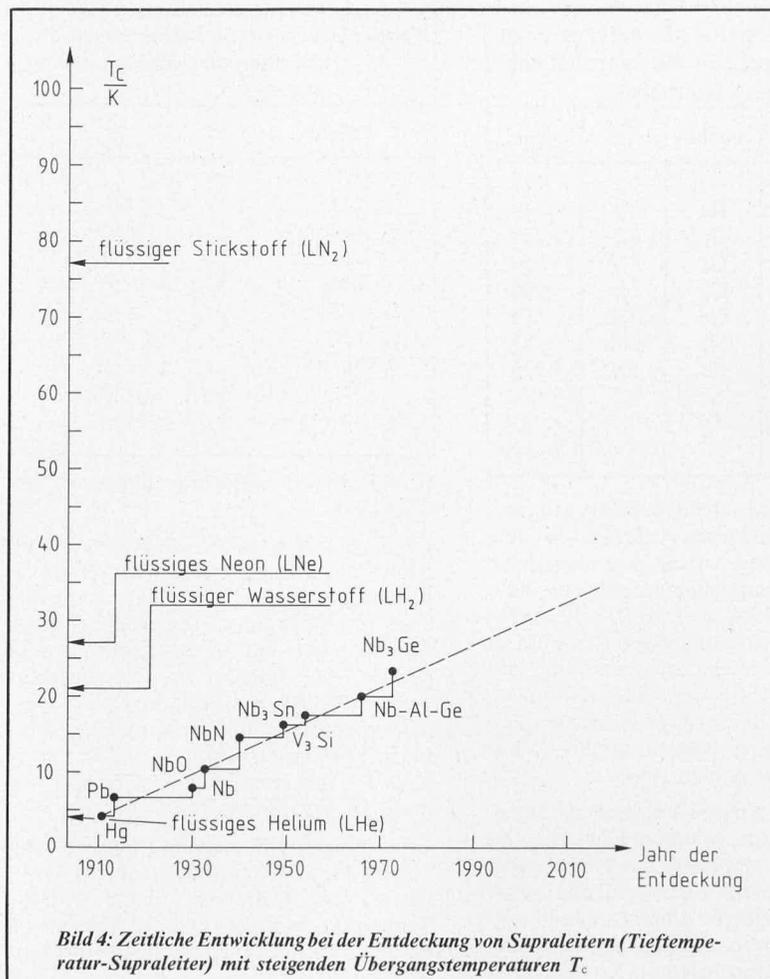


Bild 4: Zeitliche Entwicklung bei der Entdeckung von Supraleitern (Tiefemperatur-Supraleiter) mit steigenden Übergangstemperaturen T_c .

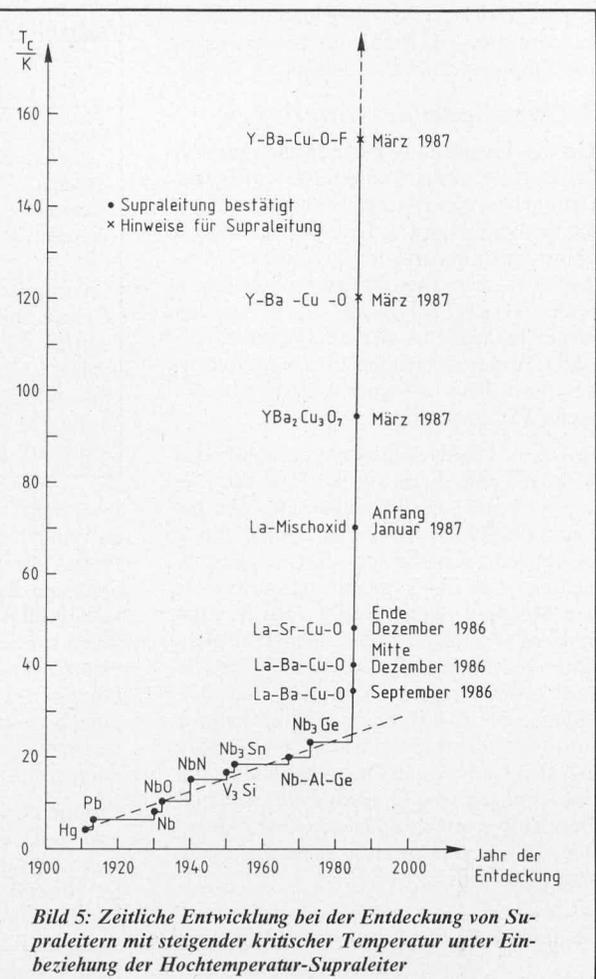


Bild 5: Zeitliche Entwicklung bei der Entdeckung von Supraleitern mit steigender kritischer Temperatur unter Einbeziehung der Hochtemperatur-Supraleiter

