

Unkonventionelle Supraleitung

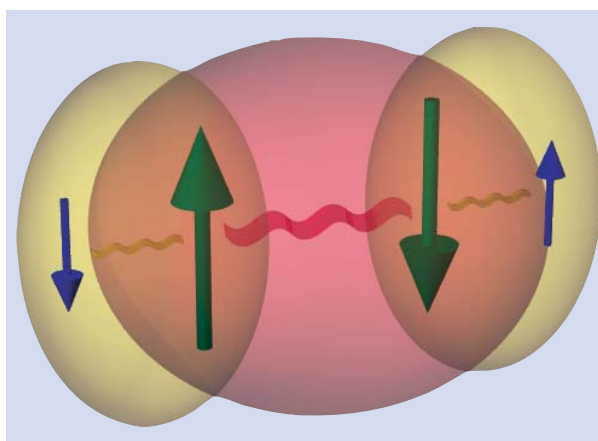
Auch magnetische Anregungen können zu gebundenen Elektronenpaaren führen

Peter Thalmeier, Martin Jourdan und Michael Huth

Bei den konventionellen Supraleitern, wie sie seit 90 Jahren bekannt sind, spielt die Kopplung der Elektronen an die Schwingungsanregungen des Festkörperrgitters eine entscheidende Rolle. Aber eine Frage beschäftigt nicht erst seit der Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleiter all diejenigen, die sich mit den Ursachen der Supraleitung befassen: Gibt es noch andere, nicht mit den Gitterschwingungen assoziierte Kopplungsmechanismen? Seit kurzem lässt sich diese Frage mit „Ja“ beantworten. Interessanterweise ist dieser Nachweis bei der Verbindung UPd_2Al_3 gelungen, die eher am unteren Ende der Temperaturskala, bei $T_c = 2$ K, Supraleitung zeigt. Diese Verbindung gehört zur Klasse der Schwere-Fermionen-Systeme, in der Koexistenz von Supraleitung und Antiferromagnetismus beobachtet wird. Vieles spricht dafür, dass der Mechanismus, der die Supraleitung induziert, auf einer besonderen Art der magnetischen Wechselwirkung basiert: dem Austausch eines magnetischen Exzitons.

Die beiden prominentesten Eigenschaften eines Supraleiters sind das vollständige Verschwinden des elektrischen Widerstandes sowie die spontane Verdrängung eines magnetischen Feldes aus seinem Inneren für Temperaturen und Felder unterhalb materialabhängiger kritischer Werte, T_c und H_c . Bis 1986 lagen die maximal erzielbaren T_c -Werte in ausgewählten Materialklassen bei ca. 25 K. 16 Jahre nach der Entdeckung der Hoch- T_c -Supraleitung in metallischen Oxiden, wie $(\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x)\text{CuO}_4$, durch Klaus Bednorz und Karl-Alex Müller, liegen die Rekordwerte für die kritische Temperatur bei über 130 K. Bednorz und Müller beschäftigten sich damals mit den Metalloxiden, da die in diesen Materialien besonders starke Kopplung der freien Ladungsträger an die Gitterschwingungen, die so genannte *Elektron-Phonon-Kopplung*, eine Anhebung der kritischen Temperatur ermöglichen sollte. Allerdings stellte sich in der Folgezeit heraus, dass die Elektron-Phonon-Wechselwirkung als Ursache der Supraleitung unwahrscheinlich ist. Um die Gründe dafür zu verstehen, müssen wir zunächst ein paar grundlegende Dinge zur Theorie der Supraleitung ein wenig detaillierter erläutern.

Supraleitung als Phänomen ist recht einfach zu erklären, das Verständnis der mikroskopischen Ursache



Die Supraleitung „lebt“ davon, dass sich Elektronen zu Cooper-Paaren zusammenschließen. Wie die Abbildung illustriert, können Spin-Singulett-Paare aus zwei Leitungselektronen (blau) als Folge einer magnetischen Wechselwirkung über lokalisierte Spins (grün) entstehen.

und deren Konsequenzen aber hat 46 Jahre benötigt: von der Entdeckung der Supraleitung im Jahre 1911 bis zur konsistenten mikroskopischen Beschreibung durch die BCS-Theorie 1957. Die BCS-Theorie zeigt, dass die Supraleitung durch Bildung eines Bindungszustandes von Elektronen, den *Cooper-Paaren* entsteht. Alle Cooper-Paare befinden sich in einem quantenmechanischen Zustand mit fester relativer Phase – sie bilden ein *Kondensat*, das durch eine einzige makroskopische Wellenfunktion beschrieben wird. Da sich die Cooper-Paare alle im selben Zustand befinden, kann z. B. kein einzelnes Cooper-Paar durch einen Stoßprozess Impuls aufnehmen, wodurch widerstandsloser Ladungstransport zustande kommt. Anregungen aus diesem Grundzustand sind nur für Energien möglich, die größer als die so genannte Energielücke Δ sind. Diese Anregungen entstehen als Folge des Aufbrechens von Cooper-Paaren, stellen also, ein wenig vereinfacht ausgedrückt, die ursprünglichen Elektronen dar. Die Größe der Energielücke skaliert mit der kritischen Temperatur des Supraleiters. Sie beträgt wenige Zehntel Milli-Elektronenvolt (meV) bis einige meV und ist damit um Größenordnungen kleiner als die Fermi-Energie der Leitungselektronen, die einige Elektronenvolt beträgt.

Die Ursache der Paarbindung ist eine attraktive Wechselwirkung zwischen den Elektronen, über deren Natur die BCS-Theorie selbst keine Aussage macht. Dieser attraktiven Wechselwirkung gilt unser Hauptinteresse. Betrachten wir dazu zunächst deren Ursache in den so genannten konventionellen Supraleitern wie Al, Pb, Nb_3Sn etc. Das sich durch den Kristall bewegende freie Leitungselektronen übt als Folge seiner nega-

Priv. Doz. Dr. Peter Thalmeier, Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, 01187 Dresden; Dr. Martin Jourdan, Priv.-Doz. Dr. Michael Huth, Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 55099 Mainz

tiven Ladung eine anziehende Wechselwirkung auf die positiv geladenen Ionenrümpfe des Gitters aus. Diese werden aus ihrer Ruhelage zum Elektron hin ausgelenkt. Aufgrund der hohen Geschwindigkeit des Elektrons kann die Auslenkung der Bewegung des Elektrons nicht instantan folgen, sondern nur verzögert. Es kommt deshalb zunächst zu einer Anreicherung positiver Raumladung in der ursprünglichen Bahn des Elektrons, anschließend zur Ausbildung einer negativen Raumladung, wenn die Ionenrümpfe zurückschwingen.

