

Mit Hochdruck auf der Suche

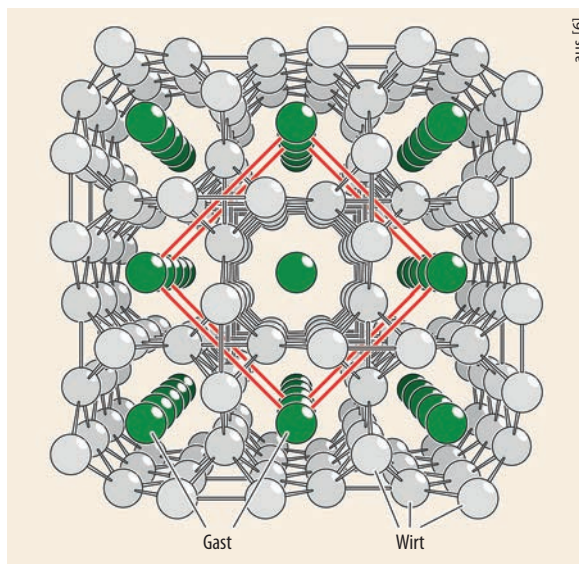
In vielen Materialien findet sich Supraleitung bei ungewöhnlich hohen Temperaturen, wenn man sie extrem hohen Drücken aussetzt.

F. Malte Grosche

Supraleitung verbindet man mit sehr niedrigen Temperaturen, weil selbst Hochtemperatursupraleiter in der Regel flüssigen Stickstoff zur Kühlung benötigen. Oft lässt sich aber die Sprungtemperatur, unterhalb derer Supraleitung auftritt, mittels Druck erhöhen. Wenn beispielsweise auf Schwefelwasserstoff zwei Millionen Atmosphären einwirken, ist Supraleitung schon bei antarktischen Zimmertemperaturen möglich.

Beim Nachmittagstee unserer Gruppe gab es im Dezember 2014 nur ein Thema: Alexander Drozdov, Mikhail Erements und Ivan Troyan hatten in Schwefelwasserstoff Supraleitung bei 190 K beobachtet [1]. Sie verbesserten damit den bisherigen, in einer Kupratverbindung erzielten Temperaturrekord um 26 K [2]. Wenig später stellte die gleiche Gruppe Supraleitung sogar bei 203 K fest [3, 4], also bei -74°C , einer Temperatur, die an einigen Stellen der Erde unterschritten wird (Abb. 1). Die erforderlichen Drücke von ein bis zwei Millionen Atmosphären machen eine praktische Anwendung in naher Zukunft zwar unwahrscheinlich. Aber was steckt hinter diesen spektakulären Ergebnissen, und wie geht es weiter?

Damit ein Metall supraleitend wird, müssen die Leitungselektronen ihre Bewegung paarweise korrelieren; der supraleitende Grundzustand ist ein Kondensat von Elektronenpaaren, den Cooper-Paaren [5]. In Festkörpern können Elektronen ihre starke elektrostatische Coulomb-Abstoßung überwinden und gebundene Zustände bilden, weil die positive Ladung der Rumpfatome und die ausweichende Bewegung anderer Elektronen die Coulomb-Abstoßung abschirmt und in ihrer Reichweite begrenzt. Leitungselektronen lenken die Rumpfatome leicht aus. Weil diese aber aufgrund ihrer höheren Trägheit nur verzögert wieder auf ihre Ursprungsposition zurückkehren, folgt den negativ geladenen Leitungselektronen gewissermaßen im „Windschatten“ ein Bereich positiver Raumladung. Dort wird die elektrostatische Abstoßung der Elektronen überkompensiert. Das Wechselspiel zwischen den Elektronen und den Schwingungen des Kristallgitters (den Phononen) erzeugt so eine effektive Wechselwirkung, die in einem begrenzten Zeit- und Raumfenster anziehend sein kann. Dieser Effekt ist bei konventionellen Supraleitern, wie z. B. Blei, Zinn und Aluminium und wahrscheinlich auch bei Schwefelwasserstoff



Barium erreicht bei einem Druck von mehr als 100 000 Atmosphären eine Sprungtemperatur von 5 K. Unter diesen Bedingungen besitzt das Erdalkalimetall eine komplexe Struktur, die so genannte Wirt-Gast-Phase, die sich aus zwei inkommensurablen Untergittern zusammensetzt (grau: Wirt, grün: Gast).

unter hohem Druck, stark genug, um Cooper-Paare zu erzeugen. Dabei sind die Spins der Elektronen immer antiparallel ausgerichtet, sodass die Paare einen Singulettzustand einnehmen.

Es gibt aber auch andere Wege zur Supraleitung. Beispielsweise entstehen in superflüssigem ^3He aus Heliumatomen Cooper-Paare auch ohne ein Kristallgitter. Bei unkonventionellen Supraleitern beruht die für die Bildung der Cooper-Paare nötige anziehende effektive Wechselwirkung nicht auf Verformungen des Kristallgitters, sondern auf anderen, z. B. magnetischen Effekten [7].

