

Bakkalaureatsarbeit

# Hochtemperatursupraleitung

Scheibelhofer Otto

03. März 2008

Betreut durch Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Enrico Arrigoni

## Inhaltsverzeichnis

1	Einführung				
	1.1	Eigenschaften von Supraleitern	3		
	1.2	Historische Entwicklung	3		
2	Konventionelle und Hochtemperatursupraleitung				
	2.1	Mechanismus der konventionellen Supraleitung	5		
	2.2	Die Energielücke, Herleitung	6		
	2.3	Die Energielücke, Bedeutung	10		
	2.4	Struktur der hochtemperatursupraleitenden Oxide	12		
	2.5	Mögliche Mechanismen der Hochtemperatursupraleitung	13		
	2.6	Das phänomenlogische Potential von Millis, Monien und Pines (MMP)	14		
	2.7	Symmetrieüberlegungen für Supraleiter	17		
	2.8	Experimentelle Hinweise auf die $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie	19		
3	Numerische Betrachtung der Energielücke				
	3.1	Energielückengleichung mit phänomenologischem Potential	22		
	3.2	Wahl der Parameter	23		
	3.3	Numerische Umsetzung	24		
	3.4	Algorithmus	25		
	3.5	Ergebnisse und Interpretation	26		
4	Aktuelle Entwicklung				
	4.1	Theorie der Kuprate	31		
	4.2	Anwendungen für Hochtemperatursupraleiter	32		
5	5 Zusammenfassung				
Li	Literatur				

## 1 Einführung

## 1.1 Eigenschaften von Supraleitern

Supraleiter sind durch zwei grundsätzliche Eigenschaften charakterisiert [1]:

- Der Widerstand eines Supraleiters ist 0, im Rahmen der Messungenauigkeit, bei Temperaturen kleiner als der kritischen Temperatur  $T_C$ , bei der diese Eigenschaft verschwindet. Die Leitfähigkeit ist somit um mindestens 18 Zehnerpotenzen größer, als jene von Kupfer bei Raumtemperatur.
- Das magnetische Feld wird vollstädig aus dem Inneren eines Supraleiters verdrängt, bis zu einer kritischen Feldstärke  $H_C$ , bei der die Supraleitung ebenfalls verschwindet. Dieser Effekt wird nach seinen Entdeckern *Meißner-Ochsenfeld-Effekt* genannt. Tatsächlich ist dies nur für Supraleiter des 1. Typs richtig. Bei Typ 2 Supraleitern dringt das Feld in Form von quantisierten Flussschläuchen in den Supraleiter ein. In den Bereichen der Schläuche gibt es keine Supraleitung, sehr wohl aber noch im restlichen Material. Dadurch ist die kritische Feldstärke sehr viel größer als bei Typ 1 Supraleitern.

Der Meißner-Ochsenfeld-Effekt folgt jedoch nicht unmittelbar aus der Widerstandslosigkeit. [2]

## 1.2 Historische Entwicklung

Die Supraleitung wurde bereits 1911 von Heike Kamerlingh Onnes an Quecksilber entdeckt, nachdem ihm drei Jahre zuvor die Verflüssigung von Helium gelang. Auf ihn geht auch die Bezeichnung "Supraleiter" zurück. Für diese Entdeckung erhielt er 1913 den Nobelpreis. [3]

Im Jahr 1933 wurde von Meißner und Ochsenfeld der perfekte Diamagnetismus von Supraleitern entdeckt. Beide Eigenschaften wurden schließlich 1935 von den Brüdern F. und H. London in den "London-Gleichungen" beschrieben. [4] Sie sagten bereits korrekt die Eindringtiefe  $\lambda$  voraus, jene Schichtdicke in die ein Magnetfeld in einen Supraleiter eindringen kann und Ströme induziert.

