
Andreas Schadschneider

Theoretische Festkörperphysik II

Version: 11. November 2002

Sommersemester 2000

Vorbemerkungen

Die vorliegende Ausarbeitung des Skripts zur Vorlesung *Theoretische Festkörperphysik II* orientiert sich am Vorlesungskript von Prof. Zittartz. Für den Abschnitt über mikroskopische Theorie hat außerdem der Artikel von G. Eilenberger in der 19. IFF-Ferientschule *Supraleitung* (1988) der KFA Jülich als Quelle gedient. Teile des Kapitels über Hochtemperatur-Supraleitung orientieren sich an dem Buch *Quantum Electron Liquids and High- T_c Superconductivity* von J. González, M.A. Martin-Delgado, G. Sierra und A.H. Vozmediano (Springer Lecture Notes in Physics m38). Speziellere Literaturhinweise werden an den entsprechenden Stellen im Text gegeben.

Zur Notation: Vektoren werden im Fettdruck notiert, z.B. \mathbf{B} statt \vec{B} .

Ich danke Frank Brücher für die Anfertigung diverser Zeichnungen. Dr. Markus Grüninger (Abb. 1.1, 1.2, 3.6, 3.7, 3.9, 3.11) und Priv.-Doz. Dr. Götz Uhrig (Abb. 3.5) haben mir freundlicherweise Abbildungen zur Verfügung gestellt. Weiterhin danke ich Erik Bartel, Marc André Ahrens, Andreas Kemper und Corinna Kollath für die Durchsicht des Manuskripts.

Das Skript wird laufend überarbeitet und ergänzt. Der Ausarbeitungszustand der einzelnen Abschnitte ist noch sehr unterschiedlich. Einige Abschnitte enthalten neben Abbildungen und den wesentlichen Formeln nur kurze Stichworte. Auch sollen in Zukunft mehr Übungsaufgaben und Kurzzusammenfassungen der wichtigsten Resultate für die einzelnen Kapitel hinzukommen.

Für Fehlermeldungen und Verbesserungsvorschläge bin ich jederzeit dankbar. Sie können auch per email an mich (as@thp.uni-koeln.de) geschickt werden.

Inhaltsverzeichnis

A. Supraleitung	4
1 Grundlagen	4
1.1 Experimenteller Befund	4
1.1.1 Verschwindender Widerstand	4
1.1.2 Meissner-Effekt	6
1.1.3 Kritisches Feld	7
1.1.4 Unendlich langlebige Ströme, Flußquantisierung	8
1.1.5 Spezifische Wärme	9
1.1.6 Isotopeneffekt	10
1.2 Elektrodynamik und Thermodynamik	10
1.2.1 Elektrodynamik in Kontinua (Exkurs)	10
1.2.2 Anwendung auf Supraleiter	11
1.2.3 Thermodynamik	13
1.3 Phänomenologische Elektrodynamik (London, Pippard)	15
1.3.1 London-Beschreibung	15
1.3.2 Pippard-Beschreibung	18
1.4 Ginzburg-Landau-Theorie	20
1.5 Typ-II-Supraleitung, Flußquantisierung	25
1.5.1 Oberflächenspannung zwischen Supra- und Normalzustand	25
1.5.2 Typ-II-Supraleitung	27
1.5.3 Flußquantisierung	29
2 Mikroskopische Theorie der Supraleitung	31
2.1 Allgemeine Formulierung	31
2.2 Die Idee von Bardeen, Cooper und Schrieffer	32
2.3 Diagonalisierung des BCS-Hamilton-Operators	36
2.4 Thermodynamik und Greensche Funktionen	39
2.4.1 Exkurs über Greensche Funktionen	39
2.4.2 Anwendung auf Supraleiter	40
2.4.3 Quasiteilchen	41
2.5 Der Phasenübergang in der BCS-Theorie	45
2.5.1 Selbstkonsistenzgleichung (gap-equation) für Δ	45
2.5.2 Bestimmung der kritischen Temperatur T_c	46
2.5.3 Thermodynamisches Potential	47
2.6 Ginzburg-Landau-Verhalten, Gorkov-Theorie und Meissner-Effekt	49
2.6.1 Ginzburg-Landau-Verhalten bei T_c	49
2.6.2 Gorkov-Theorie inhomogener Supraleiter	51
2.6.3 Meissner-Effekt	52

2.7	Phase, Teilchenzahl und Josephson-Effekte	55
2.7.1	Phase und Teilchenzahl	55
2.7.2	Josephson-Effekte	57
2.7.3	Quanteninterferenz und SQUIDs	60
3	Hochtemperatur-Supraleitung	62
3.1	Überblick	62
3.1.1	Historische Entwicklung	62
3.1.2	Allgemeine Eigenschaften	62
3.1.3	Supraleitende Eigenschaften	63
3.1.4	Normalleitende Eigenschaften	64
3.2	Struktur der Hochtemperatur-Supraleiter	66
3.2.1	Kristallstruktur	66
3.2.2	Elektronische Struktur	70
3.3	Mikroskopische Modelle der CuO ₂ -Ebenen	72
3.3.1	1-Band-Hubbard-Modell	72
3.3.2	3-Band-Hubbard-Modell	73
3.4	Das Hubbard-Modell und seine Verwandten	75
3.4.1	Herleitung des Hubbard-Modells	75
3.4.2	Symmetrien und einfache Grenzfälle	78
3.4.3	Verwandte Modelle	80
	Anhänge	82
A	Ergänzungen	82
A.1	Elektron-Phonon-Wechselwirkung	82
B	Lösungen der Übungsaufgaben	82
B.1	Aufgabe 2 (Kap. 1.3.1)	82
B.2	Aufgabe 3 (Kap. 2.1)	83
	Literatur	85

A. Supraleitung

1 Grundlagen

1.1 Experimenteller Befund

1.1.1 Verschwindender Widerstand

Eine große Klasse von Metallen und Legierungen haben unterhalb einer charakteristischen Temperatur T_c (*kritische Temperatur* oder auch *Sprungtemperatur*) keinen elektrischen Widerstand, d.h. eine unendliche Leitfähigkeit (Kamerlingh Onnes, 1911). Diese Entdeckung wurde durch bedeutende Fortschritte in der Kühltechnik ermöglicht. So war es Kamerlingh Onnes 1908 gelungen, Helium zu verflüssigen. Abb. 1.1 zeigt die Originaldaten der Messungen an Quecksilber (Hg). Der Vorteil von Quecksilber ist, daß es sich relativ einfach in reiner Form herstellen läßt¹.

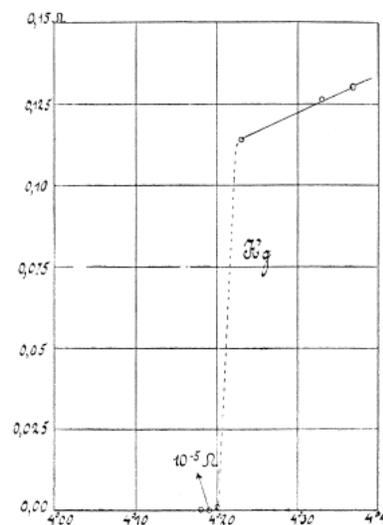


Abbildung 1.1: Originaldaten von Kamerlingh Onnes für den Widerstand von Quecksilber als Funktion der Temperatur.

Nicht supraleitend werden typischerweise einwertige Metalle und magnetisch ordnende Metalle. Oft sind die Eigenschaften abhängig von der Kristallmodifikation. Eine einfache Faustregel besagt "Schlechte Normalleiter sind gute Supraleiter".

Abb. 1.2 zeigt die Entwicklung der maximalen Sprungtemperaturen. Einige Zahlenwerte sind in Tabelle 1 zusammengestellt:

¹Wir werden später sehen, welche Einfluß Verunreinigungen auf die supraleitenden Eigenschaften haben.

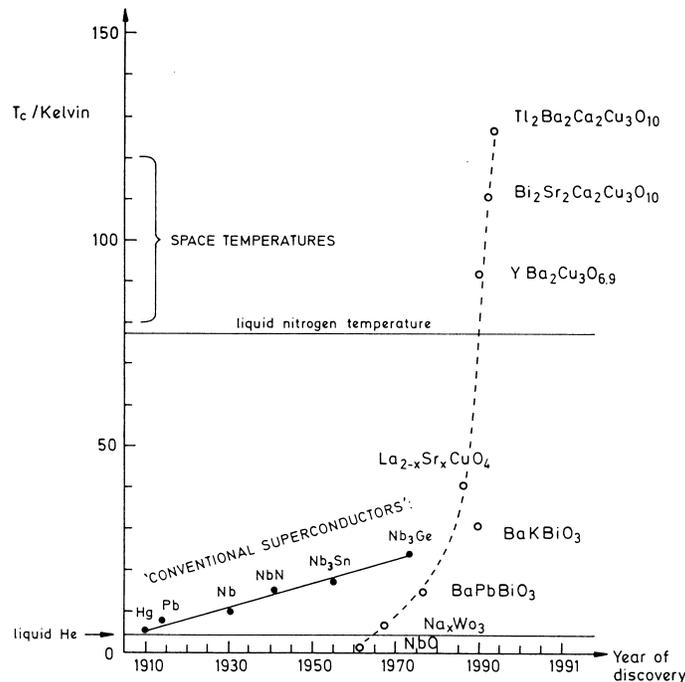


Abbildung 1.2: Rekorde für die Sprungtemperaturen.

Substanz	T_c [K]
Hg	4.2
Nb ₃ Ge	23.2
La _{2-x} Ba _x CuO ₄	30
YBa ₂ Cu ₃ O _{6.9}	92
Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	134

Die *Hochtemperatursupraleiter* gehören zu einer anderen Substanzklasse als die “klassischen” Supraleiter. Es handelt sich um *Kuprate*, d.h. Verbindungen mit Kupferoxid, bzw. oxidische Keramiken. Wir werden darauf in Kap. 3 genauer eingehen.

Bei T_c tritt keine Strukturänderung oder Änderung der Gittereigenschaften auf. Dies ist ein starker Hinweis darauf, daß es sich bei dem Übergang in den supraleitenden Zustand um einen elektronischer Übergang handelt. Da die Materialien Metalle sind, handelt es sich um einen Übergang der Leitungselektronen.

Aus dem *Ohmschen Gesetz* $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$ folgt, daß $\mathbf{E} = 0$ im Supraleiter sein muß, wenn $\mathbf{j} = \text{const}$ ist.

Aus der Maxwell-Gleichung $\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$ folgt, daß $\mathbf{B} = \text{const}$, also zeitunabhängig ist.

Folgerung: Betrachte Supraleiter unterhalb von T_c . Nach dem Einschalten eines Magnetfeldes bleibt $\mathbf{B} = 0$ im Inneren des Supraleiters (siehe Abb. 1.3).

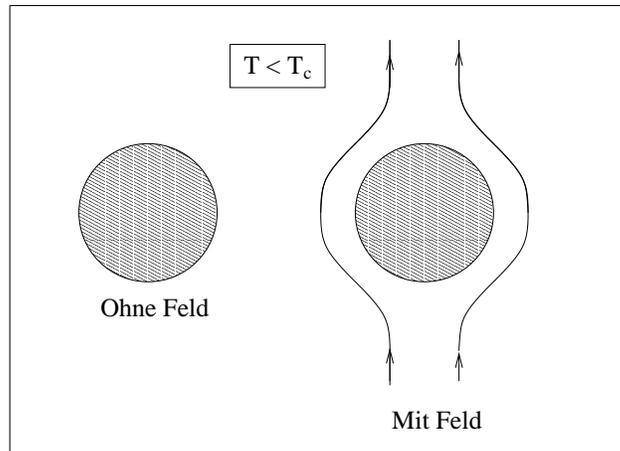


Abbildung 1.3: Magnetfeld dringt unterhalb von T_c nicht in Supraleiter ein.

1.1.2 Meissner-Effekt

Das eigentliche Charakteristikum der Supraleitung ist nicht die unendliche Leitfähigkeit, sondern der *Meissner-Effekt* (Meissner, Ochsenfeld, 1933):

Metall im Magnetfeld \rightarrow Abkühlung unter $T_c \rightarrow$ magnetischer Fluß wird aus dem Supraleiter verdrängt, d.h. $\mathbf{B} = 0$ im Supraleiter (siehe Abb. 1.4)

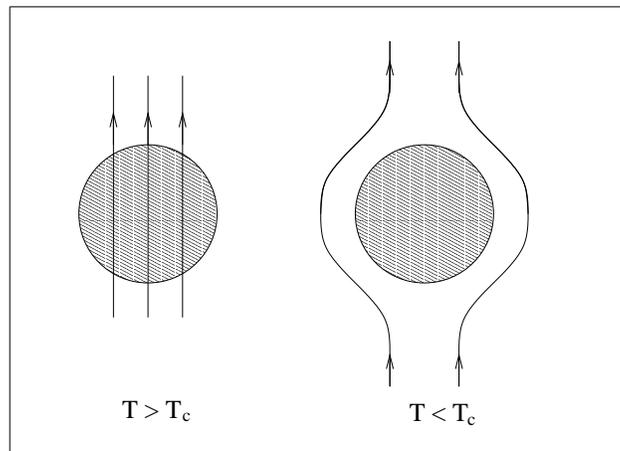


Abbildung 1.4: Meissner-Effekt

Dies ist eine Verschärfung der Aussage $\mathbf{B} = \text{const}$ zu:

$$\mathbf{B} = 0 \text{ im Supraleiter}$$

Bemerk.: Diese Eigenschaft $\mathbf{B} = 0$ gilt streng nur für sog. *Typ-I-Supraleiter*. *Typ-II-Supraleiter* zeigen nur einen partiellen Meissner-Effekt (siehe später). Weiterhin gilt $\mathbf{B} = 0$ nur in unendlich ausgedehnten Supraleitern; in endlichen Systemen beobachtet man ein partielles Eindringen in der Nähe der Oberflächen (\rightarrow Eindringtiefe).

1.1.3 Kritisches Feld

Supraleitender Zustand existiert nur unterhalb eines *kritischen äußeren Feldes*:

$$H \leq H_c(T) \quad (T \leq T_c)$$

$H_c(T)$ ist i.a. geometrieabhängig.

Einfachster Fall: Langer supraleitender Zylinder (keine Entmagnetisierungseffekte)

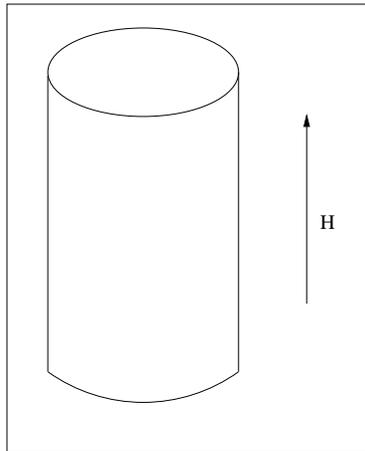


Abbildung 1.5: Supraleitender Zylinder im Magnetfeld

Empirische Formel:

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

(experimentell nicht ganz bestätigt)

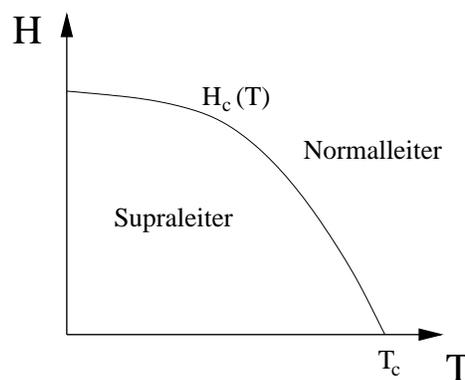


Abbildung 1.6: Phasendiagramm eines Typ-I-Supraleiters.

Phasendiagramm (siehe Abb. 1.6):

$H \neq 0$: Wenn $H \rightarrow H_c(T)$, dann dringt Magnetfluß schlagartig ein, d.h. bei $H \neq 0$ liegt ein Phasenübergang 1. Ordnung vor.

$H = 0$: Phasenübergang 2. Ordnung

Später werden wir sehen, daß dieses Bild für Typ-II-Supraleiter verfeinert werden muß.

1.1.4 Unendlich langlebige Ströme, Flußquantisierung

Wir betrachten einen supraleitenden Ring oberhalb von T_c im Magnetfeld senkrecht zur Ringfläche.

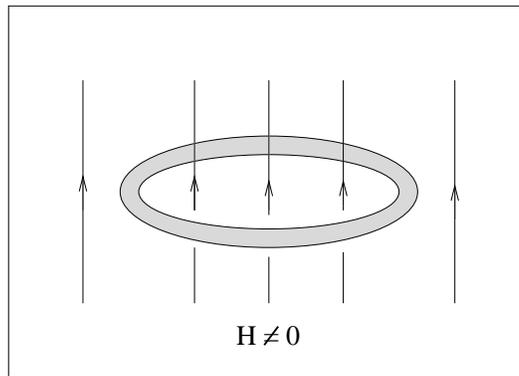


Abbildung 1.7: Supraleitender Ring im Magnetfeld $H > 0$ bei $T > T_c$.

Bei Abkühlung auf $T < T_c$ wird Fluß aus dem Ring verdrängt. Schaltet man dann das Magnetfeld H ab, bleibt eingefangener Fluß im Ring hängen, da kein Fluß durch den supraleitenden Ring hindurch treten kann. Der eingefangene Fluß wird durch einen unendlich langlebigen Su-

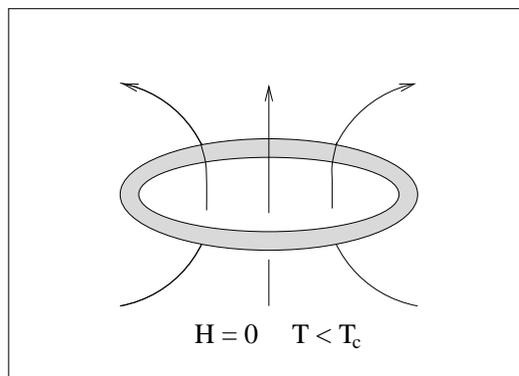


Abbildung 1.8: Supraleitender Ring bei $T > T_c$ und $H = 0$.

prastrom (Dauerstrom) im Ring aufrecht erhalten.

In Experimenten findet man tatsächlich Lebensdauern, die größer als 10^5 Jahre sind.

Der eingefrorene Fluß ist quantisiert:

$$\Phi = n\phi_0 \quad \text{mit} \quad \phi_0 = \frac{\pi\hbar c}{e}$$

d.h. $\phi_0 \approx 2.07 \cdot 10^{-7}$ Gauss cm² (*Flußquant, Fluxoid*)
 (Experimente: Deaver/Fairbank und Doll/Näbauer, 1961).
 Bem.: Anwendung z.B. in SQUIDs (siehe Kap. 2.7.3).

1.1.5 Spezifische Wärme

Wir betrachten im folgenden den Fall eines verschwindenden äußeren Magnetfeldes $H = 0$. Da wir es mit Festkörpern bei tiefen Temperaturen zu tun haben, gilt in guter Näherung $c_V = c_p = c$ (thermische Ausdehnung vernachlässigbar).

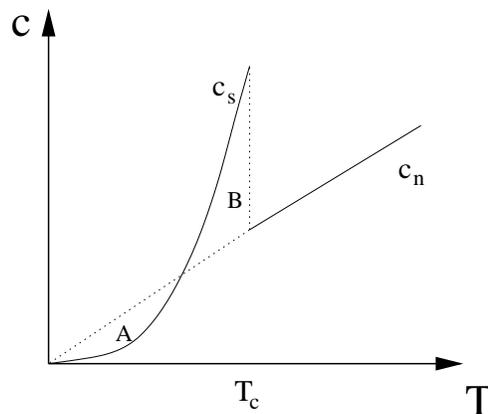


Abbildung 1.9: Verlauf der spezifischen Wärme.

Messungen der spezifischen Wärme zeigen folgende charakteristische Eigenschaften:

- Sprung in der spezifischen Wärme bei T_c : $c_s(T_c) - c_n(T_c) = \Delta c|_{T=T_c} \neq 0$
- Für $T \rightarrow 0$: $c_s \propto e^{-\Delta_0/k_B T}$ → Hinweis auf Lücke Δ_0 im Anregungsspektrum
- Für $T > T_c$: $c_n \propto T$, typisch für Metalle

Da es sich um einen Phasenübergang 2. Ordnung handelt, gilt $S_n(T_c) = S_s(T_c)$. Außerdem ist natürlich $S_n(0) = S_s(0)$. Da $c = T \frac{\partial S}{\partial T}$ und c_n linear in T ist, ist S_n linear in T .

Es gilt: $0 = S_s(T_c) - S_n(T_c) = \int_0^{T_c} \frac{dT}{T} [c_s(T) - c_n(T)]$.

Dies bedeutet aber gerade, daß die mit $1/T$ gewichteten Flächen A und B in Abb. 1.9 gleich sind. Die Tatsache, daß $S_s < S_n$ ist, deutet darauf hin, daß der supraleitende Zustand geordneter ist als der normalleitende.

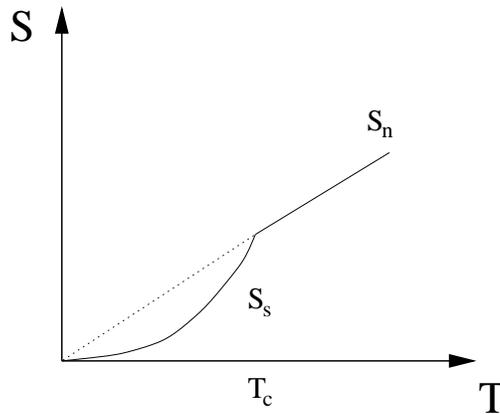


Abbildung 1.10: Verlauf der Entropie.

1.1.6 Isotopeneffekt

Durch sorgfältige Beobachtung findet man in vielen Metallen eine Abhängigkeit von T_c von der Ionenmasse M :

$$T_c \propto M^{-\alpha} \quad \text{mit } \alpha \approx 0.5$$

Dies ist ein starker Hinweis auf die Bedeutung von Gitterschwingungen (Phononen) für die Supraleitung. Später werden wir sehen, daß die Elektron-Phonon-Wechselwirkung zu einer attraktiven Wechselwirkung zwischen den Elektronen führt.

1.2 Elektrodynamik und Thermodynamik

1.2.1 Elektrodynamik in Kontinua (Exkurs)

Die mikroskopischen Felder $\mathbf{e}(r)$ und $\mathbf{b}(r)$ fluktuieren stark in der Nähe der Ladungen des Festkörpers, d.h. auf atomaren Längenskalen.

Die Felder genügen den Maxwell-Gleichungen

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{e} &= 4\pi\rho, & \operatorname{div} \mathbf{b} &= 0, \\ \operatorname{rot} \mathbf{b} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}, & \operatorname{rot} \mathbf{e} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{b}}{\partial t}. \end{aligned}$$

Dabei ist z.B. ρ die mikroskopische Ladungsverteilung (müßte quantenmechanisch für 10^{23} Elektronen und Kerne bestimmt werden; zeitabhängig wegen Gitterschwingungen etc.).

Oft ist folgendes Vorgehen sinnvoller (z.B. für die Untersuchung langwelliger Anregungen im Kristall):

Man mittelt über Volumina, die groß gegenüber den atomaren Längen (10^{-8} cm) sind, aber klein verglichen mit den Längen, auf denen makroskopische Größen sich ändern (z.B. Eindringtiefen der Felder in den Supraleiter).

Damit kommt man zu den makroskopischen Feldern:

$$\langle \mathbf{e} \rangle = \mathbf{E}(\mathbf{r}), \quad (1.1)$$

$$\langle \mathbf{b} \rangle = \mathbf{B}(\mathbf{r}), \quad (1.2)$$

$$\langle \rho \rangle = \rho_{\text{ext}} - \text{div } \mathbf{P}, \quad (1.3)$$

$$\langle \mathbf{j} \rangle = \mathbf{j}_{\text{ext}} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + c \text{rot } \mathbf{M}. \quad (1.4)$$

Dabei ist \mathbf{P} die Polarisation (Dipolmoment pro Volumen) und \mathbf{M} die Magnetisierung (magnetische Dipoldichte). Gleichung (1.3) erhält man durch eine Multipolentwicklung und Gleichung (1.4) durch Entwicklung des Vektorpotentials nach \mathbf{j} .

$c \text{rot } \mathbf{M}$ bezeichnet man auch als Magnetisierungsstrom.

Die Felder

$$\begin{array}{l} \mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} \\ \mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi \mathbf{M} \end{array}$$

sind nur noch durch die externen Quellen bestimmt:

$$\begin{array}{l} \text{div } \mathbf{D} = 4\pi \rho_{\text{ext}}, \quad \text{div } \mathbf{B} = 0, \\ \text{rot } \mathbf{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_{\text{ext}}, \quad \text{rot } \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0. \end{array} \quad (1.5)$$

Die *wirksamen* Felder $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ und $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ enthalten auch Beiträge von Polarisation und Magnetisierung.

Kraftdichte auf Testladung: $K = \rho_{\text{test}} \mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{j}_{\text{ext}} \times \mathbf{B}$

Änderung der Felder implizieren Änderungen der Energie, die in Feld und Medium gespeichert ist:

$$\delta W = \frac{1}{4\pi} \int d^3r [\mathbf{E} \cdot \delta \mathbf{D} + \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{B}]$$

(folgt aus $\delta W = \int d^3r \delta \rho \phi$).

1.2.2 Anwendung auf Supraleiter

Betrachte einen Supraleiter in einem äußeren Magnetfeld, das durch Spulen erzeugt wird, die unendlich weit von dem Supraleiter entfernt sind.

Vereinfachungen:

1) Die Polarisation von Supraleitern ist fast immer vernachlässigbar, d.h. $\mathbf{P} = 0$ und somit $\mathbf{D} = \mathbf{E}$.

2) Supraleiter sind i.a nicht magnetisch im eigentlichen Sinne, d.h. keine Dia-, Para-, Ferromagnete (meistens realistisch).



Abbildung 1.11: Supraleiter in äußerem Magnetfeld

In obiger Beschreibung sind eventuell auftretende Supraströme² in $\text{rot } \mathbf{M}$ enthalten. Somit ist

$$\mathbf{j}_s = c \text{ rot } \mathbf{M}_s$$

und $\mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi\mathbf{M}_s$, wenn man zusätzliche Magnetisierungseffekte vernachlässigt (d.h. $\mathbf{M} = \mathbf{M}_s$).

Weiterhin gelte im folgenden $\rho_{\text{ext}} = 0$. Außerdem sollen i.a. nur statische (oder niederfrequente) Situationen betrachtet werden, so daß die Zeitableitungen in den Maxwell-Gleichungen vernachlässigt werden können:

$$\text{div } \mathbf{B} = 0, \quad \text{rot } \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_{\text{ext}}, \quad \mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi\mathbf{M}_s. \quad (1.6)$$

In einer solchen (typischen) Situation ist \mathbf{j}_{ext} (Spulenstrom) *manipulierbar*, d.h. als unabhängige Variable können wir das von \mathbf{j}_{ext} in großer Entfernung vom Supraleiter erzeugte Feld $H(\infty)$ ansehen.

Typ-I-Supraleiter: $0 \leq H \leq H_c$: $B = 0$ und somit $H = -4\pi M$

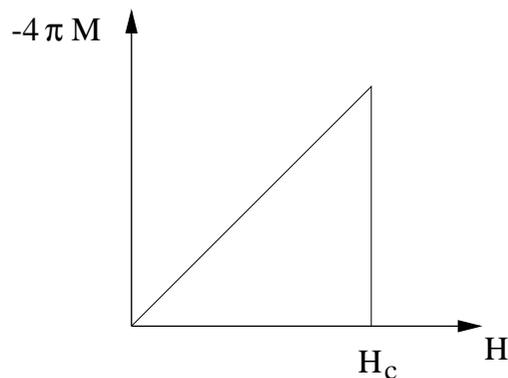


Abbildung 1.12: Magnetisierungskurve eines Typ-I-Supraleiters.

$H \geq H_c$: (unmagnetischer) Normalleiter, d.h. $H = B$ und $M = 0$

Bei H_c macht die Magnetisierung einen Sprung.

Die Steigung der Magnetisierungskurve (Abb. 1.12) ist proportional zur magnetischen Suszeptibilität χ , genauer $\chi = \frac{1}{4\pi}$. Es liegt also *perfekter Diamagnetismus* vor.

²die z.B. ein angelegtes Magnetfeld abschirmen können

1.2.3 Thermodynamik

Die Verhältnisse im Supraleiter werden durch die Dichte der freien Energie $F(\mathbf{r})$ bzw.

$$F(T, \mathbf{B}) = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int d^3r F(\mathbf{r})$$

beschrieben. Da in der freien Energiedichte vor allem der Beitrag interessiert, der im thermodynamischen Limes $V \rightarrow \infty$ übrig bleibt, können wir Oberflächeneffekte, z.B. das Eindringen von Fluß, (zunächst) vernachlässigen. Für die Thermodynamik setzen wir daher:

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mathbf{B} = \begin{cases} 0 & \text{im Supraleiter} \\ \mathbf{H} & \text{sonst} \end{cases}$$

Wir haben daher, wenn wir das Volumen V als konstant annehmen

$$\boxed{dF = -s dT + \frac{1}{4\pi} \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}}$$

Dabei ist s die Entropiedichte und der zweite Term die elektromagnetische Feldenergie.

Den Gleichgewichtszustand für vorgegebenes \mathbf{B} und T erhält man durch Minimierung der freien Energie. Nun ist aber nur \mathbf{H} von außen manipulierbar (über den Spulenstrom \mathbf{j}_{ext}). Es ist deshalb zweckmässig durch Legendre-Transformation zu einem neuen thermodynamischen Potential (analog zur freien Enthalpie) überzugehen:

$$\boxed{\begin{aligned} G(T, \mathbf{H}) &= F - \frac{1}{4\pi} \mathbf{H} \cdot \mathbf{B}, \\ dG &= -s dT - \frac{1}{4\pi} \mathbf{B} \cdot d\mathbf{H} \end{aligned}}$$

Den Gleichgewichtszustand bei vorgegebenen äußeren Strömen (d.h. \mathbf{H} bzw. $\mathbf{H}(\infty) = \mathbf{H}_\infty$) und T erhält man dann durch Minimieren von $G = \int d^3r G(\mathbf{r})$.

Wir betrachten nun einen langen Zylinder in einem achsenparallelen Feld in z -Richtung: $\mathbf{H}(\infty) = \mathbf{H}_\infty = H \mathbf{e}_z$. Auf Grund der Symmetrie ist dann $\mathbf{B} = B \mathbf{e}_z$.

Die Feldabhängigkeit des thermodynamischen Potentials erhält man durch Integration:

$$G(T, H) = G(T, 0) - \frac{1}{4\pi} \int_0^H B(H') dH'$$

Im Normalleiter (ohne Magnetisierungseffekte) ist $H = B$, d.h.

$$G_n(T, H) - G(T, 0) = -\frac{1}{8\pi} H^2$$

Im Supraleiter ist $B = 0$ (bis auf Oberflächeneffekte, die im thermodynamischen Limes vernachlässigbar sind):

$$G_s(T, H) = G_s(T, 0).$$

Im Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen bei $H = H_c(T)$ gilt:

$$G_n(T, H_c) = G_s(T, H_c)$$

Somit ist

$$G_s(T, 0) = G_n(T, 0) - \frac{1}{8\pi} H_c^2$$

und man hat einen Gewinn an freier Energie

$$F_s(T, 0) = F_n(T, 0) - \frac{1}{8\pi} H_c^2. \quad (1.7)$$

$-\frac{1}{8\pi} H_c^2$ wird auch als *Kondensationsenergie* (pro Volumeneinheit) bezeichnet. Setzt man dies in den Ausdruck für $G_s(T, H)$ ein, so folgt:

$$\boxed{G_s(T, H) = G_n(T, H) + \frac{1}{8\pi} (H^2 - H_c^2)}$$

Aus diesem Ergebnis kann man eine Reihe von Schlußfolgerungen ziehen:

- Der supraleitende Zustand ist für alle Felder $H < H_c$ stabil, da $G_s < G_n$ ist.
- Der supraleitende Zustand ist stärker geordnet als der normalleitende Zustand, denn mit $s = -\frac{\partial G}{\partial T} \Big|_H$ folgt:

$$s_s(T, H) - s_n(T, H) = \frac{1}{4\pi} H_c(T) \frac{\partial H_c}{\partial T} < 0$$

Diese Gleichung entspricht gerade der Clausius-Clapeyron-Gleichung.

Dabei folgt $\frac{\partial H_c}{\partial T} < 0$ aus dem typischen Verlauf von $H_c(T)$, vgl. Abb. 1.6.

