

## SUPRALEITUNG

# Unkonventionell und komplex

So unterschiedliche Supraleiter wie Kuprate, Schwer-Fermionen-Systeme, organische Supraleiter oder Eisenpniktide weisen überraschende Gemeinsamkeiten auf.

Jörg Schmalian

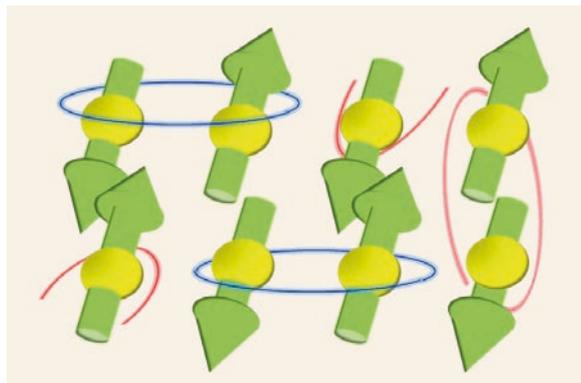
Zufallsfunden ist es ebenso wie der systematischen Suche zu verdanken, dass der „Zoo“ der supraleitenden Materialien heute eine Vielzahl verschiedener Klassen umfasst. Konzeptionell besonders interessant sind die unkonventionellen Supraleiter, in denen Supraleitung und Magnetismus in einem komplexen Wechselspiel stehen. Da in diesen Substanzen rein elektronische Mechanismen für die Cooper-Paarung wahrscheinlich sind, gibt es prinzipiell keinen Grund, der Supraleitung bei Zimmertemperatur ausschließt.

Bereits kurz nach der Entdeckung von Supraleitung in Quecksilber zeigte sich, dass dieses Phänomen auch in anderen Metallen wie Blei, Zinn, Tantal oder Niob auftritt. Obwohl sich die führenden Physiker des letzten Jahrhunderts auf die Suche nach einer Erklärung machten [1], sollte es 46 Jahre dauern, bis es John Bardeen, Leon Cooper und John Schrieffer 1957 gelang, die damals bekannten Supraleiter zu verstehen und zahlreiche Vorhersagen für neue Experimente zu machen. Bereits zwei Jahre zuvor hatten David Pines und John Bardeen gezeigt, wie die Kopplung zwischen Elektronen und Gitterschwingungen (Phononen) zu einer effektiven Anziehung zwischen den Elektronen führen kann – trotz der starken Coulomb-Abstoßung zwischen ihnen. Streuprozesse zwischen Elektronen und den Kristallionen lenken demnach die Ionen aus und deformieren damit die positive Ladungsverteilung. Wegen des großen Massenunterschieds zwischen Ionen und Elektronen besteht diese induzierte positive Ladung deutlich über die Verweildauer der Elektronen hinaus. Sie kann daher ein zweites Elektron anziehen und somit eine verzögerte Anziehung zwischen Elektronen bewirken. Aufgrund dieser Wechselwirkung entstehen Elektronenpaare, die Cooper-Paare, und der normalleitende Zustand wird instabil (Infokasten „Cooper-Instabilität und BCS-Theorie“). Dies führt schließlich zum supraleitenden Zustand mit Flussquantisierung, Meißner-Ochsenfeld-Effekt und Dauerströmen.

Im Rahmen der BCS-Theorie gilt für die Übergangstemperatur

$$k_B T_c \cong 1,134 \hbar \omega_D \exp(-1/\lambda) . \quad (1)$$

Dabei ist die dimensionslose Konstante  $\lambda = V_0 N_F$  durch die Stärke der Elektron-Phonon-Wechselwirkung  $V_0$  sowie die Zustandsdichte am Fermi-Niveau



Unkonventionelle Supraleiter zeichnen sich dadurch aus, dass in ihnen dieselben Elektronen antiferromagnetisch ordnen (grüne Pfeile) und Cooper-Paare bilden (rote, blaue Linien) können.

$N_F$  bestimmt;  $\omega_D$  ist die typische Frequenz der Gitterschwingungen im Kristall.

1960 erweiterte Gerasim M. Eliashberg die BCS-Theorie, um die Phononen-Dynamik in konventionellen Supraleitern im Detail berücksichtigen zu können. Damit wurde es möglich, „Fingerabdrücke“ der Elektron-Phonon-Wechselwirkung in Experimenten, z. B. durch Tunnelspektroskopie, zu identifizieren und sie damit noch direkter und detaillierter zu bestimmen.

Für einfache Metalle gilt  $\lambda < 1$ . Die Übergangstemperatur  $T_c$  sollte demnach für leichtere Atome, d. h. höhere Frequenzen, ansteigen (es gilt  $\omega_D \propto M^{-1/2}$ ). In der Tat findet man die höchsten  $T_c$ -Werte in leichten Elementen; allerdings sind diese bei Normaldruck auf wenige Kelvin beschränkt.

Im Hinblick auf Anwendungen ist es auch von Nachteil, dass Elementsupraleiter, mit wenigen Aus-

## KOMPAKT

- Zu den unkonventionellen Supraleitern gehören die Kuprat-Supraleiter, die Schwer-Fermionen-Systeme, organische Supraleiter sowie die erst seit drei Jahren bekannten Eisenpniktide.
- Trotz ihrer großen chemischen Unterschiede treten in all diesen Substanzen konkurrierende supraleitende und magnetische Phasen in unmittelbare Nähe zueinander auf.
- Vieles spricht dafür, dass die Cooper-Paarung in unkonventionellen Supraleitern durch einen rein elektronischen Mechanismus vermittelt wird, der im Einzelnen aber noch nicht verstanden ist.

Prof. Dr. Jörg Schmalian, Dep. of Physics and Astronomy und Ames Laboratory, Iowa State University, USA, und Institut für Theorie der Kondensierten Materie, Karlsruher Institut für Technologie KIT

nahmen, vom Typ I sind. Dies bedeutet, dass die supraleitenden Ströme äußere magnetische Felder tief im Innern vollständig abschirmen. Dieser perfekte Meißner-Ochsenfeld-Effekt lässt sich nur aufrechterhalten, wenn die typischen Magnetfeldenergien kleiner sind als die ohnehin geringe Energie, die beim Übergang in die supraleitende Phase gewonnen wird. Schwache Magnetfelder reichen deshalb aus, Typ-I-Supraleitung zu zerstören. Supraleiter vom Typ II sind hier kompromissbereiter. Wie Alexei A. Abrikosov gezeigt hat, können in ihnen normal- und supraleitender Zustand koexistieren und das Magnetfeld kann in Form von geordneten Flusslinien in sie eindringen, ohne die Dauerströme zu zerstören. Damit verändert sich die Energiebilanz im Magnetfeld drastisch. Für unsere Betrachtungen ist wichtig, dass Typ-II-Supraleiter deutlich größere Magnetfelder ertragen können als Typ-I-Supraleiter und sie sich entsprechend auch eignen, um höhere Felder zu erzeugen.