Ginzburg und Landau stellten 1950 eine phänomenologische Theorie auf (GL-Theorie), die sehr erfolgreich war und ist, und noch immer zur Beschreibung von Eigenschaften von Supraleitern herangezogen wird. [1]

Eine vollständige mikroskopische Theorie wurde 1957 von Bardeen, Cooper und Schrieffer aufgestellt. Nach ihren Erschaffern hat sie als BCS-Theorie Ruhm erlangt. Sie basiert auf



**Abbildung 1:** Übergangstemperaturen und Entdeckungsjahr ausgewählter Supraleiter aus [1, 2, 7]

der revolutionären Idee der sich durch die Elektronen-Phonen-Wechselwirkung zu Cooper-Paaren verbindenden Elektronen. [5] Im Jahr 1962 wurden die Josephson-Effekte entdeckt. [6]

In einer Länge von 75 Jahren jedoch, war die Supraleitung ein Tieftemperaturphänomen. Wie in Abbildung 1 zu sehen ist, wurde kein Supraleiter mit einer kritischen Temperatur über 25 K gefunden.[2] Die Situation änderte sich schlagartig als Bednorz und Müller 1986 im BaLaCuO-System eine Übergangstemperatur von über 30 K fanden.[8] In kurzer Folge wurden Verbindungen mit immer höherer Übergangstemperatur gefunden und mit der Überschreitung von 77 K, des Siedepunktes von Stickstoff, wurden zahlreiche neue Anwendungsmöglichkeiten machbar. [2]

Die BCS-Theorie kann diese hohen Sprungtemperaturen mit der Elektronen-Phononen-Wechselwirkung nicht erklären. Die Suche nach einer neuen Theorie für diese unkonventionellen Supraleiter ist noch immer nicht abgeschlossen. [4] Auch im Bereich der konventionellen Supraleiter wurden und werden weiterhin große Fortschritte gemacht. Mit MgB<sub>2</sub> wurde 2001 unvermutet ein geläufiges Material als Supraleiter mit einer Sprungtemperatur von 30 K entlarvt. Erwähnenswert sind ebenfalls die neuen Entwicklungen im Bereich der organischen Supraleiter. [2]

## 2 Konventionelle und Hochtemperatursupraleitung

#### 2.1 Mechanismus der konventionellen Supraleitung

Nach der Beschreibung durch die BCS-Theorie lässt sich die Supraleitung anschaulich auf folgende Weise erklären:

Durchquert ein Elektron ein Metallgitter, so kommt es zu einer Polarisation entlang des Elektronenpfades; Die positiv geladenen Atomrümpfe wandern mit einer Zeitverzögerung, die von den Eigenschwingungen des Kristallgitters abhängt, zum Weg des Elektrons, so dass sich ein positiver Ladungsüberschuss bildet, der ein weiteres Elektron anziehen kann. Leon Cooper zeigte, dass sich eine Energieabsenkung ergibt, wenn das zweite Teilchen entgegengesetzten Impuls und Spin hat. Ein Cooper-Paar hat somit Gesamtdrehimpuls, und auch Gesamtspin gleich 0 und kann daher beschrieben werden durch [2]

$$\{\boldsymbol{k}\uparrow,-\boldsymbol{k},\downarrow\}\tag{1}$$

wobei wir anstelle des Impulses den Wellenvektor k verwendet haben. Da die so entstehende Energieübertragung zwischen den Elektronen üblicherweise durch Phononen beschrieben wird (vgl. Abb. 2), spricht man von "Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung via Phononen". Der Abstand zweier Elektronen eines Cooper-Paares, der durch die Koheränzlänge  $\xi_{co}$  beschrieben wird, beträgt im Ortsraum bei konventionellen Supraleitern mehrere hundert Å. [2] Durch die Zusammensetzung von Cooper-Paaren aus zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin, kann man sich ein neues Teilchen mit der Ladung  $-2e^1$  und dem Gesamtspin 0 vorstellen. Dementsprechend gehorcht es der Bose-Statistik und alle Teilchen können im selben Zustand sein. Dadurch kann die Gesamtheit der Cooper-Paare durch eine Wellenfunktion