KOMPAKT

- Überwinden Elektronen die Coulomb-Abstoßung durch Verformungen des Kristallgitters, um Cooper-Paare zu bilden, spricht man von konventioneller Supraleitung.
- Unkonventionelle Supraleitung beruht auf anderen, z. B. magnetischen Effekten.
- Unter hohem Druck verändert sich die Gitterstruktur, sodass konventionelle Supraleitung selbst bei Isolatoren und Gasen auftreten kann.
- Bei der Suche nach unkonventionellen Supraleitern helfen Experimente mit hohem Druck: Sie manipulieren gezielt die elektronische Struktur eines Materials.

Dr. F. Malte Grosche,
Cambridge Laboratory,
University of Cambridge,
Cambridge CB3 0HE,
United Kingdom

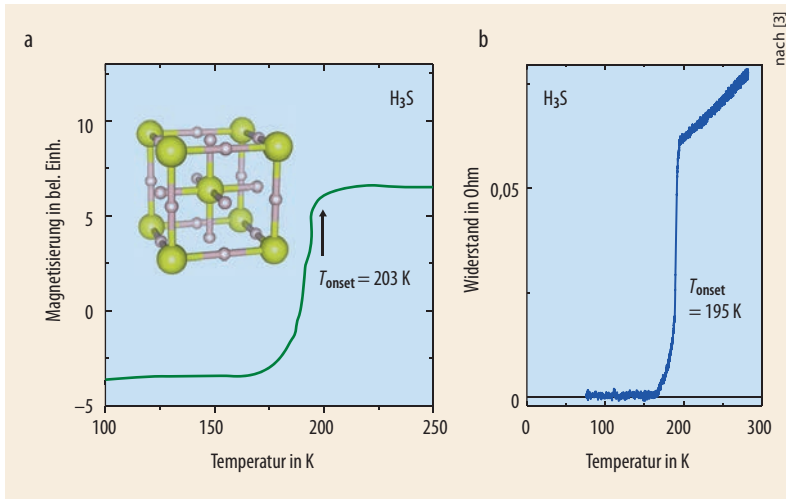


Abb. 1 Bei einem Druck von etwa 1,6 Millionen Atmosphären ist Schwefelwasserstoff phasensepariert in Schwefel und H₃S, das eine kubische Struktur besitzt (Inset, a). Der sprunghafte Verlauf von Magnetisierung (a) und Widerstand (b) bei Temperaturen von etwa 200 K belegt die Entdeckung eines neuen Hochtemperatursupraleiters unter hohem Druck.

Der Weg vom Gas Schwefelwasserstoff zum Supraleiter ist lang. Aber dass sich Wasserstoff unter Druck zu einem möglicherweise supraleitenden Metall wandeln könnte, ist ein zentraler Motivator in der Hochdruckforschung. Eine numerische Abschätzung der Sprungtemperatur von Wasserstoff unter hohem Druck zeigte schon früh, dass die geringe Masse der Wasserstoffatome zu Werten oberhalb von 200 K führen könnte [8]. Rücken die Wasserstoffatome unter hohem Druck nahe genug aneinander, sollte sich ein Metall bilden, das für konventionelle Supraleitung wie geschaffen ist: Die geringe Masse der Wasserstoffatome und die enge Bindung benachbarter Atome führen zu sehr hohen Schwingungsfrequenzen der Gitteratome. Deshalb ist es für Elektronen in einem breiten Energiebereich um die Fermi-Kante möglich, zu Cooper-Paaren zu koppeln. Außerdem ist die Kopplung zwischen Elektronen und Phononen erhöht, weil es keine Rumpfzustände gibt, welche die starke Anziehung zwischen Protonen und Elektronen abschwächen. Die Elektron-Phonon-Kopplung λ geht nach der hier vereinfacht wiedergegebenen McMillanschen Näherungsformel exponentiell in die Sprungtemperatur T_c ein [9]:

$$k_B T_c \approx \hbar \langle \omega \rangle \exp\left(-\frac{1+\lambda}{\lambda-\mu}\right).$$

Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante, $\langle \omega \rangle$ stellt ein gewichtetes Mittel über das Spektrum der Phononen dar und μ parametrisiert die Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen.

Neil W. Ashcroft vermutete bereits vor mehr als zehn Jahren, dass stark erhöhte Sprungtemperaturen nicht nur in metallisiertem reinem Wasserstoff, sondern auch in anderen wasserstoffreichen Materialien möglich sind [10]. Dies beweisen die neuen Experimente von Eremets und Kollegen nun nachhaltig. Will man die experimentellen Beobachtungen im Detail verstehen, ist es notwendig, mehr über die möglichen Strukturen des Schwefelwasserstoffs bei hohem Druck zu wissen.

Neue Gitterstrukturen unter Druck

Die Struktur einer gegebenen Substanz unter hohem Druck zu bestimmen, ist aber nicht einfach. Selbst Wassereis besitzt mindestens 16 mögliche Strukturen als Funktion von Druck und Temperatur. Um zu verstehen, was mit Schwefelwasserstoff bei Drücken von einigen Megabar passiert, spielen numerische Simulationen eine wichtige Rolle. So vermuteten Duan und Kollegen bereits Anfang 2014, dass in H₂S unter Druck eine Phasenseparation in H₃S und Schwefel stattfindet. Sie sagten für das wasserstoffreiche H₃S bei einem Druck von etwa zwei Millionen Atmosphären Supraleitung bei 200 K voraus [11]. Damit lagen sie erstaunlich nahe an den experimentellen Werten, die Eremets und Kollegen Ende 2014 veröffentlichten.

