

Der Nobelpreis für Physik 1987

an J. G. Bednorz und K. A. Müller:

Widerstand zwecklos -
Hochtemperatur-Supraleitung

Eckhard Krätzig

Fachbereich Physik, Universität Osnabrück

27.11.2008

Nobelpreisträger (Supraleitung)

- **1913 H. K. Onnes:**
Entdeckung der Supraleitung (1911)
- **1972 J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer:**
Mikroskopische Theorie (BCS) der Supraleitung (1957)
- **1973 L. Esaki, I. Giaever, B. D. Josephson:**
Tunneleffekt bei Halb- und Supraleitern (~1960)
- **1987 J. G. Bednorz, K. A. Müller:**
Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleitung in keramischen Materialien (1986)
- **2003 A. Abrikosov, W. Ginsburg, A. J. Leggett:**
Theorie der Supraleiter 2. Art und der Suprafluidität (1962)
- ??

Programm

- **Konventionelle Supraleiter**
(Entdeckung, Eigenschaften, BCS-Theorie)
- **Hochtemperatur-Supraleiter**
(Entdeckung, Eigenschaften, **Anwendungen**, Ausblick)
- **Zusammenfassung**

Tiefe Temperaturen

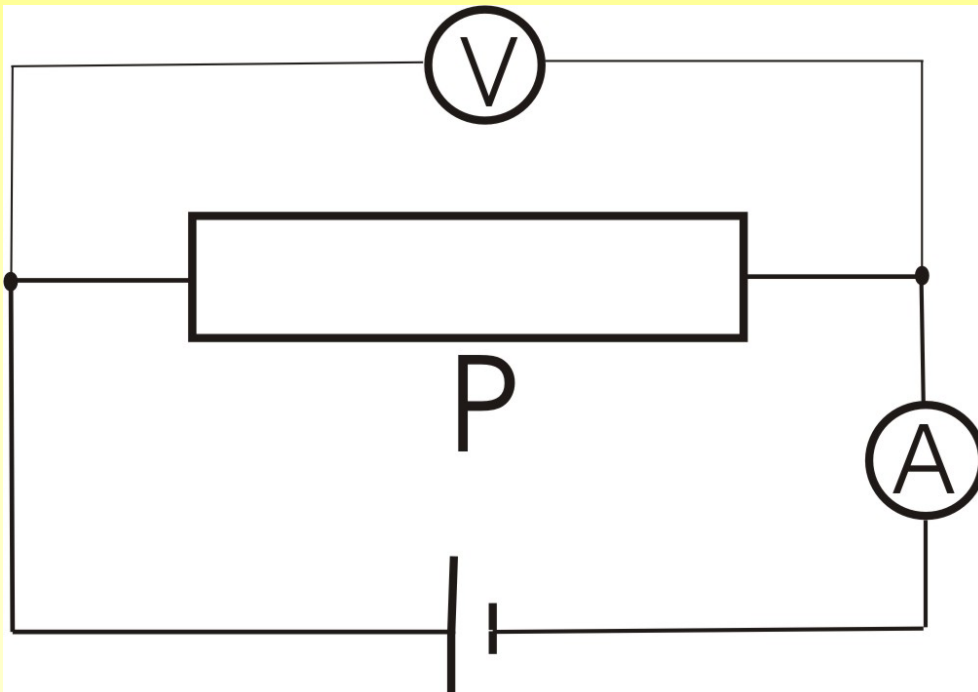
- **Absoluter Nullpunkt** bei **-273.15 °C**, definiert die Null der Absoluten Temperaturskala: **0 K** (Kelvin)
- **Verflüssigte Gase**
 - Siedepunkt von N_2 : **77.4 K**
 - Siedepunkt von H_2 : **20.4 K**
 - Siedepunkt von 4He : **4.2 K**, abpumpen liefert **1.3 K**
 - Siedepunkt von 3He : **3.2 K**, abpumpen liefert **0.3 K**
- Zur Verflüssigung von Gasen wird der **Joule-Thomson-Effekt herangezogen**: Ein reales Gas kühlt sich (unterhalb einer bestimmten Temperatur) beim Entspannen ab, es muss Arbeit gegen die Anziehung der Gasteilchen verrichtet werden.
- Flüssiger Stickstoff als experimentelles Beispiel

