Freie Universität Berlin Arnimallee 14 14195 Berlin

## Fortgeschrittenen praktikum-Auswertung

# Supraleitung

Erik Streb<br/>, Martin Kavalar $^{\dagger}$ 

15. Dezember 2007 Betreuer: Herr Dr. Denner

## Inhaltsverzeichnis

1	Einf	ührung	2
2	The	oretische Grundlagen	2
	2.1	Freies Elektronengas	2
	2.2	BCS-Theorie	2
		2.2.1 Energielücke	3
	2.3	Isotopeneffekt	3
	2.4	Meißner-Ochsenfeld-Effekt	3
		2.4.1 Londongleichung	4
	2.5	Supraleitertypen	5
	2.6	Thermodynamik	6
3	Vers	suchsaufbau	6
4	Dur	chführung	6
	4.1	Übergangstemperatur $T_c$	7
	4.2	Kritisches Magnetfeld $B_c$	7
	4.3	Theoretische Erwartungen	11

<sup>\*</sup>E-Mail: mail@erikstreb.de

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup>E-Mail: kavalar@gmail.com

5	Zusatzaufgaben														11									
	5.1	Frag	e (e).																					11
	5.2	Frag	e (f) .																					11
	5.3	Frag	e (g)				•	•				•						•						12
6	Schl	ussbo	emerk	ung																				12

## 1 Einführung

Bei sehr tiefen Temperaturen werden die meisten Metalle, viele Legierungen und schon bei nicht ganz so tiefen temperaturen keramikartige Isolatoren supraleitend, d. h. der elektrische Widerstand verschwindet. Dies geschieht bei einer für die Materialien charakteristischen Sprungtemperatur  $T_c$ . Im supraleitenden Zustand ändert sich außerdem sprunghaft die Wärmekapazität  $c_p$ . Desweiteren verhält sich das Material wie ein perfekter Diamagnet. Mit Hilfe der BCS-Theorie konnte das Phänomen der Supraleitung hinreichend erklärt werden.

## 2 Theoretische Grundlagen

#### 2.1 Freies Elektronengas

Um das Verhalten von Leitungselektronen in einem Festkörper zu beschreiben, bedient man sich des von Sommerfeld entwickelten Modells des freien Elektronengases, bei dem die Elektronen als ideales Gas betrachtet werden. Sie befinden sich in einem Potentialtopf, der über die physischen Grenzen des Festkörpers definiert wird und den die Elektronen bei Zimmertemperatur auch nicht verlassen können. Wechselwirkungen zwischen den Elektronen werden zunächst vernachlässigt. Die Verteilung der Elektronen liefert die Fermifunktion, da die Elektronen einen Spin besitzen, und somit fermiverteilt sind.

Bei T = 0 K besetzen die Elektronen alle Zustände der Fermikugel im k-Raum bis zur Fermienergie  $E_F$  (auch "Fermikante" genannt). Bei höheren Temperaturen weicht die Zustandsdichte an der Fermikante entsprechend der Fermiverteilung auf.

#### 2.2 BCS-Theorie

Im allgemeinen ist die Wechselwirkung zwischen zwei Leitungselektronen repulsiv. Es kann jedoch bei tiefen Temperaturen auch eine attraktive Wechselwirkung auftreten. Bewegt sich ein Elektron mit dem Wellenvektor k durch den Leiter, so deformiert es dabei durch Coulombwechselwirkung mit den Ionenrümpfen das Gitter. Dies erhöht lokal die positive Raumladungsdichte. Da die Ionen im Vergleich zu den Elektronengeschwindigkeiten sehr langsam relaxieren, sieht ein Leitungselektron, das genau den entgegengesetzten k-Vektor und einen entgegengesetzten Spin hat, also -k, eine positive Ladung. Diese kann die repulsive Wechselwirkung überkompensieren und somit zu einem gebundenen Zustand führen, dessen Energie geringer ist als die zweier ungebundener Leitungelektronen (man kann dies auch als Austausch eines virtuellen Phonons betrachten). Diesen gebundenen Zustand bezeichnet man als *Cooperpaar*, welche einen ganzzahligen Spin haben (Boson). Im Gegensatz zu den übrigen freien Elektronen (mit Spin  $\frac{1}{2}$ ) können Bosonen alle denselben Quantenzustand besetzen, was sie in diesem Falle auch tun, da alle Paare dieselbe Energie und denselben Spin haben. Man kann sie daher alle mit einer einzigen Wellenfunktion beschreiben. Legt man nun ein elektrisches Feld an, erhalten die Elektronen alle denselben Impuls bzw. nehmen alle dieselbe Energie auf. Somit fließt ein Strom ohne Widerstand, denn würden die Elektronen mit dem Gitter wechselwirken und Energie abgeben, befänden sie sich nicht mehr alle im selben Quantenzustand.

