

# Supraleitung - Strom ohne Widerstand

Teil 5

**Die mehrteilige Artikelserie zum Thema Supraleitung wird fortgesetzt mit einem Beitrag zum grundsätzlich andersartigen Verhalten der Elektronen bei Supraleitung (Cooper-Paare). Die dieser Theorie zugrundeliegende Idee liefert auch eine qualitative Erklärung der Eigenschaften eines Supraleiters, wobei insbesondere das Zustandekommen des Nullwiderstandes beim Unterschreiten der kritischen Temperatur  $T_c$  verständlich wird.**

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

## 5.2 Supraleitung

Solange sich ein Metall im normalleitenden Zustand befindet, bewegen sich alle Leitungselektronen völlig unabhängig voneinander, allerdings mit der Einschränkung, daß die gemäß Pauli-Prinzip erlaubten Zustände für die Leitungselektronen sämtlich nur einmal besetzt sein dürfen. Unterhalb der Sprungtemperatur  $T_c$  tritt plötzlich eine Kopplung zwischen zwei Elektronen auf. Bedingt durch diese Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen bewegen sich diese nicht mehr unabhängig voneinander. Dieser mikroskopische Mechanismus kann nur mit Hilfe der Quantenmechanik verstanden werden. Die entsprechende Theorie wurde von J. Bardeen, L. Cooper und J. Schrieffer 1957 publiziert und in den folgenden Jahren auch nach ihnen benannt (BCS-Theorie). Bardeen, Cooper und Schrieffer erhielten 1972 für ihre Theorie der Supraleitung den Nobelpreis für Physik.

Die genannten Elektronenpaare werden auch als Cooper-Paare bezeichnet. Entsprechend der Theorie der Supraleitung beträgt der mittlere Abstand zwischen den Elektronen eines Cooper-Paares etwa  $10^{-6}$  m. Elektronen im supraleitenden Zustand bewegen sich nicht mehr unabhängig voneinander wie im Normalzustand, sondern sie treten paarweise als Cooper-Paare auf. Diese Cooper-Paare tragen den durch keinen Widerstand gebremsten Strom. Man kann daher auch sagen, daß das Zustandekommen des Supraleitungsstroms durch einen höheren Ordnungsgrad gekennzeichnet ist im Vergleich zum Strom im normalleitenden Zustand. Die Elektronen des Supraleitungsstroms bewegen sich paarweise geordnet im Gegensatz zur voneinander völlig unabhängigen Bewegung der Einzelelektronen des Normalleitungsstroms.

Im wesentlichen beschreibt diese Theorie auch die neuen keramischen Hochtem-

peratursupraleiter, wobei im Detail noch unterschiedliche Modellansätze für die Elektronenpaarbildung existieren.

Da sich Elektronen aufgrund ihrer gleichen Ladung nach dem Coulombschen Gesetz abstoßen, ist eine anziehende Kraft zwischen zwei Elektronen auf den ersten Blick nicht einzusehen. Man kann dazu folgende Vorstellung entwickeln. Die positiven Atomrümpfe des Gitters sind nicht fest an ihre Ruhelagen gebunden, sondern können aus dieser Ruhelage ausgelenkt werden. Dies kann einmal durch die temperaturbedingte Schwingungsbewegung erfolgen. Dieser Beitrag wird mit abnehmender Temperatur immer kleiner. Zum anderen können die positiven Atomrümpfe durch ein Elektron aus ihrer Normallage angezogen werden, wobei das Gitter durch die negative Ladung der Elektronen polarisiert wird. Entsprechendes kann man sich auch für ein zweites Elektron vorstellen. Die das Elektron umgebenden positiven Atomrümpfe schirmen dabei einmal die negative Ladung des Elektrons ab, so daß die abstoßende Kraft zwischen zwei Elektronen im Gitter weitgehend kompensiert wird. Andererseits bedeutet die Polarisierung des Gitters gegenüber einer gleichmäßigen Verteilung der positiven Ladungen eine Anhäufung von positiver Ladung in der Umgebung der polarisierenden negativen Ladung des Elektrons. Man spricht dann von einem Polaron. Darunter versteht man die Polarisierung des Gitters durch ein Elektron. Die positiven Atomrümpfe rücken dabei gegenüber ihrer Normallage zusammen. Ein zweites Elektron mit seiner Polarisierung bemerkt die Polarisierung des ersten Elektrons. Daraus resultiert eine anziehende Kraft zur Stelle der Polarisierung und damit zum ersten Elektron und umgekehrt. Insgesamt ergibt sich daher eine anziehende Wechselwirkungskraft zwischen zwei negativ geladenen Elektronen über die beschriebene Polarisierung des Gitters.