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi_0(\mathbf{r})e^{i\varphi(\mathbf{r})} = \sqrt{n_s(\mathbf{r})}e^{i\varphi(\mathbf{r})}$$
(2)

beschrieben werden. Dabei ist  $n_s$  die Anzahldichte der Cooper-Paare und  $\varphi$  eine ortsabhängige Phase.  $\Psi(\mathbf{r})$  bezeichnet man auch als den Ordnungsparameter des supraleitendent Zustandes. Durch diese sogenannte "starre Phasenkorrelation" kann nicht ein einzelnes Teilchen an einem Hindernis gestreut werden. Erst durch diese Eigenschaft verschwindet der Widerstand. [1]

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>*e* ist die Elementarladung  $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$  C.



Abbildung 2: Konventionelle Supraleitung: a) Darstellung der Wechselwirkung zweier Elektronen über ein Phonon. b) Isotrope Energielücke im k-Raum. [9]

Ihre erste Bestätigung fand die BCS-Theorie durch die gute quantitative Erklärung des Isotopeneffekts. Bei einem schwereren Isotop reagiert das Gitter träger und die Wechselwirkung wird kleiner werden, und somit auch die kritische Temperatur herabgesetzt werden. Tatsächlich wurde dieser Effekt bereits 1950 beobachtet. [2]

#### 2.2 Die Energielücke, Herleitung

Die folgenden Berechnungen wurden aus [4] entnommen, wir befinden uns bei T = 0 K.

Wir verwenden einen vereinfachten Hamilton-Operator:

$$\tilde{\mathcal{H}} = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k n_{k\sigma} + \sum_{kl} V_{kl} c^{\dagger}_{k\uparrow} c^{\dagger}_{-k\downarrow} c_{-l\downarrow} c_{l\uparrow}$$
(3)

 $\sigma$  steht für die beiden Spinmöglichkeiten  $\{\uparrow,\downarrow\}$ ; k, l sind Wellenzahlvektoren. Der erste Term enthält somit die Summe über die kinetischen Energien aller Elektronen. Die Energie eines

Elektrons kann z.B. durch die De-Broglie-Beziehung mit<sup>2</sup>

$$\varepsilon_{\boldsymbol{k}} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \boldsymbol{k}^2 \tag{4}$$

festgelegt werden.  $n_{k\sigma} = c_{k\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma}$  ist die Besetzungszahl für den Zustand mit Wellenzahl kund Spin  $\sigma$ . Der zweite Term in Gl. (3) berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen den Elektronen über ein Potential  $V(\mathbf{r})$ , wobei  $\mathbf{r}$  der Abstand der Teilchen ist. Mit der Beziehung

$$V_{kl} = V(l - k) = \frac{1}{\Omega} \int V(r) e^{i(l - k) \cdot r} dr$$
(5)

wobei  $\Omega$  einfach das Normierungsvolumen ist, erhält man die Matrixelemente  $V_{kl}$ , die das Streupotential zwischen den Zuständen k und l beschreiben. Die Operatoren  $c_{k\sigma}^{\dagger}$  und  $c_{k\sigma}$  sind der Erzeugungs- und der Vernichtungsoperator für ein Teilchen mit Wellenzahl k und Spin  $\sigma$ .<sup>3</sup>

Um die Zahl der Teilchen zu bestimmen geben wir noch einen Term

$$-\mu N = -\mu \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} n_{\boldsymbol{k},\sigma} \tag{6}$$

hinzu, wobe<br/>i $\mu$ das chemische Potential ist und N der Anzahl<br/>operator. Dies ist gleichbedeutend damit, dass wir als Nullpunkt für die Energie das Fermi-Nive<br/>au  $\varepsilon_F$  wählen. Wir erhalten also mit  $\xi_{\boldsymbol{k}} = \varepsilon_{\boldsymbol{k}} - \mu$ 

$$\mathcal{H} = \sum_{k\sigma} \xi_k n_{k\sigma} + \sum_{kl} V_{kl} c^{\dagger}_{k\uparrow} c^{\dagger}_{-k\downarrow} c_{-l\downarrow} c_{l\uparrow}$$
(7)

