

15 Jahre Hochtemperatur-Supraleitung

Erste Anwendungen sind in Sicht, verstanden sind die Hochtemperatur-Supraleiter trotz großer Fortschritte aber noch nicht

Helmut Eschrig, Jörg Fink und Ludwig Schultz

Im Frühjahr 1986 reichten Georg Bednorz und Alex Müller ein Manuskript bei der Zeitschrift für Physik ein, in dem sie noch zurückhaltend über ihre Entdeckung eines Übergangs in den supraleitenden Zustand in $(\text{La,Ba})_2\text{CuO}_4$ bei etwa 35 Kelvin (-238 °C) berichteten, eine Steigerung von 50 % über die bis dahin höchste bekannte Übergangstemperatur [1]. Die Veröffentlichung erschien im Septemberheft 1986. Noch gab es Zweifel und wenig Aufregung. Aber als gegen Ende 1986 die Supraleitung in diesen Proben durch die Beobachtung des nur in Supraleitern auftretenden Meissner-Effekts eindeutig nachgewiesen wurde und im Januar 1987 Meldungen von Supraleitung bei ca. 90 Kelvin in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ erschienen – jetzt schon nicht mehr in physikalischen Journalen, sondern in Tageszeitungen –, setzte weltweit ein beispielloser „Forschungsrausch“ zur Hochtemperatur-Supraleitung ein, der die Festkörper- und Materialforschung nachhaltig beeinflusst hat und bis heute beeinflusst.

Die 1911 von Heike Kamerlingh Onnes entdeckte Erscheinung der Supraleitung tritt bei vielen Metallen und stark dotierten Halbleitern in der Nähe des absoluten Nullpunkts der Temperatur auf. Der elektrische Widerstand verschwindet sprunghaft und vollständig an der Übergangstemperatur T_c in den supraleitenden Zustand. Warum werden die den Suprastrom erzeugenden Ladungsträger nicht wie in einem gewöhnlichen Leiter gestreut? Eine einfache anschauliche Antwort darauf gibt es nicht. Die Supraleitung ist ein makroskopisches Quantenphänomen: Der Suprastrom ist makroskopisch, seine Natur ist aber nur quantentheoretisch zu verstehen [2]. Im Folgenden erläutern wir zunächst die generellen Grundlagen der Supraleitung, bevor wir uns den speziellen Eigenschaften der Hochtemperatur-Supraleiter und ihren Anwendungen zuwenden.

Grundlagen der Supraleitung

Seit 1925 haben wir mit der modernen Quantentheorie eine plausible Erklärung dafür, dass alle Materie einen Grundzustand besitzt, einen Zustand minimaler Energie, die auf keine Weise weiter erniedrigt werden kann. Zugleich müssen in diesem Zustand aber nicht alle Bewegungsgrößen verschwinden. Ein Atom



mit einer teilgefüllten Elektronenschale hat im Grundzustand einen von Null verschiedenen Drehimpuls und damit ein quasi durch einen Ringstrom erzeugtes magnetisches Moment, das sich, wenn überhaupt, nur durch Energiezufuhr weiter reduzieren lässt.

Der Grundzustand wird durch eine Wellenfunktion beschrieben, die im Falle geladener Teilchen komplexwertig ist. Die Ortsabhängigkeit der Phase dieser komplexen Funktion hängt mit dem Strom zusammen, den diese Teilchen tragen. Unter bestimmten Randbedingungen hat der Grundzustand eine ortsabhängige Phase und trägt damit einen Suprastrom, der nur unter Energiezufuhr zerstört werden, aber nicht dissipieren kann. Dieser Strom kann fließen, ohne dass ein elektrisches Feld anliegt oder eine elektrochemische Potentialdifferenz vorhanden ist. Thermoelektrische Effekte treten in diesem Zustand ebenso nicht auf.

Ein geladener, stromtragender Zustand tritt natürlich mit äußeren elektromagnetischen Feldern in Wechselwirkung. Wenn man einen Supraleiter bei Raumtemperatur in ein nicht zu starkes statisches äußeres Magnetfeld bringt, so durchdringt dieses Feld den Supraleiter. Kühlt man ihn nun ab, wird bei der Übergangstemperatur T_c das Magnetfeld sprunghaft aus ihm herausgedrängt, ohne dass irgendein von außen verursachter Induktionsvorgang stattgefunden hat. Unterhalb von T_c ist der Zustand mit einem supraleitenden Strom an der Oberfläche, der das Magnetfeld vom Inneren abschirmt, einfach energetisch günstiger. Dies ist der Meissner-Effekt, der nur im Supraleiter beobachtet werden kann. Ein charakteristischer Parameter ist die Eindringtiefe λ des Magnetfeldes in den Supraleiter (für $T \rightarrow 0$).

Permanentmagnete aus Hochtemperatur-Supraleitern ermöglichen magnetische Kräfte, die um zwei Größenordnungen größer sind als bei gewöhnlichen Permanentmagneten. Die mit flüssigem Stickstoff gekühlte, frei hängende Modellschwebbahn demonstriert das Potenzial für berührungsfreien Lagern.

Prof. Dr. Helmut Eschrig, Prof. Dr. Jörg Fink, Prof. Dr. Ludwig Schultz, Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung IFW, Postfach 27 00 16, 01171 Dresden

Der Zusammenhang zwischen der Phase der Gesamtwellenfunktion für alle Elektronen im Supraleiter und dem Strom führt weiter dazu, dass der magnetische Fluss eines vom Suprastrom umflossenen Feldes quantisiert ist: Er kann nur ganzzahlige Vielfache eines Flussquants $\Phi_0 = h/2e$ annehmen (h : Plancksches Wirkungsquantum, e : Elektronenladung). Diese Erscheinung wurde 1950 von F. London theoretisch vorhergesagt und 1961 experimentell bestätigt.

Besonders merkwürdige Phänomene sind möglich, wenn man zwei Supraleiter durch eine sehr dünne nichtleitende Barriere (Oxidschicht) trennt. Unter den verschiedenen Tunneleffekten hat das Josephson-Tunneln der die Supraleitung tragenden Wellenfunktion wichtige praktische Anwendungen in der Metrologie gefunden. In einem „Superconducting Quantum Interference Device“ (SQUID) lassen sich Flussquanten $\Phi_0 = 2 \cdot 10^{-15}$ Tesla \cdot m² einzeln zählen. Das ermöglicht die gegenwärtig genauesten Magnetfeldmessungen.