**Bild 31: Deformation eines Kristallgitters mit resultierender Anziehung von zwei Elektronen (Cooper-Paar).**

Diese Überlegung ist in Abbildung 31 veranschaulicht. Dort ist zum einen die zweidimensionale Anordnung eines regelmäßigen Kristallgitters gezeichnet, so daß nur eine Gitterebene der räumlichen Kristallstruktur erkennbar ist. Außerdem sind aus der Vielzahl von frei beweglichen Elektronen willkürlich nur zwei Elektronen herausgegriffen, um das Prinzip der polaronischen Anziehung zwischen zwei negativ geladenen Elektronen möglichst übersichtlich zu demonstrieren. Man erkennt, daß die die Elektronen umgebenden positiven Atomrümpfe etwas aus ihrer Ruhelage herausgerückt werden. Jedes der beiden Elektronen kann nun mit seiner Polarisierung diejenige des anderen Elektrons bemerken, da die jeweilige Polarisierung gegenüber der gleichmäßigen Verteilung der positiven Atomrümpfe eine Anhäufung von positiver Ladung in der Nähe der polarisierenden negativen Elektronen bedeutet. Daher ergibt sich für beide Elektronen eine Anziehung in Richtung des anderen. Als Ergebnis erhält man also eine anziehende Wechselwirkungskraft zwischen zwei sich primär abstoßenden Elektronen über die Deformation bzw. Polarisierung des Gitters.

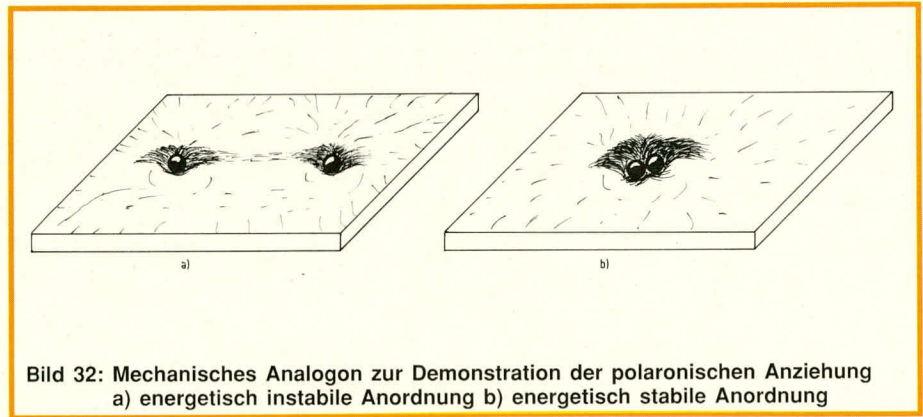
Der eben beschriebene Sachverhalt kann auch makroskopisch veranschaulicht werden. Dazu bedient man sich eines mecha-