ramiken bei Temperaturen von 35 bis 40 K supraleitend werden. Damit war der Existenzbereich der Supraleitung erheblich über den seit 1973 geltenden Höchstwert von 23,2 K bei Niob-Germanium hinausgetrieben. Dieser hohe Wert der Sprungtemperatur stellte in einschlägigen Kreisen eine Sensation dar. Folgerichtig erhielten Bednorz und Müller für ihre Entdeckung den Physik-Nobelpreis 1987.

Zunächst stieß diese Entdeckung auf erhebliche Skepsis. Dies änderte sich mit einer Tagung der Materials Research Society in Boston im Dezember 1986. Spätestens seit diesem Zeitpunkt begann eine intensive Periode physikalischer Festkörperforschung. Die dabei erzielten Ergebnisse überstürzten sich, so daß man zu deren Mitteilung von dem üblichen Weg der Verbreitung über wissenschaftliche Zeitschriften auf Tageszeitungen auswich. Die New York Times berichtete z.B. am 31. 12. 1986 über Sprungtemperaturen von 40 K bei $12 \cdot 10^8$ Pa ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$) in einer Lanthan-Barium-Kupfer-Oxid-Verbindung. Auf den Tagungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft vom 9. bis 13. 3. 1987 in Münster und der Amerikanischen Physikalischen Gesellschaft vom 16. bis 20. 3. 1987 in New York mußten Sondersitzungen eingerichtet werden, um dem riesigen Interesse nachzukommen.

In weiteren Experimenten wurde in der Lanthan-Barium-Kupfer-Oxid-Verbindung das Barium durch Strontium ersetzt. Für dieses System erhielt man bereits Ende Dezember 1986 Sprungtemperaturen zwischen 48 und 49 K. Schon am 2. 3. 1987 be-

richteten M. K. Wu u. a. in den Physical Review Letters über Hinweise für Supraleitung in einer Yttrium-Barium-Kupfer-Oxid-Keramik mit einer Sprungtemperatur von 93 K. Gegenüber der von Bednorz und Müller benutzten Lanthan-Barium-Kupfer-Oxid-Verbindung war hier also das Lanthan durch Yttrium ersetzt worden. Bei der Variation der Herstellungsparameter zur Erzeugung von Yttrium-Barium-Kupfer-Oxid-Keramiken erhielt man schon kurze Zeit später auch Supraleiter, deren Sprungtemperaturen bei 100 K und leicht darüber lagen. Diese neue Klasse der 100 K-Supraleiter darf heute als international abgesichert gelten.

Man kann davon ausgehen, daß eine weitere Erhöhung der Sprungtemperatur gelingen wird. So gibt es bereits Hinweise dafür, daß bei einer Yttrium-Barium-Kupfer-Fluorid-Oxid ($\text{Y} - \text{Ba}_2 - \text{Cu}_3 - \text{F}_2 - \text{O}_9$)-Verbindung eine Sprungtemperatur von 155 K vorliegt. An anderer Stelle wird von einem Y-Ba-Cu-O-System berichtet, dessen Sprungtemperatur sogar bei 240 K liegen soll. Diese hohen Werte für T_c können z. Z. jedoch noch nicht als bestätigt gelten. Entsprechendes gilt auch für erste Anzeichen, daß supraleitende Materialien oberhalb von 0°C gefunden worden sind. Die derzeitige Entwicklung läßt allerdings erwarten, daß Raumtemperatursupraleiter in den nächsten Jahren realisiert werden.

Für die Anwendung ist es zunächst einmal weniger wichtig, ob sich die Hinweise für Supraleiter mit Sprungtemperaturen deutlich oberhalb von 100 K bestätigen lassen.

