

## II. TERMODYNAMISKA BETRÄKTELSE R FÖR EN SUPRALEDARE

Termodynamik var en vetenskap på modet när supraledning upptäcktes. Det dröjde således ej länge förrän de första teoretiska betraktelserna - fenomenologiska, makroskopiska teorier - uppträdde. Meissnereffekten löste problem med sluttillståndets beroende av hur man mätt det - det supraledande tillståndet är väl definierat och stabilt.

För våra betraktelser kan vi välja två vägar, (i) vi kan utgå från supraledarens uppförande i ett magnetiskt fält och beräkna bidraget till fria energin från den perfekta diamagnetismen, (ii) vi kan utgå från specifika värmets temperaturberoende och beräkna entropi och fri energi. Här skisserar vi bägge sätten.

### II.1 Supraledare i magnetiskt fält

Vi betraktar en supraledande tråd med ett magnetiskt fält parallellt med tråden. I den geometrin kan vi bortse från geometriska demagnetiseringseffekter. Eftersom vi är intresserade av att studera fasövergången vid den kritiska temperaturen betraktar vi den termodynamiska potential, som är lämpligast för fasövergångar, Gibbs fria energi (för enkelhets skull räknar vi med en enhetsvolym):

$$G = U - TS + pV - B_a \cdot M$$

där U är interna energi, S entropin, p trycket, V volymen,  $B_a$  den applicerade flödestätheten ( $= \mu_0 H_a$ ) och M det inducerade magnetiska momentet. Håller vi nu temperatur och tryck konstanta och varierar det pålagda fältet, får vi (med uteslutna vektorbeteckningar)

$$G(B_a) - G(0) = - \int_0^{B_a} M dB_a$$

För en normal metall är magnetiseringen liten, varför

$$G_n(B_a) \approx G_n(0)$$

En supraledare, däremot, är en perfekt diamagnet med magnetiseringen  $M_s = -H_a$  (vilket ger  $B = \mu_0(H_a + M) = 0$ ) och

$$G_s(B_a) = G_s(0) + \int_0^{B_a} H_a dB_a = G_s(0) + (1/2 \mu_0) B_a^2$$

Vid  $B_a = B_c$ , dvs vid fasövergången, måste fria energierna för supraledande och normala tillstånd vara lika, varför

$$G_s(0) - G_n(0) \approx - (1/2 \mu_0) B_c^2$$

Vid konstant p och  $B_a$ :

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV - B_a dM = -SdT$$

(då  $dU = TdS - pdV + B_a dM$ )

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, B_a}$$

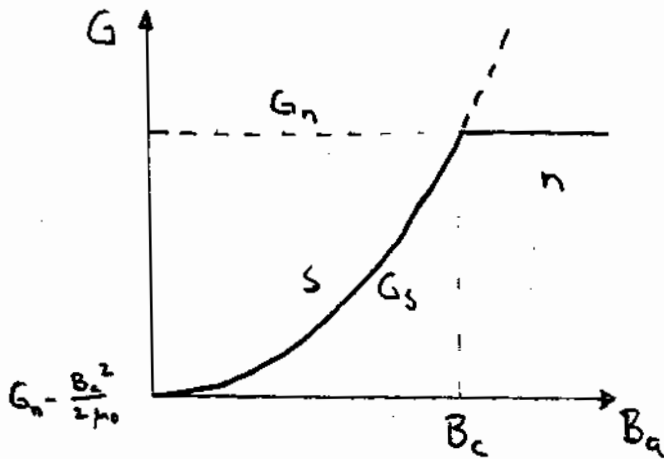


Fig. II.1 För  $T < T_c$  är fria energin hos det supraledande tillståndet mindre än hos det normala för  $B_a < B_c$ .

Således

$$S_n(B_a=0) - S_s(B_a=0) = - \frac{B_c}{\mu_0} \frac{dB_c}{dT}$$

Eftersom  $B_c$  är en monotont avtagande funktion av  $T$  (vi hade att  $B_c \approx B_{c0} \{1 - (T/T_c)^2\}$ ) ser vi att entropin för det supraledande tillståndet är lägre än för det normala - det är mera ordnat. Vid  $T=0$  och  $T=T_c$  blir  $S_n = S_s$ .