nischen Analogons. So kann das elastische und damit deformierbare Kristallgitter der positiven Atomrümpfe mit Hilfe einer elastischen Haut (z. B. eine Gummimembran) oder aber auch mit Hilfe der Oberfläche einer Flüssigkeit dargestellt werden. Diese Veranschaulichung ist in Abbildung 32 angedeutet. Wenn man etwa eine kleine Glaskugel mit dem Radius von  $r = 1 \text{ mm}$  auf eine Glycerinoberfläche legt, so bleibt dieses Kügelchen auf der Oberfläche liegen, ohne unterzugehen. Allerdings wird dabei die Oberfläche etwas eingedrückt – es bildet sich ein „Polaron“. Das Eindringen der elastischen Oberfläche entspricht dabei der Deformation des Gitters der positiven Atomrümpfe durch ein Elektron. Legt man nun ein zweites Glaskügelchen auf die Oberfläche, so wird es die Oberfläche ebenfalls eindrücken. Wenn die Kügelchen genügend weit voneinander entfernt sind, wird jedes Kügelchen für sich die Membran deformieren. Für nicht zu große Entfernungen der beiden Kügelchen auf der Oberfläche der Membran werden die Kügelchen jedoch aufeinander zulaufen, bis sie zusammenkleben und in einer gemeinsamen Mulde liegen (Anziehung zwischen zwei Polaronen). In diesem Zustand werden beide Kügelchen tiefer als jedes für sich eindrücken. Dies bedeutet aber, daß sie im Schwerfeld der Erde eine geringere potentielle Energie besitzen. Daraus resultiert schließlich eine Abnahme der Gesamtenergie des Systems aus Membran und Kügelchen.

Der Übergang vom Anfangszustand in den Endzustand wird durch eine Schwingung der Membran herbeigeführt, wobei der Energieunterschied zwischen beiden Zuständen durch die schwingende Oberfläche der Flüssigkeit über Reibungseffekte in Wärme umgewandelt wird. Mit dieser Betrachtung läßt sich also zeigen, daß zwischen zwei Kügelchen eine anziehende Wechselwirkungskraft existiert, die über die schwingende Membran zustande kommt. Diese Vorstellung führt daher zu einem energetisch besonders günstigen Zustand mit minimaler Oberflächenenergie für zwei auf der Membran eng beieinanderliegende Kügelchen in einer einzigen Mulde. Dieser Sachverhalt kann auch so gedeutet werden, daß das Kügelchenpaar einen gebundenen Zustand repräsentiert, der energetisch günstiger ist als zwei voneinander unabhängige – nicht gebundene – Kügelchen.

Bei der bisherigen Betrachtung konnte demonstriert werden, daß sich über elastische Deformationen eine anziehende Wechselwirkungskraft realisieren läßt. Nun besitzen die Elektronen – wie bereits erwähnt – im Metall erhebliche Geschwindigkeiten. Daher kann die bisherige stati-



**Bild 32: Mechanisches Analogon zur Demonstration der polaronischen Anziehung**  
a) energetisch instabile Anordnung b) energetisch stabile Anordnung

sche Betrachtung nur als Einstieg für die angesprochene Problematik dienen. In der Praxis ist zu berücksichtigen, daß die sich schnell bewegenden Elektronen das Gitter längs ihres Weges polarisieren. Von besonderer Wichtigkeit ist dabei, mit welcher Geschwindigkeit das Gitter seinerseits der polarisierenden Wirkung eines Elektrons folgen kann. So wird von Bedeutung sein, wie schnell die Atomrümpfe aus ihrer Normallage herausgelenkt werden können. Dabei wird die Masse der Rumpffionen eine wesentliche Rolle spielen. Gitterionen mit großer Masse werden wegen ihrer größeren Trägheit der polarisierenden Wirkung eines vorbeifliegenden Elektrons weniger schnell folgen können als Gitterionen mit geringerer Masse. Je größer die Masse der Atomrümpfe ist, desto langsamer werden sie um ihre Ruhelage schwingen können, so daß ein sich schnell bewegendes Elektron kaum polarisierend wirken kann. Umgekehrtes Verhalten zeigen dementsprechend Gitterionen mit geringerer Masse. Die massenabhängige Eigenfrequenz des Gitters ist daher ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung zweier Elektronen untereinander, da die anziehende Kraft zwischen zwei Elektronen um so größer wird, je größer die von ihnen hervorgerufene Polarisation ist. Da Substanzen mit großer Atommasse der Gitterionen eine geringere Wechselwirkung mit Elektronen zeigen, erfolgt auch der Übergang in den supraleitenden Zustand bei niedrigeren Temperaturen. Insgesamt läßt sich daraus folgern, daß die kritische Temperatur  $T_c$  für den Übergang aus dem normalleitenden in den supraleitenden Zustand mit wachsender Masse der Rumpffionen sinkt. Dieser Zusammenhang wird durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt (Isotopeneffekt).