Von Bedeutung ist dagegen, daß die Existenz von Supraleitern mit kritischen Temperaturen von 92–93 K abgesichert ist, so daß sich für den großtechnischen Einsatz der Supraleitung ganz neue Aspekte ergeben. Bei diesen Supraleitern kann der supraleitende Zustand durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff gewährleistet werden, da dessen Siedepunkt von 77,3 K etwa 15 K unter der kritischen Temperatur dieser neuen Supraleiter liegt. Die Kühlung mit flüssigem Stickstoff ist deutlich einfacher und billiger als die Kühlung mit flüssigem Helium.

So kostet die Herstellung von 1 l flüssigem Stickstoff ca. 0,70 DM, während zur Erzeugung von 1 l flüssigem Helium etwa 25,— DM anzusetzen sind. Dazu kommt noch, daß Helium selten und teuer ist und darüber hinaus eine geringe spezifische Verdampfungswärme besitzt, so daß viel Helium zum Abkühlen erforderlich ist. Auch hier besitzt Stickstoff mit seiner recht großen spezifischen Verdampfungswärme einen Vorteil. Außerdem ist der Unterschied zwischen Umgebungstemperatur und 90–100 K deutlich geringer als die Differenz zwischen Umgebungstemperatur und 4 K, so daß bei Verwendung von Hochtemperatursupraleitern erheblich weniger Kälteverluste auszugleichen sind. Für die Einkühlung von Niob-Germanium mit der bis 1986 höchsten Sprungtemperatur von 23,3 K läßt sich zwar im Prinzip auch flüssiger Wasserstoff einsetzen. Dem steht jedoch entgegen, daß Wasserstoff hochexplosiv ist. Daher ist einsichtig, welcher große Fortschritt mit der Entwicklung von

Supraleitern erreicht wurde, deren Sprungtemperaturen oberhalb des Siedepunktes von flüssigem Stickstoff liegen.

3. Supraleitende Materialien

Mit der Entdeckung der Supraleitung am Quecksilber durch Kamerlingh Onnes war erstmals ein elektrischer Leiter ohne ohmschen Widerstand gefunden, bei dessen Verwendung der absolut verlustfreie Transport des elektrischen Stromes möglich war. Während der folgenden Jahre wurden mehr als tausend weitere Supraleiter entdeckt. Außer einigen metallischen Elementen waren dies v. a. Legierungen und metallische Verbindungen.

In Tabelle 1 sind die meisten supraleitenden Elemente mit ihren zugehörigen Sprungtemperaturen zusammengestellt, die bei Normaldruck in die supraleitende Phase übergehen. Zum einen darf festgestellt werden, daß die Supraleitung gerade bei den Metallen relativ häufig auftritt. Zum anderen fällt auf, daß die Edelmetalle nicht unter den Supraleitern zu finden sind. So zeigt etwa hochreines Gold bei einer Abkühlung bis zu 0,01 K keine Supraleitung. Insoweit war es ein glücklicher Umstand, daß sich Kamerlingh Onnes bei seinen Untersuchungen vom Gold abwandte und auf Quecksilber umstieg. Letzteres war, wie bereits erwähnt, leichter in hochreinem Zustand darstellbar.

Tabelle 1: Elemente, die unter Normaldruck Supraleitung zeigen

Element	Symbol	T_c K
Aluminium	Al	1,19
Beryllium	Be	0,026
Cadmium	Cd	0,55
Gallium	Ga	1,09
Quecksilber	Hg	4,15
Indium	In	3,40
Iridium	Ir	0,14
Lanthan	La	4,8
Molybdän	Mo	0,92
Niob	Nb	9,2
Osmium	Os	0,65
Protactinium	Pa	1,3
Blei	Pb	7,2
Rhenium	Re	1,7
Rutenium	Ru	0,5
Zinn	Sn	3,72
Tantal	Ta	4,39
Technetium	Tc	7,8
Thorium	Th	1,37
Titan	Ti	0,39
Thallium	Tl	2,39
Vanadin	V	5,3
Wolfram	W	0,012
Zink	Zn	0,9
Zirkon	Zr	0,55

Es gibt allerdings Hinweise dafür, daß auch reines Gold Supraleitung zeigt, und zwar bei 0,2 mK. Dazu wurden Untersuchungen an extrem verdünnten Legierungen der Edelmetalle durchgeführt. Ähnlich liegen die Verhältnisse für Kupfer und Silber, bei denen unter diesen Bedingungen Sprungtemperaturen von ca. 10^{-6} mK gefunden wurden. Alle Sprungtemperaturen der in Tabelle 1 genannten Elemente liegen jedenfalls unterhalb von etwa 10 K.