#### 2.2.1 Energielücke

Betrachtet man nun den Grundzustand eines supraleitenden Systems (T = 0 K), so sind alle Leitungselektronen in Cooperpaaren gebunden, da dieser Zustand den energetisch günstigsten darstellt. Nichtsdestotrotz wechseln die Cooperpaare stets zwischen Cooperpaar-Zuständen. Wechselwirkt ein Cooper-Elektron (mit dem Wellenvektor k) mit dem Gitter, so ändert sich der Wellenvektor zu k'. Das angeregte Phonon überträgt nun seine Energie an das Elektron -k, welches anschliessend in einen durch -k' charakterisierten Zustand übergeht. Damit dieser Prozess überhaupt stattfinden kann, muss der Cooperzustand k', -k' auch frei sein. Dies ist aber nur in einer dünnen Schale um die Fermikante der Fall.

Als Energielücke bezeichnet man die Differenz zwischen der Grundzustandsenergie eines Leiters im normalleitenden Zustand und der um die Bildungenergie eines Cooperpaares reduzierten Grundzustandsenergie, also derjenigen im supraleitenden Zustand.

#### 2.3 Isotopeneffekt

Die Sprungtemperatur  $T_c$ , also die Temperatur, bei der das Material in die supraleitende Phase übergeht, hängt von der Masse der das Gitter bildenden Atome ab. Dies stellten Maxwell und Reynolds im Jahr 1950 fest, als sie die Sprungtemperatur verschiedener Quecksilberisotope bestimmten. Dabei stellten sie fest, dass eine kleinere Masse eine höhere Sprungtemperatur zur Folge hat. Eine kleinere Masse hat ein größeres, elementares Phononenquant zur Folge. Demzufolge wächst die Energieschale um die Fermifläche, innerhalb derer der Austausch virtueller Phononen und somit auch Cooperpaarbildung stattfinden kann.

#### 2.4 Meißner-Ochsenfeld-Effekt

Befindet sich ein Leiter in einem Magnetfeld B, so wird dieser zunächst von B durchsetzt. Wird der Leiter abgekühlt, so wird bei Erreichen der Sprungtemperatur das Magnetfeld komplett aus der Probe herausgedrängt (siehe Abbildung 1). Dabei hängt  $T_c$  von B ab. Bei einem bestimmten Feld  $B_c$  wird  $T_c = 0$ . Umgekehrt hängt bei gegebener Temperatur T das kritische Magnetfeld  $B_c$  von dieser folgendermaßen ab:

$$B_c(T) = B_c(0) \left( 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2 \right) \tag{1}$$



Abbildung 1: Schmatische Darstellung des Meißner-Ochsenfeld-Effekts.

Ist das Magnetfeld herausgedrängt, so zirkulieren in einer sehr dünnen Schicht an der Oberfläche Ströme, die das Magnetfeld am Eindringen hindern.

#### 2.4.1 Londongleichung

Die Londongleichung resultiert aus einer heuristischen Betrachtungsweise des Phänomens der Supraleitung. Betrachtet man zunächst einen normalen Leiter, so gilt das ohm'sche Gesetz:

$$\vec{j} = \hat{\sigma}\vec{E} \tag{2}$$

Die Ladungsträger bewegen sich unter Einfluss eines konstanten elektrischen Feldes im Leiter. Die innere Reibung wird durch den ohm'schen Widerstand beschrieben.