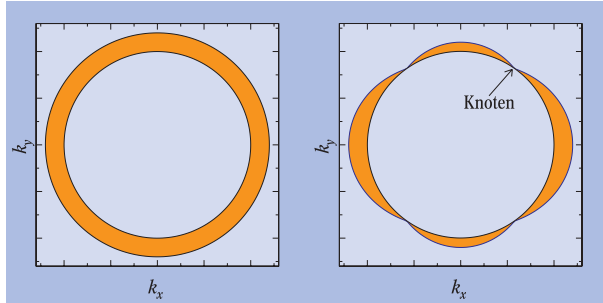


Abb. 1: Schematischer Querschnitt im reziproken Raum bei einer kugelförmig angenommenen Fermi-Fläche. Die Supraleiter-Energielücke entspricht der Differenz zwischen der äußeren und der inneren Kontour (orange).
 ► Links: Die Energielücke ist isotrop, was bei einer phononisch-induzierten Paarwechselwirkung weitgehend der Fall ist.
 ► Rechts: Die Energielücke verschwindet auf zwei Linien (Knotenlinien), d. h. auf vier Punkten in der Querschnittsdarstellung, als Folge eines nicht-konventionellen Paarungsmechanismus. Stark vereinfacht repräsentiert die rechte Abbildung die wahrscheinliche Knotenstruktur im SF-Supraleiter UPd₂Al₃.

Das Elektron hat also eine Gitterschwingung angeregt, bzw. alternativ formuliert, es hat ein Phonon emittiert. Ein zweites Elektron kann, das richtige „Timing“ vorausgesetzt, dieses Phonon absorbieren. Die Absorption geschieht dann mit maximalem Energiegewinn, wenn gerade wieder eine maximale positive Raumladungszone am Ort des zweiten Elektrons entstanden ist. Dieser Energiegewinn entspricht einer attraktiven Wechselwirkung. Die Größe des Retardierungseffektes hängt für den betrachteten Supraleiter davon ab, ob ein Fall von starker Kopplung oder schwacher Kopplung vorliegt. Betrachten wir zunächst den Fall der schwachen Kopplung.

Bei schwacher Elektron-Phonon-Kopplung ist die vom Elektron induzierte Auslenkungsamplitude der Ionenrümpfe klein. Diese können deshalb der Elektronenbewegung nahezu instantan folgen. Im idealisierten Grenzfall tritt keine Retardierung auf, und das ist das Szenario, das der BCS-Theorie zugrunde liegt. Die BCS-Theorie ist also eine Theorie der schwachen Kopplung. Als auf den ersten Blick pathologischen Nebeneffekt dieses Grenzfalls folgt daraus aber auch, dass der Energiegewinn aus der Kopplung der Elektronen an die Ionenrümpfe dann am größten ist, wenn die Elektronen sich zur gleichen Zeit am selben Ort aufhalten. Das verbietet natürlich das Pauli-Prinzip. Gelöst wird dieses Problem in der BCS-Theorie dadurch, dass die beiden Elektronen entgegengesetzten Impuls und Spin haben. Es erweist sich als günstig, den Paarzustand über die Quantenzahlen des relativen Bahndrehimpulses L und des Gesamtspins S der beiden Elektronen zu bezeichnen. Der eben beschriebene Fall der schwachen Kopplung resultiert also in einem Paar-

Experimentelle Methoden

Tunnelspektroskopie

Elektrische Ladungsträger können eine dünne Potentialbarriere zwischen metallischen Elektroden mittels des quantenmechanischen Tunneleffekts durchdringen. Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen energieerhaltenden Prozess ist proportional zur Anzahl der besetzten Zustände in der Elektrode, aus der die Ladungsträger heraus tunneln, und der freien Zustände der Elektrode, in die die Ladungsträger hinein tunneln. Bei einem Normalleiter-Isolator-Supraleiter-Kontakt kann die Zustandsdichte des Normalleiters im relevanten Energiebereich als konstant angenommen werden. Daraus folgt, dass die Messgröße *differenzielle Leitfähigkeit* proportional zur Zustandsdichte des Supraleiters ist, gefaltet mit der Ableitung der Fermi-Funktion. Bei stark koppelnden Supraleitern entstehen zusätzliche Strukturen im Bereich der Energie der zur Cooper-Paarbildung ausgetauschten Bosonen (siehe Abbildung).

Planare Tunnelkontakte bestehen aus zwei metalli-

schen Schichten, die von einer sehr dünnen Isolatorbarriere (etwa zehn Atomlagen) getrennt werden. Die einfachste experimentelle Realisierung eines solchen Kontakts sind zwei metallische gekreuzte Streifen, die von einem Metalloxid (z. B. AlO_x) getrennt werden (siehe Inset Abbildung).

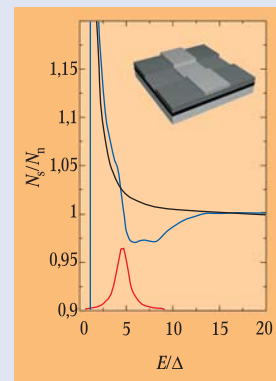
Neutronenstreuung

Neutronen sind elektrisch neutrale Spin-1/2-Teilchen, die ein magnetisches Moment tragen. Sie sind damit hervorragend als Sonde für mikroskopische Magnetfelder geeignet. So hängt in einem Neutronenstreuexperiment die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten eines Streuprozesses von der relativen Orientierung des Neutronenspins und der Spinrichtung des Streuers ab. Streuung tritt ebenfalls durch Wechselwirkung mit dem Kernpotential des Streuers auf. An einem magnetisch geordneten Kristall wird ein monochromatischer Neutronenstrahl also kohärent gestreut und es entsteht ein Beugungsmuster. Oberhalb der magnetischen

Ordnungstemperatur beinhaltet dieses Beugungsmuster nur die Strukturinformation, d. h. die räumliche Anordnung der Atome. Im magnetisch geordneten Zustand sind zusätzlich die Positionen der lokalisierten magnetischen Momente enthalten. So entstehen im Fall einer einfachen antiferromagnetischen

Ordnung mit gegenüber der kristallographischen Einheitszelle verdoppelter magnetischer Einheitszelle, wie es in UPd₂Al₃ der Fall ist, zusätzliche Beugungsreflexe.