Tabelle 2: Elemente, die unter großem Druck in die supraleitende Phase übergehen

Element	Symbol	T_c K	p kbar
Arsen	As	0,5	120
Barium	Ba	5,1	> 140
Wismut	Bi	8,5	> 78
Cer.	Ce	1,7	> 50
Caesium	Cs	1,5	100
Germanium	Ge	5,4	> 110
Antimon	Sb	3,6	> 85
Selen	Se	6,9	> 130
Silicium	Si	6,7	> 120
Tellur	Te	4,5	> 43
Yttrium	Y	1,5-2,7	120-160

In Tabelle 2 sind solche Elemente genannt, die unter hohem Druck in die supraleitende Phase übergehen. Auch hier liegen die höchsten Sprungtemperaturen unterhalb von 10 K. Auf das in dieser Tabelle aufgeführte typisch einwertige Metall Cäsium sei explizit hingewiesen. Es ist auffällig, daß unter den einwertigen Metallen (Alkalimetalle) bis heute nur das Cäsium als Supraleiter nachgewiesen werden konnte, allerdings nur unter hohem Druck.

Cäsium besitzt wie alle Alkalimetalle ein relativ großes Atomvolumen. Darunter versteht man das Volumen, das einem Atom im Metallverband zur Verfügung steht. Eine entsprechende Untersuchung zeigt auch, daß nahezu alle Supraleiter im Bereich kleiner Atomvolumina liegen. Durch hohen Druck läßt sich das Atomvolumen merkbar verkleinern, so daß verständlich wird, wenn Elemente, die unter Normaldruck nicht supraleitend sind, unter hohem Druck in den supraleitenden Zustand übergehen. Unter hohen Drücken können bei den jeweiligen Substanzen allerdings Phasenumwandlungen auftreten, wobei sich möglicherweise wichtige Parameter für die Supraleitung ändern. Die Abhängigkeit der Supraleitung vom Atomvolumen kann daher noch nicht als endgültig geklärt gelten.

Supraleitung tritt bei metallischen Elementen nur auf, wenn die Zahl der Valenzelektronen zwischen 2 und 8 liegt. Diese Regel gilt im wesentlichen auch für Verbindungen, wobei gewisse Einschränkungen zu beachten sind. So kann die durchschnittliche Anzahl der Valenzelektronen sowohl etwas kleiner als 2 als auch etwas größer als 8 sein.

Ferromagnetische Materialien – Eisen, Kobalt und Nickel – können übrigens wegen ihres starken Magnetismus nicht supraleitend werden.

Erheblich größer ist die Zahl der supraleitenden Legierungen und Verbindungen, deren Zahl deutlich über 1000 liegt. Einen Ausschnitt aus dieser Gruppe der Supraleiter zeigt Tabelle 3. Zum einen erkennt man, daß unter diesem Supraleitungstyp erstmals Vertreter auftauchen, deren Sprungtemperaturen oberhalb von 10 K liegen. Zum anderen findet man hier Verbindungen, bei denen beide Komponenten keine Supraleitung zeigen. Ein Vertreter dieses letztgenannten Typs ist z. B. Kupfersulfid

Tabelle 3: Beispiele für Verbindungen, die unter Normaldruck Supraleitung zeigen

Substanz	T_c K
CuS	1,6
Bi ₂ Cs	4,75
BiNa	2,25
V ₃ Ge	6,0
V ₃ Ga	14,2
V ₃ Si	17,1
Nb ₃ Au	11,0
Nb ₃ Sn	18,0
Nb ₃ Ge	23,2

(CuS) mit einer Sprungtemperatur von $T_c = 1,6$ K.

Für Legierungen spielt das seltene Metall Niob (Nb) seit 1930 eine wichtige Rolle. Insbesondere die Niob-Zinn-, Niob-Zirkon- und Niob-Tantal-Legierungen eignen sich besonders gut für technische Anwendungen. Die höchste Sprungtemperatur wurde 1973 für die Legierung Niob-Germanium erreicht, und zwar mit einer kritischen Temperatur von $T_c = 23,3$ K. Dieser höchste Wert einer kritischen Temperatur hatte bis 1986 Bestand.