Typen von Supraleitern

Die bisher beschriebenen Erscheinungen ergeben sich im Prinzip allein aus der Existenz einer makroskopischen Wellenfunktion, die den Suprastrom trägt und an das elektromagnetische Feld koppelt (sog. Eichfeld-Kopplung). Bezieht man noch die Thermodynamik in die theoretische Beschreibung ein, so kann man räumlich heterogene Strukturen von Suprastrom und Magnetfeldern berechnen und vorhersagen. Eine ganz entscheidende theoretische Vorhersage gelang A. A. Abrikosov 1955 (1957 veröffentlicht). Er zeigte, dass es zwei prinzipiell unterschiedliche Typen von Supraleitern gibt, die sich durch das Vorzeichen der Grenzflächenenergie einer Phasengrenze zwischen supraleitenden und normalleitenden Bereichen unterscheiden: Typ I mit positiver Grenzflächenenergie und Typ II mit negativer Grenzflächenenergie. In Supraleitern vom Typ I wird die Supraleitung durch moderaten äußere Magnetfelder von wenigen bis zu einigen zehn Millitesla zerstört, durch Typ-II-Supraleiter können starke Magnetfelder bis zu vielen Tesla als Flussliniengitter hindurchtreten, ohne die Supraleitung in den Zwischengitterbereichen zu zerstören. Diese Flussliniengitter wurden 1964 experimentell nachgewiesen. Alle Starkstromanwendungen der Supraleitung beruhen auf Typ-II-Supraleitern, in denen die Flussliniengitter an Kristalldefekten verankert (*gepinnt*) sind. Das *Pinning* stellt sicher, dass Flusslinien keine Energie durch Be-

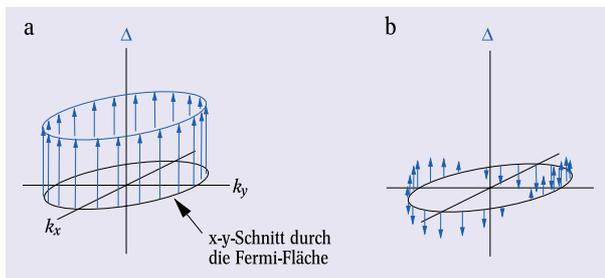


Abb. 1: Die Gap-Funktion $\Delta(k_F)$, der Ordnungsparameter der Supraleitung, spiegelt die Geometrie der Fermi-Fläche wider und erlaubt wichtige Rückschlüsse auf den zugrunde liegenden Supraleitungsmechanismus. $|\Delta(k_F)|$ ist die Energielücke.

► a) Im Standardfall, einem Ordnungsparameter vom s-Wellen-Typ, hängt Δ nur von $|k_F|$ ab.

► b) Beim d-Wellen-Typ, wie er in Hochtemperatur-Supraleitern vorliegt, wechselt der Ordnungsparameter das Vorzeichen auf der Fermi-Fläche.

wegung dissipieren, was zu einem elektrischen Widerstand führen würde. Zugleich lassen sich durch das Pinning starke Kräfte von einem Magnetfeld auf einen supraleitenden Körper übertragen (supraleitender Dauermagnet, harter Supraleiter). Im Typ-I-Supraleiter wird der supraleitende Zustand beim thermodynamischen kritischen Feld H_c zerstört. Im Typ-II-Supraleiter werden Flusslinien beim kleineren Feld H_{c1} gebildet, und der supraleitende Zustand wird erst bei einem viel höheren Feld H_{c2} völlig zerstört.

1935 wurde von F. und H. London geklärt, dass die Supraleitung auf eine makroskopische Wellenfunktion zurückzuführen ist. Damit war aber die Frage nicht beantwortet, welcher mikroskopische Wechselwirkungsmechanismus eine makroskopische Wellenfunktion mit diesen Eigenschaften ermöglicht. Eine erste befriedigende Antwort auf diese Frage wurde erst 46 Jahre nach der Entdeckung des Phänomens gegeben, als 1957 J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer eine Theorie präsentierten, die später nach den Autoren BCS-Theorie genannt wurde. Die erforderliche makroskopische Wellenfunktion ergibt sich daraus, dass die Leitungselektronen trotz der elektrostatischen Abstoßung so genannte Cooper-Paare bilden. Diese besondere Form der Paarkorrelation wird durch bosonische Anregungen im Festkörper vermittelt. Als letztere wurden sehr bald für die klassischen Supraleiter Quanten der Kristallgitterschwingungen (Phononen) dingfest gemacht. (Diese hatte man schon eine Weile in Verdacht, hatte aber vor 1957 keine befriedigende theoretische Erklärung.) Im Prinzip ist die BCS-Theorie aber nicht auf Phononen festgelegt, die attraktive Wechselwirkung zwischen den Elektronen kann auch durch andere bosonische Moden vermittelt werden (Bipolaronen, Spinfluktuationen, ...). Für die Hochtemperatur-Supraleiter (und einige andere supraleitende Materialien) ist die Frage nach dem Mechanismus noch unbeantwortet.

Die den supraleitenden Zustand erzeugende Paarkorrelation betrifft Leitungselektronenpaare auf der Fermi-Fläche mit Fermi-Impulsen $\hbar\mathbf{k}_F$ und $-\hbar\mathbf{k}_F$ und Spineinstellung s und s' . Um diese Paarkorrelation zu zerstören – die Cooper-Paare aufzubrechen –, muss

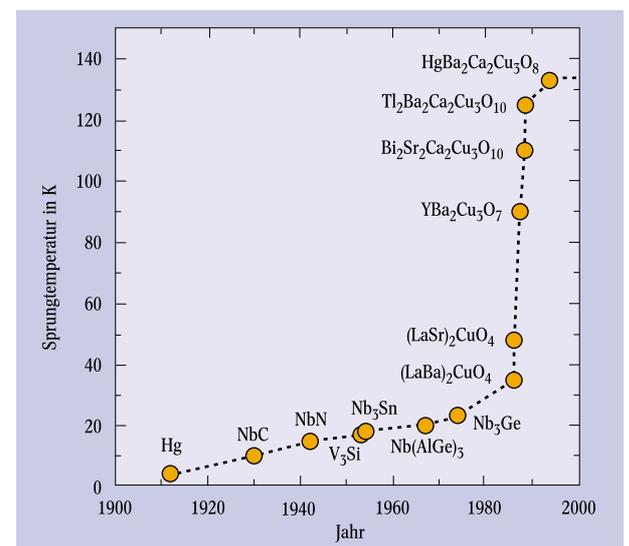


Abb. 2: Bevor 1986 die Hochtemperatur-Supraleiter entdeckt wurden, war die Sprungtemperatur von Supraleitern innerhalb von 75 Jahren nur auf 20 K gestiegen. In den letzten 10 Jahren gab es keine neuen Rekorde mehr bei Hochtemperatur-Supraleitern.