- Der Phasenübergang vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand ist von 2. Ordnung bei T_c , denn die latente Wärme $q = -T(s_n - s_s)$ verschwindet bei $T = T_c$.
- Die spezifische Wärme macht einen Sprung bei T_c :

$$\Delta c := c_s - c_n \Big|_{H_c=0, T=T_c} = \frac{T_c}{4\pi} \left(\frac{\partial H_c}{\partial T} \right)^2 > 0$$

Aufgabe 1: Zeige, daß für beliebige Felder und Temperaturen gilt:

$$c_s - c_n = \frac{T}{4\pi} \left[\left(\frac{\partial H_c}{\partial T} \right)^2 + H_c \frac{\partial^2 H_c}{\partial T^2} \right]$$

1.3 Phänomenologische Elektrodynamik (London, Pippard)

1.3.1 London-Beschreibung

Originalarbeit: F. und H. London, Proc. Roy. Soc. London A149, 71 (1935)

Wir gehen aus von den Maxwell-Gleichungen

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{D} &= 4\pi \rho_{\text{ext}}, & \operatorname{div} \mathbf{B} &= 0, \\ \operatorname{rot} \mathbf{H} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_{\text{ext}}, & \operatorname{rot} \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \end{aligned}$$

und den Verknüpfungen

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \mathbf{E}, \\ \mathbf{H} &= \mathbf{B} - 4\pi \mathbf{M}_s, \\ \mathbf{j}_s &= c \operatorname{rot} \mathbf{M}_s, \\ \mathbf{j}_{\text{ext}} &= 0 \quad \text{im Supraleiter,} \end{aligned}$$

die wir im vorigen Abschnitt aus den experimentellen Beobachtungen abgeleitet haben.

Es stellt sich nun die Frage, wie \mathbf{j}_s mit dem elektromagnetischen Feld zusammenhängt. In Normalleitern gilt das *Ohmsche Gesetz* $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$, aber im Supraleiter ist ja die Leitfähigkeit unendlich: $\sigma = \infty$.

Wir betrachten zunächst hypothetische freie Elektronen ohne Reibung. Deren Dichte sei n_s . Die Bewegungsgleichung lautet dann:

$$m\dot{\mathbf{v}} = e\mathbf{E} \quad \text{und} \quad \mathbf{j}_s = n_s e \mathbf{v}$$

Hieraus erhält man die sog. *2. Londonsche Gleichung*

$$\boxed{\frac{d\mathbf{j}_s}{dt} = n_s e \dot{\mathbf{v}} = \frac{n_s e^2}{m} \mathbf{E} \quad (1.8)}$$

Setzt man diese Gleichung in $\operatorname{rot} \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0$ ein, so folgt daraus $\frac{\partial}{\partial t} \left(\operatorname{rot} \mathbf{j}_s + \frac{n_s e^2}{mc} \mathbf{B} \right) = 0$.

Somit ist also in einem idealen Leiter die Größe $\operatorname{rot} \mathbf{j}_s + \frac{n_s e^2}{mc} \mathbf{B}$ (zeitlich) konstant.

Ein Supraleiter ist aber mehr als nur ein idealer Leiter. Deshalb postulierten F. und H. London, daß

$$\boxed{\operatorname{rot} \mathbf{j}_s + \frac{n_s e^2}{mc} \mathbf{B} = 0 \quad (1.9)}$$

Diese Beziehung wird auch *1. Londonsche Gleichung* bezeichnet.

Mit $\mathbf{B} = \operatorname{rot} \mathbf{A}$ folgt $\operatorname{rot} \left(\mathbf{j}_s + \frac{n_s e^2}{mc} \mathbf{A} \right) = 0$. Da bei Verwendung der sog. *London-Eichung* $\operatorname{div} \mathbf{A} = 0$ wegen der Kontinuitätsgleichung $\operatorname{div} \mathbf{j} = -\frac{1}{c} \frac{\partial n_s}{\partial t}$ auch die Divergenz des Arguments verschwindet, erhält man die *London-Gleichung*

$$\mathbf{j}_s = -\frac{n_s e^2}{mc} \mathbf{A} \quad (1.10)$$

Nebenbemerkung zum quantenmechanischen Stromdichteoperator:

Der Stromdichteoperator im Supraleiter hat die Form $J(\mathbf{r}) = e \sum_{\alpha} \frac{1}{m} [p_{\alpha} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha})] \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha})$. Der Ausdruck $\frac{1}{m}[\dots]$ ist dabei gerade die Geschwindigkeit des α -ten Elektrons. Der Erwartungswert $\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \langle J \rangle = \mathbf{j}_p + \mathbf{j}_d$ läßt sich in zwei Teile aufspalten, nämlich in den paramagnetischen Strom $\mathbf{j}_p(\mathbf{r}) = e \sum_{\alpha} \frac{1}{m} \langle p_{\alpha} \rangle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha})$ und den diamagnetischen Anteil $\mathbf{j}_d(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \langle \sum_{\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}) \rangle = -\frac{e^2 n}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{r})$, wobei $n = \langle \sum_{\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}) \rangle$ die mittlere Teilchendichte im homogenen System ist. Im Normalzustand mit Reibung wird \mathbf{j}_d durch einen Anteil von \mathbf{j}_p kompensiert, während der Rest das Ohmsche Gesetz liefert. Im Supraleiter gilt $\mathbf{j}_d = \mathbf{j}$ (s.o.).

Aus der London-Gleichung folgt der Meissner-Effekt. Um dies einzusehen, wollen wir zunächst wieder von stationären Verhältnissen ausgehen, d.h. alle Zeitableitungen verschwinden ($\frac{\partial}{\partial t} \dots = 0$). Außerdem sei $\mathbf{j}_{\text{ext}} \neq 0$ nur im Unendlichen, d.h. wir geben wieder Randbedingungen für \mathbf{H} im Unendlichen vor.

Aus den Maxwell-Gleichungen folgt dann

$$\text{rot } \mathbf{H} = 0$$

und somit, wegen $\mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi \mathbf{M}_s$,

$$\text{rot } \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_s$$

Mit der London-Gleichung ergibt sich dann

$$\mathbf{B} = -\frac{mc}{n_s e^2} \text{rot } \mathbf{j}_s = -\frac{mc^2}{4\pi n_s e^2} \text{rot}(\text{rot } \mathbf{B}) = \lambda_L^2 \Delta \mathbf{B}$$

wobei wir die aus der Vektoranalysis bekannte Beziehung $\text{rot}(\text{rot } \mathbf{B}) = \text{grad}(\text{div } \mathbf{B}) - \Delta \mathbf{B}$ und die Maxwell-Gleichung $\text{div } \mathbf{B} = 0$ benutzt haben.

Somit genügt das Magnetfeld der Gleichung

$$\mathbf{B} = \lambda_L^2 \Delta \mathbf{B} \quad (1.11)$$

wobei

$$\lambda_L^2 = \frac{mc^2}{4\pi n_s e^2} \quad (1.12)$$

die sog. *Londonsche Eindringtiefe* ist.

Außerdem gilt auch noch $\mathbf{j}_s = \lambda_L^2 \Delta \mathbf{j}_s$, wie man leicht nachprüft (Übungsaufgabe).

Die London-Theorie ist vollständig durch einen Parameter bestimmt, nämlich λ_L bzw. die Elektronendichte n_s .

Beispiel: Halbumendlicher Supraleiter (siehe Abb. 1.13)

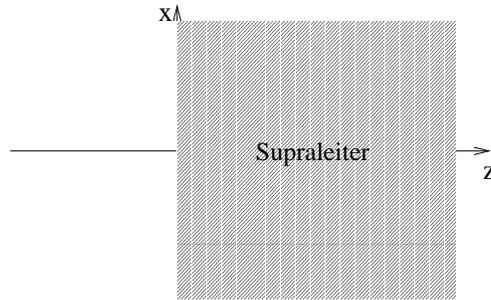


Abbildung 1.13: Halbunendlicher Supraleiter

Das Magnetfeld $\mathbf{H} = H\mathbf{e}_x$ sei konstant und zeige in x -Richtung. Somit ist aus Symmetriegründen $\mathbf{B} = B(z)\mathbf{e}_x$. Wir wissen bereits, daß außerhalb des Supraleiters $B(z) = H$ ist. Im Supraleiter genügt $B(z)$ der London-Gleichung $B(z) = \lambda_L^2 B''(z)$. Als Lösung erhält man daher:

$$B(z) = \begin{cases} H & \text{für } z < 0 \\ He^{-z/\lambda_L} & \text{für } z > 0 \end{cases}$$

Dieses Ergebnis zeigt deutlich, warum λ_L als *Eindringtiefe* bezeichnet wird.

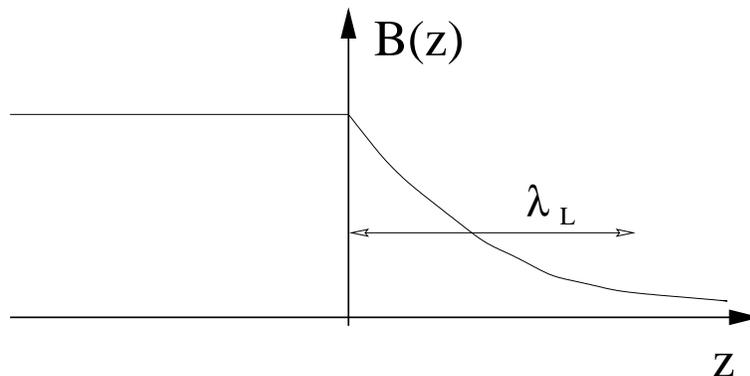


Abbildung 1.14: Eindringtiefe λ_L

Aufgabe 2: Betrachte das analoge Problem für einen supraleitenden Streifen endlicher Breite L .

Das Magnetfeld erzeugt einen Suprastrom in der Oberfläche des Supraleiters, der es abschirmt. In dünnen Schichten oder kleinen Körnern (mit typischen Ausdehnungen $< \lambda_L$) ist der Meissner-Effekt unvollständig, d.h. dort gilt nicht $\mathbf{B} = 0$ im Supraleiter.

Ein experimenteller Fit für λ_L ergibt, daß für $\frac{T}{T_c} \gtrsim 1/2$ in guter Näherung gilt

$$\frac{\lambda_L(T)}{\lambda_L(0)} \approx \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right)^{-1/2},$$

d.h. $\frac{\lambda_L(T)}{\lambda_L(0)} \rightarrow \infty$ für $T \rightarrow T_c$. Weiterhin folgt

$$\frac{n_s(T)}{n_s(0)} \propto 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4$$

und somit $\frac{n_s(T)}{n_s(0)} \rightarrow 0$ für $T \rightarrow T_c$.

1.3.2 Pippard-Beschreibung

In die London-Beschreibung geht nur ein Parameter ein, λ_L bzw. n_s . Dies reicht i.a. nicht aus, um alle Experimente zu fitten. Pippard schlug deshalb vor (auf Grund von Analogien zum sog. anomalen Skin-Effekt³, die lokale London-Gleichung $\frac{4\pi}{c}\mathbf{j}_s = -\frac{1}{\lambda_L^2}\mathbf{A}$ auf eine nicht-lokale Beziehung zu verallgemeinern:

$$\frac{4\pi}{c}(\mathbf{j}_s)_i = - \int d^3r' K_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') A_j(\mathbf{r}')$$

Etwas kompakter läßt sich obige komponentenweise Darstellung in Matrixform darstellen:

$$\boxed{\frac{4\pi}{c}\mathbf{j}_s = -K * \mathbf{A} \quad (1.13)}$$

wobei K die Matrix mit den Komponenten K_{ij} ist und '*' für die Matrixverallgemeinerung des Faltungsprodukts $f * g = \int dy f(x-y)g(y)$ steht.

Die Idee beim Pippardschen Ansatz ist, daß die (gepaarten) Elektronen über einen Abstand ξ_0 korreliert sind, die sog. *Pippard-(BCS)-Kohärenzlänge*. Dies bedeutet, daß der Suprastrom bei \mathbf{r} auch noch das Vektorpotential in einer Entfernung ξ_0 spürt. Supraströme haben also eine gewisse Steifigkeit, denn auch wenn sich $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ schnell ändert, ändert sich \mathbf{j}_s durch die Mittelung über einen Bereich der Ausdehnung ξ_0 nur relativ langsam.

Bei verunreinigten Supraleitern wird die Korrelation zwischen den Elektronen gestört, wenn die mittlere freie Weglänge l kleiner als ξ_0 wird. Dies motiviert den Pippardschen Ansatz

$$K_{ij}(R) = \frac{1}{\lambda_L^2} \frac{3}{4\pi\xi_0} \frac{R_i R_j}{R^4} e^{-R/r_0}$$

mit $R = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ und

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{l}.$$

Diese spezielle Form wird durch Pippards Betrachtungen zum anomalen Skin-Effekt nahegelegt. Man erhält die sog. *Pippard-Gleichung*

$$\frac{4\pi}{c}(\mathbf{j}_s)_i = -\frac{1}{\lambda_L^2} \frac{3}{4\pi\xi_0} \int d^3r' \frac{R_i}{R^4} \mathbf{R} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}') e^{R/r_0}, \quad (1.14)$$

³Ergänzung: Anhang mit kurzer Zusammenfassung zum Skin-Effekt.

die nun von zwei Parametern⁴ abhängt, nämlich n_s und ξ_0 .
Eine Vereinfachung ergibt sich durch Fourier-Transformation

$$\mathbf{j}_s(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{j}_s(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}},$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{A}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}.$$

Wir nehmen nun an, daß $\mathbf{q} \perp \mathbf{A}$ und somit auch $\mathbf{q} \perp \mathbf{j}_s$. Ist speziell $\mathbf{A} = A\mathbf{e}_z$ und $\mathbf{q} = q\mathbf{e}_x$, so folgt $j_s(q) = -\frac{c}{4\pi} K(q) A(q)$ mit $K(q) = \int d^3R e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} K_{zz}(R)$ mit $\mathbf{q} \cdot \mathbf{R} = qx$. Das Integral läßt sich explizit berechnen und man erhält

$$K(q) = \frac{1}{\lambda_L^2} \frac{3}{2} \frac{r_0}{\xi_0} \frac{1}{(qr_0)^3} [\arctan(qr_0)(1 + (qr_0)^2) - qr_0].$$

Welche notwendige Bedingung muß $K(q)$ erfüllen, damit man in dieser Beschreibung den Meissner-Effekt erhält ?

Betrachte die London-Eichung $\text{div } \mathbf{A} = 0$. Somit ist (s.o.) $\Delta \mathbf{A} = -\text{rot}(\text{rot } \mathbf{A}) = -\text{rot } \mathbf{B}$ und

$$\Delta \mathbf{A} = -\text{rot}(\mathbf{H} + 4\pi \mathbf{M}_s) = -\frac{4\pi}{c} (\mathbf{j}_{\text{ext}} + \mathbf{j}_s).$$

Nach Fourier-Transformation erhält man hieraus

$$q^2 A(q) = \frac{4\pi}{c} j_{\text{ext}} - K(q) A(q)$$

und somit im Supraleiter

$$A(q) = \frac{\frac{4\pi}{c} j_{\text{ext}}}{q^2 + K(q)}.$$

Eine solche Gleichung hat im Ortsraum eine exponentiell abfallende Lösung (entsprechend dem Meissner-Effekt, d.h. Supraleitung), wenn $K(q \rightarrow 0) \neq 0$. Die Bedingung für den Meissner-Effekt in der Pippardschen Beschreibung lautet daher

$$\lim_{q \rightarrow 0} K(q) \neq 0,$$

d.h. in $j(q) = -\frac{c}{4\pi} K(q) A(q)$ muß $K(0) \neq 0$ sein.

Speziell für den Pippard-Ansatz (1.14) gilt: $K(q \rightarrow 0) = \frac{r_0}{\lambda_L^2 \xi_0} =: \frac{1}{\lambda^2}$ mit

$$\boxed{\lambda = \lambda_L \sqrt{\frac{l + \xi_0}{l}}} \quad (1.15)$$

⁴Eigentlich von drei, aber wir wollen l als eine Materialkonstante ansehen, die keinen direkten Einfluß hat.

Im folgenden wollen wir zwei Grenzfälle betrachten:

1) $r_0 \ll \lambda$:

Dies ist z.B. für kleine Kohärenzlänge, starke Verunreinigungen oder nahe T_c erfüllt. Im Pippardschen Ansatz erhält man für $qr_0 \ll 1$: $K(q) \rightarrow \frac{1}{\lambda_L^2} \frac{r_0}{\xi_0} (1 + O(qr_0)^2)$ Damit folgt $\frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_s(\mathbf{q}) = -\frac{1}{\lambda^2} \mathbf{A}(\mathbf{q})$ und im Ortsraum $\frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_s(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\lambda^2} \mathbf{A}(\mathbf{r})$. Man erhält also wieder den Londonschen Fall mit einem lokalen Zusammenhang zwischen Suprastrom und Vektorpotential zurück. Man beachte aber die Reduktion von λ_L zu λ . Dieser sog. *Londonsche Grenzfall* geht für reine Supraleiter ($l \rightarrow \infty$) in die London-Theorie über.

2) $r_0 \gg \lambda$:

Dies gilt für saubere Supraleiter oder $T \ll T_c$.

Der Pippardschen Ansatz liefert für $qr_0 \gg 1$: $K(q) \rightarrow \frac{1}{\lambda_L^2} \frac{3\pi}{4} \frac{1}{q\xi_0}$ unabhängig von l . Ein experimenteller Fit (Pippard) ergibt⁵ $\xi_0 \approx 0.15 \frac{\hbar v_F}{k_B T_c}$. Später werden wir im Rahmen der BCS-Theorie finden, daß $\xi_0 \approx 0.18 \frac{\hbar v_F}{k_B T_c}$. In reinen Supraleitern ist i.a. $\xi_0 \gg \lambda$, der sog. *Pippard-Grenzfall*. Eine Ausnahme bilden aber z.B. die Hochtemperatur-Supraleiter, wo typischerweise $\xi_0 \approx 20 \text{ \AA}$ und $\lambda \approx 2000 \text{ \AA}$ (London-Grenzfall) in der Nähe von T_c ist, wo λ divergiert.

1.4 Ginzburg-Landau-Theorie

Die London-Pippard-Beschreibungen sind etwas zu simpel, um räumlich inhomogene Supraleitung, z.B. partielles Eindringen von Magnetfluß in Typ-II-Supraleitern, zu beschreiben. \mathbf{B} kann in der London-Theorie zwar variieren, nicht aber die supraleitende Dichte n_s .

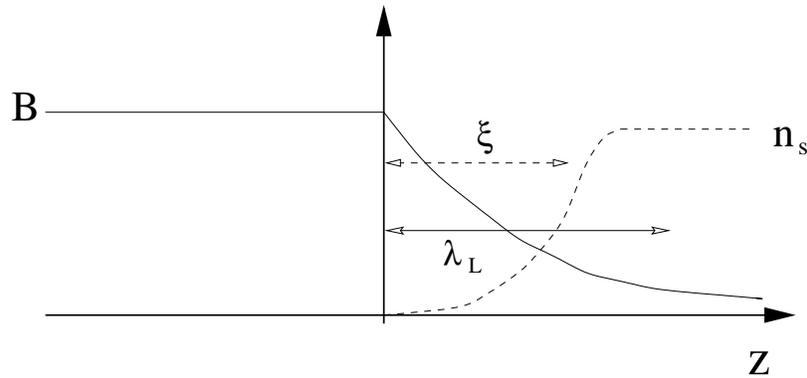


Abbildung 1.15: Ortsabhängigkeit von \mathbf{B} und n_s in der London-Theorie.

Ein etwas anderer phänomenologischer Ansatz von Ginzburg und Landau (1950) führt etwas tiefer und erlaubt die Beschreibung inhomogener Supraleiter. Der Ansatz gilt für $T \lesssim T_c$ und wird durch die mikroskopische Beschreibung und die Experimente bestätigt.

Für $T \leq T_c$ geht der Supraleiter in einen geordneten Zustand über (Kondensation). Dieser geordnete Zustand wird beschrieben durch einen

$$\boxed{\text{komplexen Ordnungsparameter } \psi(\mathbf{r}) \text{ mit } |\psi(\mathbf{r})|^2 = n_s^*(\mathbf{r})}$$

⁵d.h. typischerweise ist $\xi_0 \approx 10^3 - 10^4 \text{ \AA}$.

wobei $n_s^*(\mathbf{r})$ die Dichte der Cooperpaare ist, d.h. die Dichte der an der Supraleitung beteiligten Elektronen ist $n(\mathbf{r}) = 2n_s^*(\mathbf{r})$.

Bemerkung: $\psi(\mathbf{r})$ beschreibt als makroskopische Wellenfunktion die Gesamtheit der kondensierten Elektronen als einen Körper oder Teilchen, den man oft auch als *makroskopischen Quantenkörper* bezeichnet, im Gegensatz zur mikroskopischen Wellenfunktion $\bar{\psi}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ für die N Elektronen.

Die Wellenfunktion für ein Cooperpaar hat folgende Gestalt:

$$\Psi(\mathbf{R})\Phi(\mathbf{r}) [|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle]$$

Der Faktor $\Psi(\mathbf{R})$ beschreibt die Schwerpunktskoordinate \mathbf{R} , der Faktor $\Phi(\mathbf{r})$ hängt nur von der Relativkoordinate \mathbf{r} der beiden Elektronen ab und der letzte Faktor ist die Spinfunktion, wobei es sich bei Cooperpaaren um Spinsingletts handelt.

$\Phi(\mathbf{r})$ beschreibt die innere Struktur eines Cooperpaares, charakterisiert durch zwei mikroskopische, temperaturunabhängige Längen (siehe Abb. 1.16): Die Pippard-BCS-Kohärenzlänge ξ_0 ist so etwas wie die "Ausdehnung eines Cooperpaares" (z.B. 1000 Å) und $1/k_F$ ist ein Maß für den Abstand zweier Elektronen (z.B. 1Å).

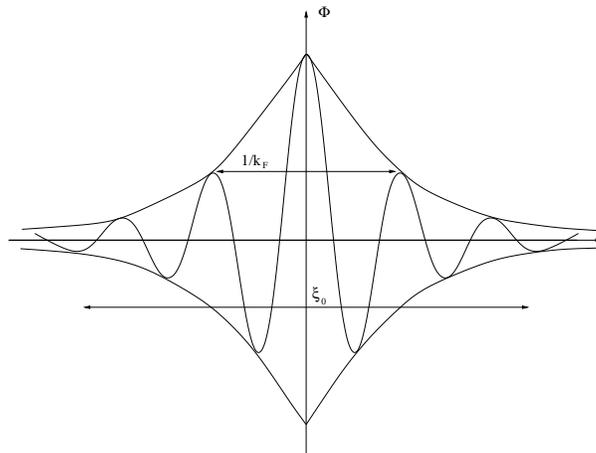


Abbildung 1.16: Wellenfunktion $\Phi(\mathbf{r})$ und deren charakteristische Längen $1/k_f$ und ξ_0 .

Später werden wir sehen, daß im Supraleiter eine makroskopische Anzahl von Elektronenpaaren in denselben Zustand $\Psi(\mathbf{R})$ für die Schwerpunktskoordinaten "kondensiert".

Wir erwarten zwei makroskopische Längenskalen (siehe Abb. 1.15):

- 1) Die Eindringtiefe des Magnetfeldes $\lambda \propto 1/\sqrt{n_s}$, die bei T_c divergiert, da dort n_s gegen 0 geht
- 2) In der Ginzburg-Landau-Theorie kommt noch die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge hinzu: $\xi \propto 1/\sqrt{n_s}$.

Für $T \rightarrow T_c$ verschwindet die Dichte n_s der supraleitenden Elektronen und somit auch der Ordnungsparameter ψ . In der Nähe von T_c kann man daher die freie Energie nach dem Ordnungsparameter entwickeln:

$$F_{s0} = F_{n0} + a|\psi|^2 + \frac{1}{2}b|\psi|^4 \quad (1.16)$$

wobei F_{n0} die freie Energiedichte ohne Feld im Normalzustand ist. Dies entspricht der Landau-Entwicklung für Phasenübergänge 2. Ordnung, bei der die freie Energie als Funktional eines Ordnungsparameters betrachtet wird.

Allgemein hat ein Ordnungsparameter folgende Eigenschaft:

$$\text{Ordnungsparameter} \begin{cases} \neq 0 & \text{im geordneten Zustand} \\ = 0 & \text{im ungeordneten Zustand} \end{cases}$$

In der Regel entspricht der geordnete Zustand dem Tieftemperaturlimit und der ungeordnete Zustand dem Fall hoher Temperaturen. Außerdem gilt, daß der Ordnungsparameter bei Annäherung an T_c verschwindet.

Im Fall der Ginzburg-Landau-Theorie ist der Ordnungsparameter $\psi(\mathbf{r})$ eine komplexe Funktion. Die Koeffizienten a und b in (1.16) sind phänomenologische Konstanten, die aber i.a. von der Temperatur abhängen. Folgende anschauliche Interpretation liegt nahe:

an_s^* entspricht der potentiellen Energie einzelner Paare;

$\frac{1}{2}bn_s^{*2}$ entspricht der Wechselwirkungsenergie des Kondensats.

Ohne Felder ist ψ ortsunabhängig. Mit Feldern sollte es in Analogie zur Schrödingergleichung einen kinetischen Term $\frac{1}{2m^*}|\nabla\psi|^2$ geben, der "glättende" Wirkung hat. Mit Vektorpotential $\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}$ hat der kinetische Term dann die Form $\frac{1}{2m^*}|\left(\frac{1}{i}\nabla - \frac{e^*}{c}\mathbf{A}\right)\psi|^2$, wobei wir $\hbar = 1$ gesetzt haben. m^* und e^* sind die effektive Masse und Ladung der an der Supraleitung beteiligten Teilchen. Experimentell findet man $m^* = 2m_e$ und $e^* = -2e$, was ein starker Hinweis darauf ist, daß die Supraleitung tatsächlich auf Elektronenpaare zurückzuführen ist.

Die volle freie Energiedichte ist also gegeben durch

$$F_{s0} = F_{n0} + a|\psi|^2 + \frac{1}{2}b|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{1}{i}\nabla - \frac{e^*}{c}\mathbf{A} \right) \psi \right|^2 + \frac{1}{8\pi}B^2 \quad (1.17)$$

und die Enthalpie

$$G_s = F_s - \frac{1}{4\pi}\mathbf{B} \cdot \mathbf{H} = G_s(H).$$

Die Gesamtenthalpie bzw. -freie Energie sind dann durch $\mathcal{G} = \int d^3r G_s$ und $\mathcal{F} = \int d^3r F_s$ gegeben.

Die thermodynamische Stabilität verlangt nun, daß G_s minimal wird, denn G_s ist als Funktion des manipulierbaren äußeren Feldes \mathbf{H} das relevante Potential. Unsere Variationsgrößen sind $\psi(\mathbf{r})$ und $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ als Reaktionsfeld auf das vorgegebene \mathbf{H} , wobei wir auf Grund der Nebenbedingung $\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}$ auch nach dem Vektorpotential $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ variieren können.

Die Variation nach $\psi^*(\mathbf{r})$ (d.h. $\delta\mathcal{G}/\delta\psi^*(\mathbf{r}) = 0$)⁶ liefert

$$\frac{1}{2m^*} \left(\frac{1}{i}\nabla - \frac{e^*}{c}\mathbf{A} \right)^2 \psi(\mathbf{r}) + a\psi(\mathbf{r}) + b|\psi(\mathbf{r})|^2\psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (1.18)$$

⁶Statt nach $\psi(\mathbf{r})$ kann man auch nach $\psi^*(\mathbf{r})$ variieren.

und die nach $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ (d.h. $\delta\mathcal{G}/\delta\mathbf{A}(\mathbf{r}) = 0$) ergibt

$$\frac{c}{4\pi} \text{rot}(\mathbf{B} - \mathbf{H}) = \mathbf{j}_s(\mathbf{r}), \quad (1.19)$$

$$\text{mit } \mathbf{j}_s(\mathbf{r}) = \frac{e^*}{2m^*} \left(\psi^* \left(\frac{1}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \psi + \psi \left(\frac{1}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right)^* \psi^* \right). \quad (1.20)$$

Die erste GL-Gleichung (1.18) hat die Form einer nichtlinearen Schrödingergleichung. Der Strom $\mathbf{j}_s(\mathbf{r})$ in (1.18) ist der Suprastrom und der entsprechende Ausdruck hat die aus der Quantenmechanik bekannte Form des Stromdichteoperators:

$$\mathbf{j}_s(\mathbf{r}) = \frac{e^*}{2m^*i} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^*c} \mathbf{A} |\psi|^2. \quad (1.21)$$

Die 2. GL-Gleichung (1.19) entspricht gerade der Materialgleichung $\mathbf{j}_s = c \text{rot} \mathbf{M}_s$ von früher, da ja $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi \mathbf{M}_s$. Da $\text{rot} \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_{\text{ext}}$ und $\mathbf{j}_{\text{ext}} = 0$ im Supraleiter, folgt $\frac{c}{4\pi} \text{rot}(\mathbf{B} - \mathbf{H}) = \mathbf{j}_s(\mathbf{r})$. Die Ginzburg-Landau-Gleichungen sind zu ergänzen durch Randbedingungen auf der Oberfläche des Supraleiters, d.h. an der Grenzschicht zwischen Supraleiter und Isolator:

$$a) \quad \mathbf{n} \cdot \left(\left(\frac{1}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \psi \right) = 0, \quad (1.22)$$

$$b) \quad \mathbf{n} \times (\mathbf{B} - \mathbf{H}) = 0 \quad (1.23)$$

auf der Oberfläche mit Normalenvektor \mathbf{n} .

Aus a) folgt sofort $\mathbf{n} \cdot \mathbf{j}_s = 0$, d.h. der Suprastrom kann nicht aus dem Supraleiter heraus fließen. Da außerhalb des Supraleiters $\mathbf{B} = \mathbf{H}$ ist, ist b) die Stetigkeitsbedingung für die Tangentialkomponente von \mathbf{B} (Bem.: \mathbf{H}_{tang} ist immer stetig.).

Im folgenden wollen wir die Lösung der Ginzburg-Landau-Gleichungen in drei einfachen Fällen untersuchen. Diese Betrachtungen werden einen Hinweis auf die physikalische Bedeutung der Parameter a und b geben.

(i): Keine äußeren Felder und ψ konstant, d.h. $\mathbf{A} = 0$ und $\nabla \psi = 0$:

Dann ist auf Grund der 1. Ginzburg-Landau-Gleichung entweder $\psi = 0$ oder $|\psi|^2 = -\frac{a}{b}$. Die Lösung $\psi = 0$ entspricht dem Normalzustand mit $F_s = F_{n0}$. Im Fall $|\psi|^2 = -\frac{a}{b}$ ergibt sich:

$$F_s = F_{n0} + a \left(-\frac{a}{b} \right) + \frac{1}{2} b \left(-\frac{a}{b} \right)^2 = F_{n0} - \frac{1}{2} \frac{a^2}{b}.$$

Somit ist $F_s < F_{n0}$ falls $b > 0$ ist. Vergleicht man diesen Ausdruck mit der Kondensationsenergie $F_s = F_n - \frac{1}{8\pi} H_c^2$, so folgt:

$$H_c^2 = 4\pi \frac{a^2}{b} \quad (1.24)$$

Aus Stabilitätsgründen muß also $b > 0$ sein⁷.

Wir nehmen nun an, daß $b(T) = b > 0$ konstant ist. Diese Annahme ist in der Nähe von T_c gerechtfertigt. Damit unterhalb von T_c eine nichttriviale Lösung (Supraleitung) möglich ist, folgt

$$a(T) \begin{cases} > 0 & (T > T_c) \\ = 0 & (T = T_c) \\ < 0 & (T < T_c) \end{cases}$$

In der Nähe von T_c macht man daher folgenden Ansatz (z.B. im Sinne einer Entwicklung):

$$a(T) = a_0 \cdot (T - T_c) \quad (1.25)$$

Daraus folgt $H_c \propto T_c - T$, also H_c linear für $T \lesssim T_c$. Dies ist experimentell gut bestätigt. Außerdem:

$$n_s^*(T) = -\frac{a}{b} = \begin{cases} 0 & (T > T_c) \\ \frac{a_0}{b}(T_c - T) & (T \lesssim T_c) \end{cases}$$

(ii): Räumliche Variation von ψ in einer Dimension für $\mathbf{A} = 0$:

$$-\frac{1}{2m^*}\psi''(z) + a\psi(z) + b|\psi(z)|^2\psi(z) = 0,$$

wobei ' die Ableitung nach z bezeichnet. Für $z \rightarrow \infty$ sei $|\psi_\infty|^2 = -\frac{a}{b}$, d.h. asymptotisch, haben wir den Fall homogener Supraleitung aus (i).