Zusammenfassend kann daher gesagt werden, daß die Elektronen eines Supraleiters durch Gitterschwingungen zu Paaren gebunden werden. Vorstellungsmäßig geht man dabei davon aus, daß ein Elektron durch seine elektrische Ladung das Gitter etwas deformiert. Dabei wird eine Gitterschwingung angeregt, wodurch das

andere Elektron ein wenig angezogen wird. Die anziehende Wechselwirkung zwischen den Leitungselektronen in einem Metall kommt also dadurch zustande, daß die Elektronen über das Ionengitter sog. Phononen – das sind elementare Schwingungsformen des Gitters – austauschen. Diese Phononen heißen auch Schallquanten. Daher können Elektronen miteinander über Phononen wechselwirken. Diese Wechselwirkung kann unter bestimmten Bedingungen, wie sie in Supraleitern vorliegen, so groß sein, daß sie die abstoßende Kraft von zwei gleichgeladenen Elektronen aufgrund der Coulombkraft überwiegt. Daraus resultiert der energetisch günstigere Zustand für zwei aneinander gebundene Elektronen. Diese Paarkorrelation ist die Grundlage für die mikroskopische (atomistische) Theorie der Supraleitung.

Allerdings muß hier einschränkend festgehalten werden, daß bei diesen Überlegungen eine strenge Teilchenvorstellung (Teilchenmodell) benutzt wurde. Insbesondere die bereits erwähnte große Ausdehnung der Elektronenpaare von etwa  $10^{-6} \text{ m}$  macht deutlich, daß sich bei einer normalen Elektronendichte in Metallen von etwa  $10^{28} \text{ m}^{-3}$  wohl kaum benachbarte Elektronen zu Paaren binden. Vielmehr bringt es die verhältnismäßig große Ausdehnung der Paare mit sich, daß sich viele Paare ausdehnungsmäßig überlappen. Daher dürfen von einer korrekten Beschreibung die Leitungselektronen eines Metalls nicht als lokalisierte Kügelchen angesehen werden, sondern als Wellen, die sich über den ganzen Kristall ausdehnen können (Wellenbild). Dementsprechend bilden nicht benachbarte Elektronen ein Paar, sondern eben die angesprochenen über den ganzen Kristall ausgedehnten Wellen mit gleicher Wellenlänge und entgegengesetzter Ausbreitungsrichtung. Diese quantenmechanische Betrachtung ist relativ abstrakt und wird daher hier nicht weiterverfolgt, da sich auch mit dem Teilchenmodell die wesentlichen Merkmale der Supraleitungstheorie veranschaulichen lassen.