Gäbe es Supraleitung lediglich in reinen Elementen des Periodensystems, müssten wir uns für Anwendungen wohl mit Niob begnügen, das als einer der wenigen elementaren Typ-II-Supraleiter auch die höchste Übergangstemperatur bei Normaldruck von  $T_c = 9,25$  K hat. Dank der Erfolge der Materialforschung kennen wir inzwischen jedoch eine enorme Vielfalt an chemisch und physikalisch komplexeren Substanzen, in denen Supraleitung auftritt. Spätestens seit der Entdeckung der Kupferoxid-Supraleiter 1986 ist die Zahl der neuen theoretischen Konzepte und experimentellen Methoden in diesem pulsierenden Forschungsgebiet wahrhaft explodiert.

### Komplex ist besser

Die Suche nach besseren Supraleitern hat in den letzten Jahrzehnten zu einer Reihe von empirischen Regeln geführt. Diese weisen auf neuartiges Verhalten hin, das sich mit bisherigen Theorien nicht oder nur mit deutlichen Nachbesserungen vereinbaren lässt: So neigen viele neuartige Supraleiter zu einem komplexen Phasendiagramm als Funktion der chemischen Zusammensetzung, des äußeren Drucks oder des Magnetfelds [2]. Oft ist eine supraleitende Phase von magnetischen, strukturellen oder ladungsgeordneten Phasen umgeben. Beispiele sind die Kupferoxid-Supraleiter, aber auch die Schwer-Fermionen-Systeme, organische Salze und die vor kurzem entdeckten Eisen-Supraleiter (Abb. 1). In diesen Materialien basiert der Mechanismus der Cooper-Paarung sehr wahrscheinlich nicht oder nicht hauptsächlich auf der Elektron-Phonon-Wechselwirkung, weshalb sie als unkonventionelle Supraleiter bezeichnet werden. Aber auch in Verbindungen, in denen die Wechselwirkung zum Gitter die fundamentale Rolle spielt, wie  $Nb_3Ge$  oder  $Nb_3Sn$ , den „anderen“ Oxiden wie  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  mit starken Valenzfluktuationen sowie einigen Elementsupraleitern spielen konkurrierende Phasen eine wichtige Rolle und gehen mit einer höheren Übergangstemperatur einher.

Konkurrierende Grundzustände sind offenbar Keime für das Auftreten von Supraleitung. Vielfach fluktuieren die beteiligten Freiheitsgrade in der Nähe von magnetischen oder strukturellen Phasenübergängen und kündigen damit bereits die Ordnung jenseits der Phasengrenze an. Viele Theorien machen deshalb solche Fluktuationen für das Entstehen von

### COOPER-INSTABILITÄT UND BCS-THEORIE

Die Cooper-Instabilität lässt sich mittels elementarer quantenmechanischer Argumente verstehen. Dazu betrachten wir zwei Elektronen mit Abstand  $\mathbf{r}$  und Wechselwirkung  $V(\mathbf{r})$ . Die Zweiteilchenwellenfunktion  $\psi(\mathbf{r})$  ist im Schwerpunktsystem durch die Schrödinger-Gleichung

$$[-(\hbar^2/m)\nabla^2 + V(\mathbf{r})]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (i)$$

bestimmt. Für die weitere Lösung gehen wir zum Fourier-Raum über und analysieren  $\psi(\mathbf{k}) = \int d^3r \psi(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$  und die entsprechende Funktion  $V(\mathbf{k})$ . Führen wir  $\Delta(\mathbf{k}) = (E - 2\varepsilon(\mathbf{k}))\psi(\mathbf{k})$  ein, eine Größe mit der Dimension einer Energie, ergibt sich eine zur Schrödinger-Gleichung äquivalente Integralgleichung:

$$\Delta(\mathbf{k}) = - \int \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} \frac{V(\mathbf{k}-\mathbf{k}')}{2\varepsilon(\mathbf{k}') - E} \Delta(\mathbf{k}'), \quad (ii)$$

wobei  $\varepsilon(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2/2m$  die Energie eines nichtwechselwirkenden Elektrons ist. Für eine attraktive Wechselwirkung mit  $V(\mathbf{r}) = -V_0$  für  $|\mathbf{r}| < a$  ist es eine beliebige Übungsaufgabe zu zeigen, dass sich ein gebundener Zustand nur für aus-

reichend starke Potentiale bildet,  $V_0 > V_0^c = \hbar^2 \pi^2 / (8ma^2)$ .