Um neue Hochdruckstrukturen zu entdecken und zu untersuchen, sind Beugungsexperimente entscheidend. Untersucht man Einkristalle mit Synchrotronstrahlung, zeigt sich eine Vielfalt von komplexen druckinduzierten Strukturen. Eine spektakuläre Entdeckung sind Verbundstrukturen, so genannte Wirt-Gast-Phasen, die z. B. in den Elementen Barium, Wismut, Rubidium und Kalium auftreten [12]. In inkommensurablen Wirt-Gast-Phasen gibt es zwei Untergitter, z. B. Röhren mit eingelagerten Ketten, deren Gitterkonstanten nicht in einem rationalen Verhältnis zueinander stehen (Abb. auf Seite 29). Ähnlich den bekannteren Quasikristallen haben diese Strukturen keine diskrete Translationssymmetrie, keine Einheitszelle und keine Brillouin-Zonen. Neben diesem exotisch anmutenden Beispiel gibt es selbst bei einfachen Elementen und Verbindungen erstaunlich viele komplexe Strukturen. Insbesondere die Technik des „Ab Initio Random Structure Search“ (AIRSS) hat in den letzten zehn Jahren beeindruckend komplexe Strukturen unter hohem Druck korrekt vorhergesagt [13]. Diese Komplexität hängt unter anderem mit der zunehmenden Rolle der Atomrümpfe zusammen, die unter hohem Druck mehr Platz beanspruchen und dadurch die elektronische Struktur und den Bindungscharakter stark beeinflussen.

Sind unter Druck stabilisierte Strukturen ein guter Startpunkt bei der Suche nach Supraleitung? Die Entdeckung, dass das Alkalimetall Lithium bei einem Druck von etwa 300 000 Atmosphären eine supraleitende Sprungtemperatur von knapp 20 K besitzt und das Erdalkalimetall Kalzium sogar 29 K [14, 15], trieb die Suche nach druckinduzierter Supraleitung bei hohen Temperaturen voran. In rascher Folge kamen Scandium, Yttrium, Vanadium und Schwefel hinzu, deren Sprungtemperaturen bei hohem Druck bei rund 20 K liegen. Auch in anderen Elementen begünstigt hoher Druck Supraleitung: Bei Atmosphärendruck sind 29 Elemente supraleitend, während weitere 24 Hochdrucksupraleiter bekannt sind. Dazu zählen das unter Atmosphärendruck ferromagnetische Eisen [16], die Halogene Brom und Jod, aber auch Tellur, Selen, Phosphor und Sauerstoff [17, 18] (Abb. 2). Der hohe Aufwand für Hochdruckexperimente lohnt sich (Infokasten).

Dass Supraleitung in all diesen Fällen auftritt, beruht auf den druckinduzierten Änderungen der Kristallstruktur z. B. zwischen körper- und flächenzentrierten Strukturen oder kubischen und rhombohedralen Anordnungen. Diese Umwandlungen verändern das Spektrum der Gitterschwingungen und können so konventionelle Supraleitung begünstigen. Einerseits führen die geringeren atomaren Abstände zu großen maximalen Schwingungsfrequenzen, was den Vorfaktor $\hbar\langle\omega\rangle$ der McMillan-Formel (Gl. 1) vergrößert. Andererseits koppeln oft einzelne Bereiche des Phononenspektrums stark an die Leitungselektronen, wenn sich Strukturen umwandeln, weil die treibende Kraft für die Strukturumwandlung gerade die starke Reaktion der Leitungselektronen auf Gitterverzerrungen ist. Diese starke Elektron-Phonon-Kopplung wirkt sich exponentiell über den Kopplungsparameter λ auf die Sprungtemperatur aus.

Wegen der vielen Einflussgrößen sind umfassende numerische Rechnungen erforderlich, um den Ursprung hoher supraleitender Sprungtemperaturen im Einzelfall zu verstehen. Die Ergebnisse der letzten zehn Jahre führen zu der Schlussfolgerung, dass einfache Metalle oder sogar Isolatoren unter Druck weitaus wandlungsfähiger sind als erwartet. Gleichzeitig beeinflusst eine veränderte Gitterdichte die elektronische Struktur und die Gitterstruktur, sodass insbesondere das Phononenspektrum und die Elektron-Phonon-Kopplung stark variieren. Damit ist es möglich, die Voraussetzungen für Supraleitung bei hohen Temperaturen zu optimieren. Weil die optimalen Strukturen aber nur bei hohem Druck entstehen, ist eine kommerzielle Anwendung so lange ausgeschlossen, bis es gelingt, eine metastabile supraleitende Struktur bei sinkendem Druck zu erhalten. Der Natur ist ein ähnliches Kunststück im Fall von Diamant bereits gelungen.