Magnetische Anregungen lassen sich mit inelastischer Streuung thermischer oder kalter Neutronen untersuchen. Die Neutronenwelle besitzt in diesem Fall eine mit dem Kristallgitter vergleichbare Wellenlänge bei Neutronenergien unterhalb von 25 meV. Die Emission oder Absorption einer magnetischen Anregung von wenigen meV Energie macht sich somit als verhältnismäßig leicht messbare Energieänderung des Neutrons bemerkbar. Im Experiment wird dazu ein magnetischer Beugungsreflex durch Festhalten des Impulsübertrags des Neutrons auf die Probe ausgewählt und der Energieverlust der kohärent gestreuten Neutronen bestimmt. Bei der Energie der magnetischen Anregung tritt eine Überhöhung der Streuintensität auf, wie in Abbildung 3 zu sehen ist.



Detail der Tunnelzustandsdichte bei starker Kopplung (blaue Kurve) bei Anwesenheit einer dominanten Anregung in der bosonischen Zustandsdichte (rote Kurve). Die schwarze Kurve zeigt im Vergleich die Tunnelzustandsdichte für einen schwach-koppelnden Supraleiter.

zustand ($L=0, S=0$). Aber auch wenn das Pauli-Prinzip in diesem Paarzustand erfüllt ist, bleibt doch ein Faktor unberücksichtigt. Die abstoßende Wechselwirkung der Elektronen wird für einen solchen Zustand einen Energiezuwachs erzeugen, denn die Wellenfunktionen der Elektronen im Cooper-Paar haben einen nicht-verschwindenden Überlapp. Ob dieser Energiezuwachs die attraktive Wechselwirkung als Folge der Elektron-Phonon-Kopplung überkompensiert und damit die Paarbildung verhindert, hängt von vielen subtilen Details dieses „Paarlaufs“ ab. Dazu weiter unten mehr. Zunächst aber noch ein Wort zum Fall der starken Kopplung.

In stark-koppelnden Supraleitern ist die vom Elektron induzierte Auslenkungsamplitude der Ionenrümpfe größer. Diese benötigen also auch mehr Zeit zur Ausbildung der positiven Raumladung in der Elektronenbahn. Ein zweites Elektron kann davon in zweifacher Hinsicht energetisch profitieren: Es sieht eine im Vergleich zur schwachen Kopplung größere positive Raumladung, und das erste Elektron hat sich schon weiter aus dem Bereich dieser Raumladung entfernt. Der Energiegewinn nimmt also zu. Die stark-koppelnden Supraleiter lassen sich im Rahmen der *Eliashberg-Theorie* korrekt beschreiben, die Retardierungseffekte in der Wechselwirkung berücksichtigt. Eine kleine Einschränkung dieser Betrachtung ist noch nötig. Ist die Kopplung besonders stark, sinkt auch die Bewegungsgeschwindigkeit des die Polarisation erzeugenden Elektrons ab. Der eben beschriebene zweite Nutzen bei der Cooper-Paar-Bildung wird dann reduziert. Auch dem trägt die Eliashberg-Theorie Rechnung.

Ob nun starke oder schwache Kopplung vorliegt, in jedem Fall ergibt die theoretische Analyse, dass im Fall einer durch die Elektron-Phonon-Kopplung induzierten Supraleitung der Cooper-Paarzustand ($L=0, S=0$) den größten Energiegewinn bringt. Das ist in den Schwere-Fermionen-Systemen (SF-Systemen) und auch Hoch- T_c -Supraleitern gerade das Problem. In beiden Verbindungsklassen ist der energiesteigernde Effekt der lokalen Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen dann besonders groß, wenn man einen ($L=0, S=0$)-Paarzustand annimmt. Das können wir uns für die hier interessierenden SF-Systeme leicht klar machen. Der Name *Schwere-Fermionen-Systeme* rührt daher, dass aufgrund des Vorhandenseins lokaler magnetischer Momente im Festkörpergitter die Dynamik der Leitungselektronen stark beeinflusst wird. Die Details dieses Mechanismus müssen wir hier nicht diskutieren. Wichtig ist, dass daraus eine drastische Anhebung der effektiven Masse m^* der Leitungselektronen bei tiefen Temperaturen resultiert. Effektive Massen von 100 bis 1000 Freie-Elektron-Massen m_e sind möglich. In UPd_2Al_3 ist die effektive Masse $m^* \approx 70m_e$ [5]. Man spricht in diesem Fall deshalb besser von *Quasiteilchen* als von Elektronen. Ein derartig „beschwertes“ Quasiteilchen hat das Problem, das es sich nach Induktion einer positiven Raumladungszone durch Auslenkung der Ionenrümpfe nicht rechtzeitig genug entfernen kann. Die Energiebilanz für durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung erzeugte ($L=0, S=0$)-Cooper-Paare ist deshalb sehr ungünstig. Da in SF-Systemen dennoch Supraleitung auftritt, stellt sich die Frage, ob diese wirklich auf Elektron-Phonon-Wechselwirkung basiert. Der nächste Abschnitt soll zeigen, dass ganz andere attraktive Mechanismen der Wechselwirkung wirksam sein können, die nicht auf der Polarisation

des Ionengitters basieren. Sie führen uns in das Gebiet der nicht-konventionellen Supraleitung.

Was ist nicht-konventionelle Supraleitung?

Ausgangspunkt der Definition der *nicht-konventionellen Supraleitung* ist die Annahme einer nicht-phononischen Paarwechselwirkung. Diese führt dazu, dass die Paarwellenfunktion mit maximalem Energiegewinn nicht mit dem vorher eingeführten ($L=0, S=0$)-Zustand übereinstimmen muss [2].

Zunächst ist zu klären, wie ein nicht-phononischer Mechanismus zur Bildung von Cooper-Paaren führen kann. Ohne ins Detail zu gehen, soll hier eine Analogie mit dem schon erläuterten Elektron-Phonon-Mechanismus genügen. Die Analogie verwendet das Konzept eines *polarisierbaren Mediums*, dessen Polarisation durch Rückkopplung an den Erzeuger einen Energiegewinn bringt. Bislang war dieses polarisierbare Medium das System der positiv geladenen Ionenrümpfe. Die Po-

Abb. 2: Differentielle Leitfähigkeit dI/dV eines UPd_2Al_3 - AlO_x - Pb -Tunnelkontaktes als Funktion der über den Tunnelkontakt angelegten Spannung V für verschiedene Temperaturen. Bei tiefen Temperaturen ist sie ein Abbild der elektronischen Zustandsdichte eines Supraleiters.