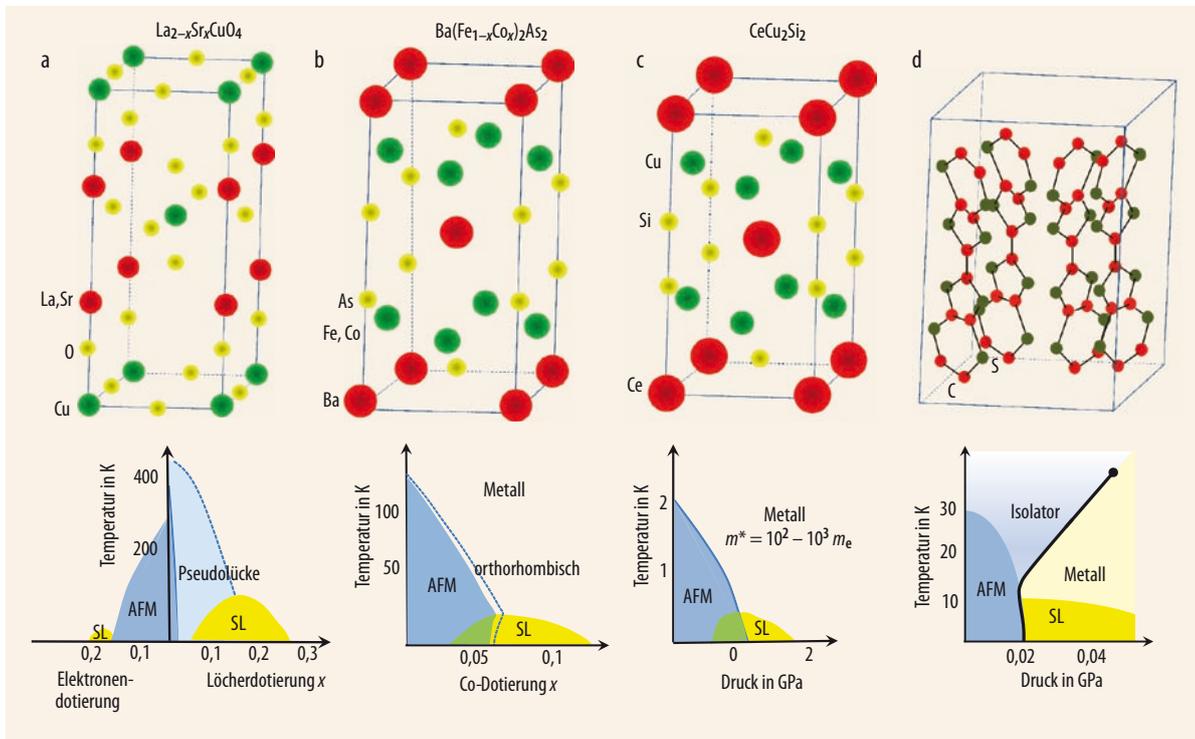
Bei einem Vielteilchensystem kann man jedoch davon ausgehen, dass die zwei Elektronen vor dem Hintergrund einer gefüllten Fermi-Kugel miteinander wechselwirken. Dann beginnt die Integration in Gl. (ii) erst beim Fermi-Wellenvektor  $k_F$ . Eine sinnvolle Beschreibung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung ist  $V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = -V_0$  für  $|\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon_F|, |\varepsilon(\mathbf{k}') - \varepsilon_F| < \hbar\omega_D$ , wobei  $\omega_D$  die typische Phononenfrequenz und  $\varepsilon_F = \hbar^2 k_F^2/2m$  die Fermi-Energie ist. In diesem Fall ergibt sich, dass  $\Delta(\mathbf{k}) = \text{const.}$  den größten Energiegewinn liefert. Die Integration in Gl. (ii) lässt sich dann ausführen, und im Grenzfall  $\lambda = V_0 N_F \ll 1$  ergibt sich

$$E = 2\varepsilon_F - 2\hbar\omega_D \exp(-2/\lambda). \quad (iii)$$

Das überraschende Resultat ist das Auftreten eines gebundenen Zustands, mit Bindungsenergie  $2\hbar\omega_D \exp(-2/\lambda)$ , für beliebig kleine anziehende Wechselwirkungen. Die gefüllte Fermi-Kugel erhöht die Zustandsdichte der energetisch

niedrigsten Anregungen und somit die Tendenz, gebundene Zustände zu bilden. Wenn zwei beliebige Elektronen einen solchen gebundenen Paarzustand bilden, muss man davon ausgehen, dass sich alle anderen Elektronen in der Nähe der Fermi-Fläche gleichartig verhalten. Eine gefüllte Fermi-Kugel ist demnach instabil bezüglich zusätzlicher anziehender Wechselwirkung. Diese Cooper-Instabilität ist für die Bildung der gleichnamigen Paare verantwortlich.

Die BCS-Theorie gibt die theoretische Antwort darauf, wie das Vielteilchensystem auf die Cooper-Instabilität reagiert. Der Betrag  $|\Delta(\mathbf{k})|$  spielt dann die Rolle einer Lücke im Anregungsspektrum der Elektronen (siehe auch Abb. 3). Die Vielteilchenwellenfunktion der BCS-Theorie erklärt die wichtigen fundamentalen Eigenschaften eines Supraleiters, wie Flussquantisierung, Meißer-Effekt und das Auftreten von Dauerströmen. Für die Übergangstemperatur folgt das bekannte Resultat Gl. (1), das man aus obiger Bindungsenergie bereits erahnen kann.



nach [2-5]

**Abb. 1** Unkonventionelle Supraleiter wie Kupferoxide (a), Eisen-Pniktide (b), Schwer-Fermionen-Systeme (c) und organische Ladungstransfer Salze (d) weisen trotz sehr unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und Kristall-

struktur (oben) Gemeinsamkeiten im Phasendiagramm auf (unten). So kommt es in allen Fällen zum Zusammentreffen von Antiferromagnetismus (AFM) und Supraleitung (SL). Immer dann, wenn der geordnete Magnetismus schwächer wird

und magnetische Fluktuationen zunehmen, tritt Supraleitung auf. Entfernt man sich noch weiter vom magnetisch geordneten Zustand, verschwindet auch die supraleitende Phase.

Supraleitung verantwortlich. Angesichts der Tatsache, dass die klassischen Merkmale von Supraleitern wie Flussquantisierung oder Meißner-Ochsenfeld-Effekt und Dauerströme unabhängig vom mikroskopischen Mechanismus auftreten, liefern die Analyse von Phasendiagrammen mit konkurrierenden geordneten Zuständen (**Abb. 1**) und eine genaue Untersuchung des normalleitenden Zustands wichtige Hinweise auf den quantenmechanischen Ursprung der Cooper-Paarung.

Darüber hinaus treten in Supraleitern mit vergleichsweise hohen Übergangstemperaturen häufig sehr unterschiedliche Bindungstypen auf wie Mischungen aus Metall- und Ionenbindungen – in vielen Fällen abhängig von der Orientierung im Kristall.

Bleiben wir zunächst bei Supraleitung in Elementen [6]. Ausgerechnet Schwefel, ein Isolator bei Normaldruck, gehört zu den Elementen mit den höchsten bekannten Übergangstemperaturen. Unter Druck findet ein Isolator-Metall-Übergang statt, und bei 160 GPa liegt die Sprungtemperatur bei 17 K. Der derzeitige Rekordwert in einem Element beträgt 25 K in Kalzium bei 161 GPa, wiederum in der Nähe eines Phasenübergangs zwischen Zuständen mit unterschiedlicher Gitterstruktur. Dieser strukturelle Übergang ist eng mit den elektronischen Freiheitsgraden in der Nähe des Fermi-Niveaus der Elektronen verbunden.