Als Konsequenz der Paarkorrelationen der Leitungselektronen im supraleitenden

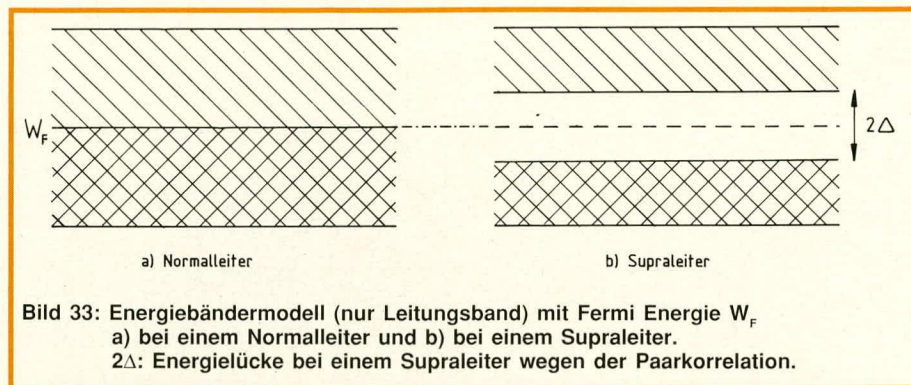


Zustand entsteht im Leitungsband eine Energielücke  $2\Delta$  bei der Fermi-Energie  $W_F$ . Dabei ist  $2\Delta$  die Bindungsenergie eines Cooper-Paares. Bei einem Normalleiter ist das Leitungsband teilweise gefüllt, und zwar bis zur Fermi-Energie  $W_F$ . Anhand von Abbildung 33 wird dieser Zusammenhang verdeutlicht. Da – wie früher erwähnt – vollbesetzte Valenzbänder zur Leitung nicht beitragen, sind in dieser Abbildung nur noch die Leitungsbande für einen Normalleiter und einen Supraleiter wiedergegeben. Man erkennt, daß im Normalleiter Elektronen mit  $W \approx W_F$  auch mit minimaler Zusatzenergie höher gelegene und frei zugängliche Energieniveaus einnehmen können. Dagegen ergibt sich bei einem Supraleiter in der Umgebung von  $W_F$  eine Energielücke, die man auch als verbotenes Band innerhalb des Leitungsbandes interpretieren kann. Diese Energielücke ist die Folge der Korrelation der Supraleitungselektronen. Daher gibt es eine minimale Energie, die zum Aufbrechen eines Cooper-Paares notwendig ist. Diese minimale Energie wird mit  $2\Delta$  bezeichnet und heißt Energielücke. Bei hinreichend tiefen Temperaturen reicht die thermische Energie der Elektronen nicht aus, um die Energie  $2\Delta$  aufzubringen und somit die Cooper-Paare aufzubrechen. Dann können die Elektronen nicht mehr an den Gitterbausteinen gestreut werden, so daß letztlich Supraleitung resultiert.

Wie schon erwähnt, hat ein Cooper-Paar in einem reinen Supraleiter eine mittlere Ausdehnung von etwa  $10^{-6}$  m. Dagegen beträgt der mittlere Abstand von zwei Leitungselektronen nur ca.  $10^{-10}$  m. Daher ist die Ausdehnung der Cooper-Paare groß gegenüber dem mittleren Abstand von zwei Leitungselektronen, so daß sich die Cooper-Paare extrem überlappen. Aus den genannten Daten folgt, daß innerhalb eines Cooper-Paares bis zu  $10^4$  andere Elektronen liegen, die ebenfalls paarweise gebunden sind. Daraus läßt sich ableiten, daß die einzelnen Paare nicht unabhängig voneinander sind. In der Tat ergeben sowohl Theorie als auch experimenteller Befund, daß die Paare ihrerseits ebenfalls stark korreliert sind.

Im Gegensatz zu freien Elektronen gilt für Cooper-Paare das gemäß Pauli-Prinzip existierende Verbot der mehrfachen Besetzung von Energiezuständen nicht. Alle Cooper-Paare besitzen im supraleitenden Zustand denselben Gesamtimpuls. Dies bedeutet in der Sprache der Quantenmechanik, daß sich alle Cooper-Paare in einem einzigen quantenmechanischen Zustand befinden, was für frei bewegliche Elektronen wegen des Pauli-Verbots unmöglich ist.

Im Teilchenbild kann man dies wie folgt erklären: Die einzelnen Elektronen kön-



nen jeweils individuelle Bahnen beschreiben, wobei aber der Schwerpunkt je zweier Elektronen dieselbe Bahn durchlaufen kann wie die Schwerpunkte anderer Elektronenpaare. Schließlich ist daher vorstellbar, daß sogar die Schwerpunkte sämtlicher Elektronenpaare dieselbe Bahn beschreiben. Gegenüber der voneinander unabhängigen Bewegung einzelner Elektronen stellt die Paarbildung zu einem Cooper-Paar eine höhere Ordnung dar. Ein noch höheres Ordnungsprinzip ist dann gegeben, wenn sich die Schwerpunkte aller Elektronenpaare auf der gleichen Bahn bewegen. Dieses Bild ergibt sich z. B. auf einem Tanzboden, wenn die einzelnen Tanzpaare die Tanzfläche umrunden. Jede Person beschreibt dabei ihre individuelle Bahn, während die Schwerpunkte aller Paare auf der gleichen Bahn umlaufen.