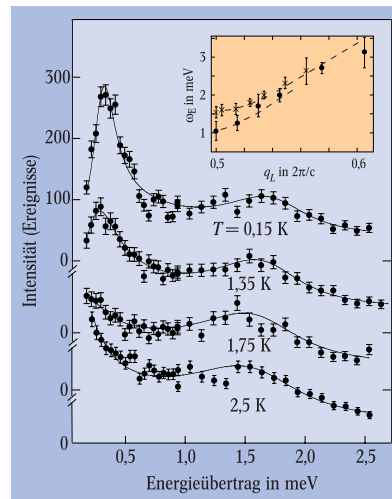
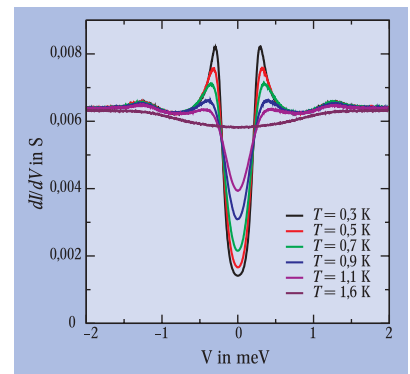


Abb. 3: Intensitätsspektrum der inelastischen Neutronenstreuung als Funktion des Energietransfers ($\hbar\omega$) für verschiedene Temperaturen ($T_c = 1,8$ K) am antiferromagnetischen Wellenvektor $(0\ 0\ 1/2) 2\pi/c$. Für $T=2,5$ K erkennt man eine verbreiterte Exzitonanregung bei 1,5 meV und quasielastische Anregungen der Leitungselektronen ($\hbar\omega < 0,5$ meV). Daraus entwickelt sich bei tiefen Temperaturen (0,15 K) ein Spektrum mit einer Doppelspitze bestehend aus stark wechselwirkenden Anregungen der supraleitenden Quasiteilchen und der magnetischen Exziton. Im Inset ist die errechnete Dispersion der Exzitonon ohne Wechselwirkung als Funktion der Wellenzahl q_L (parallel zu c) aufgetragen, wobei $T=2,5$ K (+) bzw. 0,15 K (•) (N. Sato et al. [7]).

larisation wurde vom System der Leitungselektronen erzeugt, das selbst wiederum aus der Rückkopplung den Energiegewinn bezog. Da außer den Ionenrümpfen und Elektronen im Festkörper nichts vorkommt, gibt es nur zwei weitere Möglichkeiten: Entweder muss das System der Leitungselektronen selbst dieses polarisierbare Medium sein, oder die Ionenrümpfe besitzen noch eine innere Struktur, die polarisierbar ist. Diese innere Struktur ist beispielsweise ein lokales magnetisches Moment. Hier offenbart sich ein qualitativer Unterschied zur phononisch induzierten Paarkopplung. Sowohl der Elektronenspin als auch ein etwaig vorhandenes lokales magnetisches Moment haben Vektorcharakter. Dieser Vektor kann bevorzugt parallel oder antiparallel zum Spin des die Polarisation erzeugenden Elektrons eingestellt sein. Gleiches gilt dann für die

relative Spinstellung zwischen dem Medium und einem zweiten Elektron. Zwischen diesen beiden Elektronen oszilliert die Spinpolarisation des Mediums. Deshalb gibt es zwei Möglichkeiten für die relative Spinstellung der nun gepaarten Elektronen: Findet die Kopplung bevorzugt so statt, dass eine antiparallele Spinstellung eintritt, so fordert das Pauli-Prinzip eine symmetrischen Ortsanteil der Paarwellenfunktion, also einen geraden relativen Bahndrehimpuls (L : gerade, $S=0$). Im anderen Fall einer parallelen Spinstellung, der so genannten Triplett-Paarung, ist die Wellenfunktion notwendigerweise antisymmetrisch bezüglich des orbitalen Drehimpulses. Der Paarzustand ist von der Form (L : ungerade, $S=1$). Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung und des Kristallfeldes kann im Festkörper diese einfache Klassifikation nicht ohne weiteres angewendet werden. Es existiert aber eine äquivalente Klassifikation, in der die Symmetrie des zugrundeliegenden Kristalls in einer geeigneten Darstellung ausgenutzt wird. Die Aussage für die Symmetrie des Paarzustandes ist dann verallgemeinert die, dass er entweder *gerade* (Spin-Singulett) oder *ungerade* (Spin-Triplett) *Parität* gegenüber einer Inversion der Kristallachsen besitzt.

Da die energetisch bevorzugte relative Elektron-Medium-Spinstellung direkt die relative Spinstellung der Elektronen im Cooper-Paar bestimmt, ist die Paarwechselwirkung eine Folge von entweder antiferromagnetischen (für gerade Parität) oder ferromagnetischen (für ungerade Parität) Spinanregungen im Medium. Bei beiden Typen folgt im Allgemeinen, dass die Energielücke der Supraleitung in bestimmten Richtungen auf der Fermi-Fläche verschwindet; sie besitzt eine von der Art und Symmetrie der Wechselwirkung aufgezogene Knotenstruktur, wie schematisch in Abbildung 1 dargestellt. Eine indirekte Analyse dieser Knotenstruktur gelingt beispielsweise über alle Messungen, die auf das Anregungsspektrum des Festkörpers empfindlich sind. Dazu zählen die spezifische Wärme und die Spin-Gitter-Relaxationszeit in der Kernspinresonanz oder die Magnetfeldabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit. Die Existenz von Knotenlinien bzw. Knotenpunkten ist so für alle SF-Supraleiter nachgewiesen worden.