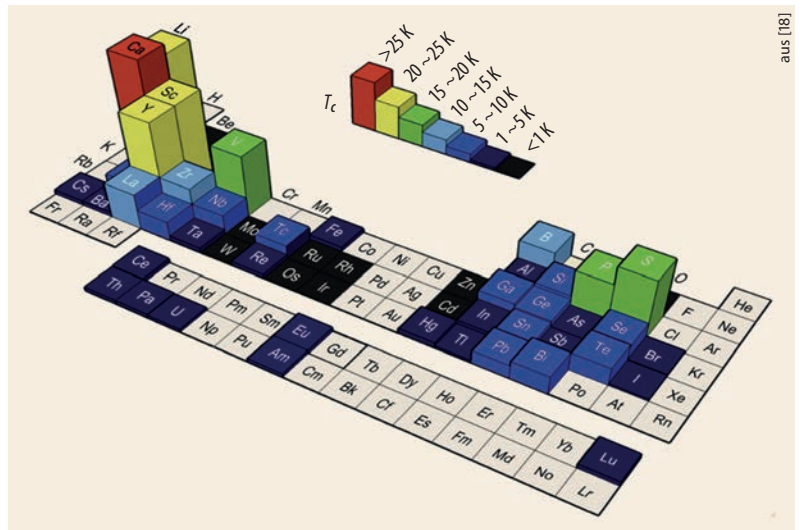


Abb. 2 Unter sehr hohem Druck sind mehr Elemente supraleitend bzw. besitzen höhere Sprungtemperaturen als bei Atmosphärendruck. Die größte bisher gemessene Sprungtemperatur eines Ele-

ments ist farblich und durch die Höhe der Balken gekennzeichnet. Bei den weiß markierten Elementen ist noch keine Supraleitung nachgewiesen.

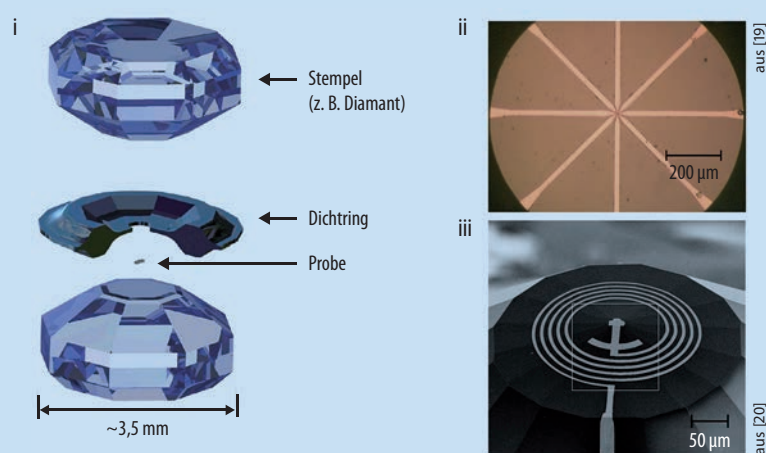
Unkonventionelle Supraleiter

Will man nicht auf metastabile supraleitende Hochdruckphasen vertrauen, so kann man die Ideen aus der konventionellen Supraleitung auf Kopplungsmechanismen übertragen, die auch ohne ultrahohen Druck große Bindungsenergien der Cooper-Paare ermöglichen. Dazu ist es nötig, die sehr starke aber abstoßende Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen in eine paarbildende anziehende effektive Wechselwirkung umzuwandeln. Elektronische Vielteilchensysteme lassen sich durch Modelle erklären, in denen hochenergetische und damit sehr schnelle Prozesse heraus-

HOCHDRUCKSTEMPELZELLE

Um Drücke bis zu mehreren Millionen Atmosphären zu erzeugen, kommen Stempelzellen zum Einsatz. Die abgeflachten Spitzen von ultraharten konischen Stempeln, die idealerweise aus Diamant bestehen, komprimieren ein Druckmedium, das in einem Dichterring eingeschlossen ist (Abb. i). Dieses Medium, z. B. ein Alkoholgemisch oder ein verflüssigtes Edelgas, überträgt möglichst hydrostatischen Druck auf die Probe. Bei einer gasförmigen oder flüssigen Probe kann das Druckmedium entfallen. Durch die geringe Auflagefläche von Bruchteilen von Quadratmillimetern sind die benötigten Kräfte gering und die Stempelzellen sehr kompakt. Um ein kommerzielles SQUID-Magnetometer wie in [3] zu verwenden, darf der Außendurchmesser der Stempelzelle 9 mm nicht überschreiten.

Transportmessungen stellen eine große Herausforderung dar, weil elek-



trische Zuleitungen in das Hochdruck-Probenvolumen einzubringen sind. Werden die Leitungen direkt auf der Stempeloberfläche aufgebracht, sind Feindrähte überflüssig (Abb. ii).

Magnetische Eigenschaften werden mit Aufnehmerspulen im Hochdruck-

Probenvolumen bestimmt. Wegweisend ist hier eine am Lawrence Livermore National Laboratory (Kalifornien, USA) entwickelte Technik. Eine künstlich gezüchtete Diamantschicht bedeckt die auf die Stempeloberfläche aufgetragenen Spiralspulen (Abb. iii).

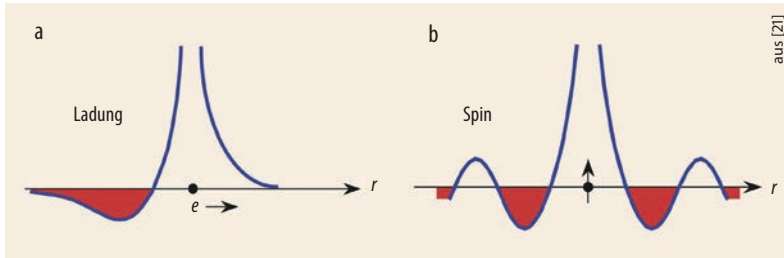


Abb. 3 In konventionellen Supraleitern entsteht die anziehende effektive Wechselwirkung zwischen den Elektronen eines Cooper-Paares durch die Deformation im Kristallgitter, die ein sich bewegendes Elektron hinterlässt. Sie beruht auf der Ladung der Elektronen (a).