In Systemen, die so verschieden sind wie Schwefel, die organischen Salze und die Kuprate, zeigt sich offenbar, dass Supraleitung mit vergleichsweise hohen

Übergangstemperaturen ein Gradmesser der inneren Konflikte eines Vielteilchensystems ist. Supraleitung scheint quasi erstarkt aus dem inneren Gegenspiel in komplexen Materialien hervorzugehen. Diese verblüffende Einsicht ist der wesentliche Aspekt der „neuen“ Supraleiter, im deutlichen Gegensatz zu den traditionellen Elementsupraleitern wie Aluminium, Quecksilber oder Indium. Zahlreiche elegante theoretische Konzepte, die auf diesen Ideen aufbauen, wurden formuliert. Der Einfluss von strukturellen Instabilitäten auf die Stärke der Elektron-Gitter-Wechselwirkung ist vergleichsweise gut verstanden. Noch existiert aber keine Theorie, welche die wesentlichen Eigenschaften von Materialien wie den Kupraten oder den Schwer-Fermionen-Systemen beschreibt, in denen starke elektronische Korrelationen vorherrschen.

## Von elementar zu binär

Der erste wichtige Schritt auf der Suche nach neuen supraleitenden Materialien war der Übergang von Elementen zu binären Verbindungen. Zum einen ist die schiere Anzahl von binären Verbindungen viel größer, zum anderen erlauben unterschiedliche Elemente viel reichhaltigere chemische Bindungen. Diese Entwicklung nahm ihren Anfang mit Walther Meißner, der in den späten 20er- und den 30er-Jahren des letzten Jahrhunderts Verbindungen aus Übergangsmetallen mit Bor, Kohlenstoff oder Stickstoff auf Supraleitung

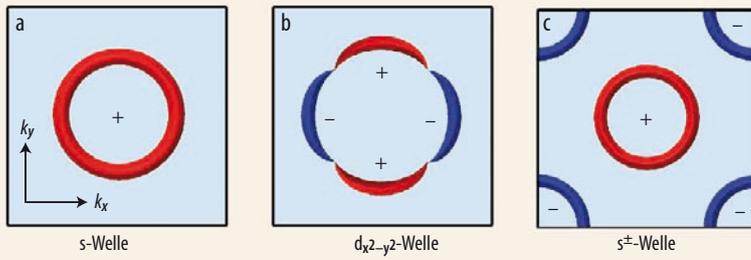


Abb. 2 Die Cooper-Paar-Wellenfunktion bzw. die Energielücke hängt in konventionellen s-Wellen-Supraleitern nicht oder nur schwach vom Impuls  $k_x$ ,  $k_y$  ab und entspricht daher einem Ring (a, rot). Bei  $d_{x^2-y^2}$ -Paarung, die in den Kupferoxiden auftritt, verschwindet die Wellenfunktion in einzelnen Punkten und wechselt dort das Vorzeichen, was auf elektronische Paarmechanismen hinweist (b). Bei mehreren Fermi-Flächen ist der Vorzeichenwechsel auch möglich, ohne dass die Lücke verschwindet (c). Diese  $s^\pm$ -Paarung wird für Eisenpniktid-Supraleiter diskutiert.

hin untersuchte. Dabei entdeckte er z. B. Supraleitung in NbC und MoN mit einem  $T_c$  von 10 bzw. 12 K, damals sehr hohe Werte. Bernd Matthias synthetisierte und untersuchte daraufhin mit seinen Mitarbeitern über mehrere Jahrzehnte hinweg systematisch binäre Verbindungen und identifizierte ganze Klassen von neuen Supraleitern, z. B. die nach ihrer Kristallstruktur benannten A-15-Verbindungen wie  $V_3Si$  oder  $Nb_3Ge$  (letzteres mit  $T_c = 23$  K). Diese Entwicklung hat 2001 mit der Entdeckung von Supraleitung in  $MgB_2$  ( $T_c = 38$  K) durch Jun Akimitsu und Mitarbeiter einen überraschenden Höhepunkt gefunden.

All diese Verbindungen sind Typ-II-Supraleiter und somit deutlich robuster bezüglich äußerer Magnetfelder. Der Mechanismus der Supraleitung basiert hier, wie auch in den bereits diskutierten Elementsupraleitern, auf der Wechselwirkung von Elektronen mit Phononen. Diese Materialien zeigen als Funktion des Drucks eine Tendenz zu struktureller Ordnung, wobei es zahlreiche Hinweise dafür gibt, dass die Elektronen in der Nähe des Fermi-Niveaus den strukturellen Phasenübergang verursachen. In der Nähe eines solchen Phasenübergangs ist oft weniger Energie nötig, um die Atome aus ihren Gleichgewichtslagen zu verschieben. Dadurch verringern sich die Gitterfrequenzen, man sagt, die Phononen werden „weich“. Gemäß Gl. (1) sollten kleinere Frequenzen zu niedrigeren  $T_c$ -Werten führen, allerdings wird in diesem Fall auch die Wechselwirkung zwischen Gitter und Elektronen stärker, sodass die Kopplungskonstante  $\lambda$  wächst. Die Nähe zum strukturellen Phasenübergang unterstützt deshalb die Supraleitung. Andererseits ist der elektronische Ursprung der strukturellen Ordnung dafür verantwortlich, dass in der neuen Phase weniger Zustände am Fermi-Niveau existieren. Daher entsteht eine (partielle) Lücke im Elektronen-Anregungsspektrum, ähnlich zum supraleitenden Zustand. So, wie ein Frierender die Nähe eines Feuers sucht, ist die Nähe zu einem strukturellen Phasenübergang also durchaus hilfreich für Elektron-Phonon-induzierte Supraleitung. Bei zu großer Nähe gibt es jedoch in beiden Fällen unerwünschte Konsequenzen. Innere Konflikte, also die Konkurrenz der Vielteilchen-Wechselwirkungen, versprechen insgesamt jedoch robustere und sicher auch interessantere Supraleiter.

Eine weitere Regel besagt, dass Magnetismus ein übler Feind von Supraleitern ist, in denen die Elektron-Phonon-Wechselwirkung die Cooper-Paarung bewirkt. Bei Zugabe von magnetischen Elementen wie

Gadolinium oder Eisen brechen die Cooper-Paare auf und der supraleitende Zustand bricht zusammen.