Mit Hilfe des angesprochenen Ordnungsprinzips kann die plötzliche Änderung des Widerstandes von einem endlichen Wert auf den Wert Null bei einem Supraleiter erklärt werden. Von Bestand ist diese Ordnung allerdings nur dann, wenn die Bindungskraft für die Cooper-Paare größer ist als die durch die Wärmebewegung bedingte aufbrechende Kraft. Diese Bindungskraft ist die Paarbindung über Gitterschwingungen (Phononen). Da diese Kraft jedoch nur sehr schwach ist, kann sie erst in der Nähe des absoluten Nullpunktes wirksam werden. Damit wird verständlich, daß die Supraleitung erst bei tiefen Temperaturen auftritt. Die Sprungtemperatur  $T_C$  wird größer, je stärker die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Gitterschwingungen ist. Gleichbedeutend damit ist allerdings auch, daß der Widerstand im normalleitenden Zustand schlechter wird. Damit wird verständlich, warum schlechte Normalleiter wiederum gute Supraleiter sind. Gerade bei metallischen Oxiden – wie bei den neuen keramischen Hochtemperatursupraleitern – ist die für die Supraleitung nötige Wechselwirkung der Elektronen mit dem Gitter besonders groß. Andererseits sind Oxide bei Normaltemperatur weniger gute Leiter.

Solange sich die Elektronen im gepaarten Zustand befinden, sind sie in einem

geordneten Zustand. Um sie aus diesem geordneten Zustand in einen anderen Zustand zu bringen – was zu einem endlichen elektrischen Widerstand führt –, muß man die Cooper-Paare aufbrechen. Dies ist nur durch Überwindung der oben erwähnten Energielücke möglich. Im Gegensatz zur verbotenen Energiezone eines Isolators wird hier mit der erwähnten Energielücke keine Leitunfähigkeit, sondern genau das Gegenteil – nämlich die Supraleitfähigkeit – erklärt.

Dieser plötzliche Übergang zwischen zwei ganz unterschiedlichen Zuständen bei einer bestimmten Temperatur ist auch bei anderen Vorgängen eine vertraute Erscheinung. So verfestigen sich z. B. Flüssigkeiten bei ganz bestimmten Temperaturen, oder aber Gase verflüssigen sich bei diesen charakteristischen Temperaturen. Diese schlagartigen Änderungen im Verhalten von Substanzen bei einer ganz bestimmten Temperatur zeigen ähnliche Charakteristika wie das sprunghaft andersartige Verhalten von Leitern beim Übergang vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand. Auch bei diesen Erscheinungen ändert sich im atomaren Bereich nichts anderes als die Temperatur bzw. die in der ungeordneten Bewegung der atomaren Teilchen steckende Energie. Dagegen bleiben die Kräfte, die zwischen den atomaren Teilchen wirken, dieselben. Nur ab einer bestimmten Temperatur können sie der ungeordneten Wärmebewegung plötzlich widerstehen und Bindungen zwischen den einzelnen Teilchen aufbauen. Aus der ungeordneten Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle ergibt sich schlagartig die Ordnung der einzelnen Bausteine in einem Kristall. Ähnlich muß man sich auch den Übergang vom normalleitenden Zustand in die supraleitende Phase vorstellen. Bei der Sprungtemperatur  $T_C$  gehen die vorher völlig unabhängig voneinander sich bewegendes Elektronen in gepaarte Zustände – Cooper-Paare – über.

In der folgenden Ausgabe werden im 6. Teil dieser Artikelserie die für die Anwendung wichtigen Josephson-Effekte beschrieben