Im Gegensatz dazu ist in unkonventionellen Supraleitern z. B. der magnetische Hintergrund deformiert, weil die Elektronen aufgrund ihres Spins ein magnetisches Moment besitzen. Dann koppelt die effektive Wechselwirkung an den Spin der Elektronen (b).

gefiltert sind, sodass eine veränderte Wechselwirkung die verbliebenen niedrigerenergetischen Anregungen beschreibt. Solche effektiven Wechselwirkungen unterscheiden sich oft fundamental von den Wechselwirkungen, welche die hochenergetischen Prozesse korrekt einbeziehen.

So ist eine starke spinabhängige Wechselwirkung notwendig, um etwa Magnetismus bei hohen Temperaturen zu verstehen. Weil die Coulomb-Wechselwirkung stark genug ist, aber nicht an den Elektronenspin koppelt, schlug bereits Heisenberg eine von ihr abgeleitete spinabhängige Wechselwirkung der Form $V(\sigma, \sigma', \mathbf{r}) = J(\mathbf{r}) \sigma \sigma'$ vor, die zwischen im Gitter ortsgebundenen Elektronen in magnetischen Isolatoren wirkt. Hier ist $J(\mathbf{r})$ die von der Entfernung der Gitterstellen \mathbf{r} abhängige Stärke der effektiven Wechselwirkung, während σ und σ' die Spinzustände der beiden betrachteten Elektronen bezeichnen. Der Spin verbleibt als einziger Freiheitsgrad, wenn man nur niedrigerenergetische, ortsgebundene Zustände der Elektronen betrachtet. Obwohl die Coulomb-Wechselwirkung selbst explizit nicht vom Spin abhängt, kann

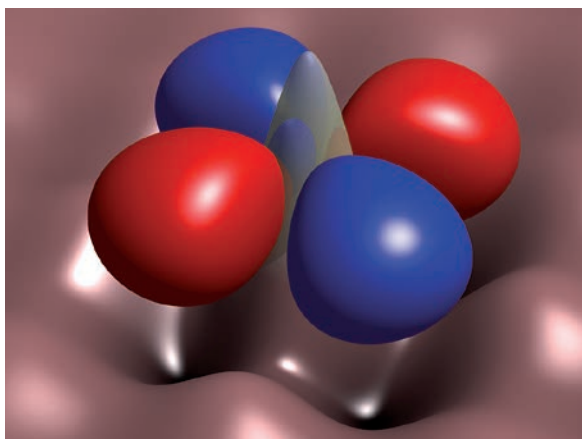


Abb. 4 In manchen anisotropen unkonventionellen Supraleitern treten d -Wellenzustände bei Cooper-Paaren auf. Die Isoflächen ihrer Paarwellenfunktion zeigen negative (rot) und positive (blau) Werte an. Das Wechselwirkungspotential ist räumlich moduliert und wird hier durch eine wellige Oberfläche mit abstoßendem Potentialberg am Ursprung dargestellt. Wenn die Bewegungen der Elektronen des Cooper-Paares der gezeigten Wellenfunktion folgen, führt die anisotrope spinabhängige Wechselwirkung zum maximalen Energievorteil.

der Spinzustand der Elektronen ihren Beitrag zur Gesamtenergie implizit beeinflussen, wenn z. B. aus unterschiedlichen Spinzuständen wegen der Austauschsymmetrie der Gesamtwellenfunktion verschiedene Raumzustände folgen.

In manchen Metallen verändert sich die elektronische Energie – ähnlich wie im obigen Modell für Isolatoren – mit der Ausrichtung der Elektronenspins zueinander und lässt sich daher durch eine raum- und spinabhängige Wechselwirkungsfunktion $V(\sigma, \sigma', \mathbf{r})$ beschreiben. Eine solche magnetische Wechselwirkung ist nur einer von vielen möglichen elektronischen Kopplungsmechanismen, die sich in mehreren Aspekten wesentlich von der effektiven Wechselwirkung in konventionellen Supraleitern unterscheiden (Abb. 3). Ein elektronischer Kopplungsmechanismus wirkt im Vergleich zu der retardierten Kopplung durch Gitterverformungen sehr schnell. Die magnetische Wechselwirkung erlaubt außerdem neben Singulett-Zuständen auch Triplett-Zustände der Cooper-Paare. Darüber hinaus kann die magnetische Wechselwirkung räumlich stark moduliert sein.