Trotz intensiver Forschung gelang es in den Jahren nach 1973 zunächst nicht, Materialien zu finden, die eine höhere kritische Temperatur besitzen. Erst die Abkehr von bis dahin gültigen Vorstellungen führte aus der Situation heraus, daß bei $T_c = 23,3$ K eine obere Grenze der Sprungtemperatur vorzuliegen schien. So war man ungefähr 75 Jahre davon ausgegangen, Supraleiter nur unter solchen Materialien zu suchen, die auch bei Normaltemperatur besonders gute Leiter sind. Der Durchbruch gelang Mitte 1986 mit der Berücksichtigung von Oxiden, die bei Normaltemperatur weniger gute Leiter sind. Damit konnten die sog. Hochtemperatur-Supraleiter realisiert werden. Im Gegensatz zu diesen neuen Supraleitern bezeichnet man die in den Tabellen 1-3 aufgeführten Supraleiter mit Sprungtemperaturen bis ca. 23 K als klassische Supraleiter.

Alle während der letzten Monate bekanntgewordenen oxidischen Hochtemperatur-Supraleiter sind Keramiken, wovon einige Beispiele in Tab. 4 zusammengestellt sind.

Tabelle 4: Beispiele für keramische Mischoxide, die Hochtemperatursupraleitung zeigen

Nr.	Substanz	T_c /K
1	La _{0,2} Ba _{1,0} Cu O _{1,4}	20
2	La _{1,9} Ba _{0,1} Cu O ₄	33
3	La _{0,8} Ba _{0,2} Cu O _{2,7}	34
4	La _{1,7} Ba _{0,3} Cu O _{3,7}	35
5	La _{1,85} Ba _{0,15} Cu O ₄	35
6	La _{1,8} Sr _{0,1} Ba _{0,1} Cu O ₄	35
7	La _{1,925} Sr _{0,075} Cu O ₄	36
8	La _{1,9} Sr _{0,1} Cu O ₄	38
9	La _{1,8} Sr _{0,2} Cu O ₄	42
10	YBa ₂ Cu ₃ O ₇	92
11	YBa ₂ Cu ₃ O _{6,5}	105
12	YBa ₂ Cu ₃ O ₅ F ₂	90
13	YBa ₂ Cu ₃ O ₆ F ₁	100

Dabei ist die unter der laufenden Nr. 1 genannte Substanz nicht den Hochtemperatursupraleitern zuzurechnen. Diese Substanz wurde bei den ersten 5 Proben der Tab. 4 lediglich berücksichtigt, um aufzuzeigen, wie empfindlich die kritische Temperatur T_c von der Zusammensetzung der beteiligten gleichen Elemente abhängt. Die ersten 5 Substanzen gehören alle dem La-Ba-Cu-O-System an. Entsprechendes gilt auch für die folgenden Substanzen des La-Sr-Cu-O-Systems (Nr. 6–9), des Y-Ba-Cu-O-Systems (Nr. 10–11) und des Y-Ba-Cu-O-F-Systems (Nr. 12–13).

Als Ausgangssubstanzen für die Herstellung dieser Supraleiter sind extrem reine und getrocknete Oxide bzw. Carbonate folgender Materialien zu benutzen: Lanthan-Oxid (La_2O_3), Yttrium-Oxid (Y_2O_3), Kupfer-Oxid (CuO), Barium-Oxid (BaO), Barium-Carbonat (BaCO_3), Barium-Oxid (BaO_2), Strontium-Oxid (SrO) und Strontium-Carbonat (SrCO_3). Die Forderungen an die Reinheit dieser Ausgangssubstanzen liegen bei 99,9 % und höher. Diese Substanzen werden im erforderlichen Verhältnis in einem Mörser gleichmäßig zerrieben. Anschließend wird dieses Pulver in Tablettenform (pellet) gepreßt (einige kbar Druck). Dann werden diese Tabletten an Luft ca. 40 h auf einer Temperatur von etwa 1000°C gehalten. Nach diesem Sinterungsprozeß werden die Tabletten erneut zerkleinert, zerrieben, gepreßt und gesintert. Die so erhaltenen Proben werden schließlich unter reinem Sauerstoff bei ca. 900°C geblüht.