Wir führen nun einen dimensionslosen Längenparameter $\tilde{z} := \frac{z}{\xi}$ ein mit

$$\boxed{\xi(T) = \frac{1}{\sqrt{2m^*|a|}} \quad (1.26)}$$

die *Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge*⁸. Nahe T_c ist $\xi(T) \propto |T - T_c|^{-1/2}$, da $a(T) \propto (T_c - T)$. ξ ist die Längenskala, auf der ψ variiert. Mit $\tilde{\psi}(z) := \frac{\psi(z)}{\psi_\infty}$ erhält man die dimensionslose Ginzburg-Landau-Gleichung

$$\frac{d\tilde{\psi}}{d\tilde{z}} + \tilde{\psi} - \tilde{\psi}^3 = 0.$$

(iii): Räumliche Variation von \mathbf{A} bzw. \mathbf{B} :

Betrachte die Situation wie in Abb. 1.13. Das Vektorpotential sei $\mathbf{A} = A(z)\mathbf{e}_x$ mit der London-Eichung $\text{div } \mathbf{A} = 0$. Für $z \rightarrow \infty$ sei wieder $|\psi_\infty|^2 = -\frac{a}{b}$. In der 1. Ginzburg-Landau-Gleichung fallen Terme wie $\mathbf{A} \cdot \nabla\psi$ und $\nabla \cdot \mathbf{A}\psi$ weg, weil z.B. $\nabla\psi \parallel \mathbf{e}_z$. Es bleibt:

$$-\frac{1}{2m^*} \left(\nabla^2 - \left(\frac{e^*}{c} \right)^2 \mathbf{A}^2 \right) \psi + a\psi + b|\psi(z)|^2\psi(z) = 0.$$

⁷Gilt auch allgemein, da sonst wegen des Terms $b|\psi|^4$ das Minimum von F nicht existiert.

⁸Diese ist i.a. verschieden von der Pippard-Kohärenzlänge.

Da es sich um eine Differentialgleichung mit reellen Koeffizienten handelt, kann man o.B.d.A. ψ reell wählen. Der Strom ergibt sich dann zu

$$\mathbf{j}_s = -\frac{e^*c}{m^*} |\psi|^2 \mathbf{A} = -\frac{c}{4\pi} \frac{1}{\lambda^2} \left| \frac{\psi}{\psi_\infty} \right|^2 \mathbf{A}(z)$$

und reproduziert die London-Gleichung, falls die z -Abhängigkeit von $|\psi|$ vernachlässigt werden kann, d.h. $|\psi|^2 = \frac{|a|}{b}$ bis an die Oberfläche. Die Eindringtiefe ist gegeben durch

$$\lambda(T) = \sqrt{\frac{m^*c}{4\pi e^{*2}}} \sqrt{\frac{b}{|a|}} \quad (1.27)$$

d.h. $\lambda(T) \propto (T_c - T)^{-1/2}$ nahe T_c .

Die beiden Parameter a und b können somit durch die meßbaren Größen $H_c(T)$ und $\lambda(T)$ ausgedrückt werden.

Es gibt also zwei relevante Längen, die Kohärenzlänge ξ und die Eindringtiefe λ . Im folgenden wird sich zeigen, daß deren Verhältnis

$$\kappa = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} = \frac{m^*c}{e^*} \sqrt{\frac{b}{2\pi}} = \frac{2\sqrt{2}e}{c} H_c(T) \lambda^2(T), \quad (1.28)$$

der sog. *Ginzburg-Landau-Parameter*, für das Verhalten eine ganz entscheidende Rolle spielt.

1.5 Typ-II-Supraleitung, Flußquantisierung

1.5.1 Oberflächenspannung zwischen Supra- und Normalzustand

Typ-I-Supraleiter zeigen einen Phasenübergang 1. Ordnung bei $H_c(T)$. Somit ist dort eine Koexistenz von Normalleiter und Supraleiter möglich. Dies geht nicht bei Phasenübergang 2. Ordnung, da dort der Ordnungsparameter – und damit der Unterschied zwischen den Phasen – verschwindet. Im folgenden definieren wir bei Koexistenz die sog. *Bulk-Enthalpiedichte*⁹ $G_s = G_n =: G_B$. Im Falle ebener Oberflächen zwischen den beiden Phasen gibt die Oberflächenregion einen Extrabeitrag zum thermodynamischen Potential:

$$\mathcal{G} = G_B V + \gamma L_x L_y$$

mit der Oberflächenspannung

$$\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} (G(z) - G_B) dz, \quad (1.29)$$

wobei

$$G(z) - G_B = \frac{1}{2m^*} \left[\left(\frac{d\psi}{dz} \right)^2 + \left(\frac{e^*}{c} A\psi \right)^2 \right] + a\psi^2 + \frac{b}{2}\psi^4 + \frac{(B - H_c)^2}{8\pi}.$$

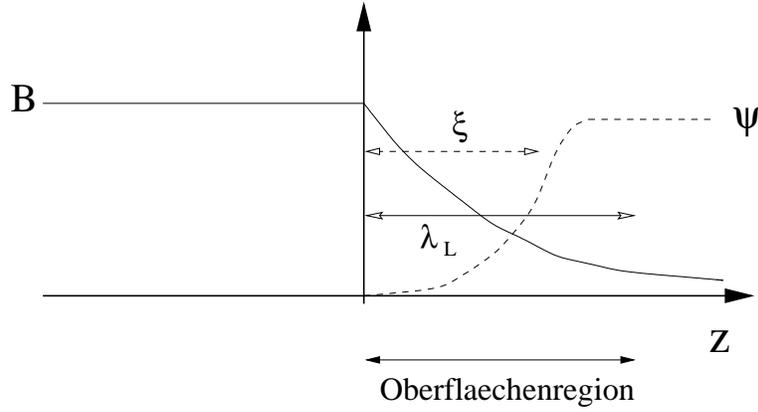


Abbildung 1.17: Zur Definition der Oberflächenregion.

L_x und L_y bezeichnen die linearen Ausdehnungen der Grenzfläche.

Wir gehen nun wieder zu dimensionslosen Größen über:

$$\tilde{\psi} = \frac{\psi}{\psi_\infty}, \quad \tilde{z} = \frac{z}{\xi}, \quad \tilde{A}(\tilde{z}) = \frac{A(z)}{\lambda H_c}, \quad \tilde{B} = \frac{d\tilde{A}}{d\tilde{z}} = \frac{1}{\kappa} \frac{B}{H_c}$$

Der Integrand in (1.29) läßt sich nun durch die reskalierten Größen ausdrücken:

$$(G(z) - G_B) dz = \frac{H_c^2 \xi}{4\pi} \left[\left(\frac{d\tilde{\psi}}{d\tilde{z}} \right)^2 + \frac{1}{2} (\tilde{A}\tilde{\psi})^2 - \tilde{\psi}^2 + \frac{1}{2} \tilde{\psi}^4 + \frac{1}{2} (\kappa \tilde{B} - 1)^2 \right] d\tilde{z} =: \frac{H_c^2 \xi}{4\pi} \tilde{\gamma}(\kappa) d\tilde{z}$$

Man sieht, daß der Parameter κ das Verhalten der Oberflächenspannung beeinflusst.

Eine grobe Abschätzung der Oberflächenspannung erhält man aus dem Vergleich des Verlustes an Kondensationsenergie $\xi \frac{H_c^2}{8\pi}$ mit dem Gewinn an Feldenergie $\lambda \frac{H_c^2}{8\pi}$ durch das Eindringen von Fluß an der Grenzschicht:

$$\gamma \approx \xi \frac{H_c^2}{8\pi} - \lambda \frac{H_c^2}{8\pi} = \frac{H_c^2 \xi}{8\pi} (1 - \kappa)$$

Solange $\gamma > 0$ ist das Zweiphasensystem mit flacher Oberfläche stabil, d.h. ein Minimum des thermodynamischen Potentials \mathcal{G} . Für große κ wird jedoch $\gamma < 0$. Dann läßt sich \mathcal{G} durch eine spontane Vermehrung von Grenzschichten zwischen Supra- und Normalzustand absenken¹⁰. Diesen Fall bezeichnet man dann als *Typ-II-Supraleitung*.

Eine genauere Rechnung (siehe z.B. Landau/Lifshitz, Band IX) ergibt einen Vorzeichenwechsel bei $\kappa = 1/\sqrt{2}$:

⁹Mit *Bulk* bezeichnet man das Innere des Systems, wo keine Randeﬀekte mehr spürbar sind.

¹⁰Man beachte, daß obige Berechnung von γ , bei der von einer flachen Oberfläche ausgegangen wurde, zu modiﬂizieren ist.

$\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}} \implies \gamma > 0 \implies$	Typ-I-Supraleitung,
$\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}} \implies \gamma < 0 \implies$	Typ-II-Supraleitung.

Außerdem gilt $\gamma \approx 1.89 \xi$ für $\kappa \ll 1$ und $\gamma \approx 1.10 \lambda$ für $\kappa \gg 1$

1.5.2 Typ-II-Supraleitung

Typische Typ-II-Supraleiter sind Niob, Vanadium, Legierungen und die Hochtemperatursupraleiter. So hat z.B. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ einen Ginzburg-Landau-Parameter von $\kappa \approx 82$.

Wir haben im vorigen Abschnitt gesehen, daß es für $\kappa > 1/\sqrt{2}$ günstig ist, sehr viele Oberflächen zu bilden, da dabei Oberflächenenergie gewonnen wird.

Abb. 1.18 zeigt das typische Verhalten der Typ-II-Supraleiter. Es bilden sich N *Flußlinien*, die man auch als *Flußschläuche*, *Wirbelfäden* oder *Vortices* bezeichnet, aus, in die Magnetfluß eindringt. Diese normalleitenden Bereiche durchziehen den Supraleiter. Sie bilden aus energetischen Gründen ein Dreiecksgitter¹¹, denn zwischen den Flußlinien existiert eine abstoßende Wechselwirkung. Jede Flußlinie enthält genau ein Flußquant $\phi_0 = \pi \hbar c/e$.

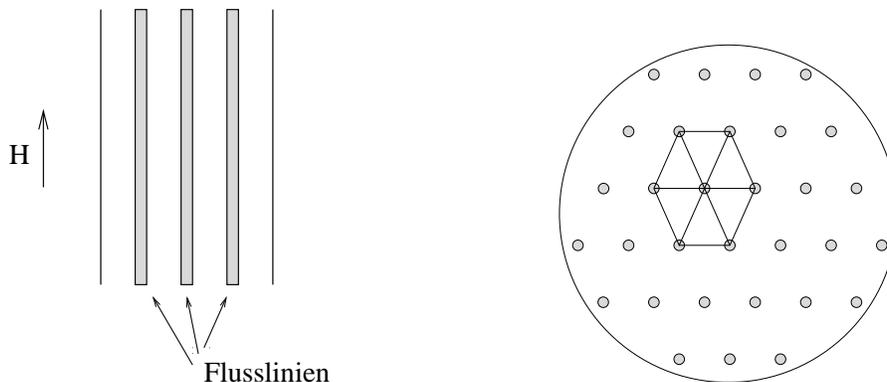


Abbildung 1.18: Flußliniengitter von der Seite (links) und von oben. Man erkennt die Dreiecksstruktur.

Experimentell kann man die Flußlinien mit Hilfe der sog. Dekorationsmethode (Träuble und Essmann, 1967) sichtbar machen. Dabei wird die Oberfläche der Supraleiter mit ferromagnetischen Teilchen (Durchmesser etwa 100 \AA) bestreut, die sich dann an den Stellen hoher Flußdichte, d.h. dort, wo die Flußlinien die Oberfläche der Supraleiter durchstoßen, ansammeln.

Für die Enthalpie gilt:

$$\mathcal{G} = \mathcal{F} - \frac{H}{8\pi} \int B dV = F_s V + \epsilon L N + W - \frac{H}{8\pi} \phi_0 L N.$$

¹¹Die Mittelpunkte der Dreiecke bilden ein Sechseckgitter.

Dabei ist $\epsilon \propto \gamma$ und W bezeichne die Wechselwirkung zwischen den Flußlinien. $\epsilon LN + W$ ist dann gerade der Verlust an Kondensationsenergie und $\frac{H}{8\pi} \phi_0 LN$ der Gewinn an Feldenergie durch das Ausbilden der Vortices.

Beim Typ-I-Supraleiter dringt das Magnetfeld bei H_c schlagartig ein. Bei Typ-II-Supraleitern beginnt das Eindringen von Fluß bei einem *unteren kritischen Feld* $H_{c1} < H_c$. Es gilt aber weiterhin $G_n > G_s$, die Normalphase wird durch die Oberfläche Supraleiter - Normalleiter stabilisiert.

Für genau eine Flußlinie ($N = 1$) ergibt sich:

$$\mathcal{G} = G_s V + \left(\epsilon - \frac{H \phi_0}{4\pi} \right) L.$$

Dann ist $\mathcal{G} < G_s V$, falls

$$H \geq H_{c1} = \frac{4\pi\epsilon}{\phi_0}.$$

Eine andere einfache Abschätzung von H_{c1} erhält man folgendermaßen: Das Feld im normalleitenden Kern ist gleich dem äußeren Feld H_{c1} . Das Feld reicht die Strecke λ in den Supraleiter hinein. Jeder (zylindrischen) Flußlinie entspricht daher der Fluß $\pi \lambda^2 H_{c1}$. Dieser ist beim ersten Eindringen gerade gleich einem Flußquant ϕ_0 , da ja in jeder Flußlinie genau ein Flußquant steckt. Somit erhält man die Abschätzung

$$H_{c1} \approx \frac{\phi_0}{\pi \lambda^2}$$

Zwischen den Feldern H_{c1} und H_{c2} existiert ein gemischter Zustand, die sog. *Shubnikov-Phase*. Bei H_{c2} schrumpft der Volumenanteil der supraleitenden Phase auf Null. Der Phasenübergang bei H_{c2} ist von 2. Ordnung.

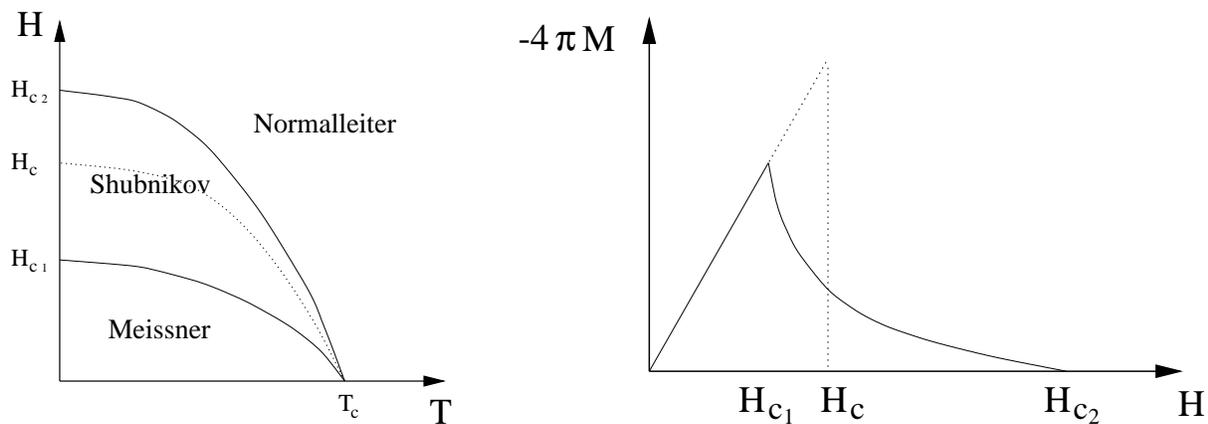


Abbildung 1.19: Phasendiagramm eines Typ-II-Supraleiters (links) und dessen Magnetisierungskurve (rechts). Die gestrichelten Linien zeigen die Kurven für einen Typ-I-Supraleiter.

Bei der Berechnung von H_{c2} nutzt man aus, daß in der Nähe der Ordnungsparameter $|\psi|$ sehr klein ist. Damit lautet die Ginzburg-Landau-Gleichung näherungsweise

$$\frac{1}{2m^*} \left(\nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right)^2 \psi = |a| \psi.$$

Dies entspricht gerade einer Schrödinger-Gleichung für ein freies Elektron in einem Magnetfeld mit Eigenwert $|a|$. $|a|$ muß also mindestens so groß sein wie die Grundzustandsenergie E_0 . Aus der Quantenmechanik ist bekannt, daß $E_0 = \frac{1}{2} \omega_H$, wobei $\omega_H = \frac{e^* H}{m^* c}$ die Zyklotronfrequenz ist. Daraus ergibt sich $H < \frac{2m^* c}{e^*} |a|$ bzw.

$$H_{c2} = \sqrt{2} \kappa H_c$$

(Abrikosov, 1952). Man sieht, daß bei $\kappa = 1/\sqrt{2}$ gerade $H_{c2} = H_c = H_{c1}$ wird, d.h. dort findet der Übergang zum Typ-I-Supraleiter statt. Dies ist natürlich konsistent mit unseren früheren Betrachtungen.

Abschließend soll noch kurz der Einfluß von Verunreinigungen diskutiert werden. Eine mikroskopische Theorie ergibt, daß $\lambda \sim 1/\sqrt{l}$ und $\xi \sim \sqrt{l}$, wobei l wieder die mittlere freie Weglänge bezeichnet. Somit ist also $\kappa \sim 1/l$. Man sieht, daß bei Anwesenheit genügend vieler Verunreinigungen, d.h. kleinem l , aus jedem Typ-I-Supraleiter ein Typ-II-Supraleiter wird.

1.5.3 Flußquantisierung

Wir betrachten eine einzelne Flußlinie (siehe Abb. 1.20). Weit entfernt sei $|\psi|^2 = |\psi_\infty|^2 = n_s^*$ konstant. Wir schreiben dann $\psi = |\psi| e^{i\phi(\mathbf{r})}$ und der Suprastrom ist

$$\mathbf{j}_s(\mathbf{r}) = \frac{e^*}{m^*} n_s^* \left(\nabla \phi - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right).$$

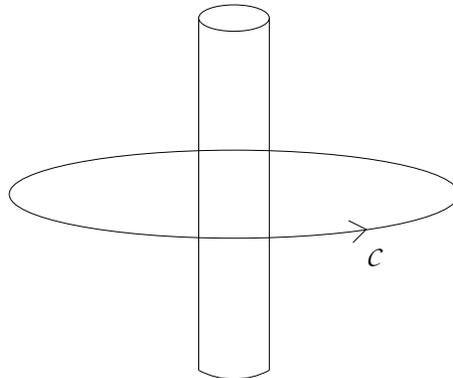


Abbildung 1.20: Eine einzelne Flußlinie.

Diesen Ausdruck integrieren wir nun längs eines Weges \mathcal{C} im Supraleiter, aber weit entfernt von der Flußlinie: $\oint_{\mathcal{C}} d\mathbf{r} \cdot \mathbf{A} = \dots$. Wir nehmen dabei an, daß $\psi(\mathbf{r})$ eindeutig ist, d.h. bei einem

Umlauf ändert sich die Phase ϕ um $2\pi n$ mit ganzzahligem n :

$$\oint_{\mathcal{C}} d\mathbf{r} \cdot \nabla \phi = 2\pi n$$

und somit

$$\oint_{\mathcal{C}} \mathbf{j}_s \cdot d\mathbf{r} = \frac{e^*}{m^*} n_s^* 2\pi n - \frac{e^{*2}}{m^* c} n_s^* \int \text{rot } \mathbf{A} \cdot d\mathbf{f}.$$

Dabei ist $\int \text{rot } \mathbf{A} d\mathbf{f}$ gerade der Fluß Φ . Da der Weg \mathcal{C} tief im Supraleiter verläuft, ist $\mathbf{j}_s = 0$ und somit folgt

$$\Phi = n\phi_0 \quad \text{mit} \quad \phi_0 = \frac{2\pi\hbar c}{e^*}$$

Messung bestätigen, daß $e^* = 2e$ und somit $\phi_0 = 2.068 \cdot 10^{-15} \text{Vs}$.

2 Mikroskopische Theorie der Supraleitung

2.1 Allgemeine Formulierung

Eine mikroskopische Theorie geht von den grundlegenden dynamischen Gleichungen der Quantenmechanik und statistischen Physik aus. Man muß daher zunächst einen geeigneten Hamilton-Operator formulieren. Hierzu legen wir folgende Modellvorstellung zugrunde: Wir haben es mit einem System aus ca. 10^{23} Elektronen/cm³ zu tun, die miteinander und mit dem Gitter (Phononen) wechselwirken.

Wir werden den Hamilton-Operator nicht im Detail ableiten, sondern nur einige Bemerkungen zu seiner Begründung machen. Seit der Entdeckung des Isotopeneffektes (1950) weiß man (Fröhlich, 1950), daß die Elektron-Phonon-Wechselwirkung wichtig ist. Man kann zeigen (Fröhlich, sowie Bardeen und Pines, 1955), daß die Elektron-Phonon-Wechselwirkung zu einer attraktiven Wechselwirkung von Elektronen nahe der Fermikante führt (siehe Anhang A.1). Diese attraktive Wechselwirkung kann zu gebundenen Paaren von Elektronen führen (Cooper, 1957), siehe dazu die folgende Übungsaufgabe "Das Cooper-Problem". Dies deutet darauf hin, daß gebundene Paare von Elektronen eine Rolle spielen. Anzeichen dafür haben wir ja auch schon im Rahmen der Ginzburg-Landau-Theorie gefunden.

Aufgabe 3: Das Cooper-Problem

Wir betrachten die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1; \mathbf{r}_2, \sigma_2)$ zweier Elektronen, die sich in einem Singlettzustand befinden. Wir wollen annehmen, daß der Schwerpunkt \mathbf{R} der beiden Elektronen ruht. Daher gilt:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1; \mathbf{r}_2, \sigma_2) = \Phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\chi(\sigma_1, \sigma_2)$$

mit $\chi(\sigma_1, \sigma_2) = -\chi(\sigma_2, \sigma_1)$. Damit ist $\Phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ eine gerade Funktion. Weiter nehmen wir an, daß der Grundzustand ein s -Zustand ist, d.h. $\Phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$. Weiterhin sei $v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ ein attraktives Potential, verursacht z.B. durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung.

a) Zeige, daß die Schrödinger-Gleichung in Impulsdarstellung die Form

$$\left(E - 2\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) \tilde{\Phi}(\mathbf{k}) = \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \tilde{V}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \tilde{\Phi}(\mathbf{k}')$$

hat, wobei (mit $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$)

$$\Phi(\mathbf{r}) = \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \tilde{\Phi}(\mathbf{k}') e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}, \quad v(\mathbf{R}) = \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \tilde{V}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}}.$$

b) Begründe die Annahmen:

$$\tilde{\Phi}(\mathbf{k}) = 0 \text{ für } k < k_F \quad \text{und} \quad \tilde{V}_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} = \begin{cases} -g & \text{falls } \epsilon_F \leq \frac{\hbar^2 k_j^2}{2m} \leq \epsilon_F + \hbar\omega_D \quad (j = 1, 2) \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

c) Zeige, daß ein gebundener Zustand mit Energie E (und Bindungsenergie $\Delta = 2\epsilon_F - E$)

existiert, falls

$$1 = g \int_{\epsilon_F}^{\epsilon_F + \hbar\omega_D} \frac{N(\epsilon) d\epsilon}{2\epsilon - E}, \quad (2.1)$$

wobei $N(\epsilon)$ die elektronische Zustandsdichte (pro Spinrichtung) ist.

d) Zeige, daß für beliebig kleines g immer eine Lösung von (2.1) existiert, falls $N(\epsilon_F) \neq 0$ ist.

e) Es sei $N(\epsilon) = N(\epsilon_F)$ für $\epsilon_F \leq \epsilon \leq \epsilon_F + \hbar\omega_D$. Zeige, daß die Bindungsenergie durch

$$\Delta = 2\hbar\omega_D \frac{e^{-2/gN(\epsilon_F)}}{1 - e^{-2/gN(\epsilon_F)}}$$

gegeben ist. Dies vereinfacht sich im Fall schwacher Kopplung zu

$$\Delta = 2\hbar\omega_D e^{-2/gN(\epsilon_F)}. \quad (2.2)$$

Man erkennt die wesentliche Singularität als Funktion der Kopplungskonstanten g . Ein solches Ergebnis läßt sich daher nicht mit einer Störungsentwicklung herleiten.

2.2 Die Idee von Bardeen, Cooper und Schrieffer

Die Überlegungen aus Abschnitt 2.1 legen folgenden Hamilton-Operator als Ausgangspunkt einer mikroskopischen Beschreibung der Supraleitung nahe (Bardeen, Cooper, Schrieffer 1957; Gorkov 1958):

$$\begin{aligned} H = & \sum_{\sigma} \int d^3r \psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2m} - \mu \right) \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) \\ & + \sum_{\sigma, \sigma'} \int d^3r' \int d^3r \psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}') v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi_{\sigma'}(\mathbf{r}') \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.3)$$

Dabei erzeugen (bzw. vernichten) die Feldoperatoren¹² $\psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r})$ (bzw. $\psi_{\sigma}(\mathbf{r})$) ein Elektron mit Spin σ am Ort \mathbf{r} . Die Feldoperatoren genügen den üblichen fermionischen Antivertauschungsrelationen¹³

$$[\psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}), \psi_{\sigma'}(\mathbf{r}')]_{+} = \delta_{\sigma, \sigma'} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

Der erste Term in (2.3) entspricht der kinetischen Energie und enthält auch den chemischen Potentialterm. Der zweite Term stellt die Wechselwirkung zwischen den Elektronen in 2. Quantisierung dar.

Für das folgende ist es zweckmässig, mittels

$$\psi_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad c_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int_{\Omega} d^3r \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

¹²Wir benutzen hier die 2. Quantisierung.

¹³Alle anderen Antikommutatoren verschwinden.

(Ω bezeichnet das Volumen) die Fourier-transformierten Operatoren $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ (bzw. $c_{\mathbf{k}\sigma}$) einzuführen, die ein Elektron mit Spin σ und Wellenvektor \mathbf{k} erzeugen (bzw. vernichten)¹⁴. Diese genügen den Antivertauschungsrelationen

$$\left[c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, c_{\mathbf{k}'\sigma'} \right]_+ = \delta_{\sigma,\sigma'} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$$

Der Hamilton-Operator (2.3) läßt sich durch die Fourier-transformierten Operatoren folgendermaßen darstellen:

$$H = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\sigma,\sigma'} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q}} \tilde{v}(\mathbf{q}) c_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q},\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k},\sigma} \quad (2.4)$$

mit

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu, \quad \tilde{v}(\mathbf{q}) = \int d^3r v(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}},$$

wobei wir $\hbar = 1$ gesetzt haben. $\epsilon_{\mathbf{k}}$ ist die Bandenergie relativ zur Fermikante, das chemische Potential μ steuert die Teilchenzahl.

Eine Behandlung des allgemeinen Operators (2.3) bzw. (2.4) ist sehr schwierig. Deshalb vereinfachten Bardeen, Cooper und Schrieffer die Wechselwirkung V . Für den Phasenübergang vom Normalleiter in den supraleitenden Zustand ist nur die Existenz einer attraktiven Wechselwirkung ausschlaggebend, ihre genaue Form spielt eine untergeordnete Rolle. Die Reichweite dieser Wechselwirkung ist kurz verglichen mit den makroskopischen charakteristischen Längen des Supraleiters. Deshalb approximierten BCS sie durch eine Kontaktwechselwirkung

$$v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\frac{g}{2} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad \text{bzw.} \quad \tilde{v}(\mathbf{q}) = -\frac{g}{2} \quad (2.5)$$

Hinzu kommt eine Abschneidenvorschrift, so daß nur Elektronen bis zu einem Abstand ω_D von der Fermikante die Wechselwirkung spüren, wobei ω_D ein Maß für die typischen Phononenenergien¹⁵ ist.

Damit läßt sich die Wechselwirkung umschreiben zu

$$\begin{aligned} V &= -g \int d^3r \psi_\uparrow^\dagger(\mathbf{r}) \psi_\downarrow^\dagger(\mathbf{r}) \psi_\downarrow(\mathbf{r}) \psi_\uparrow(\mathbf{r}) \\ &= -g \sum'_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q},\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \end{aligned} \quad (2.6)$$

wobei Beziehungen wie $\psi_\uparrow^\dagger(\mathbf{r}) \psi_\uparrow^\dagger(\mathbf{r}) = 0$ ausgenutzt wurden. Der ' an der Summe soll an die Abschneidenvorschrift erinnern.

Wechselwirkende Vielteilchensysteme sind i.a. nicht lösbar, d.h. H kann nicht exakt diagonalisiert werden. Eine Diagonalisierung ist jedoch möglich für Hamilton-Operatoren der Form $H = H[\psi^\dagger\psi, \psi\psi, \psi^\dagger\psi^\dagger]$, d.h. wenn H bilinear in den (Fermi-)Operatoren ist.

¹⁴Es gilt $\frac{1}{\Omega} \int d^3r e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$.

¹⁵i.a. entspricht ω_D der Debye-Frequenz bzw. -Energie.

In der *BCS-Näherung* wird das Produkt von zwei der vier Operatoren in (2.6) durch seinen Erwartungswert ersetzt, der dann selbstkonsistent bestimmt werden muß. Das Vorgehen ist also analog zur Molekularfeld- (Mean-Field-) oder Hartree-Fock-Theorie. Formal kommen drei Möglichkeiten in Frage:

- 1) $\langle \psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r})\psi_\sigma(\mathbf{r}) \rangle = n_\sigma(\mathbf{r})$
- 2) $\langle \psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r})\psi_{-\sigma}(\mathbf{r}) \rangle =$ Mischungsamplitude von Spin \uparrow und \downarrow
- 3) $\langle \psi_\uparrow^\dagger(\mathbf{r})\psi_\downarrow^\dagger(\mathbf{r}) \rangle = \langle \psi_\downarrow(\mathbf{r})\psi_\uparrow(\mathbf{r}) \rangle^*$

Die Möglichkeit 1) ist uninteressant, denn ist die Teilchendichte am Ort \mathbf{r} mit Spin σ konstant, d.h. $n_\sigma(\mathbf{r}) = n = \text{const.}$ (unendliches, homogenes System), so erhalten wir aus (2.6)

$$-gn \int d^3r \psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r})\psi_\sigma(\mathbf{r}) = -gn \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}.$$

Dies entspricht lediglich einer Renormierung des chemischen Potentials durch die Wechselwirkung: $\mu \rightarrow \mu - gn$. Man erhält so keine makroskopische Änderung der Grundzustandsstruktur und kann die Existenz eines Phasenübergangs nicht erklären.

Die Möglichkeit 2) scheidet aus, denn sie impliziert die Existenz magnetischer Ordnung:

$$\begin{aligned} \sigma_z(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2} \left(\psi_\uparrow^\dagger(\mathbf{r})\psi_\uparrow(\mathbf{r}) - \psi_\downarrow^\dagger(\mathbf{r})\psi_\downarrow(\mathbf{r}) \right), \\ \sigma_x(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2} \left(\psi_\uparrow^\dagger(\mathbf{r})\psi_\downarrow(\mathbf{r}) + \psi_\downarrow^\dagger(\mathbf{r})\psi_\uparrow(\mathbf{r}) \right) \end{aligned}$$

sind die Spindichten am Ort \mathbf{r} . Ist nun $\langle \psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r})\psi_{-\sigma}(\mathbf{r}) \rangle \neq 0$, so ist auch $\sigma_x(\mathbf{r}) \neq 0$ und wir haben es mit magnetischer Ordnung statt Supraleitung zu tun.

Außerdem sind 1) und 2) keine guten Näherungen, weil die Wechselwirkung zwischen den Teilchen starke Quantenfluktuationen erwarten läßt, d.h. $\left(\psi_\uparrow^\dagger\psi_\uparrow - \langle \psi_\uparrow^\dagger\psi_\uparrow \rangle \right) \left(\psi_\downarrow^\dagger\psi_\downarrow - \langle \psi_\downarrow^\dagger\psi_\downarrow \rangle \right)$ ist nicht vernachlässigbar klein und somit $\langle \psi_\uparrow^\dagger\psi_\uparrow\psi_\downarrow^\dagger\psi_\downarrow \rangle \approx \langle \psi_\uparrow^\dagger\psi_\uparrow \rangle \langle \psi_\downarrow^\dagger\psi_\downarrow \rangle$. Deshalb wählten BCS die Möglichkeit 3), d.h.

$$\boxed{\Delta(\mathbf{r}) = g \langle \psi_\downarrow(\mathbf{r})\psi_\uparrow(\mathbf{r}) \rangle} \quad (2.7)$$

wobei $\Delta(\mathbf{r}) \neq 0$ im Supraleiter. Dieser Ordnungsparameter hat die Dimension "Energie". Er entspricht dem $\Psi(\mathbf{r})$ der Ginzburg-Landau-Theorie (Kondensat-Wellenfunktion).

Aus der BCS-Idee folgt eine völlige Umstrukturierung des Fermisees: Der neue Grundzustand unterscheidet sich vom Fermisee für eine *makroskopische* Zahl von Freiheitsgraden. Eine Präzisierung dieser Aussage liefert das Konzept der *Off-Diagonal Long-Range Order (ODLRO)*¹⁶ (Yang 1961). Üblicherweise faktorisieren Korrelationsfunktionen

$$K_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r})\psi_\sigma(\mathbf{r})\psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}')\psi_\sigma(\mathbf{r}') \rangle$$

¹⁶Für diesen Begriff hat sich keine deutsche Bezeichnung durchgesetzt.

für große Abstände $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty$ folgendermaßen:

$$K_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rightarrow \langle \psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \psi_\sigma(\mathbf{r}) \rangle \langle \psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}') \psi_\sigma(\mathbf{r}') \rangle = n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \neq 0.$$

Diese nichtzerfallenden Korrelationen bedeuten (*diagonale langreichweitige Ordnung*) und existieren in jedem System.