Das Hauptproblem ist mit diesem Nachweis allerdings noch nicht gelöst: Was ist die präzise Natur der Paarwechselwirkung, die zur Knotenstruktur führt, und wie ist deren räumliche Anordnung? Die Tunnelspektroskopie in der supraleitenden Phase ermöglicht es, diese beiden Fragen zu beantworten – wenn sie durchgeführt werden kann. Im hier untersuchten Fall der SF-Systeme haben sich Tunnelexperimente aus materialspezifischen Gründen als äußerst schwierig erwiesen. Für UPd_2Al_3 allerdings gelang es, mit der Verfügbarkeit einkristalliner Dünnschichten mit wohldefinierten Oberflächen einen Durchbruch zu erzielen [3, 4]. Das allein ist zur Analyse einer magnetisch induzierten Paarwechselwirkung noch nicht hinreichend. Vielmehr ist es dazu nötig, auch das magnetische Anregungsspektrum beim Übergang von der normalleitenden in die supraleitende Phase zu studieren. Hier bietet nun UPd_2Al_3 aufgrund seines recht großen geordneten magnetischen Moments über die Methode der magnetischen inelastischen Neutronenstreuung ein offenes Fenster auf das Spektrum der tiefliegenden Anregungszustände. Schauen wir hindurch ...

Experimentelle Ergebnisse – Tunnelspektroskopie und Neutronenstreuung im Paarlauf

Unter den SF-Systemen zählt UPd_2Al_3 mit einer effektiven Masse der Ladungsträger von $m^* \approx 70 m$ zu den leichteren Vertretern [5]. Die Verbindung wird bei $T_c = 2 \text{ K}$ supraleitend. Wie auch andere SF-Verbindungen auf U-Basis zeigt UPd_2Al_3 Koexistenz von Supraleitung und Magnetismus. Sie ordnet bei $T_N = 14,3 \text{ K}$ antiferromagnetisch mit einem magnetischen Moment von $\mu_s = 0,85 \mu_B$. Zum Verständnis der später diskutierten magnetischen Neutronenstreuung ist es nötig, die magnetische Struktur etwas genauer zu kennen. In der hexagonalen Kristallstruktur von UPd_2Al_3 liegen die Momente senkrecht zur kristallographischen c -Achse, d. h. hexagonale ferromagnetisch geordnete Schichten mit alternierend ausgerichteten magnetischen Momenten sind übereinander gestapelt. Somit ist die Periodizität der magnetischen Einheitszelle gegenüber der kristallographischen Zelle verdoppelt und der magnetische Bragg-Vektor ist $\vec{Q} = (0 \ 0 \ 1/2)2\pi/c$.

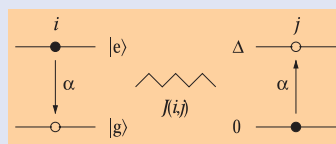
Zur Untersuchung der Supraleiter-Energielücke und des Kopplungsmechanismus ist Tunnelspektroskopie an planaren Kontakten eine besonders geeignete Methode (siehe Infokasten „Experimentelle Methoden“). Die differentielle Leitfähigkeit eines Supraleiter-Isolator-Normalleiter-Tunnelkontakts ist proportional zur Zustandsdichte des Supraleiters. Wenn zwischen den Leitungselektronen und den Bosonen der effektiven Paarwechselwirkung eine starke Kopplung besteht, werden zusätzliche Modulationen auf dieser Tunnelzustandsdichte durch die bei der Cooper-Paarbildung ausgetauschten Bosonen hervorgerufen. Dies erlaubt einen Rückschluss auf deren Energiespektrum. Bei der Verbindung UPd_2Al_3 gelang es, dünne einkristalline Schichten, die epitaktisch in (001)-Orientierung auf $\text{LaAlO}_3(111)$ wachsen, abzuschneiden. Somit konnten Tunnelkontakte aus einer UPd_2Al_3 -Schicht, einer AlO_x -Isolatorbarriere und einer Blei-Gegenelektrode realisiert werden. Durch die Wahl des konventionellen stark koppelnden Supraleiters Blei als Gegenelektrode ist es möglich, die Qualität der Tunnelkontakte zu überprüfen: Im Temperaturbereich zwischen den beiden kritischen Temperaturen $T_c^{\text{UPd}_2\text{Al}_3} < T < T_c^{\text{Pb}}$ liegt ein Normalleiter-Isolator-Supraleiter-Kontakt vor, und die

Magnetische Exzitonen

Die Abbildung illustriert die Propagation eines magnetischen (Frenkel-) Exzitons. $|g\rangle$ und $|e\rangle$ bezeichnen den Grundzustand und den ersten angeregten Zustand (Anregungsenergie $\Delta \approx 6 \text{ meV}$) der lokalisierten 5f-Elektronen im Kristallfeld. Ein angeregter Zustand am Gitterplatz i zerfällt aufgrund der magnetischen Austauschkopplung zum nächsten Gitterplatz j , wo gleichzeitig eine Anregung aus dem Grundzustand erfolgt. Diese ist somit um einen Gitterplatz propagiert. Die 5f-Elektronen bleiben dabei lokalisiert. Die Energie $\hbar\omega$ einer solcher Anregung hängt vom Wellenvektor \vec{q} ab, d. h. die Anregungen haben eine *Dispersion*. Für das magnetische Exziton ergibt sich

$$\omega_E(\vec{q}) = \Delta - \alpha^2 J(\vec{q})$$

$J(\vec{q})$ bezeichnet die Fourier-transformierte der Austauschkopplung zwi-



Propagation eines magnetischen Exzitons.

schen benachbarten Gitterplätzen $J(i,j)$. Die Austauschkopplung erreicht für den Wellenvektor \vec{Q} der einsetzenden magnetischen Ordnung ihren Maximalwert. Demgemäß muss dafür die Anregungsenergie des magnetischen Exzitons wegen obiger Gleichung minimal werden. Für UPd_2Al_3 ist das für eine Anregung entlang der kristallographischen c -Achse der Fall mit $\hbar\omega_E(\vec{Q}) \approx 1 \text{ meV}$, wie in der inelastischen Neutronenstreuung (s. Inset Abb. 3) und der Tunnelspektroskopie beobachtet wurde.

wohlbekannte Blei-Tunnelzustandsdichte ist für gute Kontakte zu beobachten. Wird nun ein für Blei überkritisches Magnetfeld von $\mu_0 B = 0,3$ T angelegt, so wird die Blei-Elektrode zum Normalleiter. Dieses Feld ist jedoch klein verglichen mit dem oberen kritischen Feld von UPd_2Al_3 von $B_{c2} \approx 3,5$ T. Folglich liegt für $T < T_c^{\text{UPd}_2\text{Al}_3}$ wieder ein Supraleiter-Isolator-Normalleiter-Kontakt vor, und die Tunnelzustandsdichte von UPd_2Al_3 lässt sich direkt messen.