Vi kan gå ett steg ytterligare, eftersom specifika värmets definieras

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T}$$

Skillnaden

$$C_s - C_n = \frac{B_c T}{\mu_0} \frac{d^2 B_c}{dT^2} + \frac{T}{\mu_0} \left( \frac{dB_c}{dT} \right)^2$$

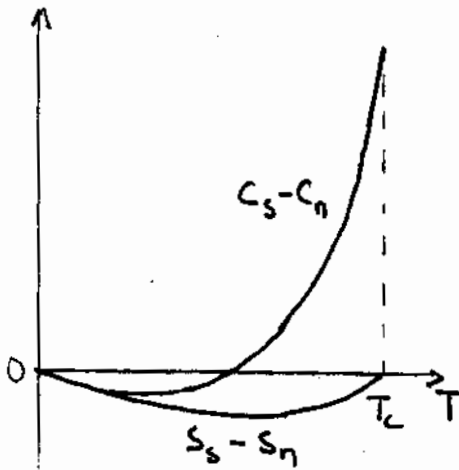


Fig. II.2 Temperaturberoendet hos skillnaderna mellan entropier resp. specifika värmen för supraledande och normala tillstånd.

Vid  $T_c$  är  $B_c = 0$  varför

$$(C_s - C_n)_{T=T_c} = \frac{T_c}{\mu_0} \left( \frac{dB_c}{dT} \right)^2$$

dvs ett språng i specifika värmets till  $T_c$ .

Vi har således konstaterat, att supraledarens fria energi är lägre, med en viss kondensationsenergi per volymenhet  $B_{c0}^2/2\mu_0$ , än den normala metallens, men att skillnaden försvinner kvadratisk med pålagt fält. Vidare att det supraledande tillståndet är mera ordnat, har lägre entropi för  $T < T_c$ . Vi skulle istället ha kunnat utgått från det specifika värmets temperaturberoende och här skisseras nu ett sådant betraktelsesätt.

## II.2. Fria energin från specifika värmets

Vi utgår från att

$$C_n = \gamma T$$

$$C_s \approx \alpha T^3$$

Eftersom vi har en andra ordningens fasövergång gäller

$$S_s(T_c) = S_n(T_c)$$

3:e huvudsatsen ger att  $S_s(0) = S_n(0) = 0$ .

Vidare har vi att

$$dS = dQ/T = CdT/T$$

$$\text{Således } S_s(T_c) \approx \int_0^{T_c} \alpha T^3 dt/T = \int_0^{T_c} \gamma T dT/T = S_n(T_c)$$

$$\text{varför } C_s = 3\gamma T^3/T_c^2$$

$$\left( \frac{C_s - C_n}{C_n} \right)_{T_c} = 2$$

$$S_s - S_n = \gamma T^3/T_c^2 - \gamma T \leq 0 \text{ för } T \leq T_c.$$

För fria energin gäller  $G_s(T_c) = G_n(T_c)$ .

$$\begin{aligned}
 G_s(T) - G_n(T) &= G_s(T) - G_n(T) - (G_s(T_c) - G_n(T_c)) = \\
 &= -\int_T^{T_c} (dG_s - dG_n) = \int_T^{T_c} (S_s(T) - S_n(T)) dT = \\
 &= \gamma T_c^2 / 4 - \gamma T^4 / 4 T_c^2 + \gamma T^2 / 2
 \end{aligned}$$

Således gäller, att  $G_s(T) < G_n(T)$  för  $T < T_c$  och vid  $T = 0$  :

$$G_s(0) - G_n(0) = -\gamma T_c^2 / 4$$

Med värdet på  $\gamma$  insatt ( $\gamma = (m^*/m) (\pi^2/3) Nk^2 N_0(\epsilon_f)$ )

$$\text{fås } G_s(0) - G_n(0) = -(m^*/m) (\pi^2/12) Nk^2 T_c^2 N_0(\epsilon_f) \approx$$

$$\approx -kT_c (kT_c N_0(\epsilon_f)) N$$

Räknat per elektron,  $\Delta G/N$ , blir inte skillnaden i energi, d.v.s. "bindingsenergin" så stor. Eftersom det endast är en proportion av elektronerna inom  $kT_c$  av fermienergin ( $kT_c N_0(\epsilon_f)$ ) som ger en sänkning av energin med  $kT_c$ , så blir energiändringen utslagen per alla ledningselektroner endast av storleksordningen  $10^{-7}$  eV, d.v.s. bara ca  $10^{-8}$  av fermienergin. Vanligtvis är man nöjd, om man kan beräkna bindingsenergin med en noggrannhet av storleksordningen 1%. Vi står alltså inför en svår uppgift om vi skall göra beräkningar med en mikroskopisk modell och vi måste göra ett vettigt antagande för att kunna utföra några meningsfulla beräkningar. Lösningen, som vi återkommer till i samband med BCS-teorin, ligger i att vi endast betraktar skillnaden mellan supraledande och normala tillstånd och antar, att det stora bakgrundsbidraget till fria energin består oförändrat.