Verschwindet nun der Widerstand ( $\sigma \to \infty$ ), so bewegt sich die Ladungsträger unter Einfluss eines elektrischen Feldes beschleunigt. Dieser Fall tritt bei einem Supraleiter auf. Es ergibt sich

$$q_s \vec{E} = \frac{\mathrm{d}m_s \vec{v}}{\mathrm{d}t} \tag{3}$$

Der Index s kennzeichnet die Eigenschaften der supraleitenden Ladungsträger. Die durch das elektromagnetische Feld erzeugte Kraft steht dabei im Gleichgewicht zur Trägheitskraft. Mit der Stromdichte  $j_s = n_s q_s \vec{v}$  und der Ladungsträgerkonzentration  $n_s$  ergibt sich für (3)

$$\vec{E} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \left( \frac{m_s \vec{j}}{n_s q_s^2} \right) \tag{4}$$

Substituiert man  $\Lambda = \frac{m_s}{n_s q_s^2}$ , so erhält man die sogenannte erste london'sche Gleichung

$$\vec{E} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \left( \Lambda \vec{j} \right) \tag{5}$$

welche die beschleunigte, reibungsfreie Bewegung von Ladungen im Supraleiter beschreibt.

Will man nun untersuchen, wie ein Magnetfeld auf die Bewegung der Ladungsträger wirkt, muss man das Induktionsgesetz betrachten:

$$\operatorname{rot}\vec{E} = -\frac{\mathrm{d}\vec{B}}{\mathrm{d}t} \tag{6}$$

Wir setzen nun (5) in (6) ein und erhalten die zweite london'sche Gleichung

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\mathrm{rot}\Lambda\vec{j} = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\vec{B}$$
(7)

$$\operatorname{rot}\Lambda \vec{j} = -B \tag{8}$$

Diese Gleichung besagt also, dass ein äußeres Magnetfeld im Supraleiter Kreisströme an der Oberfläche erzeugt, die aufgrund des nicht vorhandenen Widerstands bestehen bleiben und ein Gegenfeld induzieren. Dieses Gegenfeld kompensiert das äußere Magnetfeld. Die Gleichung (8) beschreibt also den bereits erwähnten Meißner-Ochsenfeld-Effekt.

Man kann die exponentiell abfallende Eindringtiefe des äußeren Magnetfeldes berechnen, die sogenannte london'sche Eindringtiefe. Sie beschreibt die Strecke in den Supraleiter hinein, nach der das äußere Magnetfeld auf  $\frac{1}{e}$  seines Wertes abgefallen ist.

#### 2.5 Supraleitertypen

Bei den Supraleitern unterscheidet man grundsätzlich zwischen verschiedenen Ausprägungen, die sich zumeist in der Sprungtemperatur  $T_c$  und vor allem durch ihr Verhalten unter Einfluss eines äußeren Magnetfeldes unterscheiden.

Unter Supraleitern erster Art versteht man Supraleiter, die ein durch den Meißner-Ochsenfeld-Effekt beschriebenes Verhalten an den Tag legen. Ein äußeres Magnetfeld wird so lange aus dem Volumen herausgedrängt, bis entweder ein Magnetfeld so groß wird (kritisches Feld  $B_c$ ), dass es die supraleitende Phase zerstört, oder die Stromdichte im Supraleiter so groß wird (kritische Stromdichte  $\vec{j}_c$ ), dass die supraleitende Phase zusammenbricht. Typische Vertreter dieser Art sind die meisten Metalle, wie auch die in unserem Versuch zu untersuchenden Elemente Zinn und Indium.

Supraleiter zweiter Art zeichnen sich dadurch aus, dass sie sich bis zu einem unteren kritischen Magnetfeld  $B_{c1}$  wie Supraleiter erster Art verhalten (Meißnerphase). Oberhalb dieses Magnetfeldes dringt magnetischer Fluss in den Supraleiter ein. Aus diesem von Null verschiedenen Magnetfeld im Supraleiter resultieren nun geschlossene Ringströme, genannt Fluss-Schläuche, welche sich periodisch anordnen und den Rest des Supraleiters von dem Magnetfluss sozusagen abschirmen. Es findet also noch Supraleitung statt, jedoch nur außerhalb der Fluss-Schläuche. Ein Minimum der freien Enthalpie wird erreicht, wenn sich die Fluss-Schläuche an den Eckenpunkten gleichseitiger Dreiecke anordnen. Ab einem oberen kritischen Feld  $B_{c2}$  bricht diese sogenannte Shubnikov-Phase zusammen, das Feld durchdringt das Material vollständig und die supraleitende Phase bricht zusammen. Ein Beispiel für Supraleiter zweiter Art sind Hochtemperatursupraleiter wie zum Beispiel Yttrium-Barium-Kupferoxide.