Zur Herstellung eines Hochtemperatur-Supraleiters in der Zusammensetzung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ mit einer Sprungtemperatur von ca. 92 K in Tablettenform ($r \approx 6$ mm, Dicke ≈ 2 mm) kann man auch folgenden vereinfachten Herstellungsprozeß verwenden – allerdings ohne Gewähr. Die Ausgangssubstanzen Y_2O_3 , BaO , CuO werden im Verhältnis der oben angegebenen Stöchiometrie in einem Mörser gut zerrieben und anschließend etwa 10–12 Stunden auf einer Temperatur um 950°C gehalten. Danach wird die Probe langsam abgekühlt. Dabei sollte sich ein anthrazitfarbenes Pulver gebildet haben, das bereits Supraleitungseigenschaften besitzt. Wenn dagegen zu schnell abgekühlt wird, sieht das Pulver grün aus und ist dann ein Halbleiter (Y_2BaCuO_5). Zur Verbesserung der Supraleitungseigenschaften kann in einem zweiten Schritt das Pulver erneut zerrieben, in Tablettenform gepreßt und nochmals mehrere Stunden bei 950°C geheizt werden. Der Heizungsprozeß sollte möglichst in einer reinen Sauerstoffatmosphäre erfolgen. Anschließend ist die Probe wieder langsam abzukühlen. Auf die exakten Werte der Zeiten und Temperaturen scheint es nicht anzukommen. Anstelle von BaO kann auch BaCO_3 als Ausgangsmaterial verwendet werden.

Im Moment kennt man im wesentlichen zwei Klassen keramischer Hochtemperatur-Supraleiter. Die erste Gruppe besitzt die Zusammensetzung $(\text{La}, \text{X})_2\text{CuO}_4$. Für X kann dabei Calcium (Ca), Strontium (Sr) oder Barium (Ba) eingesetzt werden. Ein Repräsentant dieser Gruppe ist die Verbindung $(\text{La}, \text{Ba})_2\text{CuO}_4$, an der Bednorz und

Müller erstmalig das Phänomen der Supraleitung bei einer Temperatur von etwa 30 K entdeckten. Die höchste kritische Temperatur für einen Repräsentanten dieser Klasse wurde für die Verbindung $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ mit $T_c = 42$ K gemessen.

In der anderen Gruppe sind alle Verbindungen mit der Beziehung $\text{XBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ zusammengefaßt. X steht dabei für Yttrium (Y) sowie für fast alle Seltenen Erden (Lanthaniden). Mehrere dieser Verbindungen besitzen Sprungtemperaturen von ca. 90 K, darunter auch die von Wu u. a. gefundene Verbindung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ mit $T_c = 92$ K. Die Gitterstruktur der neuen keramischen Hochtemperatur-Supraleiter beider Gruppen ist derjenigen des Minerals Perowskit (CaTiO_3) ähnlich.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß Hochtemperatur-Supraleitung oberhalb des Siedepunktes von flüssigem Stickstoff im La-Ba (Sr)-Cu-O- und im Y-Ba-Cu-O-System beobachtet wird. Dabei können sowohl Lanthan als auch Yttrium durch die meisten Elemente der Seltenen Erden ersetzt werden. Dies sind vor allem Neodym (Nd), Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Ytterbium (Yb) und Lutetium (Lu). Die vielfachen Hinweise über die Beobachtung von Sprungtemperaturen mit Werten deutlich oberhalb von 100 K müssen z. Z. dahingehend relativiert werden, daß zwar Widerstandsanomalien, nicht aber die Erzeugung von Dauerströmen bzw. die Beobachtung des Meißner-Ochsenfeld-Effektes nachgewiesen wurden (vgl. die folgenden Ausführungen unter 4.2). Erst der Nachweis der letztgenannten Effekte darf als eindeutige Bestätigung der Supraleitung gesehen werden.

Der qualitative Nachweis der Supraleitung eines Hochtemperatur-Supraleiters aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ läßt sich sehr einfach, aber eindrucksvoll zeigen. Man benötigt dazu lediglich ein Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff, eine supraleitende Probe aus Yttrium-Barium-Kupfer-Oxid, deren Herstellung weiter oben beschrieben wurde, sowie einen Ring-Permanentmagneten. Dieser Ringmagnet kann z. B. von der Firma Permag, 8033 Planegg-Steinkirchen, Robert-Koch-Str. 2, zum Stückpreis von ca. 50,— DM bezogen werden. Er besteht aus Vakomax 145 (SmCo_5) und hat folgende Daten: $R = 14$ mm, $r = 5,5$ mm und $H = 5,5$ mm. Innerhalb des Ringmagneten sollte sich nach Möglichkeit ein Eisenkern befinden.