Elektrischer Gleichstromwiderstand der Probe P

Widerstand $R = U/I$, gemessen in $\Omega = V/A$

Spezifischer Widerstand $\rho = R \cdot F/L = R \cdot l$,
gemessen in Ωm

Leitfähigkeit $\sigma = 1/\rho$, gemessen in $(\Omega m)^{-1}$

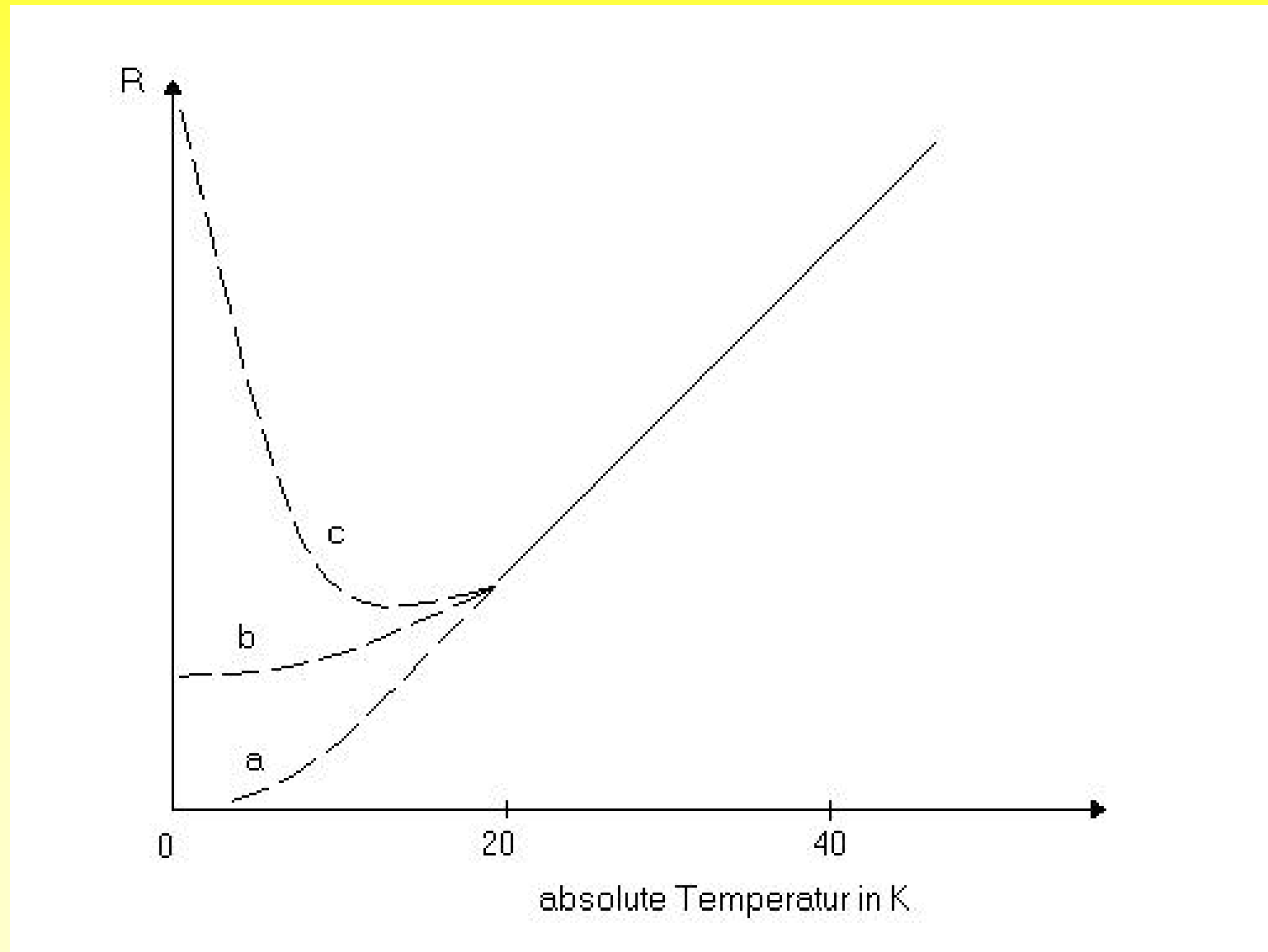


Kontaktwiderstände,
4-Punkt-Methode

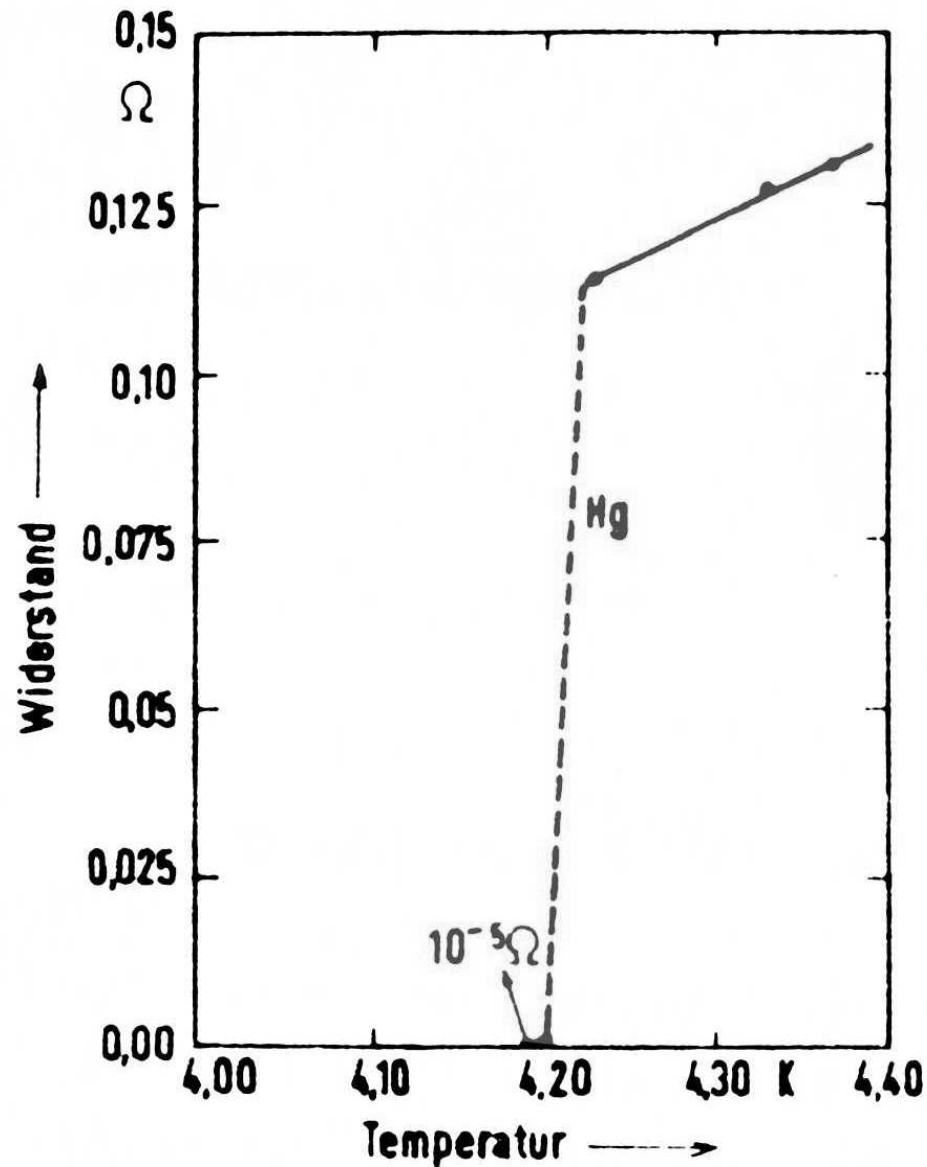
Elektrischer Widerstand: Ursache

- **Metall:** Feste Atomrümpfe (Ionen) und bewegliche Elektronen.
- Beim **Stromtransport** werden die **Elektronen** an den **schwingenden Atomrümpfen** (Gitterschwingungen, Phononen) und an **Verunreinigungen** (Fremdatome, Fehlstellen usw.) gestreut. Auch Stöße der Elektronen untereinander können (kleine) Beiträge liefern.
- **Phononen:** Die **Energie** der Schwingungen der Atomrümpfe ist **quantisiert**. Das entsprechende Energiequant nennt man **Phonon**, in Analogie zum **Photon**, dem Energiequant der elektromagnetischen Welle.

Vermutungen zum Verlauf des elektrischen Widerstandes R bei tiefen Temperaturen



Entdeckung der Supraleitung 1911 beim Hg durch Heike Kamerlingh Onnes



Einige supraleitende Elemente und Verbindungen (bekannt vor 1986)

<u>Element</u> T_c (K)	<u>Element</u> T_c (K)	<u>Verbindung</u> T_c (K)
Al 1.2	Pb 7.2	BaBi ₃ 5.7