Als nächstes betrachten wir

$$K_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \psi_\uparrow^\dagger(\mathbf{r}) \psi_\downarrow^\dagger(\mathbf{r}) \psi_\downarrow(\mathbf{r}') \psi_\uparrow(\mathbf{r}') \rangle.$$

Diese Korrelationsfunktion mißt, wieviel bei \mathbf{r}' zu spüren ist, wenn man zwei Teilchen bei \mathbf{r} hinzufügt. I.a. erwartet man $\lim_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \rightarrow \infty} K_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 0$, d.h. in unendlich weiter Entfernung von dem Punkt, an dem man die Teilchen hinzugefügt hat, sollte man nichts mehr davon spüren. Wenn aber die Teilchen dazu tendieren, einen gebundenen Zustand zu bilden (“Paarung”), dann sollte diese Korrelation auch für große Abstände noch zu spüren sein. Es handelt sich um ein neues Ordnungsphänomen, nämlich ODLRO. “Off-diagonal” weist darauf hin, daß die Operatoren, deren Korrelation bestimmt wird, die Teilchenzahl nicht erhalten.

Eine Konsequenz aus der ODLRO ist, daß die Energiezustände $|n, N\rangle$ keine Zustände mit scharfer Teilchenzahl N sind, denn sonst wäre

$$\Delta(\mathbf{r}) = \frac{1}{Z} \sum_{n, N} e^{-\beta E_n(N)} \langle n, N | \psi_\downarrow(\mathbf{r}) \psi_\uparrow(\mathbf{r}) | n, N \rangle = 0,$$

da $\psi_\downarrow(\mathbf{r}) \psi_\uparrow(\mathbf{r}) |n, N\rangle \propto |n, N - 2\rangle$ und $\langle n, N | n, N - 2 \rangle = 0$.

Wie läßt sich das damit vereinbaren, daß der ursprüngliche Hamilton-Operator mit der Teilchenzahl vertauscht?

Die Teilchenzahlerhaltung ergibt sich aus der Symmetrie des Hamilton-Operators bzgl. $U(1)$ -Transformationen der Fermioperatoren: $\psi_\sigma(\mathbf{r}) \rightarrow e^{i\phi} \psi_\sigma(\mathbf{r})$. Offensichtlich ist aber $\Delta(\mathbf{r})$ nicht invariant. Man sagt, die $U(1)$ -Symmetrie wird im supraleitenden Zustand spontan gebrochen¹⁷. Eine spontane Symmetriebrechung ist mathematisch exakt aber nur für unendlich große Systeme, d.h. im thermodynamischen Limes. Dann ist aber auch die Teilchenzahl unendlich und es macht keinen Sinn, Eigenzustände für feste Teilchenzahl zu suchen. Meßbar sind nur Teilchenzahländerungen, Energieänderungen etc. relativ zum Grundzustand. Die Dichte N/Ω ist für $\Omega \rightarrow \infty$ eine Observable mit scharfem Wert, $\frac{\Delta N}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0$ (großkanonische Rechnung).

Der Grundzustand des unendlichen Systems legt die Phase ϕ von $\Delta = |\Delta| e^{i\phi}$ fest. Für endliche Systeme kann man Zustände mit verschiedenen Phasen ϕ zu Zuständen mit scharfer Teilchenzahl superponieren: ϕ und N sind kanonisch konjugierte Größen.

Eine analoge Situation tritt z.B. auch bei Schallwellen oder elektromagnetischen Wellen auf. Der Auslenkungsoperator hat hier die Struktur $u_q \propto b_q + b_{-q}^\dagger$, wobei die b Boseoperatoren sind. In Zuständen mit scharfer Zahl von Schwingungsquanten ist $\langle u_q \rangle = 0$. In einem Zustand mit

¹⁷Allgemein spricht man von *spontaner Symmetriebrechung*, wenn der Grundzustand eine geringere Symmetrie als der Hamilton-Operator hat. Ein Beispiel ist der Ferromagnetismus, wo der Grundzustand die Rotationssymmetrie des Heisenberg-Modells bricht.

nichtverschwindendem Wert für die Auslenkung $\langle u_q \rangle$ ist die Zahl der Phononen unbestimmt! $\langle u_q \rangle \neq 0$ ist daher in Analogie zu $\langle \psi_\downarrow(\mathbf{r})\psi_\uparrow(\mathbf{r}) \rangle \neq 0$ zu sehen. $\langle \psi_\downarrow(\mathbf{r})\psi_\uparrow(\mathbf{r}) \rangle$ kann als makroskopische Wellenfunktion bezeichnet werden, analog zu einer Schallwelle oder EM-Welle¹⁸. Wir identifizieren $\Delta(\mathbf{r})$ mit der Kondensatwellenfunktion, dem Ginzburg-Landau-Ordnungsparameter $\Psi(\mathbf{r})$.

2.3 Diagonalisierung des BCS-Hamilton-Operators

Zunächst schreiben wir die Wechselwirkung so um, daß man die Wirkungsweise der BCS-Näherung sofort ablesen kann:

$$g\psi_\uparrow^\dagger(\mathbf{r})\psi_\downarrow^\dagger(\mathbf{r})\psi_\downarrow(\mathbf{r})\psi_\uparrow(\mathbf{r}) = g\left(\psi_\uparrow^\dagger(\mathbf{r})\psi_\downarrow^\dagger(\mathbf{r}) - \langle \psi_\uparrow^\dagger(\mathbf{r})\psi_\downarrow^\dagger(\mathbf{r}) \rangle\right)\left(\psi_\downarrow(\mathbf{r})\psi_\uparrow(\mathbf{r}) - \langle \psi_\downarrow(\mathbf{r})\psi_\uparrow(\mathbf{r}) \rangle\right) + \Delta(\mathbf{r})\psi_\uparrow^\dagger(\mathbf{r})\psi_\downarrow^\dagger(\mathbf{r}) + \Delta^*(\mathbf{r})\psi_\downarrow(\mathbf{r})\psi_\uparrow(\mathbf{r}) - \frac{|\Delta(\mathbf{r})|^2}{g}.$$

Wir vernachlässigen jetzt Fluktuationsterme wie $\psi_\uparrow^\dagger\psi_\downarrow^\dagger - \langle \psi_\uparrow^\dagger\psi_\downarrow^\dagger \rangle$, d.h. den ersten Term $g(\dots)$. Diese Annahme ist dadurch gerechtfertigt, daß makroskopisch viele Teilchen in demselben Quantenzustand kondensiert sind und deshalb die Fluktuationen von $\psi_\uparrow^\dagger\psi_\downarrow^\dagger$ etc. nur sehr schwach sind. Somit erhalten wir den Hamilton-Operator des BCS-Modells:

$$\boxed{\begin{aligned} \bar{H} &= \sum_\sigma \int d^3r \psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2m} - \mu \right) \psi_\sigma(\mathbf{r}) \\ &+ \int d^3r \left[\frac{|\Delta(\mathbf{r})|^2}{g} - \Delta(\mathbf{r})\psi_\uparrow^\dagger(\mathbf{r})\psi_\downarrow^\dagger(\mathbf{r}) - \Delta^*(\mathbf{r})\psi_\downarrow(\mathbf{r})\psi_\uparrow(\mathbf{r}) \right] \end{aligned}} \quad (2.8)$$

wobei der Ordnungsparameter $\Delta(\mathbf{r})$ noch selbstkonsistent zu bestimmen ist.

Im folgenden wollen wir einen homogenen Supraleiter ohne äußeres Feld ($\mathbf{A} = 0$) betrachten¹⁹. Wir können daher annehmen, daß $\Delta(\mathbf{r}) = \Delta$ konstant ist und o.B.d.A. wählen wir Δ reell mit $\Delta \geq 0$. Dies läßt sich durch eine $U(1)$ -Transformation $\psi \rightarrow e^{i\phi/2}\psi$ erreichen, wobei ϕ die evtl. vorhandene Phase des Ordnungsparameters ist (d.h. $\Delta = |\Delta|e^{i\phi}$).

Nach einer Fouriertransformation erhalten wir für den Ordnungsparameter

$$\boxed{\Delta = \frac{g}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle} \quad (2.9)$$

Der Hamilton-Operator hat folgende Form:

$$\boxed{\bar{H} = \sum_{\mathbf{k}}' H_{\mathbf{k}} + \Omega \frac{\Delta^2}{g}} \quad (2.10)$$

¹⁸Dort ersetzt man z.B. die Photonoperatoren durch die Feldstärke.

¹⁹In der Anwesenheit äußerer Felder ist auch der Hamilton-Operator zu modifizieren, siehe Abschnitt 2.6.2.

mit

$$H_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}} \left(c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} + c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow} \right) - \Delta \left(c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger + c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \right) \quad (2.11)$$

In der Summe über \mathbf{k} wurden die Summanden mit \mathbf{k} und $-\mathbf{k}$ zusammengefaßt und es ist deshalb nur über eines der beiden zu summieren.

$H_{\mathbf{k}}$ ist definiert in einem vierdimensionalen Unterraum mit der Basis

$$\begin{pmatrix} |\mathbf{k}, \uparrow\rangle \\ |-\mathbf{k}, \downarrow\rangle \\ |\mathbf{k}, 2\rangle \\ |\mathbf{k}, 0\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger |0\rangle \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger |0\rangle \\ c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger |0\rangle \\ |0\rangle \end{pmatrix},$$

wobei $|0\rangle$ der Vakuumzustand²⁰ ist. In dieser Basis hat $H_{\mathbf{k}}$ dann folgende Matrixdarstellung:

$$H_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} \epsilon_{\mathbf{k}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\mathbf{k}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2\epsilon_{\mathbf{k}} & -\Delta \\ 0 & 0 & -\Delta & 0 \end{pmatrix}$$

Hieraus ergeben sich die Eigenzustände und -energien zu

$$c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger |0\rangle \quad \epsilon_{\mathbf{k}} \quad (2.12)$$

$$c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger |0\rangle \quad \epsilon_{\mathbf{k}} \quad (2.13)$$

$$\left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle \quad \epsilon_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}} \quad (2.14)$$

$$\left(v_{\mathbf{k}} - u_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle \quad \epsilon_{\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}} \quad (2.15)$$

mit²¹

$$u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right), \quad v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right)$$

und

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2} \quad (2.16)$$

Die Zustände (2.14) bzw. (2.15) entsprechen einem bindenden bzw. antibindenden Paarzustand. (2.14) hat offensichtlich die niedrigste Energie und wird auch als *Cooperpaar* bezeichnet.

Da die $H_{\mathbf{k}}$ zu verschiedenen \mathbf{k} kommutieren, ist der Grundzustand von \bar{H} ein Produktzustand:

$$|G\rangle = \prod_{\mathbf{k}} \left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle \quad (2.17)$$

²⁰d.h. $c_{\mathbf{k}\sigma}|0\rangle = 0$ für alle \mathbf{k} und $\sigma = \uparrow, \downarrow$.

²¹Nützliche Identitäten für praktische Rechnungen: $2u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}} = \frac{\Delta}{E_{\mathbf{k}}}$ und $u_{\mathbf{k}}^2 - v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}$.

Die niedrigste Anregungen sind *Quasiteilchen*, die durch die Operatoren

$$\alpha_{\mathbf{k}}^{\dagger} = u_{\mathbf{k}}c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} - v_{\mathbf{k}}c_{-\mathbf{k}\downarrow}, \quad \alpha_{\mathbf{k}} = u_{\mathbf{k}}c_{\mathbf{k}\uparrow} - v_{\mathbf{k}}c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}, \quad (2.18)$$

$$\beta_{\mathbf{k}}^{\dagger} = u_{\mathbf{k}}c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} + v_{\mathbf{k}}c_{\mathbf{k}\uparrow}, \quad \beta_{\mathbf{k}} = u_{\mathbf{k}}c_{-\mathbf{k}\downarrow} + v_{\mathbf{k}}c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \quad (2.19)$$

erzeugt werden. In Kap. 2.4.3 werden wir uns ausführlicher mit den Eigenschaften dieser Quasiteilchen beschäftigen. Man sieht, daß das ‘‘Aufbrechen’’ eines Cooperpaars die Energie $E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}$ kostet.

Diese Quasiteilchen sind Überlagerungen eines ‘‘nackten’’ Teilchens und eines ‘‘nackten’’ Loches. Für $\epsilon_{\mathbf{k}} \gg \epsilon_F$ ist $v_{\mathbf{k}} \approx 0$ und wir haben es im wesentlichen mit einem ‘‘nackten’’ Teilchen zu tun. Für $\epsilon_{\mathbf{k}} \ll \epsilon_F$ hingegen ist $u_{\mathbf{k}} \approx 0$ und der Lochcharakter des Quasiteilchens dominiert (siehe Abb. 2.1).

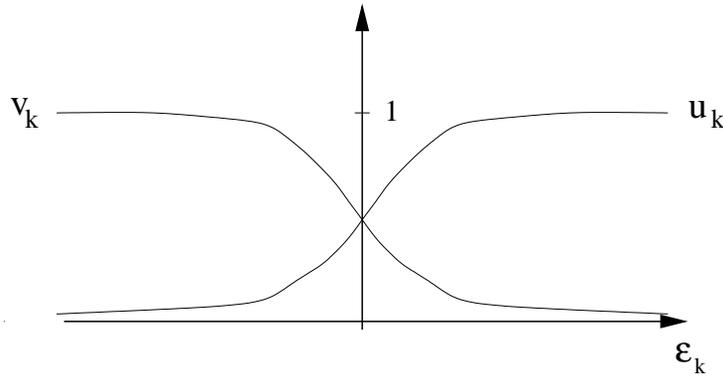


Abbildung 2.1: Verhalten von $u_{\mathbf{k}}$ und $v_{\mathbf{k}}$ als Funktion der Energie.

Bei den Quasiteilchen handelt es sich um Fermionen, denn

$$[\alpha_{\mathbf{k}}^{\dagger}, \alpha_{\mathbf{k}'}]_{+} = [\beta_{\mathbf{k}}^{\dagger}, \beta_{\mathbf{k}'}]_{+} = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}, \quad [\alpha_{\mathbf{k}}, \beta_{\mathbf{k}'}]_{+} = 0.$$

Außerdem gilt

$$\alpha_{\mathbf{k}}|G\rangle = 0, \quad \beta_{\mathbf{k}}|G\rangle = 0$$

und

$$H_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}} (\alpha_{\mathbf{k}}^{\dagger} \alpha_{\mathbf{k}} + \beta_{\mathbf{k}}^{\dagger} \beta_{\mathbf{k}}) + \epsilon_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}}.$$

Häufig verwendet man die sog. *Bogoliubov-Transformation*, um den Hamilton-Operator $H_{\mathbf{k}}$ zu diagonalisieren. Diese steht in engem Zusammenhang mit (2.18) und (2.19). Bei der Bogoliubov-Transformation drückt man die Elektronenoperatoren c^{\dagger} und c als Linearkombination neuer Operatoren α^{\dagger} , β^{\dagger} und ihrer Adjungierten aus. Man fordert, daß diese neuen Operatoren den fermionischen Antivertauschungsrelationen genügen und daß sie $H_{\mathbf{k}}$ diagonalisieren. Dies legt die Koeffizienten in der Linearkombination fest. Als Ergebnis erhält man gerade die inverse Transformation zu (2.18) und (2.19):

$$c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} = u_{\mathbf{k}}\alpha_{\mathbf{k}}^{\dagger} + v_{\mathbf{k}}\beta_{\mathbf{k}}, \quad c_{\mathbf{k}\uparrow} = u_{\mathbf{k}}\alpha_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}}\beta_{\mathbf{k}}^{\dagger}, \quad (2.20)$$

$$c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} = -v_{\mathbf{k}}\alpha_{\mathbf{k}} + u_{\mathbf{k}}\beta_{\mathbf{k}}^{\dagger}, \quad c_{-\mathbf{k}\downarrow} = -v_{\mathbf{k}}\alpha_{\mathbf{k}}^{\dagger} + u_{\mathbf{k}}\beta_{\mathbf{k}}. \quad (2.21)$$

2.4 Thermodynamik und Greensche Funktionen

2.4.1 Exkurs über Greensche Funktionen

Der folgende Abschnitt ist im wesentlichen eine Erinnerung an die Vorlesung zur Theoretischen Festkörperphysik I. Wir stellen hier noch einmal die wichtigsten Ergebnisse zusammen und werden sie im nächsten Abschnitt für die Anwendung auf Supraleiter verallgemeinern.

A, B seien Operatoren, die eine ungerade Anzahl von Fermionenerzeugern und -vernichtern enthalten, also selbst fermionisch sind. Wir gehen dann über zur imaginären Zeit τ :

$$A(\tau) := e^{\tau H} A e^{-\tau H}$$

Die *thermodynamische Greenfunktion* ist dann folgendermaßen definiert (Matsubara 1955):

$$G_{AB}(\tau) = \langle A(\tau); B(0) \rangle = -\Theta(\tau) \langle A(\tau) B(0) \rangle + \Theta(-\tau) \langle B(0) A(\tau) \rangle \quad (2.22)$$

mit den thermodynamischen Erwartungswerten

$$\langle A(\tau) B(0) \rangle = \frac{1}{Z} \text{Spur} (e^{-\beta H} A(\tau) B(0)) = \frac{1}{Z} \text{Spur} (e^{-(\beta-\tau)H} A e^{-\tau H} B),$$

wobei Z die Zustandssumme ist. $G_{AB}(\tau)$ ist definiert für $-\beta \leq \tau \leq \beta$.

Im folgenden wollen wir noch einmal einige wichtige Eigenschaften von $G_{AB}(\tau)$ betrachten.

Sei $\tau < 0$. Dann gilt

$$\begin{aligned} G_{AB}(\tau) &= \frac{1}{Z} \text{Spur} (e^{-\beta H} B e^{\tau H} A e^{-\tau H}) = \frac{1}{Z} \text{Spur} (e^{\tau H} A e^{-(\tau+\beta)H} B) \\ &= \frac{1}{Z} \text{Spur} (e^{-\beta H} e^{(\tau+\beta)H} A e^{-(\tau+\beta)H} B) = \frac{1}{Z} \text{Spur} (e^{-\beta H} A(\tau + \beta) B) \\ &= -G_{AB}(\tau + \beta), \end{aligned}$$

wobei die erste Gleichheit aus der Definition von $G_{AB}(\tau)$ folgt, die zweite auf Grund der zyklischen Invarianz der Spur und die letzte wiederum aus der Definition von $G_{AB}(\tau)$. Dabei ist zu beachten, daß nun $\tau + \beta > 0$ ist und deshalb der Term mit $-\Theta$ in (2.22) überlebt.

Damit können wir die Fouriertransformierte von $G_{AB}(\tau)$ betrachten:

$$G_{AB}(z) = \frac{1}{\beta} \sum_n G_{AB}(z_n) e^{-z_n \tau}$$

mit den Fermifrequenzen (Pole der Fermifunktion $1/(e^{\beta z} + 1)$)

$$z_n = i \frac{\pi}{\beta} (2n + 1) =: i \omega_n,$$

wobei ω_n die *Matsubara-Frequenzen* sind. Die Umkehrung ist

$$G_{AB}(z_n) = \frac{1}{2} \int_{-\beta}^{\beta} d\tau G_{AB}(\tau) e^{z_n \tau}.$$

$G_{AB}(z_n)$ kann für $\text{Im}(z) \neq 0$ analytisch zu $G_{AB}(z)$ fortgesetzt werden. Für den Schnitt entlang der reellen Achse gilt

$$\text{Re } G_{AB}(\omega + i\delta) = \text{Re } G_{AB}(\omega - i\delta) \quad \text{und} \quad \text{Im } G_{AB}(\omega + i\delta) = -\text{Im } G_{AB}(\omega - i\delta) \leq 0$$

mit $\delta \rightarrow 0$.

Die Bewegungsgleichung für die Greensche Funktion ist

$$-\frac{\partial}{\partial \tau} G_{AB}(\tau) = \delta(\tau) \langle [A, B]_+ \rangle + \langle [A, H](\tau); B \rangle,$$

wobei wir im ersten Erwartungswert $A(\tau)$ auf Grund der Deltafunktion durch A ersetzen konnten. Nach Fourier-Transformation erhält man

$$zG_{AB}(z) = \langle [A, B]_+ \rangle + G_{[A,H],B}(z).$$

2.4.2 Anwendung auf Supraleiter

Zur Beschreibung der Supraleiter verallgemeinern wir die Greensche Funktion zur *Matrix-Green-Funktion*

$$\mathcal{G}_{\mathbf{k}}(\tau) = \begin{pmatrix} \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}; c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \rangle & \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}; c_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle \\ \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger; c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \rangle & \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger; c_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} G_{\mathbf{k}}(\tau) & F_{\mathbf{k}}(\tau) \\ \bar{F}_{\mathbf{k}}(\tau) & \bar{G}_{\mathbf{k}}(\tau) \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

Dabei beschreibt $G_{\mathbf{k}}(\tau)$ die normale Teilchenpropagation, $\bar{G}_{\mathbf{k}}(\tau)$ die normale Lochpropagation und $F_{\mathbf{k}}(\tau)$, $\bar{F}_{\mathbf{k}}(\tau)$ die Paarung der Elektronen im Suprazustand.

Mit \bar{H} aus (2.10) erhält man (Aufgabe !) die folgende Bewegungsgleichung für die Matrix-Green-Funktion:

$$z\mathcal{G}_{\mathbf{k}}(z) = I + \epsilon_{\mathbf{k}}\tau_3\mathcal{G}_{\mathbf{k}}(z) - \Delta\tau_1\mathcal{G}_{\mathbf{k}}(z) \quad (2.24)$$

mit den Pauli-Matrizen $\tau_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ und $\tau_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ und der Einheitsmatrix I .

Hieraus folgt

$$\mathcal{G}_{\mathbf{k}}(z) = [zI - \epsilon_{\mathbf{k}}\tau_3 + \Delta\tau_1]^{-1} = \frac{1}{z^2 - \epsilon_{\mathbf{k}}^2 - \Delta^2} (zI + \epsilon_{\mathbf{k}}\tau_3 - \Delta\tau_1)$$

bzw. mit $E_{\mathbf{k}}^2 = \epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2$

$$\mathcal{G}_{\mathbf{k}}(z) = \frac{1}{z^2 - E_{\mathbf{k}}^2} \begin{pmatrix} z + \epsilon_{\mathbf{k}} & -\Delta \\ -\Delta & z - \epsilon_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

Auf den Außerdiagonalen taucht der Ordnungsparameter Δ auf, was nochmals die Bezeichnung ODLRO erhellt.

Im folgenden einige Bemerkungen zu dem Ergebnis.

- Die Pole der Green-Funktion, also $\pm E_{\mathbf{k}}$, entsprechen den Quasiteilchenenergien. Im Normalzustand ($\Delta = 0$) erhalten wir das erwartete Ergebnis

$$\mathcal{G}_{\mathbf{k}}(z) = \begin{pmatrix} \frac{1}{z - \epsilon_{\mathbf{k}}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{z + \epsilon_{\mathbf{k}}} \end{pmatrix}.$$

- Bei diagrammatischer Behandlung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung im Rahmen der sog. *Eliashberg-Theorie* erhält man $\mathcal{G}_{\mathbf{k}}(z) = [zI - \epsilon_{\mathbf{k}}\tau_3 - \Sigma]^{-1}$ mit der Selbstenergie $\Sigma = (1 - Z)zI + \chi\tau_3 + \Phi\tau_1$, wobei die Größen Z , χ und Φ diagrammatisch berechnet werden können. Die Quasiteilchenenergien sind dann $\omega_{\mathbf{k}} = \sqrt{\left(\frac{\epsilon_{\mathbf{k}} + \chi}{Z}\right)^2 + \left(\frac{\Phi}{Z}\right)^2}$ bzw. im Normalzustand $\omega_{\mathbf{k}} = \frac{\epsilon_{\mathbf{k}} + \chi}{Z}$. Vergleicht man dies mit $\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{k^2}{2m}$ so erkennt man die Bedeutung von Z als Massenrenormierung: $m \rightarrow Zm$. $\frac{\Phi}{Z}$ entspricht dem Ordnungsparameter Δ .

Die thermischen Erwartungswerte können aus $\mathcal{G}_{\mathbf{k}}(z)$ abgelesen werden²²:

$$\langle c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle = \frac{1}{Z} \text{Spur} \left(e^{-\beta \bar{H}} c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \right) = \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}(\tau = -\delta); c_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle = F_{\mathbf{k}}(-\delta) \quad (\delta \searrow 0)$$

wobei

$$F_{\mathbf{k}}(-\delta) = \frac{1}{\beta} \sum_n F_{\mathbf{k}}(z_n) e^{z_n \delta}.$$

Mit $F_{\mathbf{k}}(z_n) = \frac{\Delta}{\omega_n^2 + E_{\mathbf{k}}^2}$ folgt unter Benutzung von $\sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{(\beta\omega_n)^2 + x^2} = \frac{\tanh \frac{\beta x}{2}}{2x}$ (siehe Gradstein/Ryzhik, Nr. 1.421.2)

$$\boxed{\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = \Delta \frac{\tanh \left(\frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2} \right)}{2E_{\mathbf{k}}} \quad (2.26)}$$

Diese Gleichung wird in Abschnitt 2.5 benutzt, um z.B. die kritische Temperatur im Rahmen der BCS-Theorie zu bestimmen.

2.4.3 Quasiteilchen

Wir haben gesehen, daß die Elektronen im Supraleiter in *Cooper-Paaren* ($\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow$) gebunden sind. Die Bindung wird beschrieben durch $F_{\mathbf{k}}$ bzw. Δ . Es stellt sich die Frage, ob Quasiteilchen existieren.

Dazu zunächst einige Vorüberlegungen.

Die *Spektralfunktion* $A_{\mathbf{k}}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{\mathbf{k}}(\omega + i\delta)$ gibt an, wie sich eine Anregung mit Impuls \mathbf{k} auf die Energien $-\infty < \omega < \infty$ verteilt. Es gilt $\int_{-\infty}^{\infty} d\omega A_{\mathbf{k}}(\omega) = 1$.

Als Beispiel betrachten wir freie Teilchen. Hier ist die Spektralfunktion gegeben durch $A_{\mathbf{k}}^0(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{1}{\omega + i\delta - \epsilon_{\mathbf{k}}} = \delta(\omega - \epsilon_{\mathbf{k}})$. Da ein freies Teilchen mit Impuls \mathbf{k} eine scharfe Energie hat, hat $A_{\mathbf{k}}^0$ eine scharfe Verteilung.

²²Im folgenden bezeichnet Z wieder die Zustandssumme!

In einem normalen Fermisystem mit Wechselwirkung ist die Verteilung nicht mehr scharf. Die scharfe Delta-Zacke wird verschmiert mit einem Maximum auf dem inkohärenten Untergrund. Man kann sich ein solches *Quasiteilchen* vorstellen als

Quasiteilchen = “nacktes Teilchen” + Wechselwirkungswolke

Im Supraleiter gilt $G_{\mathbf{k}}(z) = \frac{z + \epsilon_{\mathbf{k}}}{z^2 - E_{\mathbf{k}}^2} = \frac{u_{\mathbf{k}}^2}{z - E_{\mathbf{k}}} + \frac{v_{\mathbf{k}}^2}{z + E_{\mathbf{k}}}$. Somit folgt

$$A_{\mathbf{k}}(\omega) = u_{\mathbf{k}}^2 \delta(\omega - E_{\mathbf{k}}) + v_{\mathbf{k}}^2 \delta(\omega + E_{\mathbf{k}}).$$

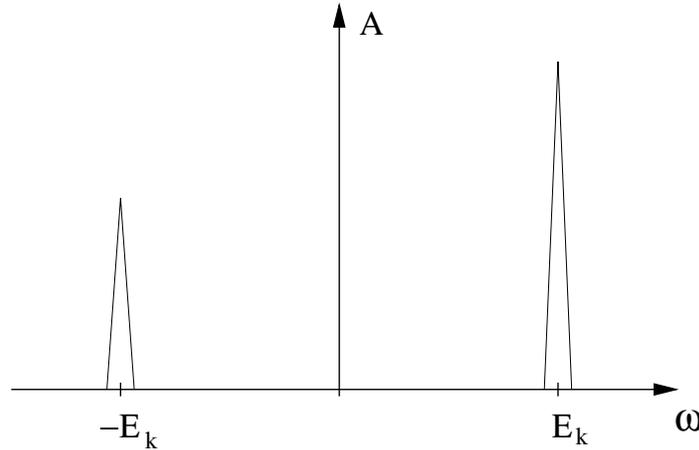


Abbildung 2.2: Spektralfunktion für $\epsilon_{\mathbf{k}} > 0$.

Die Spektralfunktion ist charakterisiert durch zwei Deltazacken, oberhalb und unterhalb der Fermienergie $\omega = 0$ (siehe Abb. 2.2).

Minimalwert von $E_{\mathbf{k}}$: $\min E_{\mathbf{k}} = \Delta > 0$ für $\epsilon_{\mathbf{k}} = 0$.

Das Auftreten zweier Zacken legt folgende Deutung durch Quasiteilchen nahe:

$$\alpha_{\mathbf{k}} = u_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow} - v_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}, \quad \beta_{\mathbf{k}} = u_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}$$

sind Fermioperatoren (siehe Abschnitt 2.3). Sie beschreiben Quasiteilchen, die als Überlagerung eines “nackten” Teilchens und eines “nackten” Loches angesehen werden können. Zu jedem \mathbf{k} gibt es ein α - und ein β -Teilchen, wie vorher ein \uparrow - und ein \downarrow -Teilchen.

Welches Verhalten zeigen die Propagatoren dieser Quasiteilchen ?

$$\begin{aligned} G_{\mathbf{k}}^{(\alpha)} &= \langle \alpha_{\mathbf{k}}; \alpha_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle = \langle u_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow} - v_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}; u_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} - v_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle \\ &= u_{\mathbf{k}}^2 G_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}}^2 \bar{G}_{\mathbf{k}} - u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} (F_{\mathbf{k}} + \bar{F}_{\mathbf{k}}) \\ &= \frac{1}{z^2 - E_{\mathbf{k}}^2} \left[z + \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}^2}{E_{\mathbf{k}}} + \frac{\Delta^2}{E_{\mathbf{k}}} \right] = \frac{1}{z - E_{\mathbf{k}}} \end{aligned}$$

Somit ist die Spektralfunktion

$$A_{\mathbf{k}}^{(\alpha)}(\omega) = \delta(\omega - E_{\mathbf{k}})$$

mit positiver Energie $E_{\mathbf{k}}$. Analog zeigt man

$$G_{\mathbf{k}}^{(\beta)} = \langle \beta_{\mathbf{k}}; \beta_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle = \frac{1}{z + E_{\mathbf{k}}},$$

$$A_{\mathbf{k}}^{(\beta)}(\omega) = \delta(\omega + E_{\mathbf{k}})$$

mit negativer Energie $-E_{\mathbf{k}}$.

Der Supraleiter läßt sich also durch neue Quasiteilchen definieren. Im Grundzustand sind alle Zustände mit negativen Energien bis $-\min E_{\mathbf{k}} = -\Delta$ besetzt (β -Teilchen), die α -Zustände leer (siehe Abb. 2.3).

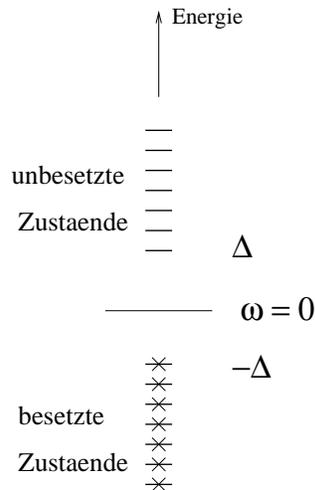


Abbildung 2.3: Quasiteilchenzustände im Grundzustand des Supraleiters.

Anregungen bestehen in der Vernichtung eines β -Teilchens und der Erzeugung eines α -Teilchens (Teilchenzahlerhaltung!). Die minimale Anregungsenergie ist $2 \min E_{\mathbf{k}} = 2\Delta$. Wir haben also eine Lücke 2Δ im Energiespektrum, ganz im Gegensatz zum normalen Metall.

Die Zustandsdichte für Einteilchenanregungen ist

$$N(\omega) = -\frac{1}{\pi} \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k}} \text{Im} G_{\mathbf{k}}(\omega + i\delta)$$

(pro Gitterzelle). Für freie Teilchen ist

$$N_0(\omega) = \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k}} \delta(\omega - \epsilon_{\mathbf{k}}) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \rho(\epsilon) \delta(\omega - \epsilon) = 2\rho(\omega) \approx 2\rho(0),$$

wobei im letzten Schritt ausgenutzt wurde, daß ω viel kleiner als die Bandbreite D ist, $\omega \ll D$, da für ein gutes Metall das Leitungsband sehr breit ist. Typischerweise ist $D = k_B T_f$ mit der Fermitemperatur $T_f \approx 50000 \text{ K}$. In guter Näherung gilt außerdem $\rho(\epsilon) = \rho(-\epsilon)$ für $\epsilon \ll D$.