Mit diesem Operator vollführen wir nun einen Variationsansatz. Als Grundzustand wählen wir den Vektor

$$|\psi_G\rangle = \prod_{\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}_1,\dots,\boldsymbol{k}_M} \left( u_{\boldsymbol{k}} + v_{\boldsymbol{k}} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow} c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow} \right) |0\rangle \tag{8}$$

Dieser stellt ein großkanonisches Ensemble dar,  $|0\rangle$  ist der Vakuumzustand ohne Teilchen. Es kann  $|v_k|^2$  als Wahrscheinlichkeit, dass der Zustand ( $k \uparrow, -k \downarrow$ ) besetzt ist, bzw.  $|u_k|^2$  als Wahrscheinlichkeit, dass er nicht besetzt ist, gedeutet werden, so dass gilt:

$$|u_{k}|^{2} + |v_{k}|^{2} = 1 \tag{9}$$

 $<sup>^{2}</sup>m_{e}$  ist die Elektronenmasse

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>für Fermionen gilt die Antikommutation  $[c_{k,\sigma}, c^{\dagger}_{k',\sigma'}]_{+} = c_{k,\sigma}c^{\dagger}_{k',\sigma'} + c^{\dagger}_{k',\sigma'}c_{k,\sigma} = \delta_{k,k'}\delta_{\sigma,\sigma'}$ 

Aus dem ersten Term des Hamiltonoperators erhalten wir

$$\langle \psi_G | E_{\rm kin} - \mu N | \psi_G \rangle \tag{10}$$

$$= \langle \psi_G | \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} \xi_{\boldsymbol{k}} n_{\boldsymbol{k}\sigma} | \psi_G \rangle \tag{11}$$

$$= \langle \psi_G | \sum_{k} \xi_k (c^{\dagger}_{k\uparrow} c_{k\uparrow} + c^{\dagger}_{k\downarrow} c_{k\downarrow}) | \psi_G \rangle$$
(12)

$$=2\sum_{\boldsymbol{k}} \langle \psi_G | \, \xi_{\boldsymbol{k}} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow} c_{\boldsymbol{k}\uparrow} \, | \psi_G \rangle \tag{13}$$

und wenn wir Gl. (8) einsetzen und die Terme mit l = k aus dem Produkt herausziehen, bleibt

$$=2\sum_{\boldsymbol{k}}\langle 0|\xi_{\boldsymbol{k}}(u_{\boldsymbol{k}}^{*}+v_{\boldsymbol{k}}^{*}c_{-\boldsymbol{k}\downarrow}c_{\boldsymbol{k}\uparrow})c_{\boldsymbol{k}\uparrow}^{\dagger}c_{\boldsymbol{k}\downarrow}(u_{\boldsymbol{k}}+v_{\boldsymbol{k}}c_{-\boldsymbol{k}\downarrow}^{\dagger}c_{\boldsymbol{k}\uparrow}^{\dagger})\cdot\prod_{\boldsymbol{l}\neq\boldsymbol{k}}(u_{\boldsymbol{l}}^{*}+v_{\boldsymbol{l}}^{*}c_{-\boldsymbol{l}\downarrow}c_{\boldsymbol{l}\uparrow})(u_{\boldsymbol{l}}+v_{\boldsymbol{l}}c_{-\boldsymbol{l}\downarrow}^{\dagger}c_{\boldsymbol{l}\downarrow})|0\rangle$$
(14)