Abbildung 2 zeigt die differentielle Leitfähigkeit eines UPd_2Al_3 - AlO_x -Pb-Kontaktes in Abhängigkeit von der angelegten Spannung. Wie im Infokasten „Experimentelle Methoden“ erläutert, ist die differentielle Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen ein Abbild der elektronischen Zustandsdichte des Supraleiters. Diese besitzt eine Lücke, da das Cooper-Paar-Kondensat nicht beliebig Energie aufnehmen kann. Oberhalb von T_c verschwindet diese Lücke beim Übergang in die normalleitende Phase. Die sich zu höheren Temperaturen schließende Energielücke entlang der kristallographischen c -Richtung von UPd_2Al_3 ist klar zu sehen. Außergewöhnlich ist die bei Spannungen von $V \approx 1,2$ meV auftretende Modulation der Tunnelleitfähigkeit. Wie im Infokasten „Experimentelle Methoden“ illustriert, sind derartige Strukturen typisch für starke supraleitende Kopplung. Die entscheidende Frage ist nun: *Welche bosonische Anregung kann man in diesem Energiebereich finden?* Konventionelle Kopplung an Gitterschwingungen lässt sich eindeutig ausschließen, da diese bei deutlich höheren Energien im Bereich der Debye-Temperatur, von ca. 150 K (= 13 meV), zu erwarten wären. Naheliegender ist nun die Vermutung, dass ein starker Kopplungseffekt der beweglichen Ladungsträger an die Anregungen des Antiferromagneten die beobachtete Leitfähigkeitsmodulation bewirkt. Die Energie von magnetischen Anregungen aber kann mit inelastischer Neutronenstreuung an einkristallinen Volumenproben bestimmt werden (siehe Infokasten „Experimentelle Methoden“). Bei solchen Experimenten wurde das Spektrometer auf den magnetischen Bragg-Reflex $(0\ 0\ 1/2)2\pi/c$ von UPd_2Al_3 positioniert und der Energieverlust der kohärent gestreuten Neutronen gemessen [6]. Abbildung 3 zeigt die Intensität der gestreuten Neutronen in Abhängigkeit vom Energieübertrag. Bereits oberhalb von T_c ist bei einer Energie von $\approx 1,5$ meV ein Maximum in der Streuintensität zu erkennen. Ohne zunächst auf die weiteren Strukturen des Spektrums einzugehen, stellen wir fest, dass diese Anregung offensichtlich im selben Energiebereich wie die bei der Tunnelspektroskopie beobachteten Leitfähigkeitsmodulationen liegt. Damit ist die gesuchte Cooper-Paar-bildende Wechselwirkung der Elektronen gefunden! Es handelt sich um eine Anregung der lokalen antiferromagnetisch geordneten Spins von UPd_2Al_3 .

Ein weiterer äußerst interessanter Aspekt der Ergebnisse der inelastischen Neutronenstreuung ist das Auftreten eines zusätzlichen Streumaximums bei Temperaturen kleiner als T_c , dessen temperaturabhängige Position sich ähnlich wie die supraleitende Energielücke verhält. Dies ist außergewöhnlich, da die kohärent gestreuten Neutronen nur mit den lokalen magnetischen Momenten direkt wechselwirken. Das experimentelle Ergebnis kann jedoch erklärt werden, wenn man die Konsequenzen einer starken Kopplung zwischen den magnetischen Anregungen und den beweglichen Ladungsträgern in UPd_2Al_3 im Detail untersucht.

Ein wenig ins Detail gegangen

Das duale Modell der 5f-Elektronen und die magnetischen Anregungen

Um ein tiefergehendes Verständnis der Verbindung zwischen den Tunnelerperimenten und der inelastischen Neutronenstreuung zu gewinnen, ist es zunächst nötig, sich über die Art der magnetischen Anregungen in UPd_2Al_3 klar zu werden [7]. Ein erfolgreicher Ansatz basiert auf dem *dualen Modell* für die 5f-Elektronen

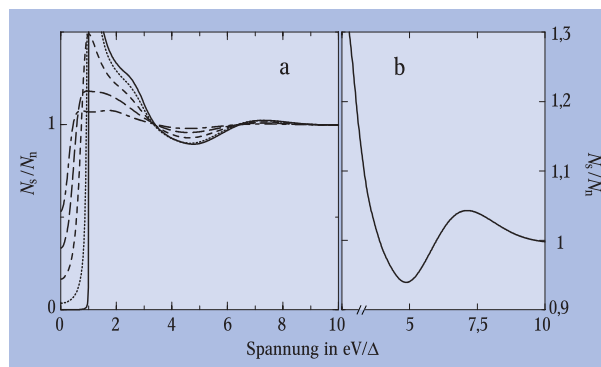


Abb. 4:

Aus einer empirischen Cooper-Paar-Wechselwirkung berechnete Tunnelzustandsdichte N_c/N_n für verschiedene Temperaturen ($T/T_c = 0,25, 0,6, 0,8, 0,9, 0,95$ von oben nach unten bei $eV/\Delta = 2$). V entspricht der angelegten Spannung über dem Tunnelkontakt. Rechts ist ein vergrößerter Ausschnitt gezeigt in dem man die mit dem magnetischen Exziton bei 1 meV verknüpften Strukturen in der Zustandsdichte erkennt.

nen in dieser Verbindung. Dieses geht zunächst von einer $5f^5$ -Konfiguration des Uran-Ions im Kristall aus. Eines der drei 5f-Elektronen wird aufgrund einer starken Hybridisierung mit den frei beweglichen Zuständen im Kristall nahezu vollständig delokalisiert. Die Hybridisierung der anderen beiden 5f-Elektronen hingegen ist sehr viel geringer. Sie befinden sich in lokalisierten Zuständen, die wiederum vom elektrischen Feld erzeugt durch die umliegenden Ionenrümpfe (sog. *Kristallfeld*) beeinflusst werden. Die ursprünglich drei 5f-Elektronen zerfallen also in zwei Untergruppen: einem weitgehend frei beweglichen Elektron und zwei lokalisierten Elektronen. Daher der Begriff *duales Modell*.