Auf die Behandlung Supraleiter dritter Art soll hier verzichtet werden.

#### 2.6 Thermodynamik

Der supraleitende Zustand stellt eine thermodynamische Phase dar. Diese kommt durch einen reversiblen Phasenübergang zweiter Art zustande, welcher durch die freie Enthalpie bestimmt ist. Ist diese kleiner bei der jeweils anderen Phase, so findet der Phasenübergang statt. Dieser ist in unserem Fall dadurch gekennzeichnet, dass bei der kritischen Temperatur  $T_c$  ein Sprung in der Wärmekapazität  $c_p$  auftritt. Während in der normalleitenden Phase die Wärmekapazität linear mit T gegen Null geht, so fällt sie nach einem Sprung nach oben bei  $T_c$  exponentiell mit sinkender Temperatur ab. Dies liegt an der bosonischen Natur der Cooperpaare und der daraus resultierenden Besetzungsstatistik. In der normalleitenden Phase verläuft die Dispersionsrelation hingegen kontinuierlich.

## 3 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau ist als Handskizze im Anhang beigefügt.

## 4 Durchführung

Es soll die kritische Temperatur zweier Proben (Zinn und Indium) und die Temperaturabhängigkeit des kritischen Magnetfeldes bestimmt werden. Wir haben beides indirekt durch Änderung der Suszeptibilität eines Transformatorkerns gemessen.

Dazu befand sich in einem Heliumbad eine Referenzspule und zwei Spulen, die mittels je einer Probe an die Primärspule gekoppelt waren. Gemessen wurde die Differenz der induzierten Spannung zwischen Proben- und Referenzspule. Das Heliumbad befand sich in einem silberverspiegelten Kryostaten – um von außen kommende Wärmestrahlung zu reflektieren –, der selber wiederum in einem Stickstoffkryostaten steckte, um die Temperaturdifferenz zwischen Raumluft und Heliumkühlung gering zu halten – was teures Helium einspart. Für Messungen des kritischen außeren Feldes war eine lange Spule über den Stickstoffkryostaten gesteckt. Die Messreihen betrachten einmal die Differenzspannung als Funktion der Temperatur (bzw. des Drucks) und einmal als Funktion des äußeren Magnetfeldes (bzw. des Spulenstromes).

Bevor wir Stickstoff und anschließend Helium in die Kryostaten einfüllen konnten, mussten wir noch einen Rest Wasser, der sich beim Versuch der vorigen Woche durch Kondensation aus der Luft im Badkryostaten gesammelt hatte, auskippen. Um das Dewar zu leeren, mussten die Kryostaten auseinander gebaut werden. Nachdem wieder alles zusammengebaut war, stellten wir die beiden Vakuumpumpen an. Eine um die Heliumkammer zu evakuieren und damit den Nullpunkt des Manometers zu kontrollieren und um die Dichtheit zu prüfen. Die andere um ein Isoliervakuum um das Heliumdevar zu erzeugen, da das Isoliervakuum durch Diffusion bei Raumtemperatur sich langsam mit Gas füllt und dadurch seine temperaturabschirmende Funktion verliert.



Abbildung 2: Materialproben bei verschiedenen Drücken (Temperaturen).

Tabelle 1: Mittels der Graphen in Abbildung 2 ermittelte kritische Temperaturen.

## 4.1 Übergangstemperatur $T_c$

In Abbildung 2 haben wir die Differenzspannung als Funktion des Dampfdrucks aufgetragen. Daraus kann man mittels einer Dampfdruck-Temperatur-Tabelle (siehe Anhang) die kritischen Temperaturen bestimmen (siehe Tabelle 1). Dabei gleichen unsere Werte für Zinn und Indium den Literaturwerten aus Tabelle 2, jedoch ist der Fehler sehr groß.