Im Supraleiter gilt:

$$\begin{aligned} N_s(\omega) &= 2 \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \rho(\epsilon) [u_{\mathbf{k}}^2 \delta(\omega - E_{\mathbf{k}}) + v_{\mathbf{k}}^2 \delta(\omega + E_{\mathbf{k}})] \\ &\approx \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \rho(\epsilon) [\delta(\omega - E_{\mathbf{k}}) + \delta(\omega + E_{\mathbf{k}})] = N_s(-\omega) \end{aligned}$$

Sei $\omega > 0$. Dann ist $N_s(\omega) = 0$ für $\omega < \Delta$, da $E \geq \Delta$. Ist $\omega > \Delta$, so gilt

$$\begin{aligned} N_s(\omega) &= 2 \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \rho(\epsilon) \delta(\omega - E) \\ &= 2 \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} \rho(\sqrt{E^2 - \Delta^2}) \delta(\omega - E) \\ &= 2\rho(\sqrt{\omega^2 - \Delta^2}) \frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 - \Delta^2}} \\ &\approx 2\rho(0) \frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 - \Delta^2}} = N_0 \frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 - \Delta^2}} \end{aligned}$$

bzw.

$$\frac{N_s(\omega)}{N_0} = \begin{cases} \frac{|\omega|}{\sqrt{\omega^2 - \Delta^2}} & \text{falls } |\omega| > \Delta \\ 0 & \text{falls } |\omega| < \Delta \end{cases}$$

für $\Delta \ll D$. Abb. 2.4 zeigt den typischen Verlauf der Zustandsdichte im Supraleiter.

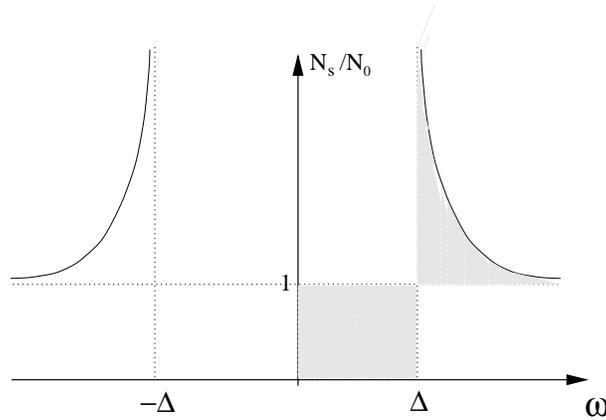


Abbildung 2.4: Verlauf der Zustandsdichte im Supraleiter. Die Fermienergie liegt bei $\omega = 0$.

Es folgt leicht:

$$\int_{\Delta}^{\infty} \left(\frac{N_s(\omega)}{N_0} - 1 \right) d\omega = \int_{\Delta}^{\infty} d\omega \left(\frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 - \Delta^2}} - 1 \right) = \Delta.$$

Die Zustandsdichte des Supraleiters folgt aus der des Normalleiters, indem die Zustände zwischen 0 und Δ hinausgedrängt werden. Bei Δ haben wir eine Singularität. Im Bereich $\pm\Delta$ um die Fermienergie gibt es keine Zustände entsprechend der bereits gefundenen Lücke 2Δ .

2.5 Der Phasenübergang in der BCS-Theorie

2.5.1 Selbstkonsistenzgleichung (gap-equation) für Δ

Zunächst schreiben wir die Definition (2.9) des Ordnungsparameter um in ein Integral über die Zustandsdichte

$$\begin{aligned}\Delta &= \frac{g}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \\ &= g \int_{-\omega_D}^{\omega_D} d\epsilon N_n(\epsilon) \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle,\end{aligned}$$

wobei wir die Ersetzung $\frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \dots \rightarrow \int_{-\omega_D}^{\omega_D} d\epsilon N_n(\epsilon) \dots$ mit der Zustandsdichte $N_n(\epsilon)$ im Normalzustand benutzt haben. ω_D ist die Abschneidefrequenz²³ gemessen relativ zur Fermikante (chemisches Potential).

Für $|\Delta| \ll \omega_D \ll \mu$ ist $N_n(\epsilon) \approx N_n(0)$ und wir erhalten unter Benutzung von Gleichung (2.26)

$$\Delta = g N_n(0) \Delta \int_0^{\omega_D} d\epsilon \frac{\tanh\left(\frac{\beta}{2} \sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}\right)}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} \quad (2.27)$$

Diese implizite Bestimmungsgleichung für $\Delta = \Delta(T, g, \omega_D)$ wird als *Selbstkonsistenzgleichung* oder *gap equation* bezeichnet.

$\Delta = 0$ ist immer Lösung von (2.27). Für hohe Temperaturen ist es auch die einzige Lösung, d.h. dann liegt der Normalzustand vor. Um dies einzusehen nehmen wir an, daß es eine Lösung $\Delta \neq 0$ gibt. Aus (2.27) folgt dann:

$$\begin{aligned}1 &= g N_n(0) \int_0^{\omega_D} d\epsilon \frac{\tanh\left(\frac{\beta}{2} \sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}\right)}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} \\ &\leq g N_n(0) \frac{\beta}{2} \omega_D \\ &\rightarrow 0 \quad (\text{für } \beta \rightarrow 0)\end{aligned}$$

wobei wir in der zweiten Zeile die Abschätzung $\frac{\tanh x}{x} \leq 1$ benutzt haben. Die letzte Zeile zeigt, daß die Annahme der Existenz einer nichtverschwindenden Lösung für große Temperaturen zu einem Widerspruch führt.

Außerdem sehen wir, daß die Existenz einer supraleitenden Lösung, d.h. $\Delta \neq 0$ eine anziehende Wechselwirkung ($g > 0$) erfordert.

Im allgemeinen Fall muß man die Lösung von (2.27) numerisch bestimmen (siehe Abb. 2.5).

²³Es werden nur Streuprozesse mit $|\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}| < \omega_D$ berücksichtigt.

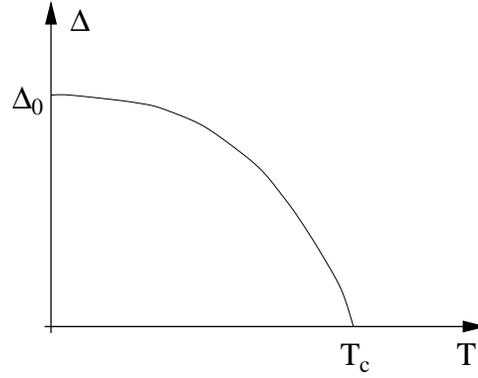


Abbildung 2.5: Typischer Verlauf von $\Delta(T)$ aus numerischer Lösung von (2.27).

2.5.2 Bestimmung der kritischen Temperatur T_c

Im folgenden wollen wir aus der Selbstkonsistenzgleichung die kritische Temperatur T_c bestimmen. Für $T < T_c$ ist $\Delta(T) > 0$. Da $\Delta(T \nearrow T_c) = 0$ gilt bei T_c (bzw. $\beta_c = 1/k_B T_c$)

$$\begin{aligned}
 1 &= gN_n(0) \int_0^{\omega_D} d\epsilon \frac{\tanh \frac{\beta_c \epsilon}{2}}{\epsilon} \\
 &= gN_n(0) \int_0^{\beta_c \omega_D / 2} dz \frac{\tanh z}{z} \\
 &= gN_n(0) \left[\ln z \tanh z \Big|_0^{\beta_c \omega_D / 2} - \int_0^{\beta_c \omega_D / 2} dz \frac{\ln z}{\cosh^2 z} \right].
 \end{aligned}$$

Die typische Größenordnung für die Integrationsgrenze lässt sich durch $\beta_c \omega_D = \frac{\Theta_D}{T_c} \approx \frac{300 \text{ K}}{10 \text{ K}} \gg 1$ abschätzen. Daher können wir $\tanh(\beta_c \omega_D / 2) \approx 1$ setzen. Das verbleibende Integral lässt sich ausrechnen²⁴

$$\int_0^{\beta_c \omega_D / 2} dz \frac{\ln z}{\cosh^2 z} \approx \int_0^{\infty} dz \frac{\ln z}{\cosh^2 z} = \ln \frac{\pi}{4e^C}$$

mit der Eulerschen Konstanten $C = 0.577 \dots$. Somit erhalten wir

$$1 = gN_n(0) \left[\ln \frac{\beta_c \omega_D}{2} - \ln \frac{\pi}{4e^C} \right]$$

bzw. durch Auflösen nach T_c

$$k_B T_c = \frac{2e^C}{\pi} \hbar \omega_D e^{-1/gN_n(0)} \approx 1.14 \omega_D e^{-1/gN_n(0)}. \quad (2.28)$$

Man vergleiche dieses Ergebnis mit der Bindungsenergie eines einzelnen Cooperpaares (siehe (2.2))! Da $\omega_D \propto M^{-1/2}$ impliziert (2.28) auch den Isotopeneffekt.

²⁴siehe z.B. Gradstein/Ryzhik, Nr. 4.371.3

Aus (2.28) läßt sich der Ordnungsparameter $\Delta_0 = \Delta(T = 0)$ bei verschwindender Temperatur bestimmen. Für $\beta \rightarrow \infty$ erhält man mit der schon vorher benutzten Approximation

$$\frac{1}{gN_n(0)} \approx \int_0^{\omega_D} \frac{d\epsilon}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta_0^2}} = \operatorname{arsinh} \frac{\omega_D}{\Delta_0}.$$

Somit

$$\Delta_0 = \frac{2\omega_D}{e^{1/gN_n(0)} - e^{-1/gN_n(0)}} \approx 2\omega_D e^{-1/gN_n(0)},$$

wobei im letzten Schritt angenommen wurde, daß $gN_n(0)$ klein ist, d.h. der Fall schwacher Kopplung vorliegt. Somit ergibt sich mit (2.28)

$$\frac{\Delta_0}{k_B T_c} = \pi e^{-C}$$

bzw. mit (2.28)

$$\boxed{\Delta_0 \approx 1.76 k_B T_c} \quad (2.29)$$

unabhängig von den Modellparametern g, ω_D . Diese universelle Beziehung ist für die Klasse der ‘‘schwach koppelnden Supraleiter’’ recht gut erfüllt.

2.5.3 Thermodynamisches Potential

Im folgenden wollen wir uns die Thermodynamik der BCS-Supraleiter genauer ansehen (Mühschlegel 1959).

Großkanonisches Potential:

$$\Phi(\mu, T, \Omega) = E - TS - \mu N = -\frac{1}{\beta} \ln Z \quad \text{mit} \quad Z = \operatorname{Spur} e^{-\beta \bar{H}},$$

wobei der Hamiltonoperator \bar{H} bereits das chemische Potential enthält (siehe (2.10) und (2.11)). Hieraus folgt

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial \Delta} &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \Delta} \ln \left(\operatorname{Spur} e^{-\beta \bar{H}} \right) = \frac{\operatorname{Spur} \left(e^{-\beta \bar{H}} \frac{\partial \bar{H}}{\partial \Delta} \right)}{\operatorname{Spur} e^{-\beta \bar{H}}} = \left\langle \frac{\partial \bar{H}}{\partial \Delta} \right\rangle \\ &= 2\Omega \frac{\Delta}{g} - \sum_{\mathbf{k}}' \left[\langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle + \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \right] \\ &= 2\Omega \left(\frac{\Delta}{g} - \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}}' \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \right), \end{aligned} \quad (2.30)$$

wobei wir angenommen haben, daß $\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle$ reell ist und damit $\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle$. Wir sehen außerdem, daß die Lösung $\Delta = \Delta(T)$ der Selbstkonsistenzgleichung (2.27) das großkanonische Potential stationär macht.

Mit den Abkürzungen $\Phi_s = \Phi(\Delta(T))$ und $\Phi_n = \Phi(0)$ haben wir dann

$$\Phi_s - \Phi_n = \int_0^{\Delta(T)} d\tilde{\Delta} \frac{\partial \Phi}{\partial \tilde{\Delta}} = \int_0^{\Delta(T)} d\tilde{\Delta} \frac{2\Omega\tilde{\Delta}}{g} \left[1 - \frac{g}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}}' \frac{\tanh(\beta E_{\mathbf{k}}(\tilde{\Delta})/2)}{E_{\mathbf{k}}(\tilde{\Delta})} \right].$$

Offensichtlich ist $[\dots] = 0$ für $\tilde{\Delta} = \Delta(T)$. Für $\tilde{\Delta} < \Delta(T)$ ist $[\dots] < 0$, denn $\frac{\tanh x}{x}$ ist monoton fallend und $E_{\mathbf{k}}(\tilde{\Delta}) = \sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \tilde{\Delta}^2} < E_{\mathbf{k}}(\Delta(T))$. Somit ist $\Phi_s - \Phi_n \leq 0$ und der Suprazustand ist thermodynamisch stabil.

Mit $\frac{\partial}{\partial \Delta} (\ln \cosh(\beta E_{\mathbf{k}}/2)) = \frac{\beta}{2} \frac{\Delta}{E_{\mathbf{k}}} \tanh(\beta E_{\mathbf{k}}/2)$ folgt:

$$\Omega \tilde{\Phi} := \Phi_s - \Phi_n = \frac{\Omega}{g} \Delta^2(T) - \frac{2}{\beta} \sum_{\mathbf{k}}' \ln \frac{\cosh(\beta E_{\mathbf{k}}(\Delta)/2)}{\cosh(\beta \epsilon_{\mathbf{k}}/2)}$$

und somit

$$\tilde{\Phi} = \frac{\Delta^2(T)}{g} - \frac{2}{\beta} N_n(0) \int_{-\omega_D}^{\omega_D} d\epsilon \ln \left[\frac{\cosh(\beta \sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}/2)}{\cosh(\beta \epsilon/2)} \right].$$

Die mittlere Teilchenzahl in Supra- und Normalleiter sind gleich, $\frac{N_s - N_n}{\Omega} = -\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \mu} = 0$. Somit gilt für die freien Energien $F_s = \Phi_s + \mu N_s$ und $F_n = \Phi_n + \mu N_n$

$$F_s - F_n = \tilde{\Phi} = -\frac{H_c^2(T)}{8\pi},$$

wobei in der letzten Gleichheit der Ausdruck (1.7) für die Kondensationsenergie benutzt wurde. Hieraus läßt sich jetzt das kritische Feld $H_c(T)$ bestimmen. Bei $T = 0$ erhält man

$$\frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{\cosh(\beta E/2)}{\cosh(\beta \epsilon/2)} \right] = \frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{e^{\beta E/2} + e^{-\beta E/2}}{e^{\beta \epsilon/2} + e^{-\beta \epsilon/2}} \right] \xrightarrow{\beta \rightarrow \infty} \frac{1}{2} (E - |\epsilon|).$$

Somit:

$$\begin{aligned} -\frac{H_c^2(T=0)}{8\pi} &= \frac{\Delta_0^2}{g} - N_n(0) \int_{-\omega_D}^{\omega_D} d\epsilon (E - |\epsilon|) \\ &= \frac{\Delta_0^2}{g} - 2N_n(0) \int_0^{\omega_D} d\epsilon \left(\sqrt{\epsilon^2 + \Delta_0^2} - \epsilon \right) \\ &= \frac{\Delta_0^2}{g} - 2N_n(0) \left[\frac{\epsilon}{2} \sqrt{\epsilon^2 + \Delta_0^2} + \frac{\Delta_0^2}{2} \ln \left(\epsilon + \sqrt{\epsilon^2 + \Delta_0^2} \right) - \frac{\epsilon^2}{2} \right]_0^{\omega_D} \\ &= \frac{\Delta_0^2}{g} - N_n(0) \left[\frac{1}{2} \Delta_0^2 (1 + O((\Delta_0/\omega_D)^2)) + \Delta_0^2 \operatorname{arsinh} \frac{\omega_D}{\Delta_0} \right] \end{aligned}$$

Bei der Berechnung von Δ_0 hatten wir bereits gefunden, daß $\operatorname{arsinh}(\omega_D/\Delta_0) = 1/gN_n(0)$ ist. Setzt man dies in den letzten Ausdruck ein, so ergibt sich für das kritische Feld

$$H_c(0) = \sqrt{4\pi N_n(0)\Delta_0}. \quad (2.31)$$

Der elektronische Anteil der spezifischen Wärme (pro Volumeneinheit) im Normalzustand ist

$$c_n = \frac{2}{3}\pi^2 N_n(0)k_B^2 T,$$

wobei wir von freien Elektronen ausgegangen sind. Somit folgt

$$\frac{T_c c_n(T_c)}{H_c^2(0)} = \frac{\pi}{6} \left(\frac{k_B T_c}{\Delta_0} \right)^2 = \frac{1}{6\pi} e^{2C} \approx 0.168 \quad (2.32)$$

Die spezifische Wärme verhält sich für $T \rightarrow 0$ wie

$$\frac{c_s}{c_n} \propto \left(\frac{\Delta_0}{k_B T} \right)^{5/2} e^{-\Delta_0/k_B T}.$$

Man sieht, daß dieses exponentielle Verhalten in direktem Zusammenhang mit der Existenz einer Anregungslücke Δ_0 steht.

2.6 Ginzburg-Landau-Verhalten, Gorkov-Theorie und Meissner-Effekt

Wir hatten bereits gesehen, daß

$$F_s - F_n = \frac{1}{\Omega} \int_0^{\Delta(T)} d\tilde{\Delta} \frac{\partial \Phi}{\partial \tilde{\Delta}}$$

mit

$$\frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Phi}{\partial \Delta} = 2 \left[\frac{\Delta}{g} - \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}}' \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \right]$$

gilt, wobei

$$\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = \frac{1}{\beta} \sum_n F_{\mathbf{k}}(z_n) e^{z_n \delta} \quad (2.33)$$

mit $z_n = i\omega_n = i\frac{\pi}{\beta}(2n+1)$ und $\delta \searrow 0$. Dabei ist $F_{\mathbf{k}}(z_n) = \frac{\Delta}{\omega_n^2 + \epsilon_{\mathbf{k}}^2}$ das (1,2)-Element der Greenschen Matrix $\mathcal{G}_{\mathbf{k}}(z)$.

2.6.1 Ginzburg-Landau-Verhalten bei T_c

Wir sind wieder am Verhalten in der Nähe von T_c interessiert. Deshalb kann man annehmen, daß Δ klein ist und nach Δ entwickeln:

$$F_{\mathbf{k}}(z_n) = \Delta \left(\frac{1}{\omega_n^2 + \epsilon_{\mathbf{k}}^2} - \frac{\Delta^2}{(\omega_n^2 + \epsilon_{\mathbf{k}}^2)^2} + O(\Delta^4) \right).$$

Hieraus folgt dann (vgl. (2.33))

$$\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = \Delta \frac{\tanh(\beta\epsilon_{\mathbf{k}}/2)}{2\epsilon_{\mathbf{k}}} - \frac{\Delta^3}{\beta} \sum_n \frac{1}{(\omega_n^2 + \epsilon_{\mathbf{k}}^2)^2}.$$

Mit $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{(x+c)^2} = \frac{\pi}{2c^{3/2}}$ folgt

$$\frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Phi}{\partial \Delta} = \frac{2\Delta}{g} \left(1 - g N_n(0) \int_{-\omega_D}^{\omega_D} d\epsilon \frac{\tanh(\beta\epsilon/2)}{2\epsilon} \right) + \frac{2\Delta^3}{\beta} N_n(0) \sum_n \frac{\pi}{2\omega_n^3} + O(\Delta^5).$$

Dabei ist $\sum_n \frac{1}{\omega_n^3} = \frac{\beta^3}{\pi^3} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^3} = \frac{\beta^3}{\pi^3} \frac{7}{4} \zeta(3)$, wobei $\zeta(z)$ die Riemannsche Zeta-Funktion bezeichnet. Speziell gilt $\zeta(3) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3}$. Das ϵ -Integral haben wir schon bei der T_c -Bestimmung ausgewertet.

$$\begin{aligned} F_s - F_n &= \Delta^2 N_n(0) \left[\ln \frac{\beta_c \omega_D}{2} - \ln \frac{\beta \omega_D}{2} \right] + \Delta^4 \beta_c^2 N_n(0) \frac{1}{\pi^2} \frac{7}{16} \zeta(3) \\ &= \Delta^2 N_n(0) \ln \frac{\beta_c}{\beta} + \Delta^4 \beta_c^2 N_n(0) \frac{1}{\pi^2} \frac{7}{16} \zeta(3). \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck soll nun dem Ergebnis $F_s - F_n = a\Delta^2 + \frac{b}{2}\Delta^4$ der Ginzburg-Landau-Theorie entsprechen. Somit können wir die Ginzburg-Landau-Parameter a und b direkt ablesen:

$$\boxed{a = N_n(0) \frac{T - T_c}{T_c}, \quad b = \frac{N_n(0)}{(k_B T_c)^2} \frac{1}{\pi^2} \frac{7}{8} \zeta(3)} \quad (2.34)$$

wobei wir $\ln \frac{\beta_c}{\beta} = \ln \frac{T}{T_c} \approx \frac{T - T_c}{T_c}$ benutzt haben. Wir sehen, daß wir genau die Temperaturabhängigkeit der Parameter in der Nähe von T_c finden, die wir in der Ginzburg-Landau-Theorie angenommen haben (siehe z.B. (1.25): $a \propto T - T_c$ und $b = \text{const}$ (vgl. (1.25)).

Mit dem Ergebnis (2.34) können wir nun alle Ergebnisse der Ginzburg-Landau-Theorie übertragen und mit mikroskopischen Parametern in Verbindung bringen:

1. $\Delta^2 \frac{|a|}{b} \approx \frac{8}{7} \frac{\pi^2}{\zeta(3)} (k_B T_c)^2 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right),$
2. $H_c^2(T) = 4\pi \frac{a^2}{b} = \dots,$
3. $\frac{H_c(T)}{H_c(0)} = \sqrt{\frac{8}{7\zeta(3)} \frac{\pi k_B (T_c - T)}{\Delta_0}} = \sqrt{\frac{8}{7\zeta(3)}} e^C \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \approx 1.74 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right),$
4. $F_s - F_n = -\frac{1}{2} \frac{a^2}{b} = \dots,$
5. $c_s - c_n \Big|_{T=T_c} = -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} (F_s - F_n) \Big|_{T=T_c} = \frac{8}{7} \frac{\pi^2}{\zeta(3)} N_n(0) k_B^2 T_c,$
6. $\frac{c_s - c_n}{c_s} \Big|_{T=T_c} = \frac{12}{7\zeta(3)} \approx 1.45.$

Ergebnis 5. zeigt, daß der Sprung in der spezifischen Wärme proportional zu T_c ist. Das Resultat 6. für den relativen Sprung in der spezifischen Wärme ist ein Beispiel für zahlreiche universelle Beziehungen zwischen den Meßgrößen im Rahmen der BCS-Theorie. Ihre gute Übereinstimmung mit Experimenten ist eine Rechtfertigung für das Einparametermodell der Theorie.

2.6.2 Gorkov-Theorie inhomogener Supraleiter

Bei Anwesenheit äußerer Felder $\mathbf{A}(\mathbf{r})$, eines Störstellenpotentials $V(\mathbf{r})$ etc. verkomplizieren sich die grundlegenden Gleichungen der BCS-Theorie aus den Abschnitten 2.3 und 2.4 erheblich. So läßt sich der Hamiltonoperator i.a. nicht mehr durch Fourier-Transformation in 2×2 -Blöcke zerlegen.

$$\begin{aligned} \bar{H} &= \sum_{\sigma} \int d^3r \psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \left(\frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right)^2 - \mu + V(\mathbf{r}) \right) \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) \\ &+ \int d^3r \left[\frac{|\Delta(\mathbf{r})|^2}{g} - \Delta(\mathbf{r}) \psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r}) - \Delta^*(\mathbf{r}) \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) \right] \end{aligned}$$

mit $\mathbf{p} = \frac{1}{i} \nabla$. Wir führen die Abkürzung $\epsilon \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) := \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \mu + V$ ein. Wir wollen die Bewegungsgleichung für die Matrix-Green-Funktion im Ortsraum

$$\mathcal{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau) = \begin{pmatrix} \langle \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}, \tau); \psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r}', \tau) \rangle & \langle \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}, \tau); \psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r}', \tau) \rangle \\ \langle \psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r}, \tau); \psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r}', \tau) \rangle & \langle \psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r}, \tau); \psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r}', \tau) \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau) & F(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau) \\ \bar{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau) & \bar{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau) \end{pmatrix}$$

bestimmen. Statt der einfachen Bewegungsgleichung (vgl. (2.24))

$$\begin{pmatrix} z - \epsilon_{\mathbf{k}} & -\Delta \\ -\Delta & z + \epsilon_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \mathcal{G}_{\mathbf{k}}(z) = 1$$

erhält man in diesem Fall die sog. *Gorkov-Gleichungen*

$$\boxed{\begin{pmatrix} z - \epsilon \left(\frac{\nabla}{i} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) & \Delta(\mathbf{r}) \\ \Delta^*(\mathbf{r}) & z + \epsilon \left(\frac{\nabla}{i} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \end{pmatrix} \mathcal{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.35)}$$

Man beachte das Pluszeichen im Argument von $\epsilon(\dots)$ im (2, 2)-Element der Matrix. Dies kommt daher, daß der entsprechende Propagator die Propagation von Löchern (mit Ladung $-e$) beschreibt. Neben den Gorkov-Gleichungen (2.35) benötigt man natürlich die Selbstkonsistenzgleichung, an der sich aber nicht viel ändert:

$$\Delta(\mathbf{r}) = g \langle \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) \rangle = g F(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \tau = -\delta) = \frac{g}{\beta} \sum_n F(\mathbf{r}, \mathbf{r}; z_n) e^{z_n \delta}.$$

Mit diesen Gleichungen lassen sich dann eine Reihe von Ergebnissen herleiten²⁵:

²⁵siehe z.B. das Buch *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics* von Abrikosov, Gorkov und Dzyaloshinski.

1. Herleitung des Gradiententerms in der Ginzburg-Landau-Entwicklung,
2. Theorie der Typ-II-Supraleiter,
3. Einfluß von Störstellen.

Die Gorkov-Gleichung hat zahlreiche weitere Anwendungen, die wir hier aber nicht diskutieren können.

2.6.3 Meissner-Effekt

Wir wollen nun noch zeigen, daß aus den Gorkov-Gleichungen (2.35) der Meissner-Effekt folgt. Im Abschnitt 1.3.2 über die Pippard-Theorie haben wir gefunden, daß eine Beziehung der Form

$$\frac{4\pi}{c} (\mathbf{j}_s)_i = - \int d^3r' K_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') A_j(\mathbf{r}')$$

bzw.

$$\mathbf{j}(\mathbf{q}) = -\frac{c}{4\pi} K(q) \mathbf{A}(\mathbf{q})$$

den Meissner-Effekt impliziert, falls $\lim_{q \rightarrow 0} K(q) \neq 0$ ist. Für $\mathbf{q} \rightarrow 0$ muß also gelten $\mathbf{j}(\mathbf{q}) \approx -\frac{c}{4\pi} K(0) \mathbf{A}(\mathbf{q})$ bzw. falls $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ fast konstant ist,

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) \approx -\frac{c}{4\pi} K(0) \mathbf{A}(\mathbf{r}).$$

Unser Ziel wird es sein, zunächst eine Beziehung der obigen Form aus den Gorkov-Gleichungen abzuleiten und daraus indirekt auf die Existenz des Meissner-Effektes zu schliessen. Wir nehmen daher an, daß $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ fast konstant ist und daß die London-Eichung $\text{div } \mathbf{A} = 0$ gilt. Außerdem sei $\Delta(\mathbf{r})$ reell. Zur Vereinfachung setzen wir ferner $V(\mathbf{r}) = 0$ für das Störstellenpotential.

Der Strom ist als Responsegröße linear in \mathbf{A} . Wir wenden daher die Lineare Resonsetheorie an. Der Stromdichteoperator ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{J}}(\mathbf{r}) &= \frac{e}{2} \sum_{j=1}^N [\mathbf{v}_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \mathbf{v}_j] \\ &= \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \left[\frac{e}{2m} \frac{\nabla - \nabla'}{i} \psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}') \psi_\sigma(\mathbf{r}) \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} - \frac{e^2}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \psi_\sigma(\mathbf{r}) \right] \end{aligned}$$

mit $\mathbf{v} = \frac{1}{m} \left(\frac{\nabla}{i} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) = \frac{\mathbf{p}}{m}$. Der Ausdruck in der letzten Zeile ist das bekannte Ergebnis für Dichten in 2. Quantisierung.

Somit können wir den Erwartungswert des Stromes bestimmen:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \langle \hat{\mathbf{J}}(\mathbf{r}) \rangle = \frac{e}{m} \frac{\nabla - \nabla'}{i} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau = -\delta) \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} - \frac{n(\mathbf{r}) e^2}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{r})$$

wobei $n(\mathbf{r}) = 2 \langle \psi_\uparrow(\mathbf{r})^\dagger \psi_\downarrow(\mathbf{r}) \rangle$ die Gesamtdichte der Elektronen ist.

Wir machen nun Störungstheorie nach \mathbf{A} und berechnen \mathcal{G} in 1. Ordnung von \mathbf{A} indem wir die in den Gorkov-Gleichungen auftretenden Größen entwickeln:

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}_0 + \mathcal{G}_1 + \dots, \quad \Delta = \Delta_0 + \Delta_1 + \dots$$

Wir bezeichnen mit τ_j wieder die Pauli-Matrizen. Die Gorkov-Gleichungen (2.35) lauten dann bis zur 1. Ordnung

$$\left[(z - \epsilon\tau_3 + \Delta_0\tau_1) + \left(\frac{e}{2mc} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \Delta_1\tau_1 \right) + \dots \right] (\mathcal{G}_0 + \mathcal{G}_1 + \dots) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

In 0. Ordnung erhalten wir somit

$$(z - \epsilon\tau_3 + \Delta_0\tau_1) \mathcal{G}_0 = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),$$

woraus nach Fourier-Transformation folgt

$$\mathcal{G}_{0\mathbf{k}} = (z - \epsilon\tau_3 + \Delta_0\tau_1)^{-1}.$$

Dies ist das von früher bekannte Ergebnis, vgl. z.B. mit (2.24).

In 1. Ordnung folgt dann unter Benutzung des Resultats in 0. Ordnung

$$(z - \epsilon\tau_3 + \Delta_0\tau_1) \mathcal{G}_1 + \left(\frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \Delta_1\tau_1 \right) \mathcal{G}_0 = 0.$$

Dabei haben wir benutzt, daß wegen der London-Eichung die Operatoridentität $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ gilt. Der Koeffizient von \mathcal{G}_1 ist gerade \mathcal{G}_0^{-1} . Somit ergibt sich

$$\mathcal{G}_1 = -\mathcal{G}_0 \left(\frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \Delta_1\tau_1 \right) \mathcal{G}_0.$$

Wir vernachlässigen nun die Ortsabhängigkeit von \mathbf{A} . Dann gilt

$$(\mathcal{G}_0(\mathbf{A} \cdot \mathbf{p})\mathcal{G}_0)(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} G_{0\mathbf{k}}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{k}) G_{0, -\mathbf{k}}.$$

Hieraus folgt mit $G_{0\mathbf{k}} = G_{0, -\mathbf{k}} = G_{0k}$

$$(\mathcal{G}_0(\mathbf{A} \cdot \mathbf{p})\mathcal{G}_0)(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} G_{0k}^2(\mathbf{A} \cdot \mathbf{k}) = 0.$$

Daraus folgt nun $\Delta_1 = 0$, denn

$$\mathcal{G}_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \begin{pmatrix} G_1 & F_1 \\ \bar{F}_1 & \bar{G}_1 \end{pmatrix} = -(\mathcal{G}_0 \Delta \tau_1 \mathcal{G}_0)(\mathbf{r}, \mathbf{r})$$

und hieraus

$$F_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = -\Delta_1 (G_0 \bar{G}_0 + F_0^2).$$

Die Selbstkonsistenzgleichung für Δ_1 lautet dann

$$\Delta_1 = \frac{g}{\beta} \sum_n F_1(z_n) e^{\delta z_n} = -\Delta_1 \frac{g}{\beta} \sum_n (G_0 \bar{G}_0 + F_0^2) e^{\delta z_n}$$

und hat nur die Lösung $\Delta_1 = 0$, wie man nachrechnen kann²⁶.
Somit verbleibt in 1. Ordnung die Gleichung

$$\mathcal{G}_1 = -\mathcal{G}_0 \left(\frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \right) \mathcal{G}_0.$$

Wir wollen nun den Strom berechnen. Dazu benötigen wir den Teilchenpropagator

$$G_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}', z) = -\frac{e}{mc} \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \mathbf{A} \cdot \mathbf{k} (G_{0\mathbf{k}}^2 + F_{0\mathbf{k}} \bar{F}_{0\mathbf{k}})(z).$$

Mit $G_{0\mathbf{k}} = \frac{z_n + \epsilon_{\mathbf{k}}}{z_n^2 - E_{\mathbf{k}}^2}$, $F_{0\mathbf{k}} = \bar{F}_{0\mathbf{k}} = -\frac{\Delta_0}{z_n^2 - E_{\mathbf{k}}^2}$ ist

$$\sum_n (G_{0\mathbf{k}}^2 + F_{0\mathbf{k}} \bar{F}_{0\mathbf{k}})(z_n) = \sum_n \frac{1}{(z_n - E)^2} = \frac{\partial}{\partial E} \sum_n \frac{1}{z_n - E} = \beta \frac{\partial}{\partial E} f(E),$$

wobei $f(E) = \frac{1}{e^{\beta E} + 1}$ die Fermiverteilung ist.
Hiermit folgt für den Strom

$$\begin{aligned} \mathbf{j}(\mathbf{r}) &= \frac{e}{mi} (\nabla - \nabla') G_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau = -\delta) \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} - \frac{n(\mathbf{r}) e^2}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \\ &= -\frac{2e^2}{m^2 c} \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{k}) \frac{\partial f(E)}{\partial E} - \frac{n(\mathbf{r}) e^2}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Wählen wir nun speziell $\mathbf{A} = A \mathbf{e}_z$ so folgt wegen²⁷ $\sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} k_z g(k) = (0, 0, \sum_{\mathbf{k}} k_z^2 g(k))$ durch Vergleich mit $\mathbf{j} = -\frac{c}{4\pi} K(0) \mathbf{A}$

$$-\frac{c}{4\pi} K(0) = \frac{ne^2}{mc} \left[1 + \frac{2}{mn} \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} k_z^2 \frac{\partial f(E)}{\partial E} \right] \neq 0 \quad (2.36)$$

und somit der Meissner-Effekt. Die Definition der supraleitenden Dichte n_s durch

$$\frac{n_s}{n} = \frac{2}{mn} \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} k_z^2 \frac{\partial f(E)}{\partial E} + 1 \quad (2.37)$$

ist zunächst durch einen Vergleich von (2.36) mit dem Londonschen Grenzfall der Pippard-Theorie (vgl. Kap. 1.3.2) motiviert. Außerdem hat die in (2.37) definierte Dichte n_s folgende Eigenschaften, die die Interpretation als supraleitende Dichte bekräftigen.