man eine Mindestenergie aufbringen. Anders gesagt, hat das elektronische Anregungsspektrum des Supraleiters eine Energielücke. Sie wird durch den Betrag der beobachtbaren *Gap*-Funktion $\Delta_{ss}(\mathbf{k}_F)$ charakterisiert, die den Ordnungsparameter des supraleitenden Zustands darstellt. Diese muss der Geometrie der Fermi-Fläche entsprechen und eine gerade Gesamtparität von Impuls- und Spinzustand besitzen: Für ein Spin-Singulett ($s = -s'$) muss sie gerade in \mathbf{k}_F sein und für ein Spin-Triplett ($s = s'$) ungerade in \mathbf{k}_F . Im einfachen Fall einer Fermi-Kugel kann man die \mathbf{k}_F -Abhängigkeit des Ordnungsparameters nach Kugelflächenfunktionen entwickeln und erhält Singulett-s-Wellen (Standardfall), Singulett-d-Wellen, Triplett-p-Wellen usw. (Abb. 1). Die Reichweite der Paarkorrelationen (für $T \rightarrow 0$) ist die intrinsische Kohärenzlänge ξ . Für $T \rightarrow T_c$ divergieren Kohärenzlänge ξ und Eindringtiefe λ des Magnetfeldes. Ihr Verhältnis, der Ginsburg-Landau-Parameter $\kappa = \lambda/\xi$ bleibt dabei konstant. Für Typ-I-Supraleiter gilt $\kappa < 1/\sqrt{2}$, für Typ-II-Supraleiter gilt $\kappa > 1/\sqrt{2}$.

Die Erforschung der Supraleitung ist nicht nur ein besonders schönes Beispiel für die enge und fruchtbare Wechselwirkung zwischen Theorie und Experiment in der Physik, sie hat auch in bemerkenswerter Weise auf andere Gebiete der Physik ausgestrahlt. Der BCS-Theorie ähnliche Theorien werden heute in der Kern- und Teilchenphysik verwendet. Die Theorie der Phasenübergänge von V. L. Ginsburg und L. D. Landau – entwickelt zur Beschreibung des Übergangs zum supraleitenden Zustand – ist heute ein Standardwerkzeug in der statistischen Physik. Außerdem geht der supraleitende Übergang einher mit der spontanen Brechung einer kontinuierlichen Symmetrie, der globalen Eichsymmetrie $U(1)$, der die Phase der komplexen Wellenfunktion entspricht. Die messbaren Eigenschaften sind nicht mehr von dieser Phase unabhängig. Das theoretische Verständnis des supraleitenden Zustands hat in den 60er Jahren die Eichfeldtheorien der Teilchenphysik wesentlich befruchtet.

Die Hochtemperatur-Supraleiter

Was sind nun die herausragenden Eigenschaften der neuen Supraleiter auf der Basis von Kupferoxiden? (Zu einem frühen Resümee in den Physikalischen Blättern siehe [3].) Hier sind zunächst die hohen Sprungtemperaturen T_c zu nennen. Abbildung 2 zeigt die 1986 einsetzende unglaubliche Rasanz der Entwicklung. Schon das erste System $(\text{La,Ba,Sr})_2\text{CuO}_4$ zeigt eine Steigerung von 50 % gegenüber dem früheren Rekordhalter Nb_3Ge . Nur kurze Zeit später übertrafen die T_c -Werte des nächsten Systems $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ die Temperatur des flüssigen Stickstoffs. Damit verknüpft waren enthusiastische Erwartungen in Richtung von Anwendungen der Hochtemperatur-Supraleiter. Es folgte die Entdeckung der Bi-, der Tl- und der Hg-Kuprat-Supraleiter. In letzteren wurden die bisher höchsten T_c -Werte beobachtet: 134 K unter Normalbedingungen [4] und 164 K bei einem Druck von etwa 30 GPa [5]. Für die Anwendungen der Hochtemperatur-Supraleiter sind

neben T_c jedoch auch weitere Werte entscheidend. Dies ist einmal die kritische Stromdichte j_c , für die bei tiefen Temperaturen Werte von maximal 10^7 – 10^8 A/cm² vorhergesagt werden. Werte von 10^7 A/cm² wurden in einkristallinen Filmen aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ auch tatsächlich gemessen. Schließlich sind die kritischen Magnetfelder weitere wichtige Größen für die Anwendung.

Da die Hochtemperatur-Supraleiter stark anisotrop sind, sind auch alle diese Größen stark anisotrop. In allen Kuprat-Hochtemperatur-Supraleitern existieren als wichtige Strukturelemente CuO_2 -Ebenen, die durch Blockschichten getrennt sind. Abbildung 3 zeigt dies exemplarisch für den ersten Hochtemperatur-Supraleiter $(\text{La,Ba,Sr})_2\text{CuO}_4$. Parallel zu den Ebenen sind die kritischen Magnetfelder $H_{c1}^{\parallel} \sim 0,015$ – $0,025$ T und $H_{c2}^{\parallel} \sim 650$ T. Senkrecht zu diesen Ebenen ergeben sich die Werte $H_{c1}^{\perp} \sim 0,07$ – $0,09$ T und $H_{c2}^{\perp} \sim 120$ T. Für die Eindringtiefe λ und die bemerkenswert kleinen Kohärenzlängen ξ wurden die ebenfalls sehr anisotropen Werte $\lambda^{\parallel} \sim 6000$ Å, $\lambda^{\perp} \sim 1500$ Å sowie $\xi^{\parallel} \sim 20$ Å, $\xi^{\perp} \sim 3$ Å bestimmt. Wir haben es also mit einem extremen Typ-II-Supraleiter zu tun, der zudem extrem anisotrop ist.

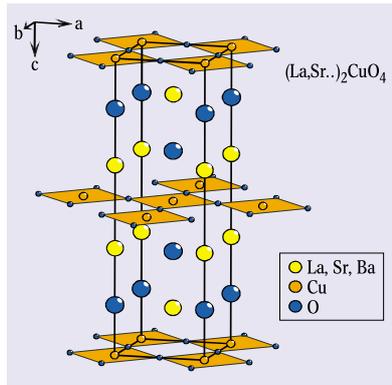


Abb. 3: Struktur des Hochtemperatur-Supraleiters $(\text{La,Ba,Sr})_2\text{CuO}_4$. Allen Hochtemperatur-Supraleitern gemeinsam sind die CuO_2 -Ebenen und die Blockschichten (in diesem Fall die $(\text{La,Ba,Sr})_2\text{O}_2$ Schichten).