## Magnetismus und unkonventionelle Supraleitung

Angesichts des traditionellen Antagonismus von Supraleitung und Magnetismus war das Auftreten beider Phasen in unmittelbarer Nähe im Phasendiagramm unerwartet. In einigen Fällen, wie den Chevrel-Verbindungen  $REMo_6Se_8$  oder den Borcarbiden  $RENi_2B_2C$  (RE steht für ein Seltenerd-Element wie Gadolinium oder Dysprosium), lässt sich die Koexistenz von Magnetismus und Supraleitung gut verstehen: Für die magnetische Ordnung sind Elektronen der 4f-Schale der Seltenerd-Elemente verantwortlich, die Cooper-Paare bestehen jedoch aus beweglichen Leitungselektronen. Magnetismus und Supraleitung existieren hier also „nebeneinander“, ohne sich wesentlich zu beeinflussen. Wirklich überraschend war jedoch, dass beide geordnete Zustände auch in einer Reihe von Systemen auftreten, in denen die Elektronen, deren Spinpolarisation zur magnetischen Ordnung führt, auch die Cooper-Paare bilden. Magnetismus und Supraleitung existieren hier „miteinander“ und sind eng verknüpft, was Paarungsmechanismen ohne Phononen sehr wahrscheinlich macht (vgl. Abb. auf S. 37).

Die bekanntesten Supraleiter mit diesem unkonventionellen Verhalten sind die Kupferoxid-Hochtemperatur-Supraleiter, oder kurz Kuprate, die Johannes Georg Bednorz und Karl Alexander Müller 1986 entdeckt haben [7]. Mittlerweile liegen die Rekordwerte für  $T_c$  bei 135 K in  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$  bei Normaldruck und ca. 160 K bei einem Druck von 30 GPa. Diese Materialien haben also bei weitem die höchsten bekannten Übergangstemperaturen. Darüber hinaus zeichnen sie sich durch sehr unkonventionelle Eigenschaften im normalleitenden Zustand aus. Ihr wesentliches gemeinsames Strukturmerkmal sind  $CuO_2$ -Lagen. Der dominante Ladungstransport findet innerhalb dieser Lagen statt, die durch „isolierende“ Schichten von sehr ionischem Charakter getrennt sind. Entsprechend sind die Eigenschaften dieser Materialien sehr anisotrop.

Supraleitung resultiert hier aus Dotierung, d. h. durch teilweise Substitution von Elementen mit unterschiedlicher Valenz. Somit ergibt sich die Möglichkeit, die Ladungsträgerkonzentration gezielt zu manipulieren.<sup>1)</sup> Im undotierten Zustand sind diese Verbindungen antiferromagnetische Isolatoren. Diese Mott-Isolatoren

1) In  $La_2CuO_4$  ergibt sich z. B. mit den Valenzen von Sauerstoff (-2) und Lanthan (+3) aus der Ladungsneutralität eine Kupfervalenz von +2. Demnach gibt Kupfer sein 4s- und ein 3d-Elektron ab; in der 3d-Schale entsteht ein „Loch“. Ersetzt man La durch Sr (+2), so ergibt sich für  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  eine mittlere Kupfervalenz von  $2+x$ , sodass es weniger Elektronen oder entsprechend mehr Löcher in der 3d-Schale gibt. Ganz analog führt in  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$  die Substitution von Nd (+3) durch Ce (+4) zu Elektronendotierung.

sind eine Folge der starken Elektron-Elektron-Wechselwirkung und offensichtlicher Beleg der Tatsache, dass diese Systeme durch starke elektronische Korrelationen charakterisiert sind. Wie bereits angedeutet, gibt es bislang keine Theorie, welche die wesentlichen Eigenschaften dieser Systeme überzeugend erklärt. Ironischerweise ist es hier der normalleitende Zustand, der die Theoretiker am meisten herausfordert. Dieser hängt eng mit der starken Unterdrückung von elektronischen Zuständen (der sog. Pseudolücke) sowie dem Widerstandsverhalten dieser Systeme zusammen.

Aus konzeptioneller Sicht ist der Paarzustand der Kuprate von mindestens ebenso großer Bedeutung wie die hohen  $T_c$ -Werte. Die Cooper-Paar-Wellenfunktion hat eine anisotrope Form und verhält sich wie

$$\Delta(\mathbf{k}) = (k_x^2 - k_y^2) g(\mathbf{k}), \quad (2)$$

wobei  $g(\mathbf{k})$  die Symmetrie des normalleitenden Kristalls aufweist.  $\Delta(\mathbf{k})$  wechselt also bei einer Rotation um  $90^\circ$  in der  $xy$ -Ebene das Vorzeichen, selbst wenn eine solche Rotation den Kristall oberhalb von  $T_c$  in sich selbst überführt. Da sich die Wellenfunktion wie die eines Teilchens mit orbitalem Drehimpuls  $l = 2$  verhält, spricht man hier von der  $d_{x^2-y^2}$ -Form der Wellenfunktion (Infokasten „Elektronische Paarung ...“). Der Betrag  $|\Delta(\mathbf{k})|$  der Cooper-Paar-Wellenfunktion bestimmt die Lücke im Elektronenspektrum in der Nähe der Fermi-Fläche, d. h. die Mindestanregungsenergie einzelner Elektronen, die in Paaren gebunden sind (Abb. 2).

Theorien, die von rein elektronischen Paarungsmechanismen ausgehen, in denen magnetische Fluktuationen formal die Rolle der Phononen übernehmen, haben diese  $d_{x^2-y^2}$ -Paarung vorhergesagt [8]. Das prinzipiell gleiche Resultat ergibt sich jedoch auch aus der Theorie der resonanten Valenzbindungen, in

der die Nähe zum antiferromagnetischen Isolator eine zentrale Rolle einnimmt [9]. Der Charme dieser rein elektronischen Paarungsmechanismen besteht darin, dass sie ungeachtet der angedeuteten verbleibenden theoretischen Probleme den  $d_{x^2-y^2}$ -Zustand sehr robust erklären können. Elegante Interferenzexperimente haben diese Form der Wellenfunktion in zahlreichen Kupraten bestätigt [10]. Der Vorzeichenwechsel der Paarwellenfunktion ist insgesamt ein wichtiges Indiz, wenn auch kein rigoroser Beweis, für einen elektronischen Paarungsmechanismus. Bei der Elektron-Phonon-Supraleitung war es möglich, „Fingerabdrücke“ der Paarwechselwirkung in spektroskopischen Experimenten zu identifizieren. Etwas Vergleichbares ist auch in den Kupferoxiden gelungen: Inelastische Neutronenstreuexperimente haben eine scharfe Resonanzhöhung im Anregungsspektrum der Spinfreiheitsgrade identifiziert [11], die sich ganz natürlich ergibt, wenn die Cooper-Paar-Wellenfunktion ihr Vorzeichen für unterschiedliche Zustände auf der Fermi-Fläche ändert [12].