Die magnetische Ordnung betrifft unmittelbar nur die zwei lokalisierten 5f-Elektronen. Ihre Wellenfunktion erfährt zunächst aufgrund des Einflusses des Kristallfeldes eine Veränderung gegenüber den atomaren 5f-Wellenfunktionen. Im ersten Schritt wird angenommen, dass das Kristallfeld von punktförmigen Ladungen erzeugt wird. Dann ergibt sich als energetisch günstigster Zustand ein solcher mit verschwindendem magnetischen Moment der 5f-Elektronen. Verfeinert man diese Berechnung durch Berücksichtigung des orbitalen Überlapps mit den nächsten Nachbarn (d. h. Berücksichtigung der *Austauschwechselwirkung*), so folgt, dass der tatsächliche Grundzustand als lineare Kombination des Kristallfeld-Grundzustandes und mindestens eines angeregten Kristallfeld-Zustandes gebildet wird. Das führt zu zwei Konsequenzen: Das Auftreten eines nicht-verschwindenden magnetischen Momentes wird möglich. Dieses Moment tritt nur auf in Verbindung mit dem gleichzeitigen Einsetzen einer magnetischer Ordnung dieser Momente. Der antiferromagnetisch geordnete Zustand in UPd_2Al_3 entsteht deshalb nicht durch eine antiparallele Ausrichtung bereits vorhandener Momente unterhalb der Ord-

nungstemperatur. Vielmehr werden diese Momente erst mit dem Einsetzen der Ordnung *induziert*. Damit dies funktionieren kann, muss die Austauschwechselwirkung eine Mindeststärke besitzen.

Wesentlich ist nun, dass im Unterschied zum normalen Antiferromagneten auch oberhalb der magnetischen Ordnungstemperatur Anregungen vorhanden sind, die sich durch den Kristall von Gitterplatz zu Gitterplatz bewegen können. Dies sind die so genannten *magnetischen Exzitonen*. Ihr Name gründet sich auf eine Analogie zu den so genannten Frenkel-Exzitonen in Festkörpern. Ein Frenkel-Exziton ist ein angeregter Zustand eines einzelnen Atoms, der als Folge der Kopplung zu den Nachbaratomen von Atom zu Atom durch das Gitter springen kann. Die Exzitonen breiten sich als fortschreitende Wellen aus. Eine nähere Erläuterung findet sich im Infokasten „Magnetische Exzitonen“.

Die Cooper-Paar-Kopplung über magnetische Exzitonen

Wichtig für die Cooper-Paar-Wechselwirkung sind dynamische Effekte im System der schweren Quasiteilchen als Folge ihrer Ankopplung an die lokalen magnetischen Momente. Zunächst bewirkt diese Ankopplung eine starke Dämpfung der magnetischen Exzitonen; sie erhalten eine endliche Lebensdauer. Wesentlich ist aber der dazu komplementäre Prozess: *Es findet ein Austausch von magnetischen Exzitonen zwischen den Leitungselektronen statt, der einem retardierten effektiven Potential zwischen ihnen entspricht*. Damit haben wir den anfangs gesuchten Mechanismus einer nicht-phononischen Paarwechselwirkung in UPd_2Al_3 identifiziert.

Viele Aspekte dieser Wechselwirkung entziehen sich noch einer vollständigen theoretischen Beschreibung, doch lassen sich schon jetzt einige Konsequenzen dieser Kopplung identifizieren. Der Ausgangspunkt dafür sind die schon gezeigten Ergebnisse aus der hochauflösenden inelastischen Neutronenstreuung. Als erstes würde man nach dem vorher Gesagten eine Anregung bei der Energie des magnetischen Exzitons erwarten. Die oberhalb von T_c beobachtete inelastische Anregung bei 1,5 meV wird deshalb als eine durch Kopplung an die Leitungselektronen verschobene und verbreiterte Exzitonmode interpretiert. Sie zeigt sich im Tunnelpektrum unterhalb von T_c als Modulation der Leitfähigkeit bei ca. 1,2 meV. Der Einfluss der Leitungselektronen bewirkt außerdem die Existenz weiterer so genannter quasielastischer Anregungen unterhalb von 0,5 meV. Diese sind in der inelastischen Neutronenstreuung weit unterhalb von T_c bei $T = 0,15$ K sichtbar. Die Verschiebung und Verbreiterung der Exzitonanregung ist dann noch stärker, und außerdem wird durch die sich im Supraleiter öffnende Energielücke der Anteil der quasielastisch gestreuten Neutronen ebenfalls zu endlichen Energien bei ca. 0,5 meV verschoben.

Aus dem bisher Gesagten folgt, dass die Tunnelspektroskopie und die inelastische Neutronenstreuung komplementäre Methoden für das Studium von Supraleitung und Magnetismus in UPd_2Al_3 sind. Erstere ist sensitiv auf die beweglichen Quasiteilchen, letztere auf die lokalisierten 5f-Momente. Aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen den beiden Teilen des dualen Modells (bewegliche und lokalisierte 5f-Elektronen) können Anregungen beider „Gruppen“ in jedem der Experimente beobachtet werden. So sieht man in

der inelastischen Neutronenstreuung zusätzlich zu den Exzitonen auch die beweglichen Quasiteilchen. Andererseits sind in der differentiellen Leitfähigkeit des Quasiteilchen-Tunnelstroms klare Strukturen bei einer Energie zu sehen, die den magnetischen Exzitonen entspricht. Diese Situation ist ganz analog zu den klassischen Elektron-Phonon-Supraleitern, in denen Retardierungseffekte das Phonon-Spektrum in der differentiellen Leitfähigkeit sichtbar machen.

Für die Elektron-Phonon-Supraleiter gibt es die schon erwähnte Eliashberg-Theorie zur Berechnung des quantitativen Zusammenhangs zwischen gemessener Tunnelzustandsdichte und dem Frequenzspektrum der Phononen. Kann man auch im vorliegenden Fall der Supraleitung durch magnetische Quanten eine derartige Analyse vornehmen? Dies ist bisher nur in Ansätzen versucht worden, weil es noch nicht möglich ist, ein realistisches effektives Paarpotential für den magnetischen Mechanismus anzugeben. Man kann jedoch auf empirische Weise vorgehen und als Ansatz ein Potential verwenden, das in Energie- und Impulsanteile faktorisiert. Der Energieanteil besitzt ein Maximum der beobachteten Exzitonanregung mit der entsprechenden Linienbreite als Folge der endlichen Lebensdauer des Exzitons. Natürlich hat man mit einem solchen faktorisierten Ansatz keine Möglichkeit, die Impulsabhängigkeit der Anregungslücke des Supraleiters zu berechnen. Man muss sie in diesem Rahmen postulieren und daraus überprüfbare Konsequenzen ableiten. In der verwendeten Tunnelgeometrie tragen nur Quasiteilchen mit Geschwindigkeit parallel zur c-Achse bei. Sofern die Nullstellen der Energielücke abseits der c-Achse liegen, kann deshalb die Tunnelzustandsdichte approximativ aus einer isotropen Eliashberg-Theorie bestimmt werden. Das Resultat einer solchen Analyse ist in Abbildung 4 gezeigt. Ein Vergleich dieser Kurve mit den gemessenen Daten aus Abb. 2 zeigt eine gute Übereinstimmung. Insbesondere ergeben sich im berechneten Spektrum auch die experimentell beobachteten charakteristischen Minimum-Maximum-Anomalien bei einer Spannung, die einer Energie von ca. 1 meV entspricht, also der Anregungsenergie des magnetischen Exzitons.