Cd 0.6	Sn 3.7	MoC 14.3
Hf 0.1	Ta 4.4	V ₃ Si 17.1
Hg 4.2	Ti 0.4	Nb ₃ Al 17.8
In 3.4	U 0.2	Nb ₃ Sn 18.0
<u>Nb</u> <u>9.2</u>	W 0.01	<u>Nb₃Ge</u> <u>23.2</u>

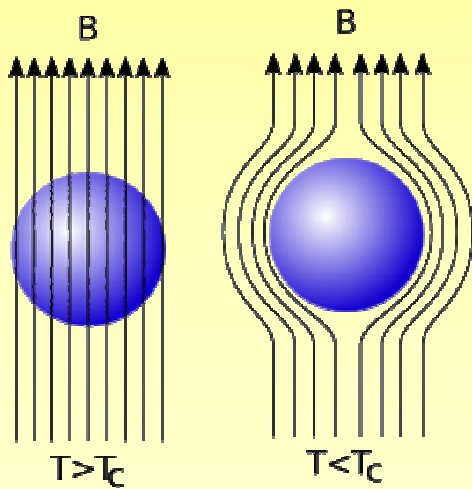
Weitere Stoffe werden unter hohem Druck supraleitend, z. B. Ba, Bi, Ge, Se, Si usw.

Einige wichtige Eigenschaften der Supraleiter

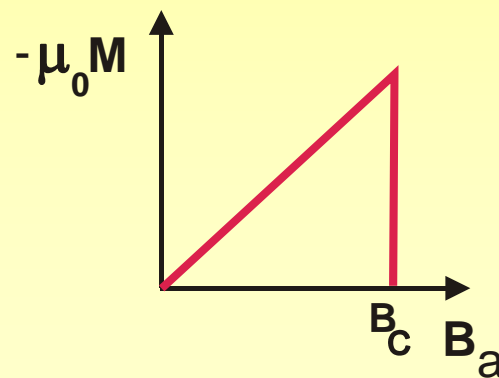
- Größe des Widerstandes ρ_S eines Supraleiters (Typ I), bestimmt aus der Abklingzeit des Kreisstromes in einem supraleitenden Ring:
 $\rho_S < 10^{-26} \Omega\text{m}$
- Kritische Temperatur (Sprungtemperatur), kritische Stromdichte, kritisches Magnetfeld
- **Meißner-Ochsenfeld-Effekt**, Supraleiter als ideale Diamagneten, experimentelle Demonstration mit dem „schwebenden Magneten“

Meißner-Ochsenfeld-Effekt

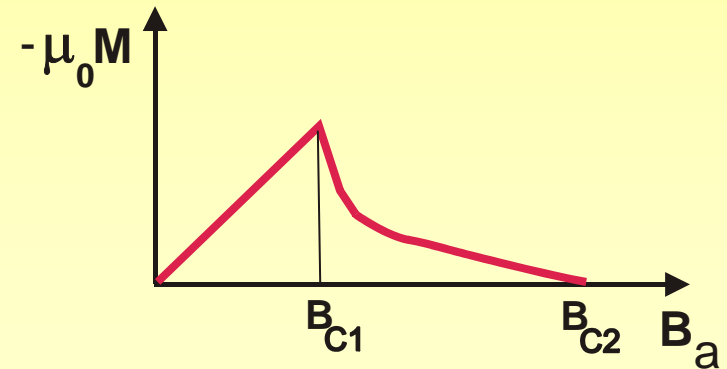
Entdeckt von W. Meisner und R. Ochsenfeld 1933, stabförmige Probe, $\mathbf{B}_i = \mathbf{B}_a + \mu_0 \mathbf{M} = 0$, $\mathbf{B}_a = -\mu_0 \mathbf{M}$, idealer Diamagnetismus, Suszeptibilität $\chi = -1$ (\mathbf{B} ist die magnetische Feldstärke, \mathbf{M} die Magnetisierung, μ_0 eine Konstante, „a“ steht für außen und „i“ für innen); man unterscheidet Supraleiter 1. Art (Typ I) und 2. Art (Typ II).