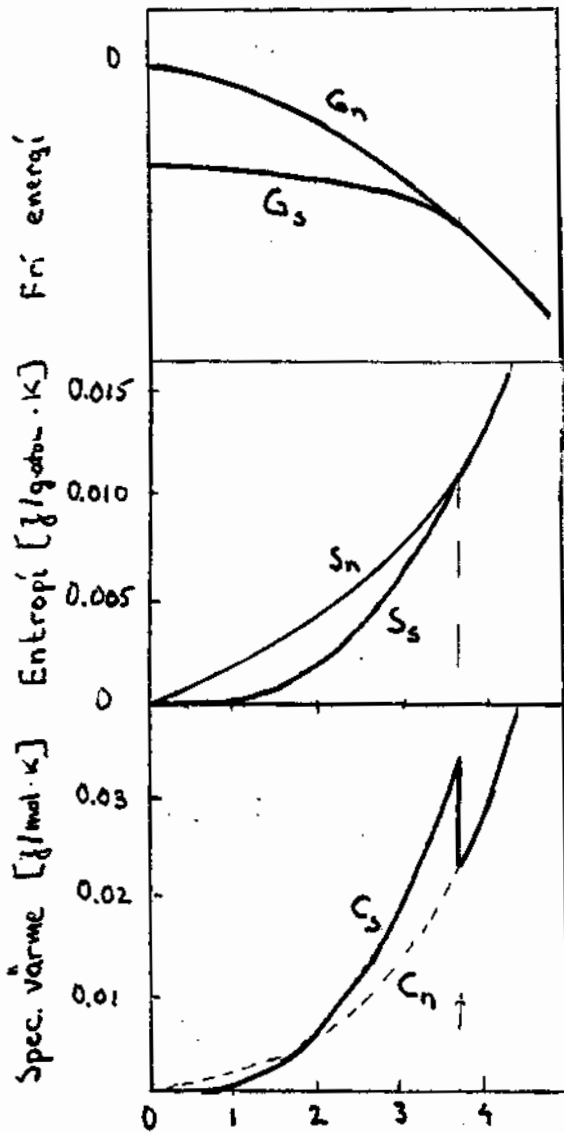


Fig. II.1 Temperaturberoendena hos fria energin, entropin och specifika värmnet skisserade för Sn. Även gitterbidragen är medtagna, vilket förklarar, varför kurvorna har en annorlunda böjning än vad som visats tidigare,  $G_n(T=0)$  har satts lika med noll.

### II.3 Tvåvätskemodellen

Gorter och Casimir (1934) in-förde en två-delars-modell snarlik med den senare så framgångsrika tvåvätskemodellen för supraflytande helium. De delade upp ledningselektronerna i två delar: delen  $w$  supraledande och  $1-w$  normala. Med energierna

$$G_S (-B_C^2/2\mu_C) \text{ resp. } G_N (\gamma T^2/2) \text{ fås för totala energin}$$

$$G(w, T) = f_1(w) G_N(T) + f_2(w) G_S(T)$$

Genom passning med experiment gjordes valet:

$$f_2(w) = w$$

$$f_1(w) = (1-w)^{1/2}$$

Detta gav att  $1 - w = (T/T_C)^4$

$$B_C = B_{C0} (1 - (T/T_C)^2)$$

$$C_{S,e1} = 3\gamma T_C (T/T_C)^3$$

Tvåvätskemodellen ger en god kvalitativ beskrivning av det supraledande tillståndet. Emellertid kan man ej, hur man än väljer  $f_1$  och  $f_2$  i olikapotensserier av  $w$ , få ett exponentiellt beroende av specifika värmet vid låg temperatur.