In den CuO_2 -Schichten findet man im undotierten Fall eine starke

antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Cu-Ionen, welche unter einigen 100 K zu einer langreichweitigen Ordnung führt. Bedingt durch starke Korrelationseffekte ist die Verbindung in diesem Fall ein Isolator. Mithilfe der Blockschichten lassen sich in den CuO_2 -Ebenen zusätzliche Löcher (neben den schon vorhandenen Löchern an den zweiwertigen Kupferplätzen) oder Elektronen erzeugen. Bei La_2CuO_4 erreicht man z. B. eine Lochdotierung, indem man das dreiwertige La in den La_2O_2 -Blockschichten durch zweiwertiges Sr oder Ba ersetzt. Erst diese Ladungsträger machen das Material leitfähig und verursachen die Supraleitung bei tiefen Temperaturen. Sowohl für p- als auch für n-Dotierung der CuO_2 -Ebenen verschwindet mit zunehmender Dotierung die langreichweitige antiferromagnetische Ordnung und es folgt ein Bereich der Hochtemperatur-Supraleitung (Abb. 4). Das Phasendiagramm für n-dotierte Systeme ist nicht völlig symmetrisch zu dem der p-dotierten: Der antiferromagnetische Bereich erstreckt sich zu deutlich höheren Dotierungskonzentrationen. Insbesondere auf der Seite der p-Dotierung ist das Phasendiagramm in Wirklichkeit wesentlich komplizierter als in Abb. 4 dargestellt. Zum einen verschwindet die langreichweitige antiferromagnetische Ordnung schon bei einer Dotierung von 3 %, aber trotzdem bleiben antiferromagnetische Fluktuationen, die sich z. B. mit unelastischer Neutronenstreuung beobachten lassen, noch im supra-

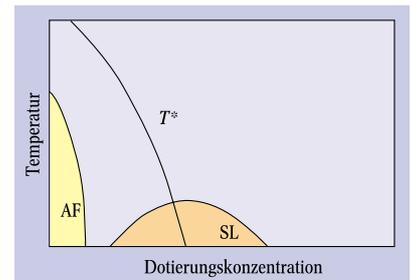


Abb. 4: Die Eigenschaften der Kuprate hängen, neben der Temperatur, stark von der Dotierungskonzentration ab. Das schematische Phasendiagramm der p-dotierten Kuprate zeigt neben dem supraleitenden Bereich (SL) den für das Verständnis dieser Supraleiter wesentlichen antiferromagnetischen Bereich (AF). Unterhalb der dotierungsabhängigen Temperatur T^* existiert in der normalleitenden Phase die sog. Pseudo-Energielücke, die die Eigenschaften der Kuprate wesentlich beeinflusst.

leitenden Bereich erhalten. Vielfach wird vermutet, dass gerade diese antiferromagnetischen Fluktuationen zur Hochtemperatur-Supraleitung führen könnten. Zum anderen wird nicht nur im supraleitenden Bereich eine Energielücke beobachtet, sondern auch im nicht-supraleitenden Bereich zwischen T_c und einer Temperatur T^* . Diese so genannte Pseudoenergielücke beeinflusst die seltsamen Eigenschaften der Hochtempera-

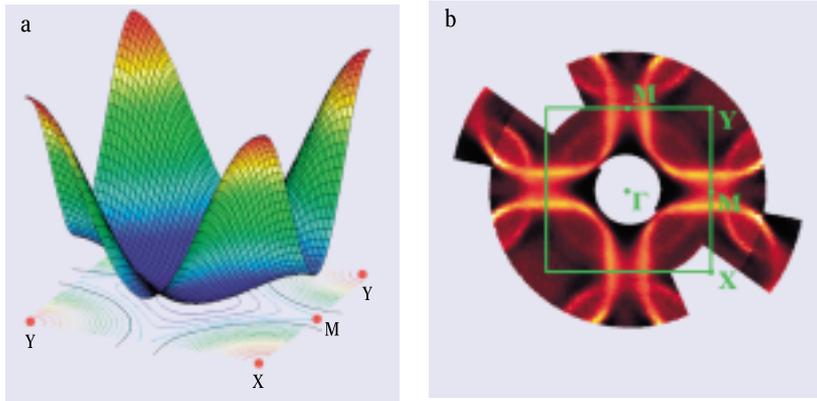


Abb. 5:
 ► a) Schematische Bandstruktur einer CuO_2 -Ebene in der Nähe des Fermi-Niveaus. In vertikaler Richtung ist die Energie, in den horizontalen Richtungen sind die Wellenzahlvektoren in der CuO_2 -Ebene aufgetragen. Darunter ist die Projektion der Bandstruktur auf die Ebene abgebildet. Für ein etwa halb-

gefülltes Band ergibt sich die schwarzgestrichelte Fermi-Oberfläche.
 ► b) Die mit winkelaufgelöster Photoemission gemessene Fermi-Oberfläche des Hochtemperatur-Supraleiters $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ stimmt gut mit Rechnungen überein [9].

tur-Supraleiter im normalleitenden Zustand und im Dotierungsbereich unterhalb des höchsten T_c (unterdotierter Bereich) ganz wesentlich. Dazu gehören die für Metalle ungewöhnlichen thermischen Eigenschaften, die optische Leitfähigkeit, die mit Kernresonanz gemessenen Relaxationsraten, die lineare Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes für optimale Dotierung oder auch der temperaturabhängige Hall-Koeffizient.

Möglicherweise lassen sich alle diese seltsamen Eigenschaften auf die Pseudoenergielücke zurückführen. Die Ursache für diese Energielücke ist derzeit aber völlig unklar. Eine mögliche Erklärung wären supraleitende Fluktuationen oder vorgeformte Paare oberhalb von T_c . Andere Erklärungen vermuten eine „versteckte Ordnung“ in diesem Bereich des Phasendiagramms. Das Auftreten der „versteckten Ordnung“ wird erklärt durch inhomogene Ladungsverteilung in Form von Streifen [6], durch alternierende Ströme in der Einheitszelle, die Translationssymmetrie nicht brechen [7], oder durch d-artige Dichtewellen der elektrischen Ladung [8]. In diesem Zusammenhang wird auch häufig vom Auftreten eines quantenkritischen Punktes bei $T^*=0$ in der Nähe der optimalen Dotierung gesprochen. Ein quantenkritischer Punkt ist ein Phasenübergangspunkt zweiter Art bei $T=0$ unter Variation einer Wechselwirkungsstärke. Derartige Punkte trennen Phasen mit verschiedenen Ordnungen. Ganz ähnlich wie bei den normalen Supraleitern, bei denen der Mechanismus für Supraleitung erst klar wurde, nachdem die Eigenschaften im normalleitenden Zustand verstanden waren, könnte die Pseudoenergielücke ein Schlüssel zum Verständnis der Hochtemperatur-Supraleitung sein.