Mit Hilfe von Abb. 6 soll nun der qualitative Nachweis der Supraleitung eines Hoch-

temperatursupraleiters diskutiert werden.

Wird eine $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Probe, für deren Temperatur $T_{\text{Probe}} > T_c$ gilt, auf den Pol des Ringmagneten gesenkt, so bleibt sie auf diesem liegen. Dieses Verhalten ist in der linken Hälfte der Abb. 6 dargestellt. Taucht man dagegen diese Probe mit Hilfe einer Plastikpinzette in flüssigen Stickstoff und kühlt sie dabei auf 77 bis 80 K ab, ergibt sich ein anderes Bild. Beim Absenken der kalten Probe auf den Pol des Permanentmagneten werden in der Probe Wirbelströme induziert. Solange die Proben temperatur kleiner als die kritische Temperatur T_c ist, fließen die induzierten Ströme als Dauerströme weiter, da dann $R = 0$ gilt und die Probe supraleitend ist. Diese supraleitenden Abschirmströme erzeugen nach der Lenz'schen Regel eine abstoßende Kraft. Dadurch wird die Probe so weit nach oben getrieben, bis sich die abstoßende Kraft und die Gewichtskraft der Probe das Gleichgewicht halten. Die Probe schwebt! Dieser Zustand ist in der rechten Hälfte der Abb. 6 gezeigt.

Solange die Proben temperatur kleiner als die kritische Temperatur ist, schwebt die Probe über dem Pol des Ringmagneten. Bei zunehmender Erwärmung der Probe sinkt diese wieder langsam ab, bis sie sich für $T_{\text{Probe}} \geq T_c$ auf den Pol des Ringmagneten absetzt. Dann gilt wieder $R \neq 0$, so daß die induzierten Supraströme schnell abklingen. Für eine $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Probe mit einer Masse von etwa 1 g läßt sich der schwebende Zustand über dem Pol eines Ringmagneten mit einer Kraftflußdichte B von ungefähr 0,3 Tesla ca. 30 s aufrechterhalten.

Das Kernforschungszentrum Karlsruhe hat auf seinem Technologietransferstand während der Internationalen Industriemesse in Hannover im April 1987 einen schwebenden Supraleiter aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ über zwei Wochen ununterbrochen demonstriert. Dazu wurde der Pol des Ringmagneten mit einem Schwimmer aus Styropor einige mm oberhalb der Oberfläche von flüssigem Stickstoff fixiert. Die supraleitende Probe schwebte dann 9–10 mm über der Oberfläche des flüssigen Stickstoffs.

Im weiteren Verlauf dieser mehrteiligen Artikelserie werden die Grunderscheinungen der Supraleitung (Messung von Widerstandsanomalien, das Verhalten von Supraleitern in Magnetfeldern sowie die Existenz kritischer Ströme), die physikalische Deutung des Phänomens Supraleitung und praktische Anwendungsbeispiele beschrieben.

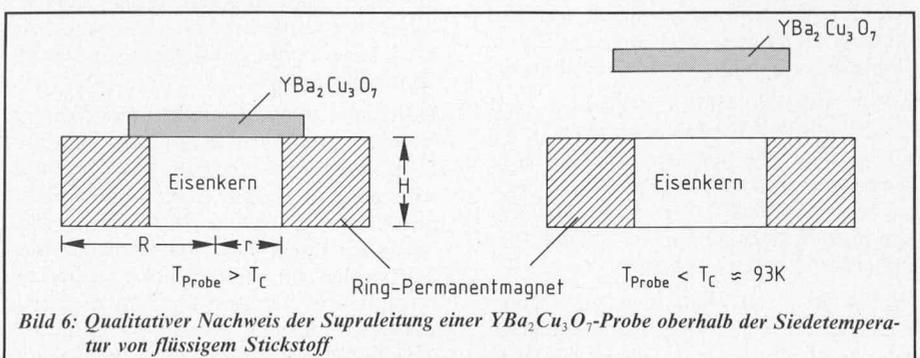


Bild 6: Qualitativer Nachweis der Supraleitung einer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Probe oberhalb der Siedetemperatur von flüssigem Stickstoff