Supraleiter
1. Art

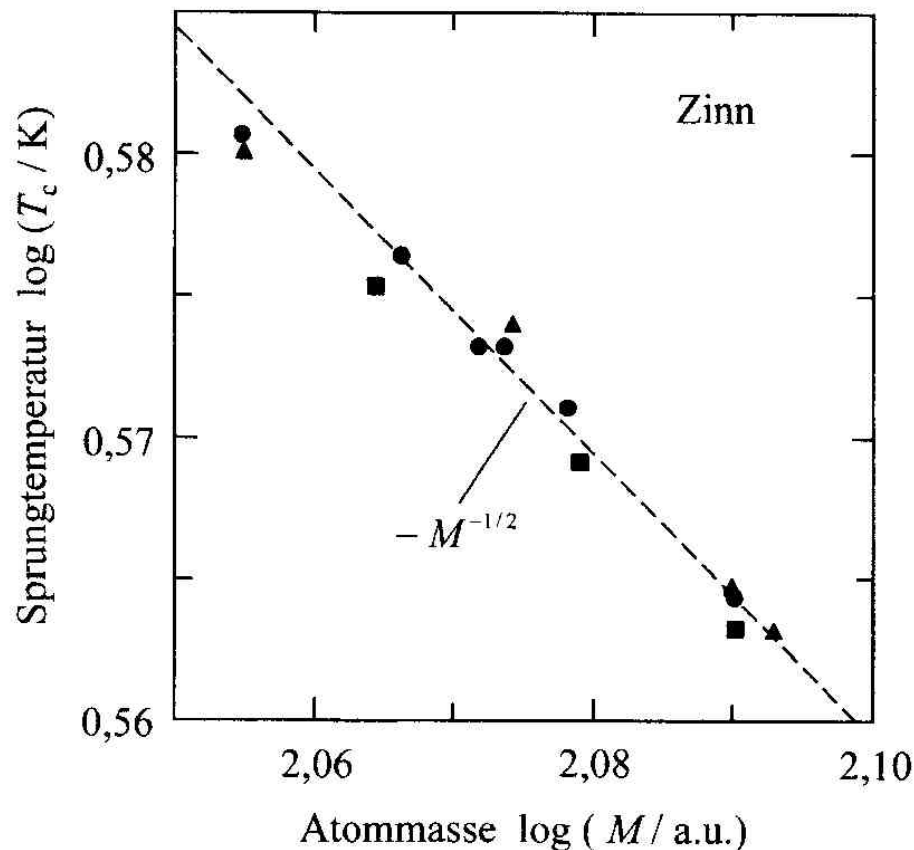


Supraleiter
2. Art



Isotopeneffekt

- **Isotope** enthalten in ihren Atomkernen die gleiche Anzahl Protonen, aber verschieden viele Neutronen, z. B. **Sn** (50 Protonen, 10 stabile Isotope): ^{112}Sn , ^{114}Sn , ^{115}Sn , ^{116}Sn , ^{117}Sn , ^{118}Sn , ^{119}Sn , ^{120}Sn , ^{122}Sn , ^{124}Sn .



Experimentell ist gefunden worden:

$$T_c \sim M_A^{-1/2}$$

(T_c Sprungtemperatur, M_A Atommasse)

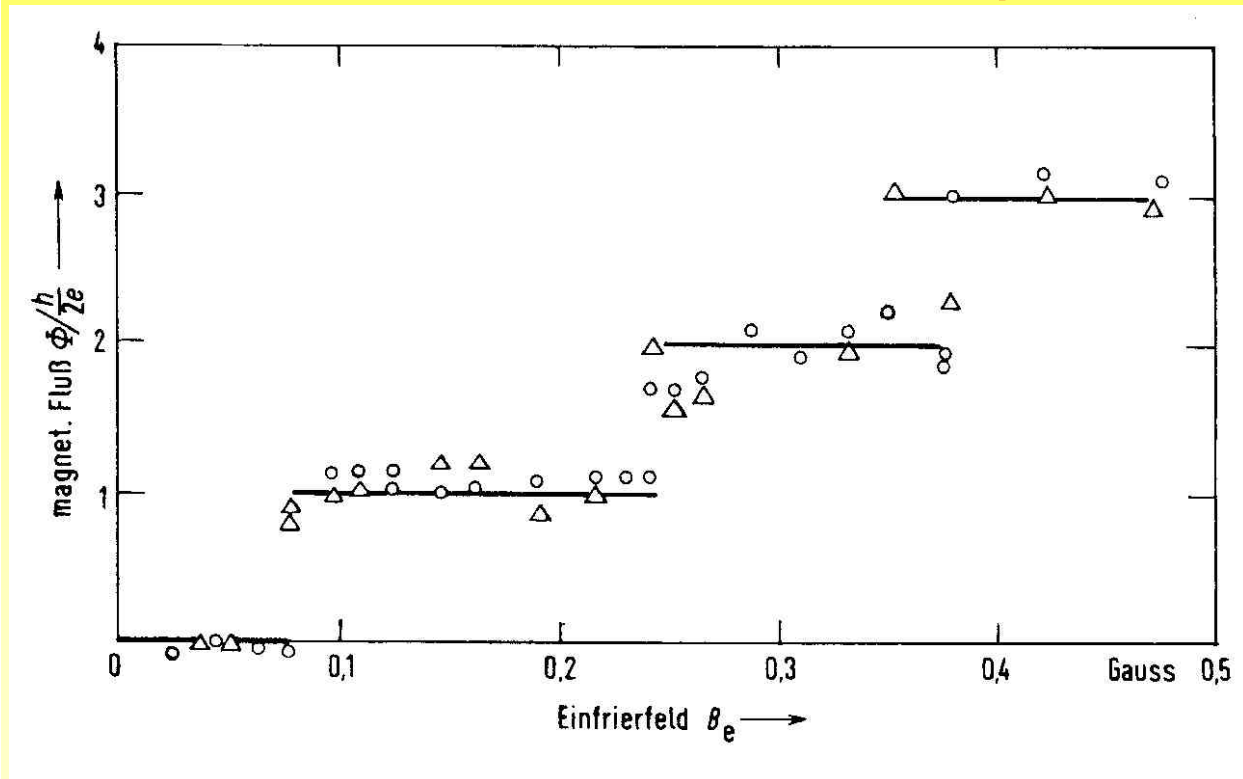
Hinweis auf die Beteiligung von Phononen!