²⁶Alle Größen auf der rechten Seite sind bekannt!

²⁷wenn $g(k)$ nur von k abhängt, da der Summand in den x - und y -Komponenten ungerade ist

1. $n_s = 0$ im Normalzustand ($\Delta = 0$), d.h. dann gibt es auch keinen Meissner-Effekt, denn mit $\frac{k_z}{m} \frac{\partial}{\partial \epsilon} f(\epsilon) = \frac{\partial}{\partial k_z} f(\epsilon)$ ergibt sich

$$\frac{2}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} k_z \frac{\partial}{\partial k_z} f(\epsilon) = -\frac{2}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} f(\epsilon) = -n,$$

wobei die erste Identität durch partielle Integration folgt.

2. $n_s = n$ bei $T = 0$, denn $\frac{\partial f(E)}{\partial E} = -\beta f(E)(1 - f(E)) \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$, da $E \geq \Delta > 0$.
3. Bei T_c , d.h. für kleine Δ , ist²⁸ $n_s \propto \Delta^2$, im Einklang mit der Proportionalität zwischen Δ und dem Ginzburg-Landau-Ordnungsparameter. In der Nähe von T_c gilt:

$$\frac{n_s}{n} = 2 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) = \frac{7}{4} \frac{\zeta(3)}{\pi^2} \left(\frac{\Delta}{k_B T_c}\right)^2 \stackrel{!}{=} \frac{2|\psi|^2}{n}$$

und somit für den Ginzburg-Landau-Ordnungsparameter

$$\psi = \sqrt{\frac{7}{8} n \frac{\zeta(3)}{\pi^2} \frac{\Delta}{k_B T_c}} \propto \Delta.$$

2.7 Phase, Teilchenzahl und Josephson-Effekte

2.7.1 Phase und Teilchenzahl

Bisher haben wir immer angenommen, daß $\Delta = \langle \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) \rangle$ reell und positiv ist. Dies ist keine Einschränkung, denn für ein allgemeines $\Delta = |\Delta| e^{i\phi}$ gilt nach Gleichung (2.8), (2.10) und²⁹ (2.11) $\tilde{H} = \sum_{\mathbf{k}} H_{\mathbf{k}} + \text{const}$ mit

$$H_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}} \left(c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\uparrow} + c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow} \right) - |\Delta| \left(c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} e^{i\phi} + c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} e^{-i\phi} \right).$$

Wir führen nun eine $U(1)$ -Transformation³⁰ der Elektronenoperatoren durch

$$\tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma} = c_{\mathbf{k}\sigma} e^{i\phi/2}, \quad \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} = c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} e^{-i\phi/2}.$$

Damit lautet der neue Ordnungsparameter

$$\tilde{\Delta} = \Delta e^{-i\phi} = |\Delta|$$

und der transformierte Hamiltonoperator

$$H_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}} \left(\tilde{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \tilde{c}_{\mathbf{k}\uparrow} + \tilde{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \tilde{c}_{-\mathbf{k}\downarrow} \right) - \tilde{\Delta} \left(\tilde{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \tilde{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} + \tilde{c}_{-\mathbf{k}\downarrow} \tilde{c}_{\mathbf{k}\uparrow} \right).$$

²⁸Beweis durch Entwicklung von $\frac{\partial f(E)}{\partial E}$ mit $E = \sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}$ für kleine Δ und unter Verwendung von 1.

²⁹Man beachte, daß in (2.11) bereits ausgenutzt wurde, daß Δ reell ist.

³⁰ $U(n)$ ist die Gruppe der unitären $n \times n$ -Matrizen.

Dies ist exakt der alte Hamiltonoperator mit reellem Δ , nur mit der Ersetzung $c_{\mathbf{k}\sigma} \rightarrow \tilde{c}_{\mathbf{k}\sigma}$. Da sich unter der unitären Transformation die Physik nicht ändert, sehen wir, daß man o.B.d.A. $\Delta = |\Delta|$ wählen kann.

Was passiert mit den Zuständen unter der Transformation ? Der allgemeine Grundzustand lautet dann

$$\begin{aligned} |\phi\rangle &= \prod_{\mathbf{k}} \left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} \tilde{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \tilde{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \right) |0\rangle \\ &= \prod_{\mathbf{k}} \left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} e^{i\phi} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \right) |0\rangle \end{aligned}$$

mit $u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right)$ und $v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right)$, d.h. $|v_{\mathbf{k}}|^2$ ist die Wahrscheinlichkeit, daß das Paar $(\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow)$ vorhanden ist.

Wir wollen nun die mittlere Teilchenzahl in diesen Zuständen bestimmen.

$$\langle N \rangle = \langle \phi | \sum_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} | \phi \rangle = 2 \sum_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^2.$$

Damit ist $\langle N \rangle \propto \Omega$, denn $v_{\mathbf{k}}^2 = O(1)$ und die Größenordnung der Summe wird durch die Zahl der Summanden bestimmt. Die Teilchenzahl in den Zuständen $|\phi\rangle$ ist aber nicht scharf. Die Schwankung der Teilchenzahl ergibt sich zu (Aufgabe !)

$$(\Delta N)^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = 4 \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}^2 v_{\mathbf{k}}^2$$

und ist ebenfalls $\propto \Omega$. Damit ist die relative Schwankung

$$\frac{\Delta N}{\langle N \rangle} \propto \frac{\sqrt{\Omega}}{\Omega} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

extrem klein.

Wir wollen nun Zustände mit scharfer Teilchenzahl konstruieren, und zwar durch Superposition von Zuständen mit verschiedenen Phasen:

$$\begin{aligned} |N\rangle &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\phi e^{-iN\phi/2} |\phi\rangle \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\phi e^{-iN\phi/2} \prod_{\mathbf{k}} \left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} e^{i\phi} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \right) |0\rangle \end{aligned} \quad (2.38)$$

Dabei werden in dem Integranden wegen

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\phi e^{-iN\phi/2} (e^{i\phi})^M = \delta_{\frac{N}{2}, M}$$

gerade die Anteile mit N Elektronen herausprojiziert³¹. Die Umkehrung obiger Beziehung ist

$$|\phi\rangle = \sum_{N=0}^{\infty} e^{iN\phi/2} |N\rangle.$$

Somit sind die Zahl $N^* = N/2$ und $\hbar\phi$ kanonisch konjugierte Variablen, wie Ort und Impuls. Damit genügen sie auch einer Unschärferelation

$$\Delta N^* \Delta \phi \gtrsim 1.$$

Wenn N sehr groß ist, können wir Wellenpakete wählen, in denen sowohl die relative Unschärfe von N als auch die von ϕ klein ($\sim 10^{-10}$) sind. In diesem Fall ist eine semiklassische Behandlung mit einer Hamiltonfunktion $\mathcal{H}(\phi, N^*)$ und den Hamiltonschen Bewegungsgleichungen

$$\begin{aligned} \hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial N^*} = -2 \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial N} = -2\mu, \\ \frac{\partial N^*}{\partial t} &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \phi} \end{aligned}$$

sinnvoll. Bei endlichen Temperaturen ist \mathcal{H} durch die freie Energie zu ersetzen.

Wie man aus den Bewegungsgleichungen ersieht, ist die Teilchenzahlerhaltung $\dot{N}^* = 0$ in einem isolierten Supraleiter äquivalent zur $U(1)$ -Symmetrie, d.h. ϕ -Unabhängigkeit, von \mathcal{H} . Somit sind zeitabhängige Phasen in isolierten Supraleitern nicht beobachtbar. Deshalb werden wir im folgenden Abschnitt zwei gekoppelte Supraleiter betrachten. Dies führt uns zu den Josephson-Effekten (Josephson 1962, Nobelpreis 1973).

2.7.2 Josephson-Effekte

Wir betrachten im folgenden zwei (identische) Supraleiter, die durch eine dünne ($\approx 10 \text{ \AA}$) Isolatorschicht getrennt sind (siehe Abb. 2.6). Eine solche Anordnung heißt *Josephson-Kontakt* oder auch *weak link* bzw. *Tunnelkontakt*.

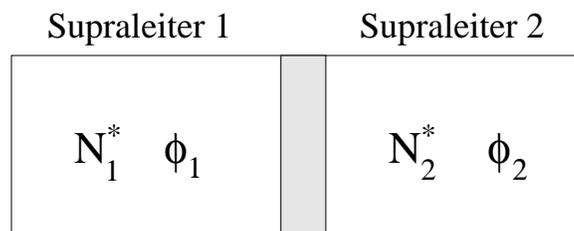


Abbildung 2.6: Josephson-Kontakt.

Ein solcher Kontakt wird semiklassisch beschrieben durch eine Hamiltonfunktion

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1(\phi_1, N_1^*) + \mathcal{H}_2(\phi_2, N_2^*) + \mathcal{H}_{12}(\phi_2 - \phi_1).$$

³¹Wenn man das Produkt in (2.38) ausmultipliziert, sieht man, daß der Term mit $2N$ Elektronen gerade den Faktor $e^{iN\phi}$ trägt.

Die Kopplung \mathcal{H}_{12} zwischen den Supraleitern erfolgt durch Tunneln von Elektronen³². Sie hängt nur von der Differenz $\phi_2 - \phi_1$ der Phasen ab (und nicht auch von der Summe $\phi_2 + \phi_1$), da $N_1^* + N_2^*$ wieder erhalten ist, d.h. $\dot{N}_1^* = -\dot{N}_2^*$.

Mit $\gamma = \phi_2 - \phi_1$ folgt aus den Bewegungsgleichungen

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = \frac{2}{\hbar}(\mu_1 - \mu_2).$$

Es fließt ein Tunnelstrom

$$j_s = 2e \left(-\frac{\partial N_1^*}{\partial t} \right) = 2e \frac{\partial N_2^*}{\partial t} = \frac{2e}{\hbar} \frac{\partial \mathcal{H}_{12}}{\partial \gamma}.$$

Im folgenden wollen wir annehmen, daß $\mathcal{H}_{12}(\gamma)$ eine gerade, 2π -periodische Funktion ist, d.h. $\mathcal{H}_{12}(\gamma) = \mathcal{H}_{12}(-\gamma)$ und $\mathcal{H}_{12}(\gamma + 2\pi) = \mathcal{H}_{12}(\gamma)$. Dann können wir $\mathcal{H}_{12}(\gamma)$ Fourier-entwickeln

$$\mathcal{H}_{12}(\gamma) = c_0 + c_1 \cos \gamma + c_2 \cos 2\gamma + \dots$$

Wir setzen alle Konstanten c_n mit $n \geq 2$ gleich Null. Wir erhalten dann für den Tunnelstrom

$$j_s = j_{max} \sin \gamma \quad \text{mit} \quad j_{max} = -\frac{2e}{\hbar} c_1. \quad (2.39)$$

Dies ist der *Gleichstrom-Josephson-Effekt*: Ein Gleichstrom fließt durch den Kontakt, ohne daß ein elektrisches oder magnetisches Feld angelegt wird.

Die folgende Aufgabe zeigt eine alternative Herleitung des Gleichstrom-Josephson-Effektes.

Aufgabe 4: Der Gleichstrom-Josephson-Effekt

Seien ψ_j die Wahrscheinlichkeitsamplituden eines Elektronenpaares im Supraleiter $j = 1, 2$. Die Kopplung der Supraleiter werde durch die Transfer-Wechselwirkung $\hbar T$ beschrieben, d.h.

$$i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} = \hbar T \psi_2, \quad i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial t} = \hbar T \psi_1.$$

Es sei $\psi_j = \sqrt{n_j} e^{i\phi_j}$. Für identische Supraleiter können wir $n_1 = n_2$ annehmen.

Leite hieraus die Beziehung $j_s = j_{max} \sin \gamma$ für den Tunnelstrom ab.

Im folgenden wollen wir einige experimentelle Konsequenzen des Josephson-Effektes diskutieren.

1. Ein aufgeprägter Strom $j \leq j_{max}$ kann als Suprastrom, d.h. ohne Spannungsabfall (bzw. Dissipation) durch die Isolatorschicht fließen:

$$\sin \gamma = \frac{j}{j_{max}} \quad \text{zeitunabhängig,} \quad \mu_1 = \mu_2.$$

Diese Gleichung hat offensichtlich nur dann reelle Lösungen für γ , wenn $|j| \leq j_{max}$ ist.

³²Ein mikroskopisches Modell findet sich in P.G. de Gennes, *Superconductivity of Metals and Alloys*, S. 118.

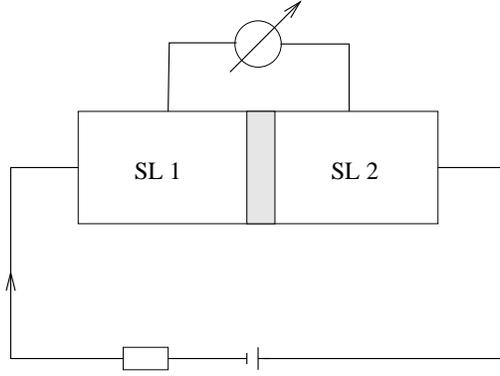


Abbildung 2.7: Messung am Josephson-Kontakt.

2. Für $j > j_{max}$ fließt ein Quasiteilchenstrom durch die Isolatorschicht. Dabei werden Cooperpaare aufgebrochen, es kommt zu Dissipation und man beobachtet einen Spannungsabfall $V = \frac{\mu_1 - \mu_2}{e} \neq 0$. Zusätzlich fließt ein oszillierender Suprastrom $j_s = j_{max} \sin \gamma(t)$ mit einer zeitabhängigen Phase $\gamma(t) = \gamma_0 + \omega t$ und der Frequenz $\omega = \frac{2e}{\hbar} V$. Dieses Phänomen werden wir gleich genauer untersuchen (Wechselstrom-Josephson-Effekt).

Noch einige abschließende Bemerkungen zum Gleichstrom-Josephson-Effekt.

1. Im Magnetfeld, d.h. für $\mathbf{A} \neq 0$, erfordert die Eichinvarianz, daß

$$V = \frac{\mu_1 - \mu_2}{e} - \frac{1}{c} \int_1^2 \dot{\mathbf{A}} \cdot d\mathbf{l}, \quad \gamma = \phi_2 - \phi_1 - \frac{2e}{\hbar c} \int_1^2 \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l},$$

wobei ein Integrationsweg längs des Tunnelstroms zu wählen ist.

2. Bei schwach gekoppelten supraleitenden Körnchen, sog. granularen Supraleitern, wird i.a. wegen der endlichen Kapazität C der Körnchen eine quantenmechanische Rechnung notwendig:

$$\text{elektrostatische Energie} \sim \frac{Q^2}{C} \propto \frac{(N_2^* - N_1^*)^2}{C} \quad \text{mit} \quad N_j^* = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \phi_j}.$$

Als nächstes diskutieren wir den Wechselstrom-Josephson-Effekt. Über den Kontakt in Abb. 2.7 sei nun eine Spannung V angelegt. Die Bewegungsgleichung lautet dann mit $\mu_1 - \mu_2 = eV$:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = \frac{2eV}{\hbar}.$$

Somit ist

$$\gamma(t) = \gamma_0 + \frac{2eV}{\hbar} t = \gamma_0 + \omega t$$

und

$$j_s = j_{max} \sin \gamma(t) = j_{max} \sin(\gamma_0 + \omega t). \quad (2.40)$$

Dies ist der *Wechselstrom-Josephson-Effekt*: Eine über den Kontakt angelegte Gleichspannung erzeugt einen oszillierenden Strom durch den Kontakt.

Der Wechselstrom-Josephson-Effekt kann z.B. zur Bestimmung von $\frac{\hbar}{e}$ benutzt werden.

Experimentell ist leichter, den *inversen Josephson-Effekt* nachzuweisen. Dazu bringt man den Kontakt in das Wechselfeld eines schwingenden Mikrowellen-Hohlraumes und mißt dann die Strom-Spannungskennlinie. Diese zeigt charakteristische Stufen, sog. *Shapiro-Stufen*, immer dann, wenn die Frequenz ω des Josephson-Wechselstromes einem ganzzahligen Vielfachen der eingestrahlten Frequenz entspricht (Abb. 2.8).

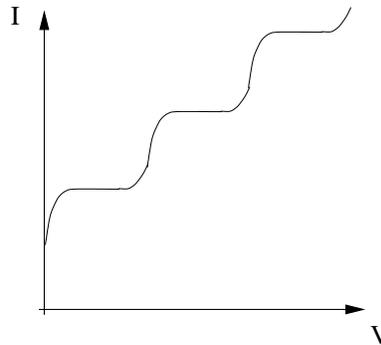


Abbildung 2.8: Shapiro-Stufen.

2.7.3 Quanteninterferenz und SQUIDS

Früher haben wir gesehen, daß die Phasendifferenz entlang eines geschlossenen Kreises, der den magnetischen Fluß Φ umschließt, gegeben ist durch

$$\phi_{II} - \phi_I = 2\pi n = 2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{2e}{\hbar c} \Phi,$$

wobei Φ_0 das Flußquant bezeichnet und $\Phi = n\Phi_0$ ist. Der Fluß setzt sich aus dem Fluß durch äußere Felder und dem Fluß der Ströme in dem Kreis selber zusammen.

Wir betrachten nun zwei parallel geschaltete Josephson-Kontakte (siehe Abb. 2.9). Es werde keine Spannung angelegt. Die Phasendifferenz zwischen den Punkten 1 und 2 entlang des Weges durch die Isolatorschicht a (bzw. b) sei γ_a (bzw. γ_b). Ohne Magnetfeld ist $\gamma_a = \gamma_b = \gamma_0$. Durchdringt ein Fluß den Kreis, so ist

$$\gamma_b - \gamma_a = \frac{2e}{\hbar c} \Phi$$

bzw.

$$\gamma_a = \gamma_0 + \frac{e}{\hbar c} \Phi, \quad \gamma_b = \gamma_0 - \frac{e}{\hbar c} \Phi.$$

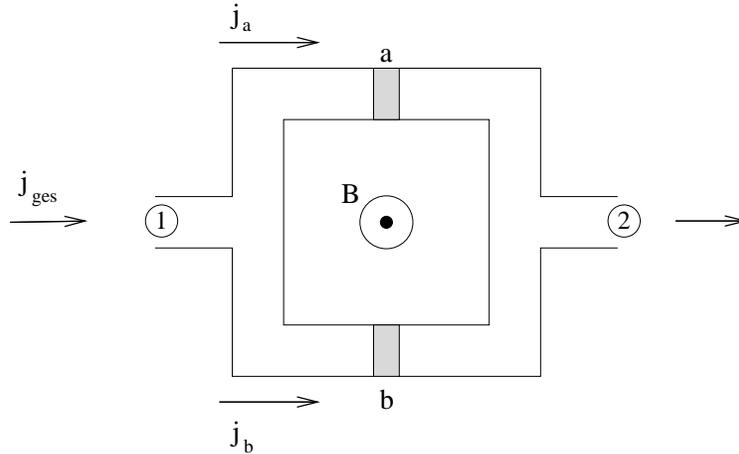


Abbildung 2.9: Zwei parallel geschaltete Josephson-Kontakte, d.h. ein SQUID.

Der Strom durch einen Kontakt hat die Form $j_\alpha = j_{max} \sin \gamma_\alpha$. Der Gesamtstrom ist $j_a + j_b$, also

$$\begin{aligned} j_{ges} &= j_{max} \left(\sin \left(\gamma_0 + \frac{e}{\hbar c} \Phi \right) + \sin \left(\gamma_0 - \frac{e}{\hbar c} \Phi \right) \right) \\ &= 2j_{max} \sin \delta_0 \cos \frac{e\Phi}{\hbar c}. \end{aligned}$$

Wir sehen also, daß der Strom mit dem Fluß Φ variiert (vgl. Abb. 2.10). Die Stromstärke besitzt Maxima, wenn $\frac{e\Phi}{\hbar c} = n\pi$ mit ganzzahligem n .

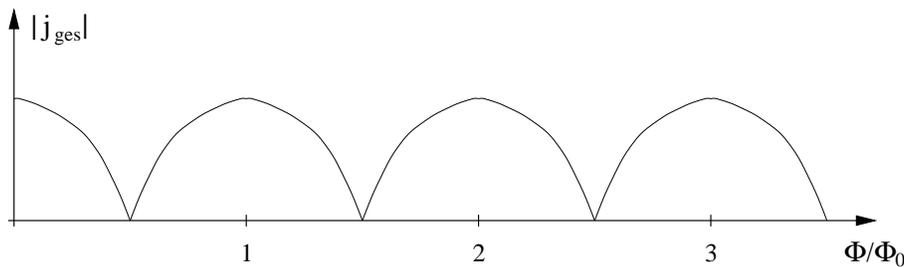


Abbildung 2.10: Abhängigkeit des Stroms vom Fluß.

Die Variation des Stroms mit Φ ist ein Interferenzeffekt, analog dem Intensitätsverlauf bei Lichtbeugung am Doppelspalt. Hier handelt es sich also um einen *Quanteninterferenzeffekt*.

Eine Anordnung mit zwei Josephson-Kontakten, wie wir sie hier betrachtet haben, bezeichnet man als *SQUID*. Dies ist ein Akronym für *Supraleitender Quanten-Interferenz-Detektor*³³. SQUIDs haben große Bedeutung in der Meßtechnik, denn sie erlauben z.B. hochgenaue Messungen magnetischer Flüsse.

³³Im Englischen: Superconducting quantum interference device.

3 Hochtemperatur-Supraleitung

3.1 Überblick

3.1.1 Historische Entwicklung

Vor 1986 hat man Supraleitung vor allem in Metallen und Legierungen gefunden. Die höchste Sprungtemperatur hatte bis dahin Nb_3Ge mit $T_c = 23.2 \text{ K}$, gefunden 1973 in dünnen Schichten. 1986 haben Bednorz und Müller dann mit $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ den ersten sog. *Hochtemperatur-Supraleiter* (HTSL) gefunden mit einem T_c von etwa 30 K . Dabei hatten sie in dieser Arbeit nur das Verschwinden des Widerstandes nachgewiesen, den Meissner-Effekt konnten sie erst einige Monate später verifizieren.

Diese Entdeckung hat dann eine stürmische Entwicklung entfacht. Das sieht man z.B. daran, daß Bednorz und Müller schon 1987 den Nobelpreis erhielten. Zum Vergleich: Die BCS-Theorie wurde 1957 veröffentlicht, den Nobelpreis gab es aber erst 1972 !

Schon Anfang 1987 hat man dann mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ den ersten Supraleiter gefunden, dessen T_c mit 92 K (für $y \approx 0.1$) oberhalb der Verflüssigungstemperatur von Stickstoff ($\approx 77 \text{ K}$) liegt. Die zur Zeit höchste anerkannte Sprungtemperatur findet man bei $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ mit $T_c = 134 \text{ K}$.

Eine Besonderheit der HTSL ist, daß sie zu einer ganz anderen Substanzklasse gehören als die "klassischen" Supraleiter. Je nach Betrachtungsweise bezeichnet man sie als *oxidische Keramiken*, was eher den Herstellungsprozeß betont, als *Kuprate* (Verbindungen mit Kupferoxid), was die Zusammensetzung betont, oder als *Perowskite*, was durch die Kristallstruktur motiviert ist.

3.1.2 Allgemeine Eigenschaften

Die Ausgangsmaterialien der HTSL sind Isolatoren, die eine antiferromagnetische Ordnung aufweisen. Dies ist äußerst ungewöhnlich, denn i.a. werden Substanzen, die magnetisch ordnen (z.B. Fe) nicht supraleitend.

Schematisch hat das Phasendiagramm als Funktion der Dotierung x und der Temperatur T die in Abb. 3.1 dargestellte Struktur. Dabei bezeichnet AF die antiferromagnetische und SL die supraleitende Phase. Daneben gibt es noch einen metallischen Bereich. T_N ist die sog. *Néel-Temperatur*, bei der die antiferromagnetische Ordnung verschwindet³⁴. T_c bezeichnet wie immer die Übergangstemperatur zum Supraleiter.

Unter *Dotierung* (englisch: *doping*) versteht man – wie bei Halbleitern – das Einbringen von Ladungsträgern durch Ersetzen, Hinzufügen oder Weglassen von Atomen.

x_{opt} bezeichnet man als *optimale Dotierung*. Hier ist T_c maximal. Die Bereiche mit kleinerer bzw. größerer Dotierung als x_{opt} bezeichnet man auch als *underdoped* bzw. *overdoped*.

³⁴Analog zur Curie-Temperatur für Ferromagnete.

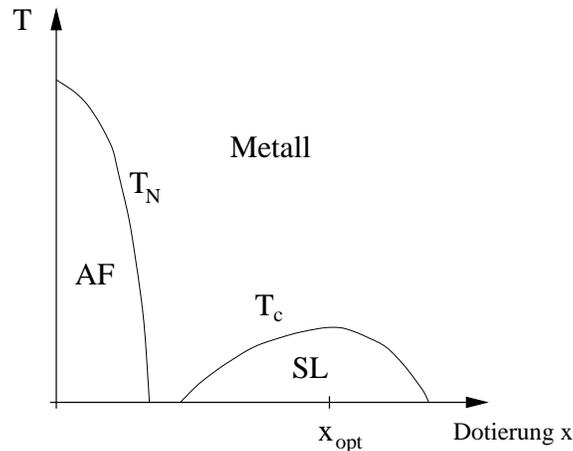


Abbildung 3.1: Schematisches Phasendiagramm der Hochtemperatur-Supraleiter.

3.1.3 Supraleitende Eigenschaften

Im folgenden wollen wir kurz die wichtigsten Eigenschaften der supraleitenden Phase der HTSL diskutieren. Die auffälligste Eigenschaft ist natürlich die hohe Sprungtemperatur T_c . Es stellt sich die Frage, ob diese durch die klassische BCS-Formel $T_c \approx 1.14 \omega_D e^{-1/gN_n(0)}$ erklärbar ist. Eine interessante Beobachtung ist, daß $T_c \rightarrow 1.14 \omega_D$ im Grenzfall starker Kopplung ($g \rightarrow \infty$), d.h. nimmt dann einen endlichen Wert an. Dieser ist tatsächlich durchaus von der Größenordnung der Raumtemperatur, wenn man typische Zahlenwerte für ω_D einsetzt. Allerdings hatten wir in der BCS-Theorie zahlreiche vereinfachende Annahmen gemacht, insbesondere bei der Ableitung der Formel für T_c . Eine dieser Annahmen war der Grenzfall schwacher Kopplung, d.h. genauer $\omega_D \gg T_c$. Diese Annahme ist bei obiger Argumentation sicherlich verletzt. Man sieht aber qualitativ, daß eine hohe Zustandsdichte $N_n(0)$ der Elektronen an der Fermikante gut für ein hohes T_c ist. Man kann verbesserte T_c -Formeln, z.B. im Rahmen der Eliashberg-Theorie (siehe Kap. 2.4.2), ableiten, in denen die Elektron-Phonon-Wechselwirkung λ direkt³⁵ berücksichtigt wird. Diese Formeln lassen an der Bedeutung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung für die HTSL zweifeln, können sie jedoch nicht völlig ausschließen.

Als nächstes stellt sich die Frage, welche der bekannten charakteristischen Eigenschaften “klassischer” Supraleiter man noch hat nachweisen können ?

- Wie schon erwähnt: verschwindender Widerstand und Meissner-Effekt
- Die Existenz von Cooperpaaren: Über Experimente zur Flußquantisierung und die Josephson-Effekte findet man zunächst, daß auch in den HTSL Elektronenpaare³⁶ für die Supraleitung verantwortlich sind. Experimente zur sog. *Andreev-Streuung* zeigen darüberhinaus, daß die gepaarten Teilchen umgekehrte Impulse (\mathbf{k} , $-\mathbf{k}$) haben. Bei der Andreev-Streuung handelt es sich um die Reflexion eines Elektrons (mit einer Energie größer als die supraleitende Lücke) an der Grenzschicht zwischen einem Normal- und einem Supraleiter. Dabei

³⁵statt nur indirekt über eine attraktive Elektron-Elektron-Wechselwirkung

³⁶bzw. Lochpaare, siehe später

wird im Supraleiter ein Cooperpaar erzeugt und das Elektron als Loch reflektiert. Außerdem kann man nachweisen, daß sich die Paare in einem (Spin-)Singlett-Zustand befinden.

- Der Isotopeneffekt in den HTSL ist i.a. sehr schwach.
- Die Energielücke $\Delta_{\mathbf{k}}$ ist im Gegensatz zu den bisher betrachteten Fällen nicht konstant, $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta$ (sog. *s-Wellen-Supraleitung*), sondern hat d-Wellen-Symmetrie. Dies bedeutet, daß der Bahndrehimpuls eines Cooper-Paares nicht Null ist, wie wir zum Beispiel in der Aufgabe “Das Cooper-Problem” angenommen haben. Stattdessen hat der Grundzustand d-Wellen-Symmetrie: $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta_d(\cos k_x - \cos k_y)$. Man bezeichnet solche Supraleiter daher auch als *d-Wellen-Supraleiter*.
- HTSL sind extreme Typ-II-Supraleiter. Typische Größen für YBCO sind $\xi_{ab} \approx 15\text{\AA}$, $\xi_c \approx 2\text{\AA}$ und $\lambda_{ab} \approx 1400\text{\AA}$, $\lambda_c \approx 7000\text{\AA}$, wobei auf Grund der Anisotropie der Materialien Kohärenzlängen und Eindringtiefen von der Richtung abhängen. Man sieht aber, daß der Ginzburg-Landau-Parameter sehr groß ist, $\kappa \gg 1$. Die kleinen Kohärenzlängen bedeuten auch, daß die Cooperpaare in den HTSL viel kleiner sind als in klassischen Supraleitern.

3.1.4 Normalleitende Eigenschaften

Die undotierten Ausgangssubstanzen sind sog. *Mott-Isolatoren*. Mott-Isolatoren wären auf Grund ihrer Bandstruktur (teilweise gefüllte Bänder) eigentlich metallisch. Starke elektronische Korrelationen durch große Coulombabstoßung führen jedoch zur Lokalisierung der Wellenfunktion und damit zu isolierendem Verhalten. Während in normalen Isolatoren die Stromleitung durch das Pauliprinzip verhindert wird, ist es in den Mott-Isolatoren die Coulombwechselwirkung. Der Grund für das Versagen der Bandtheorie ist, daß die Wechselwirkung der Elektronen dort nur grob vereinfacht berücksichtigt wird.

Abb. 3.2 zeigt ein stark vereinfachtes Beispiel für den Mechanismus, der den Mott-Isolatoren zugrunde liegt. Der obere Teil der Abbildung zeigt einen Zustand in einem halbgefüllten Band.