Die Kupferoxid-Systeme sind jedoch nicht die ersten Supraleiter, in denen magnetische Fluktuationen eine fundamentale Rolle spielen. Frank Steglich und Mitarbeiter fanden durch solche Fluktuationen getriebene unkonventionelle Supraleitung erstmals im Schwer-Fermionen-System  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  [13], kurz darauf gelang dies auch Denis Jerome und Mitarbeiter in quasi-eindimensionalen organischen Systemen [14]. Die Übergangstemperaturen dieser Systeme sind mit 0,5 K für  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  bzw. 0,9 K für den organischen Supraleiter  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  zwar vergleichsweise niedrig, dies bedeutet aber nicht, dass sie nicht wichtige Rezepte für die Entwicklung neuer Supraleiter liefern können.  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  oder das verwandte  $\text{CeCoIn}_5$  mit  $T_c = 2,4$  K sind durch

## ELEKTRONISCHE PAARUNG UND VORZEICHENWECHSEL DER PAARWELLENFUNKTION

Gemäß Gl. (iii) im Infokasten „Cooper-Instabilität ...“ bestimmt die effektive Wechselwirkung  $V(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$  der Elektronen die Form der Cooper-Paar-Wellenfunktion und somit  $\Delta(\mathbf{k})$ . Für die Elektron-Phonon-Wechselwirkung gilt  $V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') < 0$ , was zum oben diskutierten gebundenen Zustand mit  $\Delta(\mathbf{k}) \approx \text{const.}$  führt. Die Veränderungen, die sich bei rein elektronischen Wechselwirkungen ergeben, lassen sich bereits mithilfe von Gl. (iii) diskutieren, wenn man den Effekt von kollektiven elektronischen Anregungen durch die Wechselwirkung  $V(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$  ausdrückt. Die theoretische Fundierung dieser Herangehensweise ist alles andere als gesichert. Moderne Renormierungsgruppenmethoden und umfangreiche numerische Rechnungen ergeben allerdings qualitativ ähnliche Resultate für die Paarwellenfunktion.

Betrachten wir z. B. antiferromagnetische Fluktuationen. Sie induzieren, im Unterschied zu Phononen, positive effektive Wechselwirkungen,  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') > 0$ .

Da  $E < 2\varepsilon(\mathbf{k})$  für gebundene Zustände, schließt das Minuszeichen in Gl. (iii) eine Lösung der Form  $\Delta(\mathbf{k}) \approx \text{const.}$  aus. Beide Seiten hätten dann entgegengesetzte Vorzeichen, was nur mit  $\Delta(\mathbf{k}) = 0$  vereinbar ist. Allerdings entspricht fluktuierender Antiferromagnetismus einer Modulation der magnetischen Korrelationen, die durch den magnetischen Ordnungsvektor  $\mathbf{Q}$  charakterisiert wird.  $\mathbf{Q}$  lässt sich mittels Neutronenstreuung bestimmen. Eine Folge dieser Modulation der Fluktuationen ist, dass  $V(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$  besonders groß ist, wenn  $\mathbf{k}' \sim \mathbf{k} + \mathbf{Q}$ . Das Problem des Minuszeichens in Gl. (iii) lässt sich nun einfach umgehen mit Lösungen der Form

$$\Delta(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) \approx -\Delta(\mathbf{k}). \quad (\text{iv})$$

Für die Kupferoxid-Supraleiter sagen zahlreiche Theorien  $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta_0 (\cos(k_x a) - \cos(k_y a))$  vorher, wobei  $a$  der Abstand zweier benachbarter Cu-Atome ist. Nutzt man den experimentell bestimmten magnetischen Ordnungs-

vektor  $\mathbf{Q} \approx (\pi/a, \pi/a)$  der Kupferoxide, so kann man sich schnell davon vergewissern, dass Gl. (iv) erfüllt ist. Die Wellenfunktion verhält sich demnach wie die eines Teilchens mit orbitalem Drehimpuls  $l = 2$ , d. h. im gewissen Sinne rotieren die beiden Partner des Paares umeinander herum. Diese geschickte Anordnung von zwei Elektronen vermeidet die starke lokale Coulomb-Wechselwirkung dieser Systeme. Unkonventionelle Supraleitung ist also eng mit neuartigen Formen der Paarwellenfunktion verbunden, die experimentell verifizierbar sind.

Es sollte angemerkt werden, dass Spinfluktuationen nicht das einzige Szenario sind, das zu  $d_{x^2-y^2}$ -Paarung führt. Die experimentelle Beobachtung dieses Zustandes gilt jedoch als außerordentlich starkes Argument für einen Mechanismus, der hauptsächlich auf der Elektron-Elektron-Wechselwirkung aufbaut.

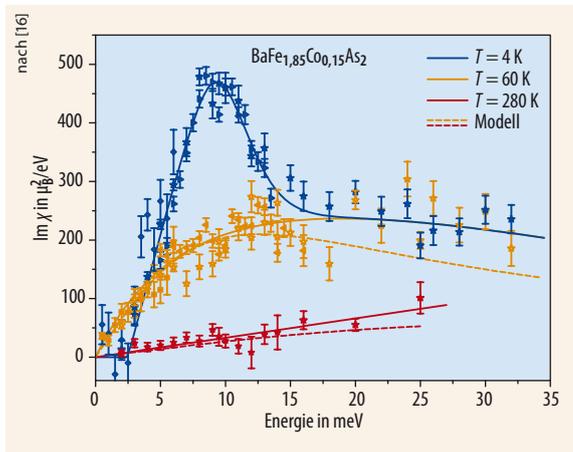


Abb. 3 Kommt es zu einem Vorzeichenwechsel der Cooper-Paar-Wellenfunktion, ergibt sich eine Resonanzhöhung für  $T < T_c = 25$  K, die vor kurzem in den Eisenpniktiden beobachtet wurde.