Zur BCS-Theorie

- J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer 1957
- **Zwei Elektronen ($k\uparrow, -k\downarrow$) bilden ein Paar**, die anziehende Wechselwirkung vermitteln die **Phononen**.
- **Veranschaulichung:** 2 Kugeln auf weichem Untergrund (Experiment). - Ein Elektron deformiert das Gitter (Anziehen der positiven Ionen), ein zweites Elektron spürt die Deformation und folgt dem ersten.
- **Makroskopischer Quanteneffekt! Keine einfache Erklärung dafür!**
- Die **Rechnung** liefert, dass **das Paar keine Energie mit dem Gitter austauschen kann** (Energilücke im Anregungsspektrum). – Im Normalleiter dagegen können Elektronen beliebige Energiebeträge aufnehmen.

Flussquantisierung als Bestätigung der Elektronenpaare

Magnetischer Kraftfluss Φ durch die vom Integrationspfad umschlossene Fläche S : $\Phi = \int_S \mathbf{B} \cdot d\mathbf{A}$, quantisiert, d. h. nur Vielfache des Flussquants $\Phi_0 = h/q$ erlaubt.



Doll, Näbauer
und
Deaver, Fair-
bank
1961

Supraleitende Zylinder; die Experimente zeigen, dass die Ladung q des supraleitenden Trägers $2e$ beträgt!

Weitere experimentelle Bestätigungen der BCS-Theorie

- Absorption elektromagnetischer Strahlung
- Ultraschallabsorption
- Tunnelexperimente
- Josephson-Effekte
- ...

Anwendungen der Supraleitung

- Kabel zur Energieübertragung
- Starke Magnete, z. B. für Motoren, Generatoren, Kernspintomographie oder Magnetschwebebahnen
- Empfindliche Magnetfeldmessungen (SQUID, Superconducting QUantum Interference Device), z. B. bei Gehirn- oder Herzströmen
- Elektronische Schaltkreise hoher Packungsdichte
- ...
- **Aber: Tiefe Temperaturen erforderlich! Flüssiges Helium!**

Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleitung

- Seit 1972 Rekordhalter Nb₃Ge mit $T_c = 23.2$ K, trotz intensiver Forschung; USOS

- 1986 J. G. Bednorz und K. A. Müller (IBM Rüschlikon): $T_c \sim 30$ K bei dem Kuprat La-Ba-Cu-O (Keramik), Z. Phys. B 64, 189 (1986)



- Goldrausch! 1987 Y-Ba-Cu-O, $T_c = 92$ K, flüssiger Stickstoff ausreichend
- Heute Rekordhalter Hg-Ba-Ca-Cu-O mit $T_c = 134$ K (Normalbedingungen) und $T_c = 164$ K unter Druck (30 GPa)

K. A. Müller 1987 in Osnabrück



Osnabrücker
Sonderfor-
schungsbereich
(SFB 225):

„Oxidische Kris-
talle für elektro-
und magneto-
optische An-
wendungen“

K. A. Müller war viele Jahre als Gutachter des SFB tätig.

„Glauben Sie mir, Herr Müller ist preisverdächtig“

Der Nobel-Physiker war mehrfach in Osnabrück

„Glauben Sie mir, Herr Müller ist nobelpreisverdächtig“, meinte vor knapp vier Wochen der Osnabrücker Physiker Prof. Dr. Eckhard Krätzig, und er bot jede Wette an, daß der Wissenschaftler aus dem Schweizer IBM-Forschungslabor bei Zürich die begehrte Auszeichnung wenn schon nicht in diesem, dann doch im nächsten oder übernächsten Jahr erhalten werde. Das war im September, als der Uni-Sonderforschungsbereich „Oxidische Kristalle“ seine vorläufigen Arbeitsergebnisse einem internationalen Physiker-Kolloquium vorstellte; prominentester Teilnehmer war der Schweizer Professor Karl Alexander Müller, einer der Gutachter der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), die im kommenden Frühjahr über die Fortführung des Osnabrücker Sonderforschungsbereichs (SFB) zu entscheiden haben (vergl. Neue OZ vom 23. September).