Zur Veranschaulichung betrachtet man ein quadratisches Gitter mit antiferromagnetischer Wechselwirkung, d. h. es ergibt sich ein Energievorteil, wenn die Spins auf benachbarten Gitterplätzen entgegengesetzt ausgerichtet sind (Abb. 4). Die Wechselwirkung $V(\sigma, \sigma', \mathbf{r})$ hat in diesem Fall für antiparallele Spins Minima entlang der Gitterachsen. Betrachten wir $V(\sigma, \sigma', \mathbf{r})$ als ein paarbildendes Potential, ergibt sich für die gebundenen Zustände der größte Energievorteil, wenn die Paarwellenfunktion möglichst viel Aufenthaltswahrscheinlichkeit in die Minima von $V(\sigma, \sigma', \mathbf{r})$ legt. Ein d -Wellen-Paarzustand schmiegt sich gut an solche Minima an und vermeidet gleichzeitig die Umgebung des Ursprungs. Dort schadet der ungeschirmte Rest der Coulomb-Abstoßung der supraleitenden Paarbildung. Analog zum Flugverhalten von Zugvögeln, die durch ihre Keilformation das vom vorausfliegenden Vogel angeregte Wirbelmuster ausnutzen, korrelieren die Elektronen der Cooper-Paare in anisotropen unkonventionellen Supraleitern ihre Bewegung, um den maximalen Energievorteil aus der anisotropen spinabhängigen Wechselwirkung zu ziehen.

Die Entdeckung von Supraleitung in dem Selten-erdsystem CeCu_2Si_2 bei etwas weniger als 1 K hat die Möglichkeit unkonventioneller Supraleitung erstmals aufgezeigt [22]. Kupratbasierte Hochtemperatursupraleiter belegten später, dass sich auf diese Weise höhere Sprungtemperaturen als in konventionellen Supraleitern erreichen lassen. Chu und Kollegen stellten bereits 1986 fest, dass in einem Lanthan-basierten Kuprat die supraleitende Sprungtemperatur unter Druck deutlich zunimmt [23]. Sie ersetzen das Lanthan durch das kleinere, aber chemisch verwandte Yttrium, um den Effekt zu verstärken. Motiviert durch Hochdruckmessungen wurde so das erste Material gefunden, das am Siedepunkt von flüssigem Stickstoff supraleitend ist: der kanonische Hochtemperatursupraleiter YBCO

($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) [24], der bis heute die Arbeit an den Kupratsupraleitern dominiert. Auch die bisher höchste supraleitende Sprungtemperatur von 163 K in Kupraten trat bei Untersuchungen mit hohem Druck auf [2].

Supraleitung an Quantenphasenübergängen

Während die Hochdruckmessungen an Kupraten heuristisch motiviert waren und die Materialoptimierung in einer bereits bekannten Familie von Supraleitern unterstützten, macht die enge Verbindung zwischen Magnetismus und unkonventioneller Supraleitung deutlich, dass man Druck gezielt einsetzen kann, um neue unkonventionelle Supraleiter zu finden. Ein Paradebeispiel dafür ist der Reigen von neuen Supraleitern in Seltenerdverbindungen. In diesen Materialien ist magnetische Ordnung oft auf sehr niedrige Temperaturen beschränkt und lässt sich überdies leicht manipulieren [25]. Der Übergang von einem magnetischen zu einem nichtmagnetischen, eventuell auch supraleitenden, Grundzustand bei tiefen Temperaturen heißt Quantenphasenübergang. Im Gegensatz zu einem konventionellen Phasenübergang entsteht der Quantenphasenübergang nicht durch thermische Fluktuationen bei endlichen Temperaturen, sondern durch verstärkte Quantenfluktuationen bei niedrigen Temperaturen. Die Stärke der Quantenfluktuationen lässt sich indirekt durch experimentelle Parameter wie Druck, chemische Zusammensetzung oder Magnetfeld kontrollieren. Ein quantenkritischer Punkt liegt vor, wenn der Quantenphasenübergang von zweiter Ordnung ist. In den Seltenerdverbindungen hängt die durch elektronische Wechselwirkungen renormierte Bandstruktur sehr stark von den Gitterabständen ab. Schon kleine Änderungen des Drucks erfassen das komplette magnetische und supraleitende Phasendiagramm und erkunden so das Wechselspiel zwischen Magnetismus und Supraleitung.

Beispielsweise bildet CePd_2Si_2 unterhalb von 10 K eine antiferromagnetische Spinstruktur aus [26]. Die magnetische Ordnungstemperatur T_N verringert sich mit zunehmendem Druck. Der extrapolierte Verlauf erreicht bei etwa 28 000 Atmosphären (28 kbar) den Wert 0 K, wodurch ein magnetischer Quantenphasenübergang entsteht (Abb. 5a). In der nahen Umgebung dieses kritischen Drucks tritt Supraleitung bei etwa 0,4 K auf. Zunächst fand sich Supraleitung auf diese Weise nur an der Schwelle zu modulierter magnetischer Ordnung, also zum Antiferromagnetismus. Später kam mit UGe_2 auch der erste Fall in einem Ferromagneten hinzu [27]. Überraschenderweise findet man Supraleitung hier aber im ferromagnetischen Bereich des Phasendiagramms. Normalerweise schließen sich Ferromagnetismus und Supraleitung aus, weil die starke ferromagnetische Austauschwechselwirkung, die starken Magnetfeldern von hunderten von Tesla entspricht, die Singulettzustände der Cooper-Paare aufbricht. Da die Cooper-Paare in einem unkonventionellen Supraleiter auch im Tripletzustand vorliegen