Värmeledningens temperaturberoende hos en metall, där elektronbidraget dominerar, kan förklaras med tvåvätskemodellen. Den kondenserade delen,  $w$ , har entropin noll och transporterar ingen värme. Den exiterade delen,  $1-w$ , har normalentropi och står för värmetransporten. Den har ett starkt temperaturberoende,  $(T/T_C)^4$ . Vål under  $T_C$  finns det få excitationer och elektronbidraget till värmeledningen blir liten. Eftersom fononer ej kolliderar med de kondenserade superelektronerna, så ökar i gengäld gitterbidraget till värmeledningen vid låg temperatur.

### II.4 Växelströmsresistans tolkad i tvåvätskemodell

Vi har sagt, att supraledarens resistans är noll. Implicit i detta påstående har varit villkoret, att det gäller likströmsresistansen. Vad gäller för växelström? Vid ändliga frekvenser finns det en resistans. Den ökar med frekvensen. Vi kan lätt konstatera, att om vi går till optiska frekvenser, så ser en supraledare likadan ut som motsvarande normala metall. Vad händer i mellanområdet? Vi återkommer till frågeställningen senare, då vi trängt in i BCS-teorin och skall behandla elektroniktillämpningar. Redan nu kan vi dock göra en tolkning i tvåvätskemodellen.

Vi delar upp elektronerna i supraelektroner och normala elektroner. För de senare gäller Ohms lag:

$$J_n = \sigma_n E$$

medan vi tecknar Newtons lag för superelektronerna, vilkas täthet vi kallar  $n_s$ :

$$m \frac{dv_s}{dt} = \frac{m}{-en_s} \frac{dJ_s}{dt} = -eE$$

Begrunda: Konduktiviteten  $\sigma_n^1$  är inte samma som  $\sigma_n$  i det normala tillståndet eftersom vi har ett med temperaturen varierande antal normala ledningselektroner i supraledaren).

Antar vi ett periodiskt ( $e^{i\omega t}$ ) beroende hos fält och strömmar, får vi

$$J = J_n + J_s = (\sigma_n + \sigma_s) E$$

där  $\sigma_s = n_s e^2 / i\omega m$

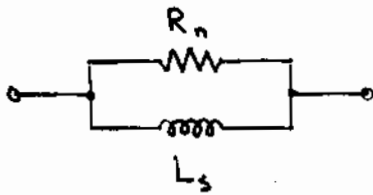


Fig. II.9

Vi kan beskriva supraledaren med en ekvivalent krets, där  $R_n$  är resistansen i den normala kanalen och  $L_s$  är kinetiska induktansen i den supraledande  $n$  kanalen. Vid låga frekvenser går strömmen  $s$  huvudsakligen genom induktansen, vid  $\omega = 0$  hela strömmen. Vid höga frekvenser blir dissipationen i den resistiva kanalen betydelsefull. Den kinetiska induktansen i Henry är av storleksordningen  $10^{-12}$  av normalresistansen i ohm, varför det resistiva bidraget är litet vid låt oss säga 50 Hz. I en praktisk, typ II, supraledare fås ytterligare bidrag till växelströmsresistansen från rörelsen av flödeskvanta och hysteresförluster.

## II. 5 Sammanfattning av termodynamik för supraledare

Allmänt: repetition av termodynamiska potentialer:

Inre energi,	$U$
Entalpi,	$H = U + pV$
Helmholz fria energi,	$F = U - TS$
Gibbs fria energi,	$G = U - TS + pV$

Funktionerna är uppställda för ett system, där arbete utföres av hydrostatiskt tryck. För andra variabler ersättes  $(-p, V)$  med t.ex.  $(B, M)$  och  $(E, P)$  för magnetisering resp. polarisation. Differentiellt fås

	Oberoende variabler	
$dU = TdS - pdV$	$S, V$	(för reversibla proc: $dV = dQ - dW$ )
$dH = TdS + Vdp$	$S, p$	(värmekvantiteter, där $p$ är viktiga variabeln)
$dF = -SdT - pdV$	$T, V$	(bra fkn för proc. med konst. $T$ eller $V$ )
$dG = -SdT + Vdp$	$T, p$	(kemiska proc., fasomvandlingar)

För supraledare:

$$G_s - G_n = \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2$$

$$S_s \leq S_n; \text{ diskontinuitet i } C \text{ vid } T_c$$

Tvåvätskemodell: andel supraledande elektroner  $\sim 1 - (T/T_c)^4$

Supraelektronerna ger induktivt bidrag till konduktiviteten, normalelektronerna resistivt