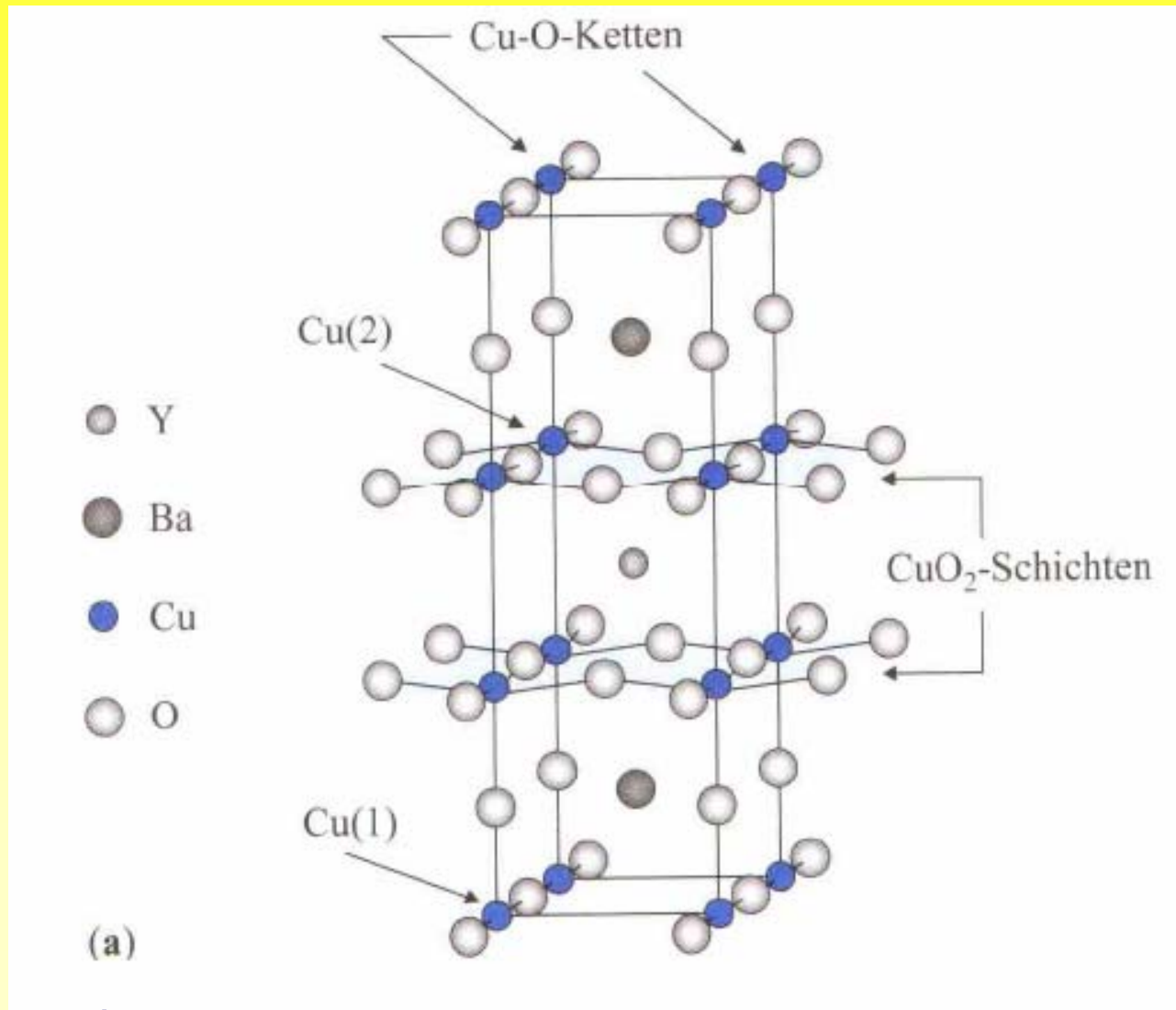
SFB-Sprecher Krätzig
hätte diese und einige weitere
Wetten gewonnen. Müller

Neue OZ
16.10.87

J. G. Bednorz in Osnabrück



Kristallstruktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ YBCO, Y123



a) $x = 1$, orthorhombisch

Am besten untersuchte Keramik dieser Familie, ab $x \approx 0.6$ Supraleitung, höchstes T_c (92 K) für $x \approx 0.9$, CuO_2 -Schichten verantwortlich für die Supraleitung, Anzahl der direkt benachbarten CuO_2 -Schichten (hier 2) bestimmt die Sprungtemperatur!

YBa₂Cu₃O_{6+x}, YBCO

- **CuO₂-Ebenen** verantwortlich für die Supraleitung; Modell: Einfügen von O (vergrößern von x) ergibt im Kristall O²⁻ und damit Cu³⁺: (Y³⁺)(Ba²⁺)₂(Cu²⁺)₂(Cu³⁺)(O²⁻)₇, das führt zur **Löcherleitung**:



zuvor bei der Supraleitung nicht bekannt

- Kristallstruktur sehr **anisotrop**, Supraleitung in allen Richtungen, jedoch Eigenschaften anisotrop, z. B. kritische Felder

Weitere Eigenschaften der Hochtemperatursupraleiter

- Zeigen **Meißner-Ochsenfeld-Effekt, Typ II**.
- Flussquantisierung liefert wieder für den Betrag der Ladung $2e$, **Paare!**
- Isotopeneffekt? Isotope unterscheiden sich bezüglich T_c in einigen Systemen geringfügig.
- Jedoch **Mechanismus** der Kopplung heute noch **unklar**, diskutiert werden neben Phononen auch Spinfluktuationen (magnetische Wechselwirkungen), Plasmonen, Bipolaronen, Jahn-Teller-Exzitonen oder Kombinationen dieser Quasiteilchen.

Ausblick (Materialien)

Unkonventionelle Supraleiter (kein BCS-Mechanismus?)

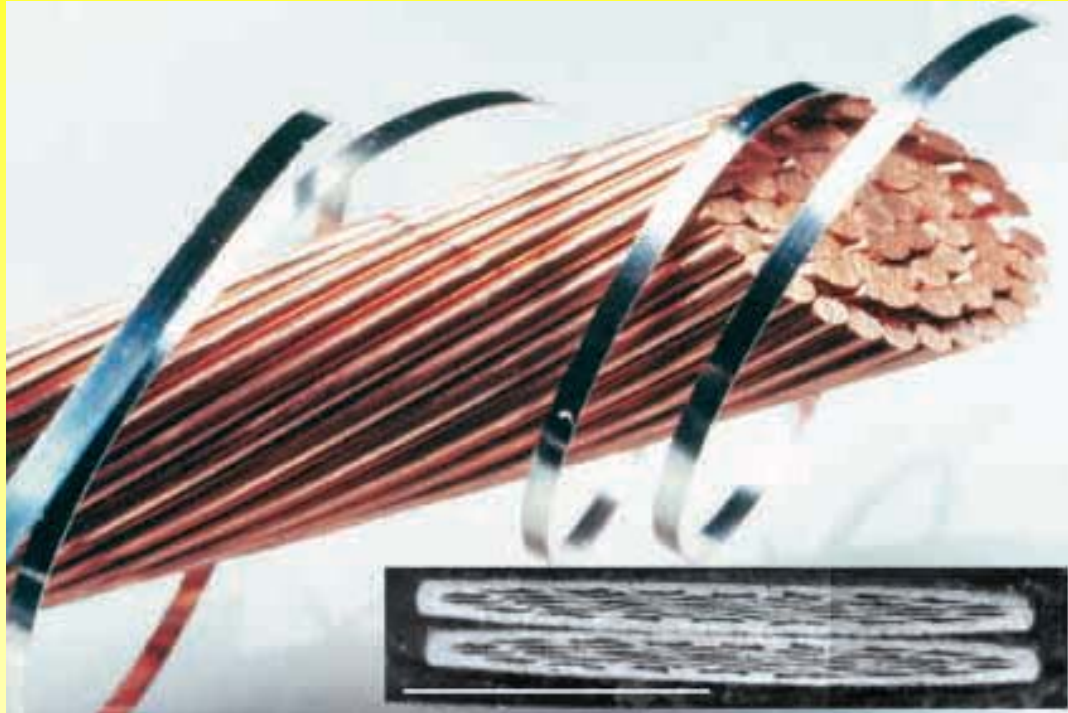
- **Kuprate**, CuO_2 -Ebenen, Vertreter z. B. Hg-Ba-Ca-Cu-O mit $T_C = 134 \text{ K}$
- **Fullerene** (Stabile Modifikation des Kohlenstoffs neben Graphit und Diamant), z. B. C_{60} -Moleküle mit Einlagerungen von Chloroform- und Bromoform-Molekülen, $T_C = 117 \text{ K}$
- **Eisen-Arsenide**, FeAs-Ebenen, z. B. La-O-Fe-As dotiert mit Sm, $T_C = 50 \text{ K}$ (entdeckt **2008**)
- ...