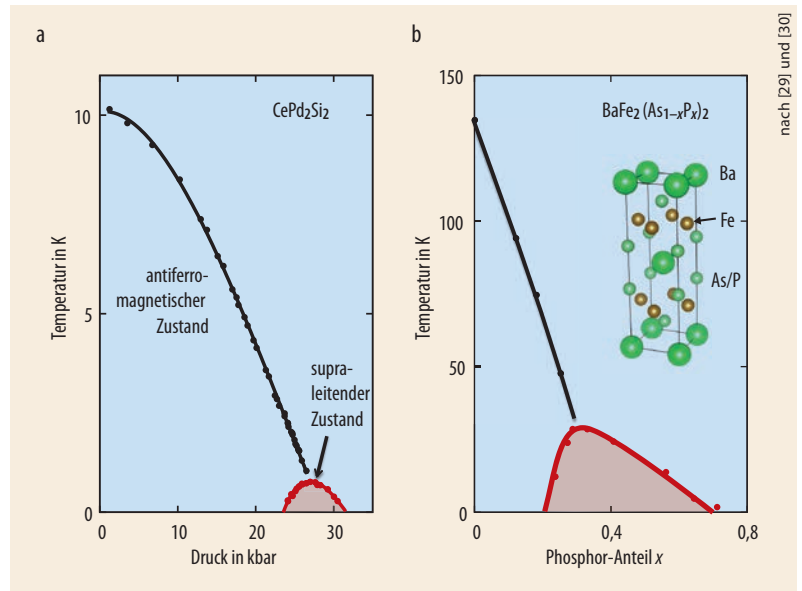


Abb. 5 Die gezielte Änderung der Gitterdichte kann einen magnetisch geordneten Zustand in einem Metall unterdrücken. Dazu variiert man den hydrosta-

tischen Druck (a) oder die chemische Zusammensetzung (b). In beiden Fällen tritt an der Schwelle zur magnetischen Ordnung Supraleitung auf.

können, überstehen sie die hohen Austauschfelder, sodass sich im Fall von UGe_2 Ferromagnetismus und Supraleitung nicht ausschließen.

Mit Druck durch den Materialraum

In fast allen Fällen von druckinduzierter unkonventioneller Supraleitung fanden sich artverwandte Materialien, in denen Supraleitung bei atmosphärischem Druck auftritt. Im Gegensatz zu konventionellen Supraleitern ist nicht das Spektrum der Gitterschwingungen entscheidend, das sich primär durch Druck verändert, sondern das Spektrum elektronischer Anregungen und damit die elektronische Struktur des Materials. Experimente mit hohem Druck können die Suche nach vielversprechenden Materialien beschleunigen, wie die Arbeit an den weitverzweigten Materialfamilien der eisenbasierten Supraleiter belegt, die Sprungtemperaturen von bis zu 56 K besitzen.

Das enge Wechselspiel zwischen Magnetismus und Supraleitung ist durch Experimente mit hohem Druck ebenso zugänglich wie durch chemische Substitutionsstudien [28]. Das Eisen-Schichtsystem BaFe_2As_2 ist isostrukturell zu CePd_2Si_2 , weist aber unterhalb von etwa 130 K eine antiferromagnetische Ordnung auf, die sich deutlich von der Ordnung in CePd_2Si_2 unterscheidet. Wegen des reduzierten magnetischen Moments wird sie als Spindichtewellenordnung bezeichnet. Ihre Übergangstemperatur T_N lässt sich sowohl durch hydrostatischen Druck als auch durch Substitution von Arsen durch das isoelektronische Phosphor unterdrücken, da das geringere atomare Volumen des Phosphors die Gitterdichte erhöht. In der Umgebung der kritischen Phosphor-Konzentration tritt Supraleitung mit Sprungtemperaturen von bis zu etwa 30 K auf (Abb. 5b), wobei die Paarwellenfunktion vermutlich

nicht den in **Abb. 4** gezeigten *d*-Wellencharakter besitzt. Ähnlich wie in CePd_2Si_2 und vielen vergleichbaren Materialien ist auch der nichtsupraleitende Normalzustand in der Nähe des Quantenphasenübergangs ungewöhnlich und interessant [29].

Unkonventionelle Supraleitung entsteht in komplexen intermetallischen Verbindungen. Deren Zahl ist aber kombinatorisch sehr groß – man kann sich hunderte von Millionen gegenwärtig machbare Systeme vorstellen. In Kombination mit theoretischen Leitprinzipien für lohnende Suchgebiete können Hochdruckexperimente helfen, diesen riesigen Materialraum effizient zu durchsuchen.

Selbstorganisation in Quantensystemen

Schon die Entdeckung der oben erwähnten Wirt-Gast-Phasen zeigt, dass der Materialraum unter hohem Druck etliche Überraschungen bereithält. Die Erkundung neuer Gitterstrukturtypen, also der Ordnung der Rumpfatome, ist der Untersuchung elektronischer Ordnung weit voraus. Aber warum sollte es nicht auch im elektronischen Bereich eine ähnliche Vielfalt an Strukturen geben? Die geringe Masse der Elektronen und ihre hohe Dichte erlauben Quanteneffekte in Metallen selbst bei hohen Temperaturen – die Fermi-Temperaturen übersteigen in vielen Metallen den Schmelzpunkt. Daneben kann die große Variabilität der effektiven Wechselwirkungen in Vielteilchensystemen die unterschiedlichsten Ordnungszustände stabilisieren.