Die elektronische Struktur der Kuprate

Dringen wir noch einen Schritt tiefer in das Phasendiagramm ein. Für die undotierten Proben ist die antiferromagnetische Ordnung in ihren Hauptzügen gut verstanden. Die Spins, die mit Löchern an Cu-Plätzen verbunden sind, wechselwirken miteinander durch eine starke Superaustauschwechselwirkung über die O-Atome. Eine „Ladungstransfer“-Energielücke zwischen O-Valenzband und Cu-Leitungselektronenband bildet sich durch Korrelationseffekte aus, d. h. durch die starke Wechselwirkung von zwei Löchern an einem Kupferplatz. Bei sehr kleiner Dotierung im antiferromagnetischen Zustand sind die Löcher lokalisiert, denn beim Hüpfen von einem Cu-Atom zum antiferromagnetisch eingestellten nächsten müssen sie den Spin der Cu-Atome umdrehen – es entstehen bei der gedachten Bewegung immer mehr frustrierte Spins, was Energie kostet. Erst wenn Fluktuationen die Spineffekte ausheilen, kann sich das Loch wirklich bewegen. Dies wird in winkelaufgelösten Photoemissionsexperimenten (ARPES) beobachtet: Der starken Lokalisierung entsprechend sind die gemessenen Bandbreiten wesentlich kleiner als die durch Bandstrukturrechnungen erhaltenen, sie stimmen aber mit Rechnungen überein, welche die Spineffekte berücksichtigen. Auch der überdotierte Bereich ist gut verstanden. Durch die große Anzahl von Löchern in den CuO_2 -Ebenen spielen Korrelationseffekte eine immer geringere Rolle. Man erhält z. B. in ARPES-Messungen eine Bandstruktur und eine Fermi-Fläche, die mit den Ergebnissen von üblichen Bandstrukturrechnungen übereinstimmen (Abb. 5). Auch die Renormierung der Fermi-Geschwindigkeit in der Nähe der Fermi-Energie durch eine starke Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist gering.

Nur im unterdotierten und im optimal dotierten Bereich ist es schwierig, die elektronische Struktur zu verstehen. Die oben beschriebene Pseudoenergielücke tut sich in diesem Dotierungsbereich vor allem in der Nähe des M-Punktes auf, während sie entlang der Diagonalen Γ -Y nicht auftritt. Außerdem wird in winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie-Messungen bei tiefen Temperaturen (vermutlich unter T^*) eine starke Renormierung der Fermi-Geschwindigkeit beobachtet [11]. Die effektive Masse der Löcher ist gegenüber Bandstrukturrechnungen um einen Faktor zwei erhöht. Ob diese Erhöhung durch Elektron-Phonon-Kopplung oder durch eine Kopplung an Spinanregungen hervorgerufen wird und ob diese Renormierung überhaupt

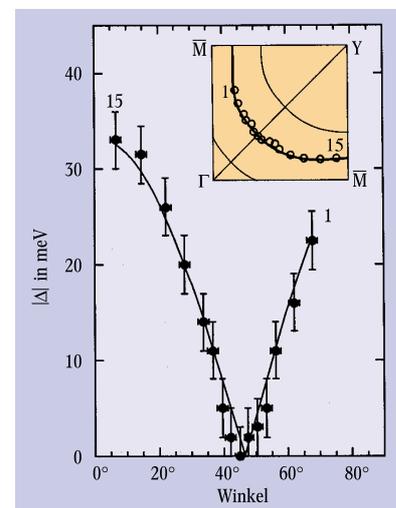


Abb. 6:
 Die Energielücke der Supraleitung von $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ weist die für d-Wellen-Symmetrie charakteristische Nullstelle auf. Gemessen wurde als Funktion des Winkels entlang der Fermi-Oberfläche (siehe Einschub) mit winkelaufgelöster Photoemission bei $T = 15 \text{ K}$ [10].

etwas mit dem Mechanismus für die Hochtemperatur-Supraleiter zu tun hat, ist zurzeit heftig umstritten.

Die Supraleitung der Kuprate

Kommen wir nun zum supraleitenden Zustand der dotierten Kuprate. Ist dies ein völlig neuer Grundzustand oder handelt es sich, wie anfangs geglaubt, um einen konventionellen Supraleiter mit großer Anisotropie, welcher durch Elektron-Phonon-Kopplung bewirkt wird? Schon sehr bald zeigte sich, dass in den Hochtemperatur-Supraleitern die Flussquanten auch mit zwei Elektronenladungen verknüpft sind – dass also ebenfalls Cooper-Paare vorliegen [12]. Aus Experimenten zum Josephson-Effekt wurde klar, dass es sich bei der Hochtemperatur-Supraleitung ebenfalls um einen makroskopischen Quantenzustand handelt. Kernresonanz-Untersuchungen ergaben, dass die Cooper-Paare in einem Singulett-Zustand vorliegen. Der Ordnungsparameter muss also s-Wellen- oder d-Wellen-Symmetrie in zwei Dimensionen aufweisen. Im Gegensatz zu den normalen Supraleitern, in denen s-Wellen-Symmetrie gefunden wird, d. h. in denen der Ordnungsparameter entlang der Fermi-Oberfläche das Vorzeichen nicht ändert, wird bei den Hochtemperatur-Supraleitern ein anderes Verhalten beobachtet. Hier zeigten SQUID-Messungen [13], dass d-Wellen-Symmetrie vorliegt, d. h. das Vorzeichen des Ordnungsparameters wechselt entlang der Fermi-Oberfläche. Winkelaufgelöste Photoemissionsmessungen unterstützen diese Resultate. Obwohl diese Methode nicht das Vorzeichen des Ordnungsparameters bestimmen kann, erlaubt sie es doch, direkt die Größe der Energielücke entlang der Fermi-Oberfläche zu vermessen. In Übereinstimmung mit dem Bild der d-Wellen-Symmetrie wird eine maximale Energielücke in der Nähe der M-Punkte und eine verschwindende Energielücke an den Schnittpunkten mit den Diagonalen beobachtet (Abb. 6). Es ist bemerkenswert, dass dieselbe Symmetrie auch für die Pseudoenergielücke gefunden wird.

Derzeit deuten eine ganze Reihe von Experimenten darauf hin, dass wir es bei den Kupraten mit einem unkonventionellen Supraleiter mit d-Wellen-Symmetrie zu tun haben. Nur welche Wechselwirkung zu der Paarung der Leitungselektronen führt, ist bisher völlig unklar. Hier werden eine Reihe von Szenarien diskutiert. Die meisten Autoren sind sich einig, dass die Elektron-Phonon-Wechselwirkung allein nicht ausreicht, die hohen T_c -Werte zu erklären. Andererseits ist die Elektron-Phonon-Wechselwirkung immer präsent. Neben den schon genannten Spinfluktuationen, für die manches spricht, kommen – hier nur stichpunktartig aufgezählt – Bipolaronen, 2-dimensionale akustische Plasmonen (eher unwahrscheinlich, da stark gedämpft), Jahn-Teller-d-d-Exzitonen am Kupfer (der gedankliche Ausgangspunkt von Bednorz und Müller für ihre Suche) und sogar Anyonen (durch Tunnelexperimente mit normalen Singulett-gepaarten Supraleitern aber eher ausgeschlossen) in Frage. Offen ist auch noch, ob wie bei einem BCS-Supraleiter die Paare nur im Kondensat gebildet werden, oder ob vorgeformte Paare bei T_c kondensieren. Die bereits erwähnten Streifen könnten die Koexistenz der Spinfluktuationen mit optimal dotierten Gebieten vermitteln sowie auch polaronische Effekte verstärken. Was die Elektronenzustände betrifft, so wurde eine mögliche van-Hove-Singularität an der Fermi-Energie verworfen, da sie zu einer verstärkten Coulomb-Abstoßung führt. Die experimentell ge-

fundene van-Hove-Singularität einige 10 meV unterhalb der Fermi-Energie könnte aber eine Rolle spielen.