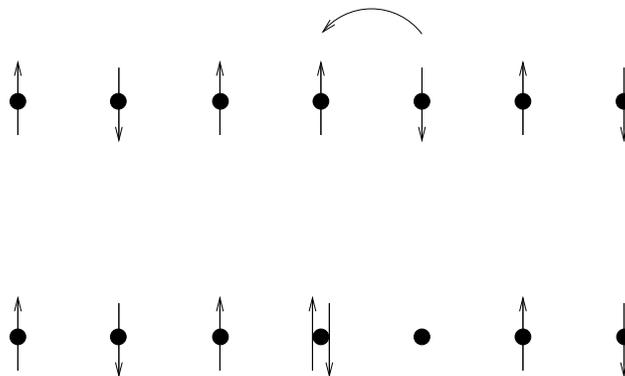


Abbildung 3.2: Zum Mott-Isolator: ein halbgefüllter Zustand (oben); Elektronenbewegungen erzeugen Doppelbesetzungen (unten).

Jeder Platz ist durch genau ein Elektron besetzt. Wenn sich nun ein Elektron bewegt (Stromleitung!), muß zwangsläufig ein Platz mit zwei Elektronen besetzt werden. Dies kostet auf Grund der Coulombabstoßung Energie. Ist diese zu groß, wird das System isolierend. Wir werden dies später am Hubbard-Modell genauer untersuchen

Durch die Dotierung der isolierenden Ausgangssubstanz werden Ladungsträger erzeugt. Sind genügend vorhanden, wird das System metallisch. Im obigen Bild 3.2 entspricht dies einem Zustand, bei dem nicht jeder Platz besetzt ist. Dann ist eine Bewegung der Elektronen auch ohne Erzeugung von Doppelbesetzungen möglich.

Die Leitung in den HTSL-Substanzen erfolgt i.a. durch *Löcher*, nicht durch Elektronen. Experimentell läßt sich das Vorzeichen der Ladungsträger z.B. durch Halleffekt-Messungen bestimmen. Der Normalzustand der HTSL hat zum Teil recht ungewöhnliche Eigenschaften. Deshalb konzentriert sich heutzutage ein Großteil der HTSL-Forschung auf den Normalzustand. Aus dessen Verständnis erhofft man sich Einsichten in den Mechanismus der HTSL.

Im folgenden sind einige der ungewöhnlichen Eigenschaften aufgelistet.

1. Die Bildung von *Streifen (stripes)*, das ist eine räumlich inhomogene Spin- und Ladungsordnung (siehe Abb. 3.3).

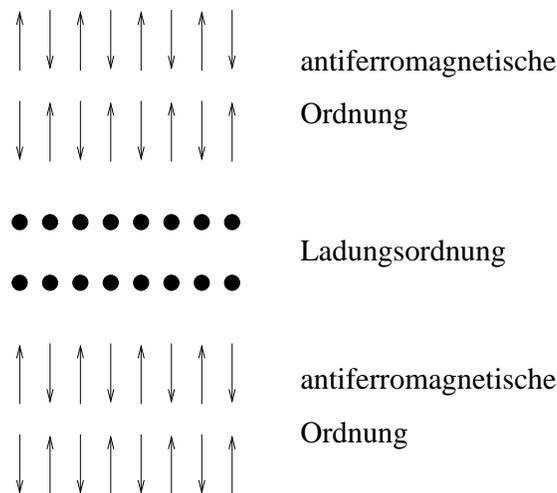


Abbildung 3.3: Bildung von *stripes*: Alternierende Ladungs- und Spinordnung.

2. Es zeigen sich Abweichungen vom sog. Fermiflüssigkeitsverhalten. *Fermiflüssigkeiten* sind durch die Existenz von Quasiteilchen (Teilchen + "Wechselwirkungswolke") charakterisiert. Im Gegensatz dazu sind in *Luttingerflüssigkeiten* die Anregungen von kollektiver Natur. Als Stichworte seien hier *Spinonen* und *Holonen* genannt.

Worin bestehen die Abweichungen genau ?

- Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität, des Hall-Koeffizienten und der NMR-Relaxationsrate stimmen nicht mit den Vorhersagen der Fermiflüssig-

keitstheorie überein. So ist die NMR-Relaxationsrate $\frac{1}{T_1}$ proportional zu T statt konstant, wie von der Fermiflüssigkeitstheorie vorausgesagt.

- Der Widerstand ist sehr anisotrop. Der Widerstand in den Leitungsebenen der HTSL zeigt eine ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit $\rho_{ab} = c_1 + c_2T$ (bei optimaler Dotierung), statt $\rho_{ab} = c_1 + c_2T^5$ wie in der Fermiflüssigkeitstheorie. Die T^5 -Abhängigkeit kommt dabei von der Streuung der Elektronen an Phononen.
- Man beobachtet eine sog. *Pseudolücke* (*pseudo-gap*). Dabei hat der Ordnungsparameter eine endliche Amplitude für Temperaturen im Bereich $T_c \leq T \leq T^*$. Man stellt sich dies so vor, daß sich bei T^* bereits Paare bilden, die aber noch nicht kondensieren. Dies führt zu einer teilweisen Unterdrückung der niedrigen Energien in der Zustandsdichte (Pseudolücke).

Auf Grund dieser zahlreichen Anomalien im metallischen Normalzustand und des im wesentlichen zweidimensionalen Charakters der Leitung in diesen Substanzen hat Anderson (1987) vermutet, daß der Normalzustand durch eine neuartige Quantenflüssigkeit, die oben bereits erwähnte *Luttingerflüssigkeit*, beschrieben wird. Diese wurde ursprünglich von Haldane (1981) zur Beschreibung eindimensionaler wechselwirkender Elektronensysteme eingeführt.

In den letzten Jahren wurden eine Reihe von verwandten Substanzen und Effekte entdeckt, z.B. Materialien mit Leiterstruktur oder den sog. Spin-Peierls-Übergang in CuGeO_3 (Kupfergermanat).

3.2 Struktur der Hochtemperatur-Supraleiter

In den folgenden Abschnitten wollen wir uns die Kristallstruktur und die elektronische Struktur der HTSL genauer ansehen. Wir werden sehen, daß die Kristallstruktur Hinweise auf die elektronische Struktur gibt. Aus dieser lassen sich dann einfache Modelle konstruieren, von denen man hofft, daß sie die wesentlichen Eigenschaften der Materialien (also insbesondere den Magnetismus und die Supraleitung) beschreiben können.

3.2.1 Kristallstruktur

Die Kristallstruktur ist ähnlich der des *Perowskits* CaTiO_3 (Kalziumtitanat). Ein allgemeines Perowskit hat die Struktur AMO_3 , wobei A ein größeres Atom ist (z.B. K, Sr, La) und M ein Übergangsmetall. Die 6 Sauerstoffatome, die ein M umgeben, bilden ein MO_6 -Oktaeder. Die Oktaeder sind über die Ecken vernetzt. In Abb. 3.4 wird die typische Kristallstruktur der Perowskite gezeigt.

Als nächstes wollen wir uns die Struktur von La_2CuO_4 genauer ansehen (Abb. 3.5).

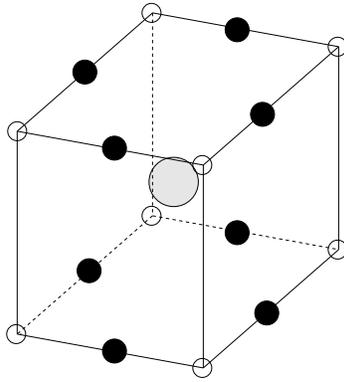


Abbildung 3.4: Perowskit-Struktur. Die Sauerstoffatome sind durch schwarze Kreise dargestellt, die Übergangsmetallatome M durch weiße Kreise und das A-Atom durch einen grauen Kreis.

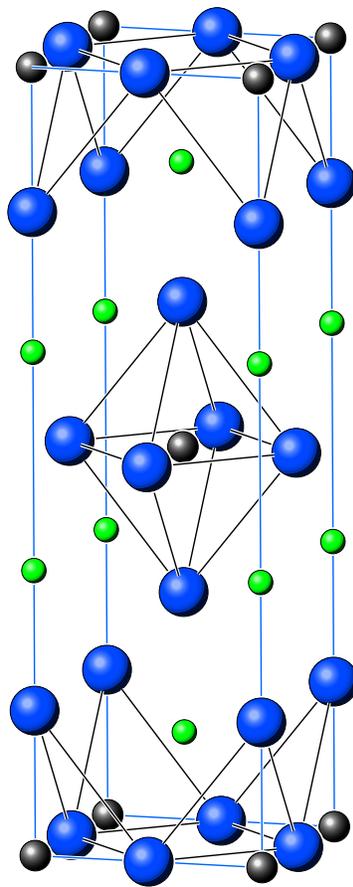


Abbildung 3.5: Einheitszelle des La_2CuO_4 . La sind die kleinen grünen (hellen) Kugeln, Cu die mittleren schwarzen und O die großen blauen Kugeln. Man erkennt deutlich die CuO_2 -Ebene (oben bzw. unten).

Man erkennt auch hier die CuO_6 -Oktaeder der Perowskitstruktur. Sie sind über Ecken nur in (a,b)-Richtung vernetzt. In c-Richtung sind sie durch La-Atome getrennt. Dies bedingt eine Schichtstruktur und die starke Anisotropie der physikalischen Eigenschaften.

Die Oktaeder sind in c-Richtung gestreckt, was die Bildung zweier nicht äquivalenter O-Positionen bedingt. Diese Streckung ist der sog. *Jahn-Teller-Effekt*, der die eigentliche Motivation für Bednorz und Müller war, in diesen Materialien nach Supraleitung zu suchen³⁷. Der Kristall ist in der *tetragonalen Phase*. Bei tiefen Temperaturen findet man einen Übergang in die *orthorhombische Phase*, bei der die CuO_6 -Oktaeder leicht um die b-Achse verkippt sind.

Das wichtigste Strukturelement des La_2CuO_4 ist aber die CuO_2 -Ebene in der Einheitszelle. Man geht heute davon aus, daß sich die für die Supraleitung wesentliche Physik in diesen Ebenen abspielt.

Wie wir später sehen werden, kann La_2CuO_4 mit Sr dotieren, wobei zufällig La^{3+} -Ionen durch Sr^{2+} ersetzt werden.

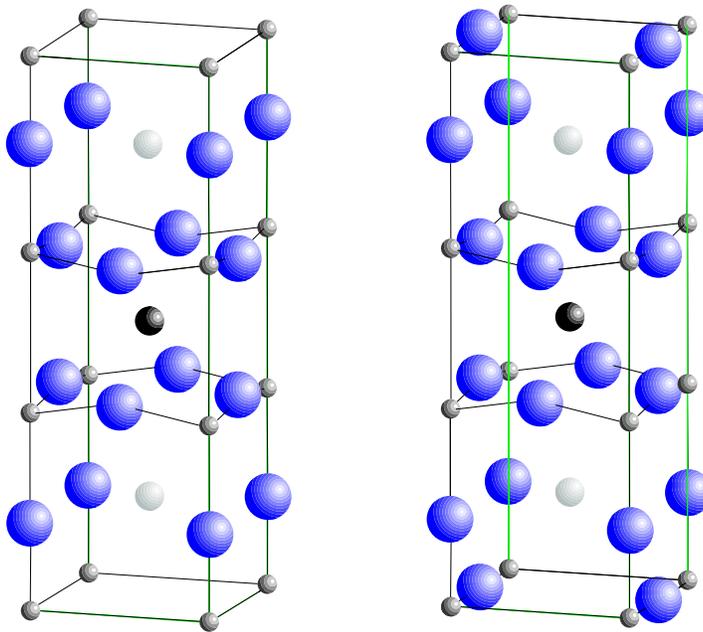


Abbildung 3.6: Einheitszellen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (links) und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (rechts). Die O-Atome sind durch große blaue Kugeln symbolisiert, Cu durch kleine dunkelgraue, Ba durch mittlere hellgraue und Y durch die schwarze Kugel in der Mitte. Man beachte, daß YBCO zwei CuO_2 -Ebenen pro Einheitszelle besitzt, die durch eine Y-Schicht getrennt sind.

³⁷Der Jahn-Teller-Effekt verursacht häufig eine starke Elektron-Phonon-Wechselwirkung.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (siehe Abb. 3.6) geht aus einer idealen, auch in c -Richtung vernetzten, Perowskitstruktur hervor, indem man den Sauerstoffgehalt von O_9 nach O_7 vermindert. Dabei werden die CuO_6 -Oktaeder zu CuO_4 -Quadraten oder CuO_5 -Pyramiden verstümmelt (siehe Abb. 3.7). Die CuO_4 -Quadrate sind über die Ecken verbunden und bilden so CuO -Ketten in c -Richtung. Im Gegensatz zu La_2CuO_4 hat YBCO zwei CuO_2 -Ebenen pro Einheitszelle, statt nur einer. Diese Schichten sind durch eine Schicht mit Y getrennt. Man glaubt, daß die Sprungtemperatur umso höher ist, je mehr CuO_2 -Schichten in der Einheitszelle sind. Tatsächlich hat die Substanz mit der z.Z. höchsten bekannten Sprungtemperatur drei CuO_2 -Schichten pro Einheitszelle.

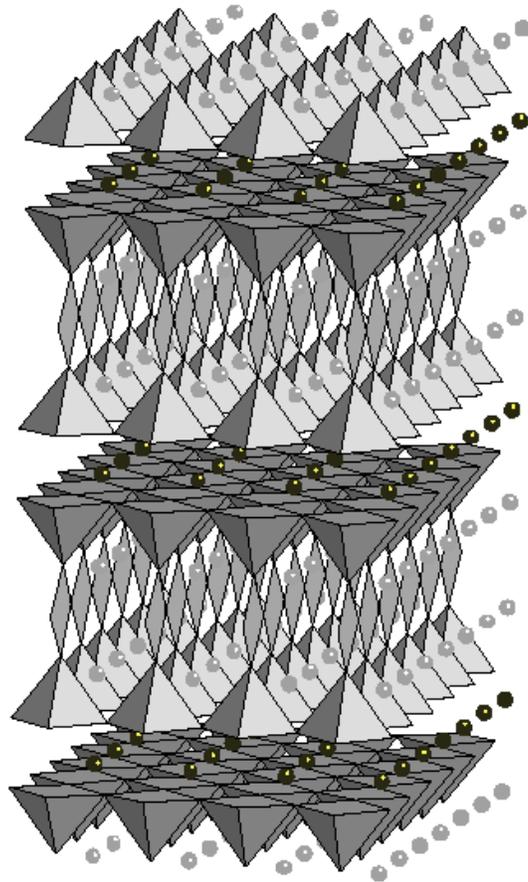


Abbildung 3.7: Strukturbild von YBCO, das die CuO_x -Einheiten betont. Man erkennt insbesondere die beiden CuO_2 -Ebenen, die durch die Grundflächen der Pyramiden gebildet werden. Die Ebenen sind durch eine Y-Schicht (dunkle Kugeln) getrennt. Die hellen Kugeln sind die Ba-Atome.

Die Dotierung des YBCO funktioniert etwas anders als beim La_2CuO_4 . Es werden keine Atome ersetzt, sondern der Sauerstoffgehalt zwischen den CuO_2 -Ebenen geändert. Der Bereich zwischen den Ebenen dient dabei als *Ladungsreservoir*, der die für die Supraleitung nötigen

Ladungsträger in den CuO_2 -Ebenen bereitstellt. Abb. 3.8 zeigt eine schematische Struktur von YBCO.

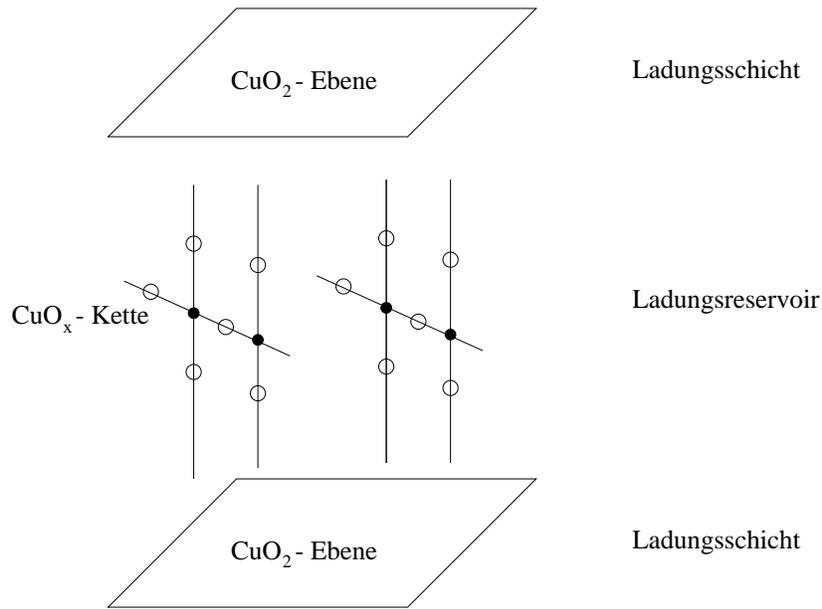


Abbildung 3.8: Schematische Struktur von YBCO.

3.2.2 Elektronische Struktur

Aus den Erkenntnissen über die Kristallstruktur wollen wir im folgenden die elektronische Struktur der HTSL ableiten.

a) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$:

Die folgende Tabelle faßt die Ergebnisse für die elektronische Struktur zusammen.

Atom	Elektronen	elektron. Konfig. (Atom)	Kristall ($x = 0$)	dotiert ($x \neq 0$)
Cu	29	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s$	Cu^{2+}	Cu^{2+}
O	8	$[\text{He}] 2s^2 2p^4$	O^{2-}	$\text{O}^{2-}, \text{O}^-$
La	57	$[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$	La^{3+}	La^{3+}
Sr	38	$[\text{Kr}] 5s^2$	–	Sr^{2+}

Im Kristall ($x = 0$) nimmt Sauerstoff die O^{2-} -Konfiguration an, um eine volle p-Schale zu erreichen. Ebenso geht Lanthan in die La^{3+} -Konfiguration. Dann muß wegen der Ladungsneutralität Kupfer in die Cu^{2+} -Konfiguration übergehen: $2(\text{Cu}^{2+}) + 2 \cdot 3(\text{La}^{3+}) - 4 \cdot 2(\text{O}^{2-}) = 0$. Cu^{2+} hat ein Loch in der d-Schale und somit Spin 1/2 (Hundsche Regeln). Dieser Spin ist für die antiferromagnetische Ordnung im Kristall verantwortlich.

Bei Dotierung ($x \neq 0$) werden zufällig La durch Sr ersetzt. Diese gehen in die Sr^{2+} -Konfiguration über. Deshalb gibt es weniger Elektronen in den CuO_2 -Ebenen, d.h. es liegt *Lochdotierung* vor. Im Prinzip gibt es zwei Möglichkeiten:

1. $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{3+}$: In diesem Fall wäre Cu^{3+} in einer $3d^8$ -Konfiguration, d.h. es hätte zwei Löcher in der d-Schale. Dies ist aber wegen der starken Coulombabstoßung zwischen den beiden Löchern energetisch sehr ungünstig.
2. $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}^-$: Sauerstoff geht in die $2p^5$ -Konfiguration, d.h. es gibt ein Loch in der p-Schale. Insgesamt hat man wieder zwei Löcher (eines am O und eines am Cu), aber in verschiedenen Schalen. Diese Situation ist energetisch wesentlich günstiger.

b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$:

Die folgende Tabelle faßt die Ergebnisse für die elektronische Struktur von YBCO zusammen.

Atom	Elektronen	elektron. Konfig. (Atom)	Kristall ($x = 0$)	dotiert ($x \neq 0$)
Cu	29	[Ar] $3d^{10} 4s$	Cu^{2+} (Ebenen) Cu^+ (Ketten)	$\text{Cu}^{2.2+}$ (Ebenen) $\text{Cu}^{2.5+}$ (Ketten)
O	8	[He] $2s^2 2p^4$	O^{2-}	$\text{O}^{2-}, \text{O}^-$
Y	39	[Kr] $5s^2 4d$	Y^{3+}	Y^{3+}
Ba	56	[Xe] $6s^2$	Ba^{2+}	Ba^{2+}

Im Kristall ($x = 0$) gehen Y, Ba und O in die Y^{3+} , Ba^{2+} und O^{2-} -Konfigurationen über, um volle Schalen anzunehmen. Damit bleibt für Kupfer wegen der Ladungsneutralität nur die Möglichkeit der Cu^{2+} -Konfiguration in den Ebenen und der Cu^+ -Konfiguration in den Ketten:

$$2 \cdot 2(\text{Cu}^{2+}) + 1 \cdot 1(\text{Cu}^+) + 1 \cdot 3(\text{Y}^{3+}) + 2 \cdot 2(\text{Ba}^{2+}) - 6 \cdot 2(\text{O}^{2-}) = 0.$$

Wie bei La_2CuO_4 ist das Loch in der d-Schale für die antiferromagnetische Ordnung verantwortlich.

Bei Dotierung ($x \neq 0$) wird der Sauerstoffgehalt in den Ladungsreservoirs geändert. Die neuen O^{2-} entfernen Elektronen aus den CuO_2 -Ebenen, d.h. wieder Lochdotierung. Dies ist etwas detaillierter in Abb. 3.9 dargestellt. Solange die Dotierung nicht sehr hoch ist, gibt es einzelne O-Atome (untere Reihe). Diese können jeweils ein Elektron von ihrem linken und rechten Cu-Nachbarn aufnehmen, die dann in Cu^{2+} übergehen. In diesem Fall findet noch keine Dotierung der CuO_2 -Schicht statt. Haben sich dagegen schon CuO-Kettenfragmente gebildet (obere Reihe), so kann O nur ein Elektron von einem der Nachbarn bekommen, da diese nur ein Elektron abgeben wollen. Um in die O^{2-} -Konfiguration überzugehen, benötigt das O ein weiteres Elektron. Dies kommt aus der CuO_2 -Ebene und führt dort zur Lochdotierung.

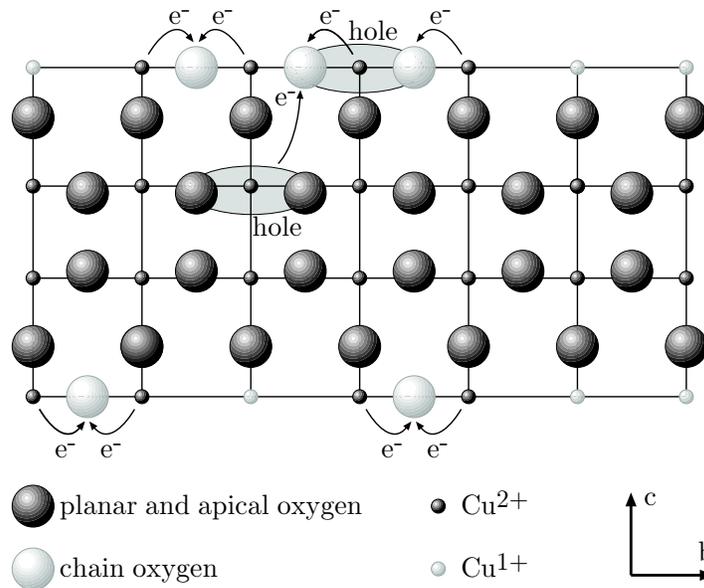


Abbildung 3.9: Veranschaulichung der Dotierung von YBCO.

3.3 Mikroskopische Modelle der CuO₂-Ebenen

Vieles deutet darauf hin, daß die (dotierten) CuO₂-Ebenen für die Supraleitung verantwortlich sind. Mit den bisher gewonnenen Erkenntnissen über die elektronische Struktur der HTSL wollen wir ein einfaches mikroskopisches Modell zu deren Beschreibung ableiten. Hierbei machen wir die folgenden drei Annahmen:

1. Alle relevanten Spin- und Ladungsfreiheitsgrade sitzen in den CuO₂-Ebenen.
2. Magnetismus und HTSL sind eng verwandt in dem Sinne, daß die Elektronen, die den Magnetismus verursachen, auch für die Supraleitung verantwortlich sind.
3. Die dominierenden Wechselwirkungen sind abstoßend und die Teilchen hochkorreliert.

Ein mikroskopisches Modell muß natürlich die Struktur der Elektronenorbitale berücksichtigen. Die d-Orbitale des Kupfers und die p-Orbitale des Sauerstoffs hybridisieren. Die drei relevanten Orbitale für die Hybridisierung sind das 3d_{x²-y²}-Orbital des Cu und die 2p_x und 2p_y-Orbitale des Sauerstoffs. Die Lage und typische Form dieser Orbitale ist in Abb. 3.10 dargestellt.

3.3.1 1-Band-Hubbard-Modell

Die einfachste Näherung zur mikroskopischen Beschreibung besteht darin, nur ein hybridisiertes Orbital 3d_{x²-y²}-2p_σ, das am Cu-Atom lokalisiert ist, zu berücksichtigen. Der Effekt des Sauerstoffs wird hier vernachlässigt, er stellt lediglich Orbitale für die Hybridisierung zur Verfügung. Ein solches Modell wurde zuerst 1987 von Anderson vorgeschlagen. Die Dynamik der Elektronen bzw. Löcher wird dabei vom sog. 1-Band-Hubbard-Modell beschrieben:

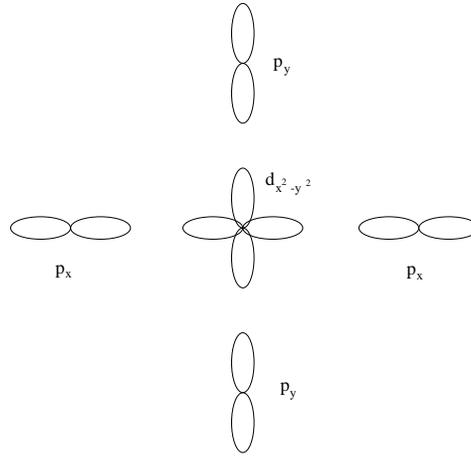


Abbildung 3.10: Veranschaulichung der hybridisierenden Orbitale in den CuO₂-Ebenen.

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \left(d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + d_{j\sigma}^\dagger d_{i\sigma} \right) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (3.1)$$

Dabei erzeugt (bzw. vernichtet) der Operator $d_{i\sigma}^\dagger$ (bzw. $d_{i\sigma}$) ein Loch mit Spin σ im Orbital des i -ten Ions. Die Operatoren genügen kanonischen Antivertauschungsrelationen $[d_{i\sigma}^\dagger, d_{j\sigma'}]_+ = \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'}$. Der zugehörige Teilchenzahloperator $n_{i\sigma} = d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma}$ hat die Eigenwerte 0, 1 und zählt die Zahl der Löcher mit Spin σ am Platz i .

Der erste Term in (3.1) beschreibt das Hüpfen von Teilchen auf einen Nachbarplatz. t wird deshalb auch als Hüpfamplitude bezeichnet. Der zweite Term ist eine Karikatur der Coulombwechselwirkung. Zwei Teilchen spüren diese nur, wenn sie sich am gleichen Platz befinden (*Doppelbesetzung*). Die Teilchen müssen dann wegen des Pauli-Prinzips Spin \uparrow und \downarrow haben. Der Operator $n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$ zählt die Zahl der Doppelbesetzungen am Platz i und hat nur dann einen von Null verschiedenen Wert, wenn dort zwei Teilchen sitzen.

Wir werden uns später genauer mit dem 1-Band-Hubbard-Modell und seinen Eigenschaften beschäftigen. Es ist nicht klar, wie einschneidend die Näherungen (Karikatur der Coulomb-Wechselwirkung, Sauerstoff nicht voll berücksichtigt etc.) sind. Trotzdem ist eine Untersuchung dieses stark vereinfachten Modells extrem schwierig.

3.3.2 3-Band-Hubbard-Modell

Im folgenden wollen wir ein etwas detailliertes Modell zur Beschreibung der CuO₂-Ebenen formulieren. Dabei haben wir immer die Situation im La_{2-x}Sr_xCuO₄ im Hinterkopf. In diesem detaillierteren Modell soll nun auch das Sauerstoff-p-Orbital, das ja bei Dotierung ein Loch enthält, explizit berücksichtigt werden. Wir müssen daher zwei Erzeugungs-/Vernichtungsoperatoren einführen. Neben dem Operator $d_{i\sigma}^\dagger$, der ein Loch im $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Kupferions am Platz i erzeugt, benötigen wir einen Operator $p_{j\sigma}^\dagger$, der ein Loch im p_x - oder p_y -Orbitals des Sauerstoffions am Platz j erzeugt. Die Operatoren genügen den üblichen fermionischen Antivertauschungs-

relationen. Untereinander vertauschen sie aber, d.h. z.B. $[d_{i\sigma}^\dagger, p_{j\sigma'}]_- = 0$.

Wir geben nun direkt den Hamilton-Operator des 3-Band-Hubbard-Modells an:

$$\begin{aligned}
 H = & -t_{pp} \sum_{\langle j,j' \rangle} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} (p_{j\sigma}^\dagger p_{j'\sigma} + p_{j'\sigma}^\dagger p_{j\sigma}) - t_{pd} \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} (d_{i\sigma}^\dagger p_{j\sigma} + p_{j\sigma}^\dagger d_{i\sigma}) \\
 & + U_p \sum_j n_{j\uparrow}^p n_{j\downarrow}^p + U_d \sum_i n_{i\uparrow}^d n_{i\downarrow}^d + U_{pd} \sum_{\langle i,j \rangle} n_i^d n_j^p + \epsilon_p \sum_j n_j^p + \epsilon_d \sum_i n_i^d. \quad (3.2)
 \end{aligned}$$

Dabei sind $n_j^\alpha = n_{j\uparrow}^\alpha + n_{j\downarrow}^\alpha$ die Gesamtteilchenzahloperatoren im α -Orbital ($\alpha = d, p$) am Platz j . Abb. 3.11 veranschaulicht die berücksichtigten Wechselwirkungen. Die ersten beiden Terme in (3.2) beschreiben das Hüpfen von Löchern zwischen den p-Orbitalen (t_{pp}) bzw. zwischen p-Orbitalen und dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Kupfers (Hybridisierung von p_α - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen). Die nächsten drei Terme beinhalten wieder die Coulombabstoßung und zwar zwischen Löchern in einem p-Orbital (U_p), Löchern im $d_{x^2-y^2}$ -Orbital (U_d) und Löchern, die sich in verschiedenen Orbitalen befinden (U_{pd}). Die letzten beiden Terme schließlich entsprechen dem chemischen Potential und geben an, wieviel Energie (ϵ_p bzw. ϵ_d) nötig ist, um ein Loch im p- bzw. d-Orbital zu erzeugen. In der folgenden Tabelle sind typische Werte für die Wechselwirkungsparameter

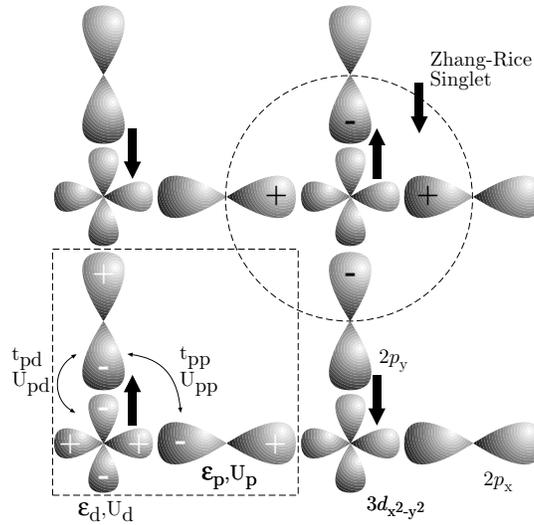


Abbildung 3.11: Wechselwirkungen im 3-Band-Hubbard-Modell und Veranschaulichung des Zhang-Rice-Singletts.

(in eV) zusammengestellt:

Δ	t_{pp}	t_{pd}	U_d	U_p	U_{pd}	U_{pp}
0.5	0.65	1.3 - 1.5	8.8 - 10.5	4 - 6	≤ 1.2	≈ 0

Dabei ist $\Delta = \epsilon_p - \epsilon_d$. Die Coulombabstoßung U_{pp} zwischen verschiedenen p-Orbitalen (siehe Abb. 3.11) ist verschwindend klein und in (3.2) schon nicht berücksichtigt worden.

Da $\Delta > 0$ ist, wird das erste Loch bevorzugt das d-Orbital des Cu besetzen. Dies ist genau das, was man auch bei den undotierten Kupraten beobachtet. Da $U_d \gg \Delta$ ist, befindet man sich im Grenzfall starker Kopplung. Neue Löcher gehen dann bevorzugt in die p-Orbitale am Sauerstoff, wie in den dotierten Kupraten.

Da offensichtlich der Grenzfall starker Kopplung relevant ist, stellt sich die Frage, ob man das 3-Band-Hubbard-Modell vereinfachen kann. Genauer: Kann das 3-Band-Hubbard-Modell zu einem effektiven 1-Band-Modell reduziert werden ?