Ausblick (Anwendungen)

Probleme (zunächst unterschätzt):

- **Kühlung** durch flüssigen Stickstoff (-196 °C) erforderlich; „Hochtemperatur“-Supraleiter, aber 134 K entsprechen immer noch -139 °C !
- Es handelt sich meist um Keramiken, die **Herstellung** der Proben, vor allem in der Form von **Leitungen (Drähten)** ist schwierig!
- ...

HTSL-Bandleiter



magazin forschung
2/2001

Ein **HTSL-Multifilament-Bandleiter** im Vergleich zu einem Kupferkabel, das die gleiche Stromstärke transportieren kann. Der Einsatz zeigt zwei Querschnitte eines solchen Bandleiters; die dunklen Bereiche sind die supraleitenden Filamente. Die Markierung ist 1 mm lang.

spektrumdirekt März 2008

YBCO-Kabel der Firma Nexans



Technology Review 2001:

In Detroit wird das erste Netz von Hochtemperatur-Supraleiter-Kabeln in Betrieb genommen

Der Strom für 30.000 Haushalte wird vom Friesbie Umspannwerk aus widerstandslos durch drei Supraleiter-Kabel mit einer jeweiligen Länge von 120 m fließen.



Hochtemperatur-Supraleiter-Projekt auf Long Island geht in die zweite Phase

HTSL-Drähte, die 150-mal so viel Elektrizität wie Kupferdrähte ähnlicher Größe leiten. Die 600 m lange

138-kV-Stromverbindung, die aus drei parallelen HTSL-Kabelphasen besteht, wurde am 22. April 2008 in Betrieb genommen. Bis 574 MW Leistung, Strom für 300.000 Haushalte.





Hürth, 16. April 2007



Pressemitteilung

Supraleitender Strombegrenzer

Ein supraleitender Strombegrenzer wirkt wie ein schneller, verschleißfreier Schalter. Den Kern des Strombegrenzers bilden supraleitende Komponenten aus **BSCCO 2212**. Das Material wird bei Temperaturen unter -180 °C (seiner „kritischen Temperatur“) supraleitend und verhält sich wie ein **verlustfreier elektrischer Leiter**. Erwärmt sich das keramische Metalloxid über die kritische Temperatur oder **wird die Stromdichte zu hoch, verliert** es schlagartig seine **Supraleitfähigkeit**.

BSCCO = Bi-Sr-Ca-Cu-O

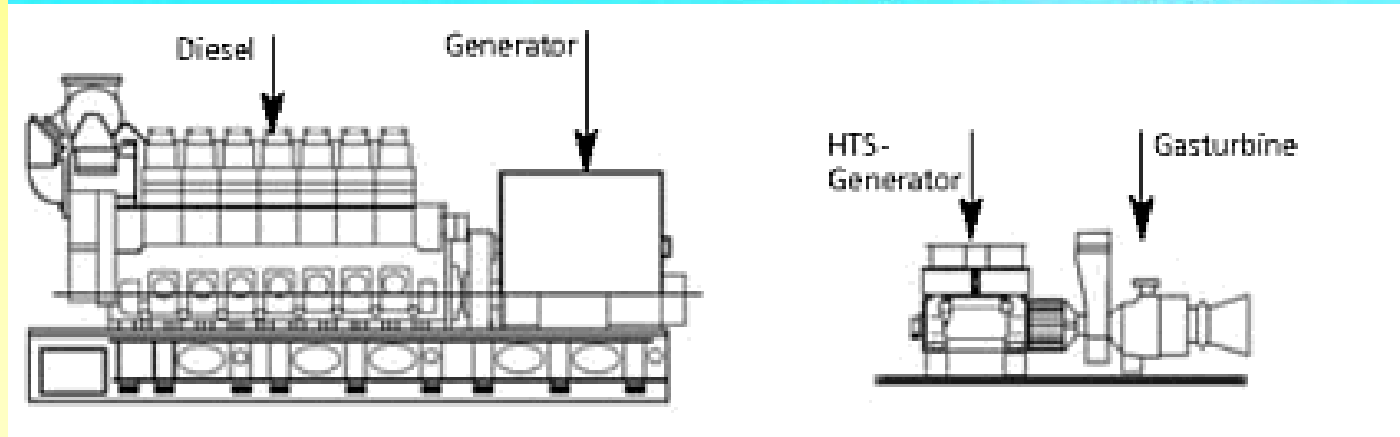
IFW Dresden zeigt neueste Supraleiter auf Hannovermesse 2003

Massive YBCO - Supraleiter als stärkste Dauermagnete

Diese Dauermagnete werden unter anderem im IFW aus **YBCO (Yttrium-Barium-Cupfer-Oxid)**-Legierungen in Form von Massivmaterial für magnetische Lager im Labormaßstab hergestellt. Es können mit diesen Dauermagneten Magnetfelder von **16 Tesla** bei -250 °C eingefroren werden. Diese Leistung definierte für mehrere Jahre die Weltspitze und wurde vor wenigen Monaten nur von einer japanischen Gruppe übertroffen.