Die endlichen Übergangsbreiten sind wohl auf Verunreinigungen im Probenmaterial zurückzuführen.

#### 4.2 Kritisches Magnetfeld B<sub>c</sub>

Um die Temperaturabhängigkeit des kritischen Magnetfeldes zu untersuchen, haben wir bei vier verschiedenen Temperaturen Messkurven aufgenommen, die in Abbildung 3 und 4 dargestellt sind.

Die eigentlich aufgenommenen Spulenströme wurden mittels der Eichkurve

$$B[\mathrm{Gs}] = (45 \pm 1)I_{\mathrm{Spule}} \tag{9}$$





Abbildung 3: Zinnprobe unter Einfluss von verschieden starken Magnetfeldern.

Temperatur [K]	$3,01\pm0,01~/~2,99\pm0,01$	$2{,}48 \pm 0{,}02$	$1{,}98 \pm 0{,}03$	$1{,}64 \pm 0{,}06$
$B_{c,\mathrm{Zinn}}$ [Gs]	$98 \pm 13$	$161\pm18$	$211\pm22$	$244\pm27$
$B_{c,\mathrm{Indium}}$ [Gs]	$52 \pm 9$	$108\pm18$	$160\pm22$	$195\pm27$

Tabelle 3: Kritische Flussdichte von Zinn und Indium.



Abbildung 4: Indiumprobe unter Einfluss von verschieden starken Magnetfeldern.



Abbildung 5: Kritische magnetische Flussdichten gegen das Temperaturquadrat.

$\operatorname{Stoff}$	Kritischer magnetischer Fluss $B_c(0)$
Zinn	$(302\pm5)\mathrm{Gs}$
Indium	$(250\pm10){ m Gs}$

Tabelle 4: Mittels des Graphen in Abbildung 5 ermittelte kritische magnetische Flüsse.

in die magnetische Flussdichte umgerechnet (angegeben in der Einheit Gauß). Den jeweiligen Dampfdruck mittels der bereits oben genannten Dampfdruck-Temperatur-Tabelle in Temperatur umgerechnet. Eine Zusammenfassung der Daten ist in Tabelle 3 aufgelistet. Der Fehler der magnetischen Flussdichte ergab sich hauptsächlich aus dem Fehler des kritischen Stromes, weswegen der Fehler der Eichkurve (9) vernachlässigt wurde.

Die Daten aus Tabelle 3 wurden in Abbildung 5 graphisch ausgewertet, wobei die kritische Flussdichte gegen  $(T/T_c)^2$  aufgetragen wurde. Eine lineare Anpassung brachte die Ergebnisse in Tabelle 4. Die zugehörigen Literaturwerte finden sich in Tabelle 5. Dabei sieht man, dass der von uns ermittelte Wert für Indium mit dem Literaturwert verträglich ist, der für Zinn sogar mit dem Literaturwert übereinstimmt.

$\operatorname{Stoff}$	Kritischer magnetischer Fluss $B_{c,\text{lit}}(0)$
Zinn	$(305\pm2)\mathrm{Gs}$
Indium	$(281,5\pm2)\mathrm{Gs}$

Tabelle 5: Literaturwerte der kritischen magnetischen Flüsse.

$\operatorname{Stoff}$	Kritischer magnetischer Fluss $B_{c,\text{theo}}(0)$
Zinn	$(308 \pm 1) \mathrm{Gs}$
Indium	$(278\pm1)\mathrm{Gs}$

Tabelle 6: Theoretische Werte der kritischen magnetischen Flüsse.

#### 4.3 Theoretische Erwartungen

Theoretisch lässt sich der kritische magnetische Fluss nach folgender Gleichung berechnen:

$$B_c(0) = \sqrt{\frac{\mu_0 \gamma \rho}{2m_{\rm mol}}} T_c \tag{10}$$

Mit  $\mu_0 = 1,2566 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Vs}}{\text{Am}}$  und den Werten  $m_{\text{mol}} = 118,7 \frac{\text{g}}{\text{mol}}, \rho = 7,3 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}, \gamma = 1,78 \cdot 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{molK}^2}$  für Zinn und  $m_{\text{mol}} = 114,8 \frac{\text{g}}{\text{mol}}, \rho = 7,3 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}, \gamma = 1,69 \cdot 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{molK}^2}$  für Indium ergeben sich die in Tabelle 6 gezeigten Werte. Dabei wurden als kritische Temperaturen die von uns ermittelten Werte aus Tabelle 1 verwendet.