Perspektiven für die Anwendung

Neben der spannenden Physik entstand das große Interesse an der Hochtemperatur-Supraleitung durch große Erwartungen an Anwendungen, die bis zu einer Revolution der Elektrotechnik gingen. Hierfür reicht es aber nicht, einen tollen physikalischen Effekt zu haben, sondern es müssen auch leistungsfähige Werkstoffe zur Verfügung stehen. Für den Bereich der Kryoelektronik, die u. a. SQUIDS, Hochfrequenz-Bauelemente und Verbindungsleitungen in der Computertechnik umfasst, war dies schon zu Beginn der 90er mit den qualitativ hervorragenden dünnen Schichten und Schichtsystemen der Fall [14]. Doch gesellschaftliche und technologische Entwicklungen ließen den Markt für entsprechende Produkte schrumpfen. So fielen die SQUIDS in medizinischen Geräten der Kostenreform im Gesundheitswesen zum Opfer, das Ende des Kalten Krieges verringerte die Nachfrage nach neuen und teuren Hochfrequenz-Bauteilen und die Leistungsexplosion in der Halbleitertechnik machte auch hier supralei-

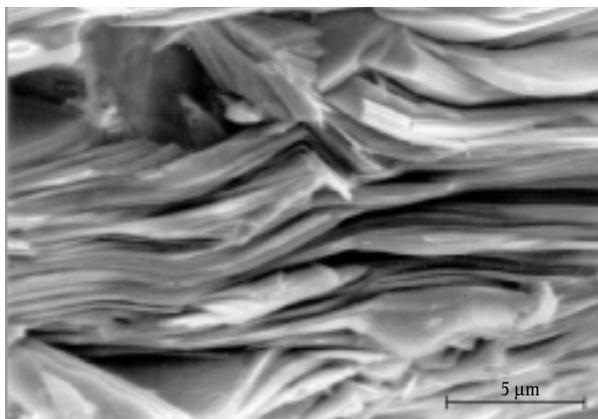


Abb. 7: Ein plättchenförmiges Gefüge von BSCCO weist nach dem Walzen die für einen Stromleiter notwendige Textur auf, bei der die c-Achsen aller Kristallite im Wesentlichen parallel sind.

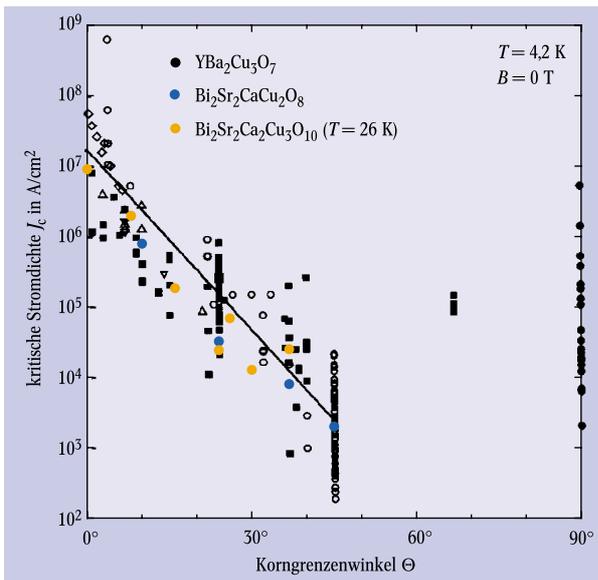


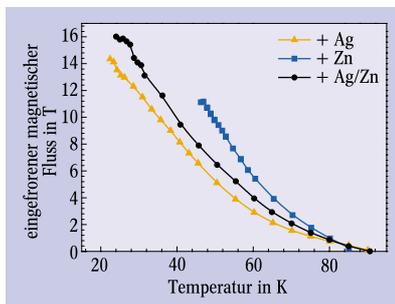
Abb. 8: Die kritische Stromdichte hängt stark von dem Verkipfungswinkel der Korngrenze von bi-kristallinen YBCO-Schichten ab. Daher muss für eine gute Stromleitung auch innerhalb der (a,b)-Ebenen eine Textur vorliegen. (Bi2212: [16], YBCO: [17], Bi2223: [18])

tende Elemente überflüssig. Allerdings stieg in den letzten Jahren wegen der Handy-Welle das Interesse an supraleitenden Hochfrequenz-Bauelementen wieder. Ganz anders stellt sich die Situation bei Anwendungen der Energietechnik (Stromkabel, Elektromotoren, Strombegrenzer, Transformatoren), der Energiespeicherung oder neuartigen Möglichkeiten des berührungsfreien Transports dar. Hier existiert ein starker „Mar-

ket-Pull“, aber die benötigten Werkstoffe sind (noch) nicht in ausreichender Qualität und Handhabbarkeit vorhanden.

Was sind die Probleme, die im Hinblick auf Werkstoffe aus Hochtemperatur-Supraleitern zu lösen sind? Überwiegend sind sie zurückzuführen auf die Kristallstruktur, die einen guten Stromfluss nur innerhalb der (a,b)-Ebenen zulässt (vgl. Abb. 3). Für einen langen Stromleiter ergibt sich sofort, dass die beste Leiterform ein hochtexturiertes Band ist, bei dem die (a,b)-Ebenen in der Bandebene liegen und entsprechend die c-Achse senkrecht zur Bandebene steht. Wie dies zu erreichen ist, ergibt sich wiederum aus der Kristallstruktur der beiden Verbindungen, YBCO und BSCCO(2223), die zurzeit für technische Anwendungen bei 77 K diskutiert werden. Bei BSCCO grenzen zwei Einheitszellen jeweils mit BiO-Schichten aneinander. Diese sind durch eine van-der-Waals-Bindung nur schwach aneinander gekoppelt. Diese Verbindung lässt sich zum Beispiel durch Walzen verformen, wobei die schwach gebundenen Ebenen aufeinander abgleiten – ganz ähnlich wie bei Graphit. Hierbei entsteht ein plättchenförmiges Gefüge mit einer guten c-Achsen-Textur (Abb. 7). Anders bei YBCO; hier gibt es keine schwach gebundenen Ebenen, sodass eine Verformung nicht hilft. Als Ausweg zur Bildung hochtexturierter Bänder bleiben hier zurzeit nur Dünnschichtverfahren. Allerdings reicht eine c-Achsen-Textur noch nicht aus, da sich der Supraleiter über größere Längen aus vielen Körnern zusammensetzt. Stoßen zwei Körner aneinander, so behindert die dazwischenliegende Korngrenze den Stromtransport. Dies wurde bei IBM mit eindrucksvollen Versuchen an heteroepitaktisch abgeschiedenen YBCO-Schichten auf bi-kristallinen Substraten aufgezeigt [15]. Abbildung 8 zeigt die Abhängigkeit der kritischen Stromdichte vom Verkippungswinkel der jeweiligen a-Achse an der Korngrenze. Hieraus ergibt sich, dass das Gefüge nur Kleinwinkel-Korngrenzen mit einem Verkippungswinkel unter ca. 8°