extrem niedrige effektive Fermi-Temperaturen  $T_F = \epsilon_F/k_B \approx 10$  K charakterisiert. Diese geringe Fermi-Temperatur und die entsprechend großen namensgebenden effektiven Massen der Ladungsträger in Schwer-Fermionen-Systemen gehen zurück auf eine starke Ankopplung von Elektronen an lokalisierte Spins, aus der sich eine „zähe“, jedoch noch bewegliche Elektronenflüssigkeit ergibt. Das Verhältnis  $T_F/T_c$  beträgt hier etwa 10 bis 20. Zum Vergleich: In Quecksilber ergibt sich mit der Fermi-Energie der hybridisierten 6s-6p-Zustände von ca. 6 eV, was  $T_F \approx 6 \times 10^4$  K entspricht, für dieses Verhältnis ein viel höherer Wert von ca.  $10^4$ . Glaubt man an einen rein elektronischen Paarmechanismus, so sind  $T_F$  und  $T_c$  gerade die relevanten Energieskalen, und das Verhältnis daraus ist charakteristisch für den jeweiligen Supraleiter. Wenn es also gelänge, in einem mit  $CeCu_2Si_2$  verwandten System mit  $T_F/T_c = 20$  die Fermi-Temperatur  $T_F$  auf lediglich ein Zehntel der Werte von Quecksilber zu bringen (6000 K), so ergäbe sich ein Supraleiter bei Zimmertemperatur! Dieses Potenzial macht die Schwer-Fermionen-Systeme, neben

der enormen intellektuellen Herausforderung, die diese Materialien als stark korrelierte Systeme ohnehin mit sich bringen, besonders interessant.

Die angedeutete Skalierung der typischen Energien ist alles andere als Utopie, wie die Erforschung der organischen Supraleiter gezeigt hat. Durch systematische Veränderung der Moleküle, die innerhalb zweidimensionaler Lagen in bestimmten Packmustern angeordnet sind, ist es gelungen, die intermolekulare Hybridisierung so zu vergrößern, dass sich die supraleitende Sprungtemperatur innerhalb eines Jahrzehnts mehr als verzehnfacht und mittlerweile 12,8 K erreicht hat. Nicht der Wert an sich ist das Überraschende, sondern die prinzipielle Möglichkeit, ihn durch die synthetische Chemie und basierend auf klaren physikalischen Konzepten gezielt zu beeinflussen.

Während der letzten Jahre haben Verbindungen von Eisen mit Elementen der Stickstoff- oder der Sauerstoff-Gruppe (Pniktide bzw. Chalkogene) besonderes Aufsehen erregt, nachdem Hideo Hosono und Mitarbeiter in ihnen Supraleitung entdeckt haben [15]. Neben Übergangstemperaturen bis zu 55 K zeichnen sich diese faszinierenden Materialien durch eine interessante Konkurrenz von Antiferromagnetismus und Supraleitung, durch eine Vielfalt von interessanten Effekten der beteiligten Fe-3d-Orbitale sowie eine neuartige magnetoelastische Wechselwirkung aus. Mittlerweile gibt es sehr starke Hinweise darauf, dass die Cooper-Paar-Wellenfunktion in unterschiedlichen Sektoren der Fermi-Fläche wiederum das Vorzeichen wechselt (Abb. 2c); wie gesagt ein deutliches Indiz für einen elektronischen Paarungsmechanismus. Im Unterschied zum  $d_{x^2-y^2}$ -Paarzustand der Kuprate ist der natürliche Vorzeichenwechsel der Eisenpniktide nicht mit modifiziertem Verhalten bei Drehungen um  $90^\circ$  verbunden. Damit ist es nicht ohne weiteres möglich, die Interferenzexperimente der Kuprate, die die Brechung der Rotationssymmetrie des Paarzustands ausnutzen, zu wiederholen. Das Auftreten der eng mit diesem Vorzeichenwechsel verbundenen Resonanz im

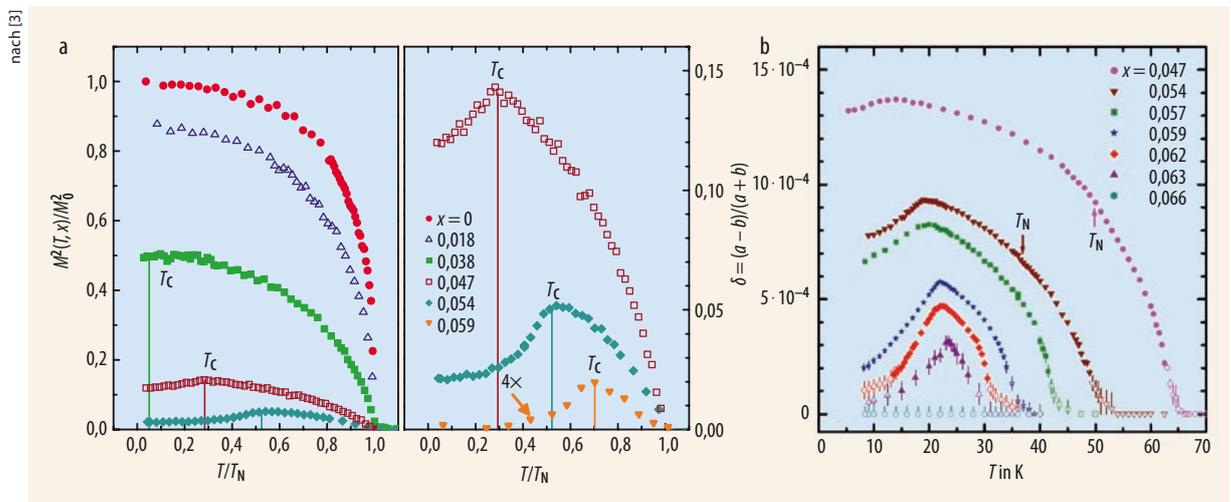


Abb. 4 Magnetischer (a) und struktureller Ordnungsparameter (b) des Eisenpniktid-Systems  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)As_2$  als Funktion der Temperatur, wobei Co-Substitu-

tion der Dotierung mit Elektronen entspricht. In a) ist die Temperatur auf den Wert der magnetischen Übergangstemperatur  $T_N$  normiert. Sobald das Sys-

tem in die supraleitende Phase eintritt, verringern sich beide Ordnungsparameter drastisch.

Spin-Fluktuations-Spektrum, das mittels inelastischer Neutronenstreuung beobachtet wurde, ist daher umso wichtiger (Abb. 3).