Magnetismus und Supraleitung sind zwar die bekanntesten, aber bei weitem nicht die einzigen Ordnungsklassen in korrelierten Quantensystemen. Daneben kennt man Ordnungen anderer elektronischer Freiheitsgrade, z. B. orbitale und quadrupolare Ordnung und Ladungsdichteordnung sowie nematische Ordnungstypen, in denen die elektronische Struktur eine symmetriebrechende Vorzugsachse erzeugt. Untersuchungen deuten auch auf weitere, bisher noch nicht identifizierte Typen hin, sog. „versteckte“ und „partielle“ Ordnung – sozusagen die dunkle Materie der Festkörperphysik.

Fasst man Supraleitung und Magnetismus als Kondensate von Teilchenpaaren oder Teilchen-Loch-Paaren auf, sind auch Kondensate von Drei- oder Vierteilchenverbänden vorstellbar. Jenseits dieser Einordnung nach gebrochenen Symmetrien lassen sich Materialzustände topologisch klassifizieren, wie z. B. anhand magnetischer Flusslinien in Supraleitern und Skyrmionen in manchen magnetischen Materialien. Topologische Isolatoren, Quanten-Hall-Zustände und topologische Ordnung in isolierenden Quanten-Spinsystemen fallen ebenfalls in diese Kategorie. Zunehmend wird deutlich, wie wichtig das Wechselspiel von Instabilitäten des Kristallgitters und des Systems der Leitungselektronen sein kann. Dieses Wechselspiel ermöglicht weitere Phänomene und ergibt zusätzliche Manipulationsmöglichkeiten.

Jenseits dieser Vielfalt von atomarer und elektronischer Selbstorganisation liegen andere, noch gänzlich unbekannte und unerwartete Materiezustände, die nur das Experiment ans Licht bringen kann. Experimente bei hohem Druck sind dabei ein wichtiges Hilfsmittel. Im Gegensatz zur Variation der chemischen Zusammensetzung erlauben sie es, ohne zusätzliche Unordnung oder Verunreinigungen Materialparameter und effektive Wechselwirkungen reproduzierbar und mit beliebig feiner Abstufung durchzustimmen.

Literatur

- [1] A. P. Drozdov, M. I. Eremets und I. A. Troyan, arXiv.org 1412.0460v1 (2014)
- [2] L. Gao et al., Phys. Rev. B **50**, 4260 (1994)
- [3] A. P. Drozdov et al., Nature **525**, 73 (2015)
- [4] R. Hackl und B. Büchner, Physik Journal, November 2015, S. 22
- [5] J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957)
- [6] I. Loa, et al., Nat. Mat. **11**, 627 (2012)
- [7] P. Thalmeier, M. Jourdan und M. Huth, Physik Journal, Juni 2002, S. 51
- [8] N. W. Ashcroft, Phys. Rev. Lett. **21**, 1748 (1968)
- [9] W. L. McMillan, Phys. Rev. **167**, 331 (1968)
- [10] N. W. Ashcroft, Phys. Rev. Lett. **92**, 187002 (2004)
- [11] D. Duan et al., Sci. Rep. **4**, 6968 (2014)
- [12] M. I. McMahon und R. J. Nelmes, Chem. Soc. Rev. **35**, 943 (2006)
- [13] C. J. Pickard und R. J. Needs, J. Phys. Cond. Matt. **23**, 053201 (2011)
- [14] K. Shimizu et al., Nature **419**, 597 (2002)
- [15] V. V. Struzhkin et al., Science **298**, 1213 (2002)
- [16] K. Shimizu et al., Nature **412**, 316 (2001)
- [17] J. J. Hamlin, Physica C-Superconductivity **514**, 59 (2015)
- [18] K. Shimizu, Physica C-Superconductivity **514**, 46 (2015)
- [19] O. P. Welzel und F. M. Grosche, Rev. Sci. Inst. **82**, 033901 (2011)
- [20] D. D. Jackson et al., Rev. Sci. Inst. **74**, 2467 (2003)
- [21] P. Monthoux et al., Nature **450**, 1177 (2007)
- [22] F. Steglich et al., Phys. Rev. Lett. **43**, 1892 (1979)
- [23] C. W. Chu et al., Science **235**, 567 (1987)
- [24] M. K. Wu et al., Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987)
- [25] B. D. White et al., Physica C-Superconductivity **514**, 246 (2015)
- [26] N. D. Mathur, F. M. Grosche et al., Nature **394**, 39 (1998)
- [27] S. S. Saxena, P. Agarwal, K. Ahilan, F. M. Grosche et al., Nature **406**, 587 (2000)
- [28] H. Hosono und K. Kuroki, Physica C-Superconductivity **514**, 399 (2015)
- [29] K. Hashimoto et al., Science **336**, 1554 (2012)
- [30] F. M. Grosche et al., J. Phys. Cond. Matt. **13**, 2845 (2001)

DER AUTOR

F. Malte Grosche (FV Tiefe Temperaturen) nutzt seit seiner Promotion in Cambridge hohen Druck, tiefe Temperaturen und hohe Magnetfelder, um neuartige elektronische Zustände in korrelierten Systemen zu finden und zu untersuchen. Nach einigen Jahren am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden zog er wieder nach England. Zunächst baute er eine Gruppe an der Royal Holloway University of London auf. 2007 kehrte er ans Cavendish Laboratory in Cambridge zurück. Wenn das englische Wetter es zulässt, erkundet er das Land vom Segelflugzeug aus.