Ein mögliches Szenario wurde von Zhang und Rice (1988) vorgeschlagen. Sie betrachteten ein Loch im p-Orbital. Dessen Spin kann parallel (Triplett) oder antiparallel (Singlett) zum Loch am Kupfer sein. Im Starkkopplungslimes haben sie im Rahmen einer Störungstheorie 2. Ordnung gefunden, daß die Energie des Singletts niedriger ist. Dieses bezeichnet man daher auch als *Zhang-Rice-Singlett*. Man stellt sich vor, daß die Hybridisierung der Cu-O-Orbitale dazu führt, daß ein durch Dotierung am Sauerstoff erzeugtes Loch stark an das zentrale Cu^{2+} -Ion gebunden wird und dabei mit diesem ein Singlett bildet. Die Bewegung dieses Singletts ist sehr ähnlich der eines Loches in einem 1-Band-Hubbard-Modell mit starker Wechselwirkung. Dies sieht man, wenn man ein effektives Modell ableitet, indem man das ursprüngliche Modell auf den Unterraum des Zhang-Rice-Singletts beschränkt. Dadurch werden die Sauerstoff-Ionen "ausintegriert" und man erhält einen effektiven Hamiltonoperator auf dem zweidimensionalen Quadratgitter der Cu-Ionen:

$$\begin{aligned} H_{eff} &= -t \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma} \left(\tilde{c}_{i\sigma}^{\dagger} \tilde{c}_{j\sigma} + \tilde{c}_{j\sigma}^{\dagger} \tilde{c}_{i\sigma} \right) + J \sum_{\langle ij \rangle} \left(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j \right) \\ &= -t \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma} \mathcal{P} \left(c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} \right) \mathcal{P} + J \sum_{\langle ij \rangle} \left(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j \right) \end{aligned} \quad (3.3)$$

mit $\tilde{c}_{i\sigma}^{\dagger} = c_{i\sigma}^{\dagger} (1 - n_{i,-\sigma})$, d.h. es wird nur ein Teilchen mit Spin σ am Ort i erzeugt, wenn dort nicht schon ein Teilchen mit Spin $-\sigma$ sitzt. Die geschlängelten Operatoren verhindern also die Erzeugung von Doppelbesetzungen. Dasselbe tun die Operatoren \mathcal{P} , die auf den Unterraum ohne Doppelbesetzungen projizieren. $n_i = n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}$ ist der Teilchenzahloperator am Platz i . Die Spinoperatoren \mathbf{S}_i lassen sich durch die Pauli-Matrizen³⁸ τ ausdrücken: $\mathbf{S}_i = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} c_{i\alpha}^{\dagger} \tau_{\alpha\beta} c_{i\beta}$. Dabei ist $\tau_{\alpha\beta} = ((\tau^x)_{\alpha\beta}, (\tau^y)_{\alpha\beta}, (\tau^z)_{\alpha\beta})$. Speziell ist $S_i^z = \frac{1}{2} (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow})$ und $S_i^+ = c_{i\uparrow}^{\dagger} c_{i\downarrow}$. Das effektive Modell (3.3) wird auch als *t-J-Modell* bezeichnet. Es wurde von Anderson schon vorher zur Beschreibung der Kuprate vorgeschlagen. Wir werden später sehen, daß sich das t-J-Modell auch aus dem 1-Band-Hubbard-Modell herleiten läßt.

3.4 Das Hubbard-Modell und seine Verwandten

3.4.1 Herleitung des Hubbard-Modells

Im folgenden wollen wir das Hubbard-Modell aus dem bekannten Hamiltonoperator für die Wechselwirkung von Elektronen mit dem Potential $U_{ion}(\mathbf{r})$ eines ortsfesten Ionengitters herlei-

³⁸ $\tau = (\tau^x, \tau^y, \tau^z)$

ten. Die Elektronen untereinander stoßen sich mit der Coulomb-Wechselwirkung $V_{ee}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \propto \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$ ab. In zweiter Quantisierung (mit den Feldoperatoren $\psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r})$) lautet der Hamiltonoperator dann:

$$\begin{aligned} H &= H_{kin} + H_{int} \\ &= \sum_{\sigma} \int d^3r \psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_{ion}(\mathbf{r}) \right] \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) \\ &\quad + \sum_{\sigma, \sigma'} \int d^3r \int d^3r' \psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}') V_{ee}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi_{\sigma'}(\mathbf{r}') \psi_{\sigma}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (3.4)$$

Gemäß dem Bloch-Theorem spaltet das freie elektronische Band $\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$ unter dem Einfluß des periodischen Potentials U_{ion} in unendlich viele Bänder mit Blochfunktionen $u_{\mathbf{k}\alpha}$ auf. Aus diesen erhält man dann die *Wannier-Funktionen*

$$\phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} u_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}) \quad (3.5)$$

die am Platz \mathbf{R}_i lokalisiert sind. L ist die Zahl der Gitterplätze. Nun definieren wir die Erzeuger von Elektronen in einem Wannier-Orbital:

$$c_{i\alpha\sigma}^{\dagger} = \int d^3r \phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) \psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \quad (3.6)$$

mit der Umkehrung

$$\psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) = \sum_{i, \alpha} \phi_{i\alpha}^*(\mathbf{r}) c_{i\alpha\sigma}(\mathbf{r}). \quad (3.7)$$

Der auf diese Gitterbasis transformierte Hamiltonoperator lautet dann:

$$H = \sum_{ij\alpha\sigma} t_{ij}^{\alpha} c_{i\alpha\sigma}^{\dagger} c_{j\alpha\sigma} + \sum_{ijmn} \sum_{\alpha\beta\mu\nu} \sum_{\sigma\sigma'} v_{ijmn}^{\alpha\beta\mu\nu} c_{i\alpha\sigma}^{\dagger} c_{j\beta\sigma'}^{\dagger} c_{n\nu\sigma'} c_{m\mu\sigma} \quad (3.8)$$

mit den Matrixelementen

$$\begin{aligned} t_{ij}^{\alpha} &= \langle i\alpha | \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_{ion}(\mathbf{r}) \right] | j\alpha \rangle \\ &= \int d^3r \phi_{i\alpha}^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_{ion}(\mathbf{r}) \right] \phi_{j\alpha}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.9)$$

und

$$\begin{aligned} v_{ijmn}^{\alpha\beta\mu\nu} &= \langle i\alpha, j\beta | V_{ee}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | m\mu, n\nu \rangle \\ &= \int d^3r \int d^3r' \phi_{i\alpha}^*(\mathbf{r}) \phi_{j\beta}^*(\mathbf{r}') V_{ee}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_{m\mu}(\mathbf{r}) \phi_{n\nu}(\mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (3.10)$$

Bis hierhin haben wir keinerlei Näherungen gemacht. Im folgenden wollen wir aber einige vereinfachenden Annahmen machen (Hubbard 1963). Zunächst sei nur ein Band α relevant. Wir

können dann die Summen über α, β etc. weglassen, ebenso den Bandindex selbst. Ferner wollen wir annehmen, daß es sich bei diesem Band um ein s-Band handelt. In diesem Fall ist t_{ij} nur eine Funktion des Abstandes der Plätze i und j und zeigt keine Richtungsabhängigkeit: $t_{ij} = t(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|)$. Der Hamiltonoperator (3.8) vereinfacht sich dann zu

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{ijmn} \sum_{\sigma\sigma'} v_{ijmn} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma'}^\dagger c_{n\sigma'} c_{m\sigma} \quad (3.11)$$

Im allgemeinen fallen die Matrixelemente schnell mit größer werdendem Abstand $|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ ab. Daher kann man sich in (3.11) auf die Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn $\langle ij \rangle$ beschränken:

$$\begin{aligned} H = & -t \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma} \left(c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \right) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + V \sum_{\langle ij \rangle} n_i n_j \\ & + X \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma} \left(c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \right) (n_{i,-\sigma} + n_{j,-\sigma}) + J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \\ & + Y \sum_{\langle ij \rangle} \left(c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow} c_{j\uparrow} + c_{j\downarrow}^\dagger c_{j\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} c_{i\downarrow} \right) \end{aligned} \quad (3.12)$$

mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned} t &= -t_{ij} = -t(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|), \\ U &= v_{iiii}, & V &= v_{ijij}, \\ X &= v_{iiij}, & J &= -2v_{ijji}, \\ Y &= v_{iijj}. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Die Teilchenzahloperatoren $n_{i\sigma}, n_i$ und die Spinoperatoren haben wir bereits am Ende von Abschnitt 3.3.2 gegeben.

(3.12) wird auch als *verallgemeinertes Hubbard-Modell* bezeichnet. Neben dem Hüpfterm t und der Coulomb-Wechselwirkung U zweier Teilchen am gleichen Platz, der sog. on-site Coulomb-Wechselwirkung, beinhaltet das Modell weitere Wechselwirkungsterme. V ist die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Teilchen auf Nachbarplätzen. X wird als bond-charge-Wechselwirkung bezeichnet. Es entspricht einem Hüpfterm, bei dem die Hüpfamplitude von den Besetzungszahlen der beiden Plätze abhängt. J bezeichnet die Spin-Spin-Wechselwirkung benachbarter Teilchen und Y ist ein Paarhüpfterm, bei dem ein Elektronenpaar von einem Platz zu einem Nachbarplatz springt.

Das verallgemeinerte Hubbard-Modell hat also vier Zustände pro Gitterplatz j : leer, einfach besetzt mit einem Elektron mit Spin \uparrow , einfach besetzt mit einem Elektron mit Spin \downarrow und doppelt besetzt mit zwei Elektronen (Spin \uparrow und \downarrow).

Eine Abschätzung der Matrixelemente für Übergangsmetalle liefert (Hubbard 1963): $t \approx 1 \text{ eV}$, $U \approx 10 \text{ eV}$, $V \approx 2 - 3 \text{ eV}$, $X \approx 0.5 \text{ eV}$ und $J, Y \ll 1 \text{ eV}$. Man vernachlässigt daher i.a. alle Terme außer der On-Site-Coulombwechselwirkung U und dem Hüpfen³⁹ t . Dies ist dann das *eigentliche Hubbard-Modell*.

³⁹Dieses braucht man natürlich, um die relevante Physik korrekt zu beschreiben.

3.4.2 Symmetrien und einfache Grenzfälle

Im folgenden wollen wir das eigentliche Hubbard-Modell

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma} \left(c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} \right) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (3.14)$$

auf Symmetrien hin untersuchen.

Zunächst prüft man leicht nach, daß der Hamiltonoperator (3.14) mit dem Teilchenzahloperator $N_{\sigma} = \sum_i n_{i\sigma}$ für Teilchen mit Spin σ vertauscht. Die Gesamtteilchenzahl $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ ist also auch erhalten. Ebenso ist der Gesamtspin $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{S}_i$ erhalten, insbesondere also die z-Komponente $S^z = \frac{1}{2} \sum_i (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow})$. Im allgemeinen verwendet man daher als typische Erhaltungsgrößen zur Charakterisierung die Teilchendichte $n = N/L$ und die Magnetisierung $m = \frac{1}{L}(N_{\uparrow} - N_{\downarrow})$.

Eine weitere wichtige Symmetrie ist die unter Spin-Flips $\sigma \rightarrow -\sigma$. Man kann daher o.B.d.A. annehmen, daß $m \geq 0$ ist. Auf bipartiten Gittern⁴⁰ kommen weitere Symmetrien hinzu. So ist das Energiespektrum invariant unter $t \rightarrow -t$, d.h. wir können o.B.d.A. $t > 0$ annehmen. Dies sieht man mit Hilfe der kanonischen Transformation

$$\begin{aligned} \tilde{c}_{i\sigma} &= -c_{i\sigma} & \text{falls } i \in A, \\ \tilde{c}_{i\sigma} &= c_{i\sigma} & \text{falls } i \in B. \end{aligned}$$

Schließlich gibt es auf bipartiten Gittern noch die wichtige *Teilchen-Loch-Symmetrie*

$$\tilde{c}_{i\sigma} = f c_{i\sigma}^{\dagger} \quad \text{mit} \quad f = \begin{cases} 1 & \text{falls } i \in A \\ -1 & \text{falls } i \in B. \end{cases}$$

Der Hamiltonoperator transformiert sich dabei folgendermaßen: $\tilde{H}(t, U, N_{\uparrow}, N_{\downarrow}) = H(t, U, L - N_{\uparrow}, L - N_{\downarrow}) + U(L - N_{\uparrow} - N_{\downarrow})$, d.h. es entsteht bei der Transformation noch ein chemischer Potentialterm und eine additive Konstante. Auf Grund der Teilchen-Loch-Symmetrie können wir uns bei der Untersuchung auf den Bereich $0 \leq n \leq 1$ beschränken⁴¹.

Wir wollen nun zwei einfache Grenzfälle des Hubbard-Modells untersuchen, die aber schon Aufschluß über das zu erwartende Verhalten geben.

Im Fall $t = 0$ ist keine Bewegung der Teilchen möglich, sie sind praktisch an ihre Gitterionen gebunden. Man spricht daher auch vom *atomaren Limes*. Da der Fall $t = 0$ äquivalent zu $\frac{U}{t} = \infty$ ist, bezeichnet man ihn oft auch als *Starkkopplungslimes*.

Die Eigenzustände können nun sofort angegeben werden:

$$|\{j_{\alpha}\}, \{\sigma_{\alpha}\}\rangle = \prod_{\alpha=1}^N c_{j_{\alpha}, \sigma_{\alpha}}^{\dagger} |0\rangle \quad (3.15)$$

⁴⁰d.h. Gittern, die in zwei Untergitter A und B zerfallen, so daß jeder Platz in A nur Nachbarn aus B hat und umgekehrt

⁴¹Die maximale Dichte ist $n = 2$, wenn alle Plätze doppelt besetzt sind.

Dabei ist $|0\rangle$ wieder das Vakuum (leeres Gitter), gekennzeichnet durch $c_{j\sigma}|0\rangle = 0$ für alle j und σ . j_α ist der Gitterplatz, auf dem das α -te Teilchen sitzt. Dieses Teilchen hat den Spin σ_α . Man beachte, daß die j_α nicht alle verschieden sein müssen, da Gitterplätze auch doppelt besetzt werden können. In diesem Fall müssen sich die Teilchen natürlich wegen des Pauli-Prinzips in ihrem Spin unterscheiden. Die Zahl D der Doppelbesetzungen bestimmt die Energie $E(D)$ des Zustandes (3.15): $E(D) = UD$. Im Grundzustand muß daher (für $U > 0$) die Zahl der Doppelbesetzungen minimal sein. Für Dichten $n \leq 1$ existieren Zustände mit $D = 0$ und die Grundzustandsenergie ist in diesem Fall $E_0 = 0$. Für $n > 1$ lassen sich Doppelbesetzungen nicht vermeiden und wir haben $E_0 = (N - L)D$. In allen Fällen ist der Grundzustand hoch entartet. Ist man z.B. bei Halbfüllung $n = 1$, so ist im Grundzustand jeder Platz genau einfach besetzt. Der Spin jedes Teilchens ist aber beliebig, so daß der Grundzustand 2^L -fach entartet ist. Da die Teilchen sich nicht bewegen können, existieren keine stromtragenden Zustände. Für $t = 0$ beschreibt das Hubbard-Modell also einen Isolator.

Für $t \neq 0$ ist die Zahl der Doppelbesetzungen keine Erhaltungsgröße. Ein weiterer einfacher Grenzfall ist jedoch der Fall freier Fermionen, d.h. $U = 0$. Hier läßt sich der Hamiltonoperator durch eine Fouriertransformation

$$c_{i\sigma} = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} c_{\mathbf{k}\sigma}.$$

diagonalisieren. Dies liefert dann

$$H(U = 0) = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon(\mathbf{k}) n_{\mathbf{k}\sigma} \quad \text{mit} \quad \epsilon(\mathbf{k}) = -t \sum_{\langle i0 \rangle} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i}$$

mit $n_{\mathbf{k}\sigma} = c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}$. $\langle i0 \rangle$ bezeichnet dabei alle Nachbarplätze des Platzes 0. Speziell für eine eindimensionale Kette erhält man $\epsilon(\mathbf{k}) = -2t \cos k$ und auf dem zweidimensionalen Quadratgitter⁴² $\epsilon(\mathbf{k}) = -2t(\cos k_x + \cos k_y)$.

Im Grundzustand werden nun sukzessive die niedrigsten Energien $\epsilon(\mathbf{k})$ besetzt. Es existieren stromtragende Anregungen für beliebige kleine Anregungsenergien. Wir haben es also im Fall $U = 0$ mit einem Leiter zu tun.

Obwohl beide Grenzfälle sehr einfach sind (einmal im Ortsraum und einmal im Impulsraum), ist die exakte Lösung des Hubbard-Modells mit $t, U \neq 0$ nur in einer Dimension möglich. Im allgemeinen Fall wird die Physik durch die Konkurrenz von kinetischer Energie und potentieller Energie bestimmt. Bei Halbfüllung gibt es den früher schon erwähnten *Mott-Übergang*, d.h. einen Metall-Isolator-Übergang auf Grund der Coulombwechselwirkung. Bei $\frac{U}{t} = 0$ ist das Hubbard-Modell leitend, bei $\frac{U}{t} = \infty$ isolierend. Es gibt also einen kritischen Wert U_c , bei dem ein Metall-Isolator-Übergang stattfindet. Die exakte Lösung in einer Dimension liefert $U_c = 0$. In höheren Dimensionen ist sehr wahrscheinlich $U_c > 0$.

⁴²Wir nehmen jeweils an, daß die Gitterkonstante $a = 1$ ist.

3.4.3 Verwandte Modelle

Für $\frac{U}{t} \gg 0$ sind Doppelbesetzungen energetisch sehr ungünstig. Es liegt daher nahe, diese störungstheoretisch⁴³ zu eliminieren, um so einen effektiven Hamilton-Operator für den Fall starker Kopplung zu gewinnen. Dies läßt sich z.B. durch eine kanonische Transformation mit einem antihermiteschen Operator S (mit $S = O(t/U)$) erreichen:

$$\tilde{H} = e^{-S} H e^S = H + [H, S] + \frac{1}{2} [[H, S], S] + \dots$$

Wir spalten zunächst die kinetische Energie auf in $H_t = H_t^{(1)} + H_t^{(2)}$, wobei $H_t^{(1)}$ (bzw. $H_t^{(2)}$) die Zahl der Doppelbesetzungen ändert (bzw. nicht ändert). Man wählt nun S so, daß $[H_U, S] = -H_t^{(1)}$ ist. Auf diese Weise hat man im transformierten Hamilton-Operator die Doppelbesetzungen in erster Ordnung eliminiert: $\tilde{H} = H_{eff} + O(\frac{t^3}{U^2})$ mit

$$H_{eff} = -t \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma} \left(\tilde{c}_{i\sigma}^{\dagger} \tilde{c}_{j\sigma} + \tilde{c}_{j\sigma}^{\dagger} \tilde{c}_{i\sigma} \right) + J \sum_{\langle ij \rangle} \left(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j \right) - \frac{t^2}{U} \sum_{\langle ijk \rangle, \sigma} \left(\tilde{c}_{k\sigma}^{\dagger} n_{j,-\sigma} \tilde{c}_{i\sigma} - \tilde{c}_{k\sigma}^{\dagger} \tilde{c}_{j,-\sigma}^{\dagger} \tilde{c}_{j\sigma} \tilde{c}_{i,-\sigma} + h.c. \right) \quad (3.16)$$

mit $\tilde{c}_{j\sigma} = c_{j\sigma}(1 - n_{j,-\sigma})$, $J = \frac{4t^2}{U}$. *h.c.* bezeichnet den hermitesch konjugierten Operator und in $\langle ijk \rangle$ sind i und k Nachbarn von j . Der letzte Term involviert drei verschiedene Plätze. Er ist proportional zu $\frac{t^2}{U}$ und der Dotierung $x = 1 - n$ und wird deshalb weggelassen. Die beiden übrigbleibenden Terme sind gerade das *t-J-Modell*:

$$H_{tJ} = -t \mathcal{P} \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma} \left(c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} \right) \mathcal{P} + J \sum_{\langle ij \rangle} \left(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j \right) \quad (3.17)$$

wobei \mathcal{P} wieder auf den Unterraum ohne Doppelbesetzungen projiziert. Das *t-J-Modell* hat im Gegensatz zum Hubbard-Modell also nur noch drei Zustände pro Gitterplatz: leer und einfach besetzt mit \uparrow oder \downarrow . Es beschreibt für $J = \frac{4t^2}{U} \ll 1$ die effektive Niedrigenergiephysik des starkkoppelnden Hubbard-Modells. Man betrachtet es ohne diese Einschränkung an J aber auch als selbständiges Modell. Es ist allerdings nicht exakt lösbar. Selbst in einer Dimension kennt man das Spektrum exakt nur an den speziellen Punkten $t = \pm J$, wo eine zusätzliche Symmetrie (Supersymmetrie) auftritt.

Bei Halbfüllung $n = 1$ können die Elektronen im *t-J-Modell* nicht mehr hüpfen. Wir haben es also mit einem Modell lokalisierter Spins zu tun. Das *t-J-Modell* reduziert sich dann zum *Heisenberg-Modell*⁴⁴:

$$H_{tJ} = J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (3.18)$$

⁴³Kleine Beimischungen sind notwendig, um kinetische Energie zu gewinnen.

⁴⁴für $J > 0$: antiferromagnetisches Heisenberg-Modell; für $J < 0$: ferromagnetisches Heisenberg-Modell

wobei wir die additive Konstante weggelassen haben. Das Heisenberg-Modell hat nur noch zwei Zustände pro Gitterplatz. Es ist aber auch nur in einer Dimension exakt lösbar.

Anhänge

A Ergänzungen

A.1 Elektron-Phonon-Wechselwirkung

Ausgangspunkt ist der sog. *Fröhlich-Hamiltonoperator* (im Impulsraum)

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{q}\mathbf{k}} D_{\mathbf{k}\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} (b_{\mathbf{q}} + b_{\mathbf{q}}^{\dagger}). \quad (.1)$$

Der erste Term ist die kinetische Energie H_{el} der Elektronen. Der zweite Term H_{ph} beschreibt die Phononen und der letzte Term H_{el-ph} stellt die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Phononen dar. Wir haben den Spinindex σ an den Elektronenerzeugern (bzw. -vernichtern) $c_{\mathbf{k}}^{\dagger}$ (bzw. $c_{\mathbf{k}}$) weggelassen, da er für die folgenden Überlegungen keine Rolle spielt. Die Operatoren $b_{\mathbf{q}}^{\dagger}$ (bzw. $b_{\mathbf{q}}$) sind Phononenerzeuger (bzw. -vernichter).

Wir machen nun folgende Näherungen: 1) $D_{\mathbf{k}\mathbf{q}} = D$ ist konstant und reell; 2) Die Elektron-Phonon-Wechselwirkung H_{el-ph} ist schwach, d.h. H_{el-ph} koppelt nur schwach an $H_0 = H_{el} + H_{ph}$ mit der Kopplungskonstanten D .

Als nächstes führen wir nun eine Störungsentwicklung nach D durch, um so eine effektive Elektron-Elektron-Wechselwirkung abzuleiten. Dazu machen wir eine kanonische Transformation $\tilde{H} = e^{-S} H e^S = H + [H, S] + \frac{1}{2} [[H, S], S] + \dots$ und wählen dabei S so, daß $H_{el-ph} + [H_0, S] = 0$ wird. Dann erhält man:

$$\tilde{H} = H_0 + \frac{1}{2} [H_{el-ph}, S] + O(D^2).$$

Der Term $\frac{1}{2} [H_{el-ph}, S]$ ist die gesuchte Elektron-Elektron-Wechselwirkung H_{el-el} :

$$\tilde{H}_{el} = H_{el} + H_{el-el} = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{D^2 \omega_{\mathbf{q}}}{(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2} c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}'}.$$

$V_{\mathbf{k}\mathbf{q}} = \frac{D^2 \omega_{\mathbf{q}}}{(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2}$ bezeichnet man auch als Pseudopotential. Man sieht, daß $V_{\mathbf{k}\mathbf{q}}$ tatsächlich attraktiv ist, falls $|\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}| < \omega_{\mathbf{q}}$ ist.

B Lösungen der Übungsaufgaben

B.1 Aufgabe 2 (Kap. 1.3.1)

Außerhalb des Supraleiters ist wieder $B = H$. Der Streifen liege parallel zur x -Achse zwischen $z = -L/2$ und $z = L/2$. Im Supraleiter gilt die London-Gleichung

$$B(z) = \lambda_L^2 B''(z).$$

Die allgemeine Lösung lautet

$$B(z) = c_1 \cosh(\lambda_L z) + c_2 \sinh(\lambda_L z),$$

wobei die Konstanten c_1 und c_2 durch die Randbedingungen

$$B(\pm L/2) = H$$

bestimmt werden. Damit ergibt sich dann als Endergebnis

$$B(z) = \begin{cases} H & \text{für } |z| > \frac{L}{2} \\ H \frac{\cosh(\lambda_L z)}{\cosh(\lambda_L L/2)} & \text{für } |z| < \frac{L}{2}. \end{cases}$$

B.2 Aufgabe 3 (Kap. 2.1)

a) Die Schrödinger-Gleichung für zwei Elektronen lautet im Ortsraum:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \right) \Phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = E\Phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2).$$

Einsetzen der Fouriertransformation von $\Phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ ergibt:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \Phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) &= -\frac{\hbar}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \tilde{\Phi}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \\ &= \frac{\hbar}{2m} \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} (k^2 + k^2) \tilde{\Phi}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \end{aligned}$$

mit $\mathbf{R} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. Dies setzen wir nun in die Schrödinger-Gleichung ein und erhalten nach Fouriertransformation

$$\begin{aligned} 0 &= \int d\mathbf{R} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} (V(\mathbf{R}) - E) \Phi(\mathbf{R}) + \int d\mathbf{R} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \frac{2\hbar^2 k'^2}{2m} \tilde{\Phi}(\mathbf{k}') e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}} \\ &= \int d\mathbf{R} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} V(\mathbf{R}) \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \tilde{\Phi}(\mathbf{k}') e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}} - E \tilde{\Phi}(\mathbf{k}) + \int \frac{d\mathbf{R}}{(2\pi)^3} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}} \int d^3 k' \frac{2\hbar^2 k'^2}{2m} \tilde{\Phi}(\mathbf{k}') \\ &= \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{R} e^{-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}} V(\mathbf{R}) \tilde{\Phi}(\mathbf{k}') - E \tilde{\Phi}(\mathbf{k}) + \frac{2\hbar^2 k^2}{2m} \tilde{\Phi}(\mathbf{k}) \\ &= \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \tilde{\Phi}(\mathbf{k}') - E \tilde{\Phi}(\mathbf{k}) + \frac{2\hbar^2 k^2}{2m} \tilde{\Phi}(\mathbf{k}). \end{aligned}$$

Dabei haben wir die bekannte Identität $\int \frac{d\mathbf{R}}{(2\pi)^3} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}} = \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k})$ benutzt.

b) Auf Grund des Pauli-Prinzips ist der Bruchteil $f(\epsilon)$ (f =Fermifunktion) aller Zustände in der Energieschale ϵ schon besetzt. Für sehr kleine Temperaturen ist

$$f(\epsilon) \approx \begin{cases} 1 & \text{für } \epsilon < \epsilon_F \\ 0 & \text{für } \epsilon > \epsilon_F. \end{cases}$$

Für die Wechselwirkung ist nur eine Energieschale der Dicke $\hbar\omega_D$ (ω_D = Debye-Frequenz) relevant. Als Vereinfachung nehmen wir an, daß $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ dort konstant ist.

c) Mit $\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ gilt für $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = -g$:

$$(E - 2\epsilon(\mathbf{k}))\tilde{\Phi}(\mathbf{k}) = -g \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \tilde{\Phi}(\mathbf{k}')$$

bzw.

$$\tilde{\Phi}(\mathbf{k}) = \frac{g}{2\epsilon(\mathbf{k}) - E} \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \tilde{\Phi}(\mathbf{k}').$$

Nach Integration über \mathbf{k} folgt

$$\int d^3 k \tilde{\Phi}(\mathbf{k}) = g \int \frac{d^3 k}{2\epsilon(\mathbf{k}) - E} \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \tilde{\Phi}(\mathbf{k}')$$

und somit

$$1 = \frac{g}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 k}{2\epsilon(\mathbf{k}) - E} = g \int_{\epsilon_F}^{\epsilon_F + \hbar\omega_D} \frac{N(\epsilon) d\epsilon}{2\epsilon - E}.$$

d) Da $N(\epsilon) \neq 0$ ist, folgt

$$\lim_{E \rightarrow 2\epsilon_F} \int_{\epsilon_F}^{\epsilon_F + \hbar\omega_D} \frac{N(\epsilon) d\epsilon}{2\epsilon - E} = \infty.$$

Außerdem gilt

$$\lim_{E \rightarrow 0} \int_{\epsilon_F}^{\epsilon_F + \hbar\omega_D} \frac{N(\epsilon) d\epsilon}{2\epsilon - E} = C_1$$

mit einer Konstanten C_1 . Damit existiert eine Lösung für $g \in [0, 1/C_1]$.

e) Für $N(\epsilon) = N(\epsilon_F)$ haben wir:

$$\begin{aligned} 1 &= gN(\epsilon_F) \int_{\epsilon_F}^{\epsilon_F + \hbar\omega_D} \frac{d\epsilon}{2\epsilon - E} = gN(\epsilon_F) \frac{1}{2} \ln(2\epsilon - E) \Big|_{\epsilon_F}^{\epsilon_F + \hbar\omega_D} \\ &= \frac{1}{2} gN(\epsilon_F) \ln \frac{2(\epsilon_F + \hbar\omega_D) - E}{2\epsilon_F - E}. \end{aligned}$$

Hieraus ergibt sich mit $\Delta = 2\epsilon_F - E$:

$$e^{2/gN(\epsilon_F)} = \frac{\Delta + 2\hbar\omega_D}{\Delta}$$

und somit

$$\Delta = \frac{2\hbar\omega_D}{e^{2/gN(\epsilon_F)} - 1} = 2\hbar\omega_D \frac{e^{-2/gN(\epsilon_F)}}{1 - e^{-2/gN(\epsilon_F)}}.$$

Im Grenzfall schwacher Kopplung ($g \rightarrow 0$) ist $e^{-2/gN(\epsilon_F)} \ll 1$ und deshalb

$$\Delta = 2\hbar\omega_D e^{-2/gN(\epsilon_F)}.$$

Literatur

Zunächst eine Liste von Büchern und Übersichtsartikeln:

1. A.A. Abrikosov, L.P. Gorkov und I.E. Dzyaloshinski: *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics* (Dover Publications, 1975)
2. *Supraleitung*, 19. IFF-Ferientschule der KFA Jülich (1988)
3. C. Kittel: *Quantentheorie der Festkörper* (Oldenbourg, 1988)
4. P.G. de Gennes: *Superconductivity of Metals and Alloys* (Benjamin, 1966)
5. S. Fujita, S. Godoy: *Quantum Statistical Theory of Superconductivity* (Plenum, 1996)
6. G. Czycholl: *Theoretische Festkörperphysik*, (Vieweg, 2000)
7. J. González, M.A. Martin-Delgado, G. Sierra und A.H. Vozmediano: *Quantum Electron Liquids and High- T_c Superconductivity*, Springer Lecture Notes in Physics m38
8. E. Dagotto: *Correlated Electrons in High-Temperature Superconductors*, Rev. Mod. Phys. **66**, 763 (1994)
9. V.Z. Kresin, H. Morawitz, S.A. Wolf: *Mechanism of Conventional and High T_c Superconductivity*, Oxford University Press (1993)
10. A.A. Abrikosov: *Die Entdeckung der Typ-II-Supraleitung*, Physik. Blä. **57**(1), 61 (2001)

Speziellere Literatur und Originalveröffentlichungen:

1. F. und H. London: *The electromagnetic equations of the supraconductor*, Proc. Roy. Soc. London **A149**, 71 (1935)
2. J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer: *Theory of superconductivity*, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957)
3. L.P. Gorkov: *On the energy spectrum of superconductors*, Sov. Phys. JETP **7**, 505 (1958)
4. B. Mühlshlegel: *Die thermodynamischen Funktionen des Supraleiters*, Z. Phys. **155**, 313 (1959)
5. G. Bednorz, K.A. Müller: *Possible high temperature superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*, Z. Phys. B64, 189 (1986)
6. P.W. Anderson: *The resonating valence bond state in La_2CuO_4 and superconductivity*, Science **235**, 1196 (1987)

7. F.C. Zhang, T.M. Rice: *Effective Hamiltonian for the superconducting Cu oxides*, Phys. Rev. **B37**, 3759 (1988)
8. V.J. Emery: *Theory of high- T_c superconductivity in oxides*, Phys. Rev. Lett. **58**, 2794 (1987)
9. R.M. Hazen: *Perovskite*, Spektrum der Wissenschaft 8, 42 (1988)
10. J.F. Annett: *Unconventional Superconductivity*, Contemp. Phys. **36**, 423 (1995)