Zum Vergleich Erdmagnetfeld $< 10^{-4}$ Tesla, in Mitteleuropa $4.8 \cdot 10^{-5}$ Tesla

Siemens AG Frühjahr 2006



Der weltweit erste **Schiffsgenerator** (Strom für Antrieb und elektrische Versorgung) mit **Hochtemperatur-Supraleitern**



21. September 2005

Weltpremiere: **Nexans** lieferte das erste **supraleitende Lager** für eine industrielle Anwendung aus.

Das berührungslose **HTS-Lager** profitiert von den hohen Stromdichten im HTS, die dazu beitragen, eine rotierende Welle mit einem Permanentmagneten in der Schwebe zu halten.

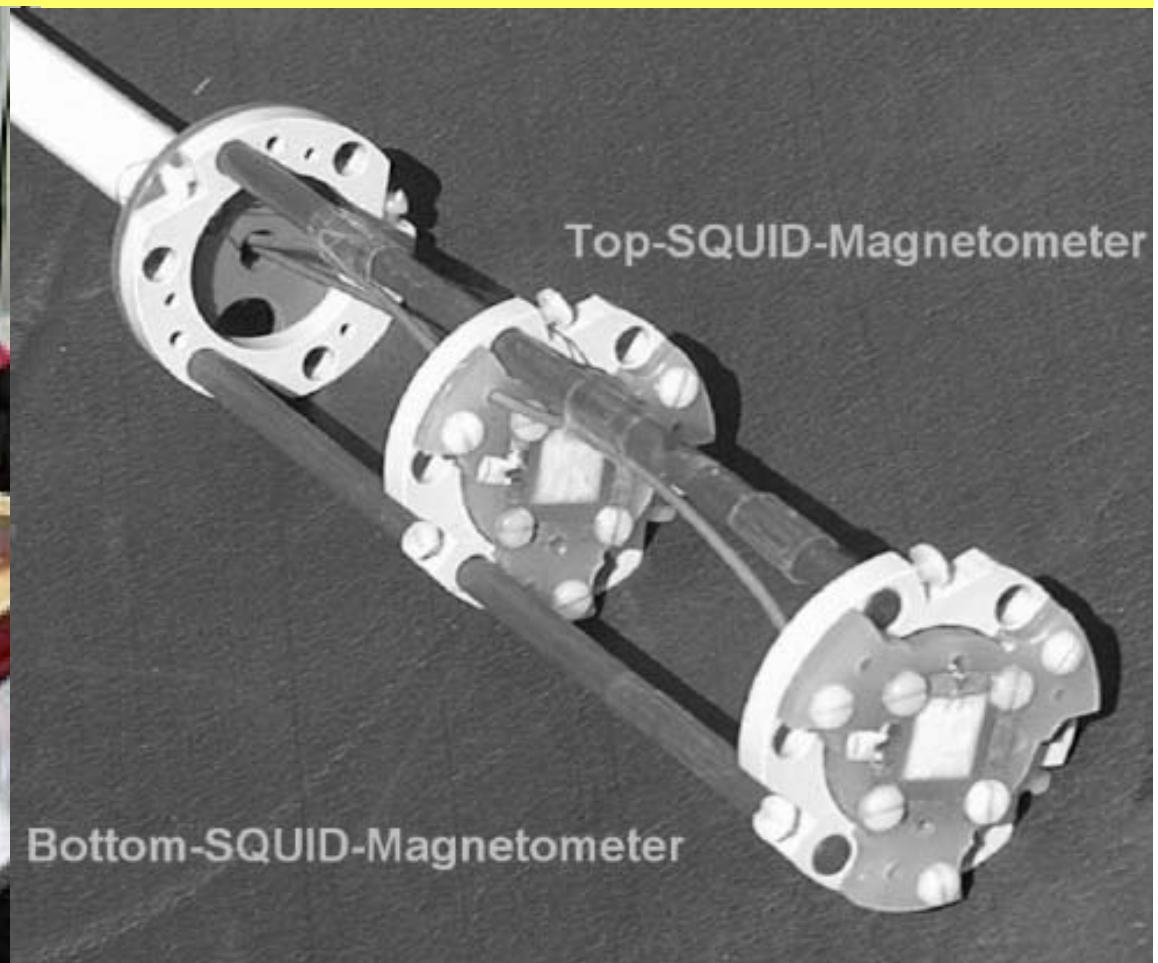


HTS-Zylinder bestehend aus 270 YBCO-Kristallen, eingebaut in zwei Halbschalen aus Kupfer.

SQUIDS aus YBCO-Filmen



Jülicher SQUID GmbH
Sensortechnik



Zusammenfassung

- Faszination Supraleitung, entdeckt von H. K. Onnes 1911 ($\rho = 0$), Meißner-Ochsenfeld-Effekt ($\chi = -1$)
- BCS-Theorie (Bardeen, Cooper, Schrieffer), zwei Elektronen bilden ein Paar, die anziehende Wechselwirkung vermitteln die Phononen
- **Hochtemperatur-Supraleitung bei Kupraten, entdeckt von J. G. Bednorz und K. A. Müller 1986, Goldrausch**
- **Sprungtemperaturen bis 134 K (Normaldruck), weitere unkonventionelle Supraleiter, Mechanismus der Kopplung noch unklar**
- **Neue Anwendungen: Energieübertragung, Magnete in verschiedenen Bereichen, Magnetfeldmessungen (SQUID) usw.**