Multiplizieren wir den Term hinter dem Produkt aus erhalten wir:

$$|u_l|^2 + u_l^* v_l \underbrace{c_{l\uparrow}^{\dagger} c_{-l\downarrow}^{\dagger}}_{\Rightarrow 0} + v_l^* u_l \underbrace{c_{-l\downarrow} c_{l\uparrow}}_{\Rightarrow 0} + |v_l|^2 \underbrace{c_{-l\downarrow} c_{l\uparrow} c_{l\uparrow}^{\dagger} c_{-l\downarrow}^{\dagger}}_{1}$$
(15)

Die mittleren Terme werden 0 wenn wir das Produkt  $\langle 0| \cdot |0\rangle$  bilden, da sie die Besetzung des *l*-ten Paares ändern. Vom gesamten obigen Ausdruck bleibt nur  $|u_{k}|^{2} + |v_{k}|^{2} = 1$  übrig. Mit dem Term l = k verfahren wir auf dieselbe Weise. Wenn wir beachten dass  $c_{k\sigma} |\phi_{0}\rangle = 0$  ergibt, fällt auch der Term mit  $|u_{k}|^{2}$  heraus und es bleibt nur  $|v_{k}|^{2}$  übrig. Also

$$\langle \psi_G | E_{\rm kin} - \mu N | \psi_G \rangle = 2 \sum_{\boldsymbol{k}} \xi_{\boldsymbol{k}} | v_{\boldsymbol{k}} |^2 \tag{16}$$

Auf analoge Weise erhalten wir für den zweiten Term

$$\langle V \rangle = \sum_{kl} V_{kl} u_k v_k^* u_l^* v_l \tag{17}$$

Dies lässt sich auch anschaulich interpretieren.  $V_{kl}$  vermittelt einen Übergang von  $\{l \uparrow, -l \downarrow\}$ nach  $\{k \uparrow, -k \downarrow\}$ . Die Wahrscheinlichkeit für den Ausgangszustand (l besetzt, k unbesetzt) ist  $u_k v_l$ , und für den Endzustand (l unbesetzt, k besetzt)  $v_k^* u_l^*$ .

Die Summe dieser beiden Ausdrücke soll nun minimiert werden, der Einfachheit halber nehmen wir  $v_k, u_k$  reel an. Die Bedingung Gl. (9) ist dann offensichtlich erfüllt für

$$u_{k} = \sin \theta_{k}, \qquad \qquad v_{k} = \cos \theta_{k} \tag{18}$$

Dann ergibt sich

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \sum_{k} \xi_{k} \left( 1 + \cos\left(2\theta_{k}\right) \right) + \frac{1}{4} \sum_{kl} V_{kl} \cos\left(2\theta_{k}\right) \cos\left(2\theta_{l}\right)$$
(19)

Wir können nun nach  $\theta_k$  ableiten; Außerdem können wir die Summe über k einfach durch die doppelte Summe über l miteinbeziehen.

$$\frac{\partial}{\partial \theta_{k}} \langle \mathcal{H} \rangle = -2\xi_{k} \sin\left(2\theta_{k}\right) + \sum_{l} V_{kl} \cos\left(2\theta_{k}\right) \cos\left(2\theta_{l}\right) \stackrel{!}{=} 0 \tag{20}$$

und wir erhalten

$$\tan\left(2\theta_{k}\right) = \frac{\sum_{l} V_{kl} \sin\left(2\theta_{l}\right)}{2\xi_{k}} \tag{21}$$

Wir definieren nun die beiden Größen

$$\Delta_{\boldsymbol{k}} = -\sum_{\boldsymbol{l}} V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{l}} u_{\boldsymbol{l}} v_{\boldsymbol{l}} = -\frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{l}} V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{l}} \sin\left(2\theta_{\boldsymbol{l}}\right) \tag{22}$$

und

$$E_{k} = \sqrt{\Delta_{k}^{2} + \xi_{k}^{2}} \tag{23}$$

Somit wird aus Gl. (21):

$$\tan\left(2\theta_{k}\right) = -\frac{\Delta_{k}}{\xi_{k}}\tag{24}$$

so dass sich für die Wahrscheinlichkeiten ergibt

$$2u_{k}v_{k} = \sin\left(2\theta_{k}\right) = \frac{\Delta_{k}}{E_{k}} \tag{25}$$

$$v_{\boldsymbol{k}}^2 - u_{\boldsymbol{k}}^2 = \cos\left(2\theta_{\boldsymbol{k}}\right) = -\frac{\xi_{\boldsymbol{k}}}{E_{\boldsymbol{k}}} \tag{26}$$