Abb. 10: In schmelztexturisiertem YBCO eingefrorenes Magnetfeld (Remanenz) in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Remanenz ist um einen Faktor 10 größer als für herkömmliche Dauermagnete [20].



auch eine Textur innerhalb der (a,b)-Ebenen (in-plane-Textur) vorliegen, woraus sich eine biaxiale Textur ergibt. Bei den mittels Dünnschichtverfahren präparierten YBCO-Schichten ist dies streng einzuhalten, während bei BSCCO viele c-Achsen-orientierte Plättchen übereinander liegen, sodass die Großwinkel-Korngrenzen mit ihrer starken Störung des Gitters auch durch Ausweichen in darüberliegende Plättchen

überwunden werden können (die geringen Stromdichten entlang der c-Achse werden dabei durch die große zur Verfügung stehende Fläche kompensiert).

So vorteilhaft die BiO-Ebenen der BSCCO-Kristallstruktur für die Bildung der c-Achsen-Textur sind, so negativ sind sie für die Verankerung der Flusslinien bei Anwendungen in äußeren Magnetfeldern. Durch sie beträgt der Abstand der die Supraleitung tragenden CuO₂-Tripelebenen in übereinander gestapelten Einheitszellen 12 Å. Wegen der kurzen Kohärenzlänge entlang der c-Achse zerfallen dadurch die Flusslinien in einzelne „Pancake-Vortices“, die durch Defekte im Kristallgitter nur schwer verankert werden können. In Gegenwart äußerer Felder ist dadurch bei 77 K kein nennenswerter Stromtransport mehr möglich. Daher lassen sich die BSCCO-Leiter (bei 77 K) prinzipiell nicht für Magnetfeld-Anwendungen einsetzen. (Bei Temperaturen unterhalb 30 K gilt dies nicht mehr.) Für übereinander gestapelte YBCO-Einheitszellen beträgt der Abstand der CuO₂-Doppelebenen nur 7,5 Å, was nicht zur Aufspaltung der Flusslinien ausreicht. Somit lassen sich die Flusslinien auch bei 77 K durch Kristalldefekte effektiv verankern. Für die Materialauswahl ergibt sich demnach, dass sich BSCCO-Leiter durch Verformung leicht in großen

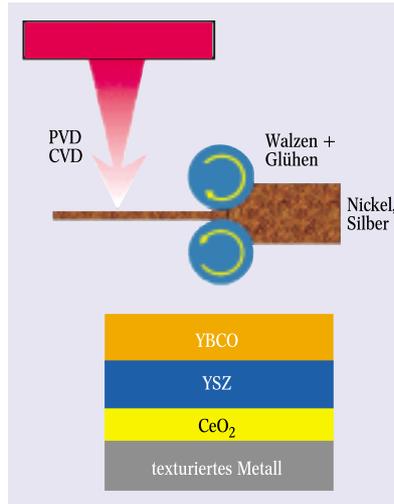


Abb. 9: Für YBCO-Bandleiter werden Pufferschichten sowie die YBCO-Schicht auf einem zuvor biaxial texturierten Metallband abgeschieden.

Längen herstellen lassen, aber bei 77 K nur Anwendungen ohne äußere Magnetfelder in Frage kommen, während bei Gegenwart äußerer Magnetfelder das schwieriger herzustellende YBCO eingesetzt werden muss.

Fortschritte bei der Werkstoffentwicklung

Um thermische Stabilität zu gewährleisten, wird bei technischen Supraleitern das supraleitende Material immer in eine normalleitende Matrix hoher Leitfähigkeit eingebettet (Multifilament-Leiter). Für BSCCO-Bandleiter füllt man daher Pulver dieser Materialien in Silber- oder Silberlegierungsrohre. Die Pulver/Rohrverbunde werden durch Ziehen zu Drähten umgeformt, die in einem weiteren Silber- oder Silberlegierungsrohr gebündelt und in dieser Konfiguration zunächst ebenfalls zu einem Draht gezogen und schließlich zu einem flachen Band gewalzt werden. Durch eine thermomechanische Behandlung der Bänder entsteht ein dichtes, stark texturiertes Gefüge der supraleitenden Phase. So werden Leiter hergestellt, die bis zu einem Kilometer lang sind und in denen über die gesamte Länge durchgehende etwa 10 µm dicke supraleitende Filamente in einer Silbermatrix eingebettet sind. Ohne äußeres Magnetfeld können diese Leiter bei Temperaturen von 77 K Stromdichten (Stromstärke pro Gesamtquerschnitt des Leiters) von bis zu 12 kA/cm² verlustlos tragen.

Um YBCO-Bandleiter mit der erforderlichen biaxialen Textur herzustellen, werden Dünnschicht-Depositionsverfahren eingesetzt. Als Substrat dienen dünne Metallbänder (Ni, Ni-Legierungen oder Ag), die durch Walzen und eine Rekristallisationsglühung die gewünschte Textur erhalten. Auf das texturierte Band wer-

den keramische Pufferschichten und auf diesen wiederum eine YBCO-Schicht unter Bedingungen abgeschieden, die dazu führen, dass die Textur des Metallbandes auf die nachfolgenden Schichten übertragen wird (Abb. 9) [19]. Einer YBCO-Schicht kann auch auf untexturierten Metallbändern die gewünschte Textur aufgeprägt werden. Dazu scheidet man die keramische Pufferschicht auf dem Metallband ab, während ein schräg auftreffender Ionenstrahl auf die sich bildende Schicht einwirkt. Als Abscheidungsverfahren kommen die Laserablation, das Sputtern, CVD-Verfahren (Gasphasenabscheidung) und neuerdings auch die chemische Abscheidung metallorganischer Verbindungen aus der Lösung zur Anwendung. Mehrere Gruppen haben Bänder von ein bis zwei Meter Länge mit einer supraleitenden Schicht hergestellt, in der Stromdichten von 2×10^5 bis 10^6 A/cm² (bei 77 K, im Eigenfeld) erreicht wurden.