Der – sowohl mit dem Literaturwert als auch mit dem theoretisch erwarteten – nur verträgliche Werte für Indium mag unter anderem an den zum Teil wesentlich breiteren Übergängen bei Indium liegen.

## 5 Zusatzaufgaben

#### 5.1 Frage (e)

Eine Messung des Widerstandes am Übergang zur Supraleitung kann zu falschen Ergebnissen führen, weil der Widerstand schon auf Null sinkt, wenn nur ein kleiner durchdringender Teil der Probe supraleitend wird. Bei Messverfahren, die auf magnetischen Eigenschaften beruhen, kann man zeigen das die Supraleitende-Phase umfassend ist. Auf der gesamten Oberfläche der Probe fließen feldkompensierende Ströme die das äußere Magnetfeld vollständig aus dem Inneren verdrängen. Die Suszeptibilität ändert sich sprunghaft und ist somit ein besserer Indikator für die Sprungtemperatur.

#### 5.2 Frage (f)

Die spezifische Wärme berechnet man mit

$$c = T \frac{\partial S}{\partial T} \tag{11}$$

wobe<br/>iTdie Temperatur und Sdie Entropie ist. Die Entropie<br/>differenz zwischen normalund supraleitendem Zustand ist

$$\Delta S = S_n - S_s = -V \frac{B_c}{\mu_0} \frac{\partial B_c}{\delta T}$$
(12)

Mittels Gleichung (11) und (12) gilt nun

$$\Delta c = -c_n - c_s = T \frac{\partial}{\partial T} (S_n - S_s) \tag{13}$$

$$= -\frac{TV}{\mu_0} \left[ \frac{\partial B_c}{\partial T} \frac{\partial B_c}{\partial T} + B_c \frac{\partial^2 B_c}{\partial T^2} \right]$$
(14)

Beachtet man (1), so erhält man

$$\Delta c = -\frac{TVB_c^2(0)}{\mu_0} \left[ \frac{6T^2}{T_c^4} - \frac{2B_c^2}{T_c^2} \right]$$
(15)

Für  $T = T_c$  gibt es deshalb einen Sprung in der spezifischen Wärme. Die Größe des Sprungs hängt von der kritischen magnetischen Flussdichte ab. Für die spezifische Wärme gilt dann

$$\Delta c(T = T_c) = -\frac{4V}{\mu_0 T_c} B_c^2(0)$$
(16)

#### 5.3 Frage (g)

Die Differenzmessung der Spannungen mit Lock-In-Verstärker ist sinnvoll, da einerseits Störeffekte wie z. B. der temperaturabhängige Widerstand der Spule nicht berücksichtigt werden müssen. Andererseits ist es über den Lock-In-Verstärker und dessen eingebaute Rechteckspannung möglich durch Phasenveränderung einen Nullableich der Differenzspannung für unterschiedliche Messungen durchzuführen.

### 6 Schlussbemerkung

Mit unseren Messungen konnten wir Werte für die Sprungtemperatur von Zinn und Indium festlegen, wobei die Werte für Zinn und Indium dem Literaturwert gleichen. Die gemessenen Werte sind mehrere Größenordnungen ungenauer, da wir aufgrund der Übergangsbreite und der Art und Weise wie die Werte aufgezeichnet wurden (Reaktionszeit bis zum Ablesen) von einem großen Fehler ausgegangen sind.

Im zweiten Versuchsteil wurden die kritischen magnetischen Flüsse bei vier festen Temperaturen unterhalb der Sprungtemperatur  $T_c$  gemessen. Dabei ergab sich für Indium ein größere Abweichung vom Literaturwert, die jedoch mit diesem noch verträglich ist. Wir vermuten einen systematischen Fehler aufgrund von Verunreinugungen durch Isotope.

Die graphische Auswertung ergab einen quadratischen Zusammenhang zwischen  $B_c$  und  $\frac{T}{T_c}$ .