Aus beiden Experimenten in UPd_2Al_3 kann man daher den bedeutenden Analogieschluss ziehen, dass in der Tat die magnetischen Exzitonen die ausgetauschten Bosonen sind, die zur Bildung von supraleitenden Cooper-Paaren in UPd_2Al_3 führen. Dies ist das erste Beispiel, in dem der Mechanismus der SF-Supraleitung tatsächlich in seiner magnetischen Natur identifiziert wurde. Die magnetischen Quanten bilden deshalb in dieser Verbindung den „Klebstoff“ für die Bildung von Cooper-Paaren aus Elektronen.

Ausblick

Die komplementären experimentellen Techniken der Tunnelspektroskopie und der inelastischen Neutronenstreuung haben es ermöglicht, zum ersten Mal einen nicht-phononischen Mechanismus der Supraleitung auf direkte Weise nachzuweisen. In der Schwere-Fermionen-Verbindung UPd_2Al_3 wird das Potential für die Bildung der Cooper-Paare durch den Austausch magnetischer Exzitonen lokalisierter 5f-Elektronen vermittelt. Die Energielücke der Anregungen des Supraleiters verschwindet auf Linien im \vec{k} -Raum, deren genaue Lage noch nicht sicher bekannt ist. Eine Anwendung des dualen Modells für 5f-Elektronen ist auch auf andere

Schwere-Fermionen-Supraleiter auf Uranbasis denkbar, falls es gelingt, die beiden für UPd_2Al_3 beschriebenen Methoden, insbesondere die Tunnelspektroskopie, ähnlich erfolgreich anzuwenden.

*

Die Autoren danken Dr. Noriaki Sato für seine wichtigen Beiträge im Rahmen der inelastischen Neutronenstreuung.

Literatur

- [1] *N. Grewe* und *F. Steglich* in Handbook on the physics and chemistry of rare earths, Band 14, Kapitel 97, Elsevier, Amsterdam 1991.
- [2] siehe bpsw. *V. P. Mineev* und *K. V. Samokhin* in Introduction to Unconventional Superconductivity, Gordon und Breach Science Publishers, Amsterdam 1999.
- [3] *M. Huth, A. Kaldowski, J. Hessert, T. Steinborn, H. Adrian*, Solid State Commun. **87**, 1133 (1993); *M. Huth, A. Kaldowski, J. Hessert, C. Heske, H. Adrian*, Physica B **199 & 200**, 116 (1994).
- [4] *M. Jourdan, M. Huth, H. Adrian*, Nature **398**, 47 (1999).
- [5] *Ch. Geibel, C. Schank, S. Thies, H. Kitazawa, C. D. Bredl, A. Böhm, M. Rau, A. Grauel, R. Caspary, R. Helfrich, U. Ahlheim, G. Weber* und *F. Steglich*, Z. Phys. B **84**, 1 (1991).
- [6] *N. Bernhoeft, B. Roessli, N. Sato, N. Aso, A. Hiess, G. H. Lander, Y. Endoh* und *T. Komatsubara*, Phys. Rev. Lett. **81**, 4244 (1998).
- [7] *N. K. Sato, N. Aso, K. Miyake, S. Shiina, P. Thalmeier, G. Varelogiannis, C. Geibel, F. Steglich, P. Fulde* und *T. Komatsubara*, Nature **410**, 340 (2001).
- [8] *A. Grauel, A. Böhm, H. Fischer, C. Geibel, R. Köhler, R. Modler, C. Schank, F. Steglich, G. Weber, T. Komatsubara* und *N. Sato*, Phys. Rev. B **46**, 5818 (1992).
- [9] *T. E. Mason* und *G. Aeppli*, Matematisk-fysiske Meddelelser **45**, 231 (1997).

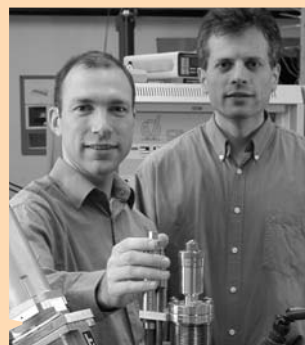
Die Autoren

Peter Thalmeier beschäftigt sich seit seiner Promotion in Darmstadt und der Habilitation in Frankfurt mit der Theorie des Magnetismus und der unkonventionellen Supraleitung in elektronisch stark korrelierten Systemen. Forschungsaufenthalte führten ihn an die Max-Planck-Institute in Stuttgart und Dresden, an die University of California at Berkeley und das ILL Grenoble, bevor er 1997 die Leitung der Theoriegruppe am MPI für Chemische Physik fester Stoffe übernahm.



Martin Jourdan (links) hat 1999 in Mainz über UPd_2Al_3 promoviert und anschließend zwei Jahre als Entwicklungsingenieur in der Automobilindustrie gearbeitet. Mit dem Ziel, über unkonventionelle Supraleitung zu habilitieren, ging er 2001 zurück an die Universität. Unkonventionell ist auch seine Urlaubsbeschäftigung: Reisen in abgelegene Gegenden mit Fahrrad und Zelt.

Michael Huth (rechts) hat sich seit seiner Promotion in Darmstadt den Schwere-Fermion-Systemen verschrieben.



Nach einem Postdoc-Aufenthalt an der Geburtsstätte der BCS-Theorie, der University of Illinois at Urbana-Campaign, habilitierte er sich 2001 in Mainz und erhielt dieses Jahr einen Ruf nach Frankfurt. Ausdauer hat er nicht nur beim Präparieren von Dünnschichten bewiesen, sondern auch bei der Vorbereitung auf den nächsten Marathon.