Da sich die Entwicklung langer Leiter aus YBCO offenbar schwierig gestaltet, erscheint es sinnvoll, darüber nachzudenken, ob nicht ein Massivmaterial die geeignete Form für keramische Werkstoffe ist. Aber auch hier muss gelten, dass der Strom in der (a,b)-Ebene fließt und nicht von Großwinkel-Korngrenzen behindert wird. In letzter Zeit gelang es, solche Proben mit Abmessungen von 50 mm Durchmesser und ca. 30 mm Höhe durch „Schmelztexturierung“ in hoher Qualität herzustellen. In ihnen lässt sich magnetischer Fluss dauerhaft verankern bzw. „einfrieren“. Somit haben sie eine Remanenz, die sie (analog zu den üblichen Dauermagneten) zu supraleitenden Permanentmagneten machen. Erstaunlich ist dabei die Höhe der Remanenz: mit 16 T (bei 24 K) (Abb. 10) ist sie um mehr als den Faktor 10 größer als für herkömmliche Dauermagnete (1,5 T). Da magnetische Kräfte und magnetisch gespeicherte Energie quadratisch zur Remanenz sind, stehen somit Kräfte und Energie zur Verfügung, die um zwei Größenordnungen größer sind als alles für Dauermagnete bisher bekannte – allerdings bei Kühlung. Damit sollten völlig neuartige, bisher mangels Realisierungsmöglichkeit nie angedachte Systeme der Elektrotechnik möglich werden. Ein Beispiel ist die berührungslose magnetische Lagerung, etwa von Schwungrädern für die Energiespeicherung oder von Wellen in Motoren und Zentrifugen mit hoher Drehzahl. Da die Verankerung der Flusslinien im Supraleiter eine intrinsische Stabilität im Magnetfeld gewährleistet, ist keinerlei aktive Regelung nötig. In gleicher Weise lässt sich eine berührungs- und abriefreie magnetische Lagerung in linearen Transportsystemen, z. B. in Reinräumen der Halbleiterindustrie, realisieren. Ein solches Transportsystem ist „spielerisch“ in dem Foto am Anfang dieses Artikels veranschaulicht, das eine unter der Magnetschiene frei schwebende, nur vom Magnetfeld gehaltene Lokomotive, ausgestattet mit supraleitenden Permanentmagneten, zeigt.

Die eindrucksvollen Fortschritte in der Entwicklung von Hochtemperatur-Supraleiterwerkstoffen, die erst durch das allmähliche Wachsen des physikalischen Verständnisses in den letzten Jahren möglich wurden, berechtigen zur Erwartung, dass uns bis zum Ende dieses Jahrzehnts ein Durchbruch in der industriellen Anwendung der Hochtemperatur-Supraleitung bevorsteht.

Neben diesen Perspektiven der direkten Anwendung hat die Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleitung in den vergangenen 15 Jahren zu einem erstaunlichen Aufschwung der Festkörperphysik insgesamt geführt. Enorm verbesserte Präparationstechniken und Mess-

methoden und eine Flut neuartiger theoretischer Denkansätze bestimmen das Forschungsgeschehen. Wieder ist eine enge Wechselwirkung zwischen Theorie und Experiment wie in den 30er- bis 60er-Jahren Grundlage der Entwicklungen.

Literatur

- [1] J. G. Bednorz und K. A. Müller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
- [2] W. Buckel, Supraleitung, 5. Aufl., Wiley-VCH Weinheim, 1994.
- [3] H. Rietschel, Phys. Bl., November 1990, S. 419
- [4] A. Schilling et al., Nature **363**, 56 (1993).
- [5] L. Gao et al., Phys. Rev. B **50**, 4260 (1994).
- [6] V. J. Emery, S. A. Kivelson und O. Zachar, Phys. Rev. B **56**, 6120 (1997).
- [7] C. M. Varma, Phys. Rev. Lett. **83**, 3538 (1999).
- [8] S. Chakravarty et al., Phys. Rev. B **63**, 94503 (2001).
- [9] A. A. Kordyuk et al., e-print cond-mat 0104294.
- [10] H. Ding et al., Phys. Rev. B **54**, R 9678 (1996).
- [11] P. V. Bogdanov et al., Phys. Rev. Lett. **85**, 2581 (2000); T. Valla et al., Science **285**, 2110 (1999).
- [12] C. E. Gough et al., Nature **326**, 855 (1987).
- [13] C. C. Tsuei et al., Phys. Rev. Lett. **73**, 593 (1994); J. R. Kirtley et al., Nature **373**, 225 (1995).
- [14] R. Hott, H. Rietschel und M. Sander, Phys. Bl., Mai 1992, S. 355
- [15] D. Dimos et al., Phys. Rev. Lett. **61**, 219 (1988).
- [16] T. Amrein et al., Phys. Rev. B **51**, 6792 (1995).
- [17] H. Hilgenkamp et al., Phys. Rev. B **53**, 14586 (1996).
- [18] A. Attenberger, Dissertation, TU Dresden (2001).
- [19] D. P. Norton et al., Science **274**, 755 (1996).
- [20] G. Fuchs et al., Appl. Phys. Lett. **76**, 2107 (2000).

Die Autoren

Helmut Eschrig ist Wissenschaftlicher Direktor des IFW Dresden. Er hat an der TU Dresden Physik studiert und viele Jahre am Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstoffforschung der Akademie der Wissenschaften der DDR zur Theorie der Elektronischen Struktur und der Elektron-Phonon-Wechselwirkung gearbeitet. Seit 1989 sieht er seine Aufgabe vor allem darin, der traditionsreichen Festkörper- und Werkstoffforschung im Dresdner Raum zu neuer Blüte zu verhelfen.



Jörg Fink hat sich seit seinem Physikstudium in München und Hamburg mit der Elektronenstruktur von Festkörpern beschäftigt. Nach langjähriger Tätigkeit an den Forschungszentren Karlsruhe und Jülich ist er seit 1994 Direktor des Instituts für Festkörperforschung am IFW Dresden und Professor an der TU Dresden. Er beschäftigt sich mit Hochtemperatur-Supraleitern, Übergangsmetallverbindungen, Kohlenstoffnanostrukturen sowie konjugierten Polymeren und Oligomeren.

Ludwig Schultz ist seit 1993 Professor an der TU Dresden und Direktor am IFW Dresden. Seit seinem Physikstudium in Göttingen und der langjährigen Tätigkeit bei Siemens in Erlangen beschäftigt er sich mit Supraleitern und anderen Funktionswerkstoffen. Er war Sprecher des DPG-Arbeitskreises Festkörperphysik und damit Wissenschaftlicher Tagungsleiter der 65. Physikertagung 2001 in Hamburg. Sein besonderes Interesse gilt dem mühelosen Dahingleiten – sei es auf Schnee oder auf Magnetfeldern.