Am Beispiel des Eisenpniktids  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As})_2$  kann man außerdem erkennen, dass Supraleitung in diesen Systemen kein Effekt ist, der energetisch vernachlässigbar im Vergleich zu anderen typischen Energieskalen ist. Im Phasendiagramm von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As})_2$  existiert ein Regime mit simultaner antiferromagnetischer und supraleitender Ordnung (Abb. 1). Das Beeindruckende ist, dass der magnetische Ordnungsparameter bei Abkühlung unterhalb der supraleitenden Übergangstemperatur kleiner wird (Abb. 4a). Bei einer Dotierung  $x = 0,059$  wird er durch das Auftreten von Supraleitung vollständig unterdrückt. Magnetische Ordnung in den Eisenpniktiden ist darüber hinaus eng mit einem strukturellen Phasenübergang verbunden, der aller Wahrscheinlichkeit nach selbst eine Folge der starken elektronischen Korrelationen ist. Die starke Kopplung zwischen Gitter und magnetischen Freiheitsgraden sieht man deutlich am Verhalten des strukturellen Ordnungsparameters, der wiederum in der supraleitenden Phase stark unterdrückt ist (Abb. 4b). Dieses Resultat zeigt, dass magnetische Ordnung aus denselben elektronischen Zuständen wie die Cooper-Paare gebildet wird. Das Wachsen des einen Ordnungsparameters geht zu Lasten des anderen. Modellrechnungen zeigen, dass dieses Verhalten wiederum ein starker Hinweis auf einen Vorzeichenwechsel der Paarwellenfunktion und somit unkonventionelle Supraleitung ist.

## Ausblick

Konkurrierende Phasen und die eng damit verbundenen Fluktuationen von kollektiven Freiheitsgraden liefern einen fruchtbaren Boden für das Gedeihen von Supraleitung bei vergleichsweise hohen Temperaturen. Dies ist der Fall in Verbindungen, in denen der Paarungsmechanismus auf der Elektron-Phonon-Wechselwirkung basiert. Konzeptionell ähnliches Verhalten findet man jedoch auch in Systemen, in denen ein rein elektronischer Mechanismus der Supraleitung äußerst wahrscheinlich ist. Daraus zu folgern, dass sich das Auftreten von Magnetismus und Supraleitung in chemisch sehr unterschiedlichen Systemen in allen Fällen durch die exakt gleiche Theorie beschreiben lässt, wäre allzu sehr vereinfachend. Dennoch sind mittlerweile Materialien, in denen elektronische Paarwechselwirkungen wahrscheinlich sind, alles andere als Raritäten. Es ist anzunehmen, dass es hier eine Reihe von gemeinsamen, allgemeinen Prinzipien für den Mechanismus der Supraleitung gibt. Da die typischen Energieskalen in solchen Fällen elektronisch sind, gibt es insbesondere keine natürlichen Grenzen für die Werte der Übergangstemperaturen oder des kritischen magnetischen Feldes. Gute Argumente sprechen dafür, dass eher zweidimensionale Systeme, mit entsprechend starken Fluktuationen kollektiver Freiheitsgrade, eine effiziente Rolle im Paarungsmechanismus spielen. Die che-

mischen Bindungen in aussichtsreichen Kandidaten für Supraleitung sind entsprechend anisotrop und oftmals zwischen den klassischen Grenzfällen der kovalenten, metallischen und ionischen Bindung angesiedelt. Diese Einsichten, zusammen mit dem reichhaltigen Verhalten unkonventioneller Supraleiter, das zahlreiche neue theoretische und experimentelle Konzepte inspiriert hat, zeichnet die Forschung an korrelierten Supraleitern aus. Für die weitere Entdeckung neuer Supraleiter sind deshalb Improvisation und unkonventionelle Ideen ebenso gefragt wie gute Kommunikation zwischen den beteiligten Forschern, die das gesamte Spektrum von der theoretischen Physik zur synthetischen Festkörperchemie ausmachen. Das zunehmende Interesse dieser unterschiedlichen Wissenschaftsdisziplinen, miteinander zu kommunizieren und Erfahrungen wechselseitig zu berücksichtigen, ist möglicherweise der wichtigste Schlüssel zum weiteren Erfolg.

## Danksagung

Für langjährige Unterstützung danke ich der Division of Materials Science, Office of Basic Energy Sciences, U.S. Department of Energy und dem Ames Laboratory. Andreas Kreyszig danke ich für das kritische Lesen des Manuskripts.

## Literatur

- [1] J. Schmalian, Failed Theories of Superconductivity, in BCS: 50 Years, hrsg. von L. N. Cooper und D. Feldman, World Scientific, Singapur (2011)
- [2] K. H. Bennemann und J. B. Ketterson (Hrsg.), Superconductivity, Vol. 2, Novel Superconductors, Springer, Berlin (2008)
- [3] R. M. Fernandes et al., Phys. Rev B **81**, 140501 (2010); S. Nandi et al., Phys. Rev. Lett. **104**, 057006 (2010)
- [4] H. Q. Yuam et al. Science **302**, 2104 (2004)
- [5] S. Lefebvre et al. Phys. Rev. Lett. **85**, 5420 (2000)
- [6] C. Buzea und K. Robbie, Supercond. Sci. Technol. **18**, R1 (2005)
- [7] J. G. Bednorz und K. A. Müller, Zeitschrift f. Physik B **64**, 189 (1986)
- [8] D. J. Scalapino, Physics Reports **250**, 329 (1995); s. auch Ref. [2]
- [9] P. W. Anderson et al., J. of Physics: Cond. Matt. **16**, R755 (2004)
- [10] D. J. Van Harlingen, Rev. Mod. Phys. **67**, 515 (1995); C. C. Tsuei und J. R. Kirtley, Rev. Mod. Phys. **72**, 969 (2000)
- [11] J. Rossat-Mignion et al., Physica B **192**, 109 (1993)
- [12] A. Abanov et al., J. Electr. Spectros. and Related Phenomena **117**, 129 (2001); M. Eschrig, Advances in Physics, **55**, 47 (2006)
- [13] F. Steglich et al., Phys. Rev. Lett. **43**, 1892 (1979)
- [14] D. Jerome et al., J. Phys. (Paris) Lett. **41**, L95 (1980)
- [15] Y. Kamihara et al., J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008)
- [16] D. S. Inosov et al., Nature Physics **6**, 178 (2010)

## DER AUTOR

Jörg Schmalian hat in Merseburg und Leipzig Physik studiert und 1993 an der FU Berlin promoviert. Nach Postdoc-Aufenthalten an der University of Illinois at Urbana-Champaign und dem Rutherford Appleton Laboratory war er ab 1999 an der Iowa State University und beim Ames Laboratory, zuletzt als Full Professor bzw. Senior Physicist. Kürzlich hat er einen Ruf an das Karlsruher Institut für Technologie (KIT) angenommen, wo er seit Juni arbeitet. Das Arbeitsgebiet des Theoretikers sind stark korrelierte Systeme mit neuartigen elektrischen, optischen, magnetischen oder thermischen Eigenschaften.