Setzen wir dies nun rück ein in Gl. (22) erhalten wir die selbstkonsistente Energielückengleichung:

$$\Delta_{k} = -\frac{1}{2} \sum_{l} \frac{\Delta_{l}}{E_{l}} V_{kl} = -\frac{1}{2} \sum_{l} \frac{\Delta_{l}}{\sqrt{\Delta_{l}^{2} + \xi_{l}^{2}}} V_{kl}$$
(27)

#### Näherung für konventionelle Supraleiter

Man erkennt sofort die triviale Lösung  $\Delta_{k} = 0$ . Dies bedeutet, dass alle Zustände bis zur Fermi-Energie  $\varepsilon_{F}$  besetzt sind, was der gewöhnlichen Besetzung eines Metalls bei T = 0 K entspricht. Wir suchen jedoch eine Lösung mit niedrigerer Energie. Bei konventionellen Supraleitern werden nun die Näherungen getroffen:

$$V_{kl} = \begin{cases} -V & \text{für } |\xi_k|, |\xi_l| \leq \hbar \omega_D \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$
(28)

Dies lässt sich folgendermaßen begründen: Aus der Impulserhaltung folgt, dass wenn ein Elektron vom Zustand mit Impuls k zu einem Zustand mit Impuls l gestreut wird, das entstehende oder aufgenommenen Phonon den Impuls q = k - l tragen muss, und daher die entsprechende Frequenz  $\omega_q$  aufweisen muss. Es sollen nun Elektronen in der Nähe der Fermi-Energie wechselwirken. Als Abbruch der Wechselwirkung wird jene Frequenz gewählt, an der auch das Phononenspektrum abbricht, die Debye-Frequenz  $\omega_D$ .

Somit wird die selbstkonsistente Energielückengleichung erfüllt für

$$\Delta_{\boldsymbol{k}} = \begin{cases} \Delta & \text{für } |\xi_{\boldsymbol{k}}| < \hbar\omega_D \\ 0 & \text{für } |\xi_{\boldsymbol{k}}| > \hbar\omega_D \end{cases}$$
(29)

Die Energielücke ist somit konstant und unabhängig von k (vgl. Abb. 2). Diese Näherung wird bei den unkonventionellen Supraleitern nicht mehr möglich sein. Es soll noch angemerkt werden, dass wenn  $v_k, u_k$  nicht reel gewählt werden, sondern sie sich um einen Phasenfaktor  $e^{i\varphi}$  unterscheiden, dies zum makroskopischen Phasenfaktor in Gleichung (2) führt.

#### 2.3 Die Energielücke, Bedeutung

Wir wollen uns zunächst noch kurz der Bedeutung dieser Energiebandlücke widmen. Wir haben aus der BCS-Theorie erhalten, dass

$$\Delta_{k} = -\sum_{l} V_{kl} u_{l} v_{l} \tag{30}$$

Im klassischen Fall wäre  $\Delta_k \equiv 0$ , da immer entweder  $u_l$  oder  $v_l$  gleich 0 sein müssten. Da die Summe über alle l geht, sind alle Zustände miteinander verknüpft, und somit auch alle Cooper-Paare miteinander verbunden. Im allgemeinen wird  $\Delta_k$  eine komplexe Größe sein und man erhält

$$\Delta_{\boldsymbol{k}} = \Delta_{\boldsymbol{k},0} e^{i\varphi} \qquad ; \qquad |\Delta_{\boldsymbol{k}}|^2 = \Delta_{\boldsymbol{k},0}^2 \tag{31}$$

Zerbrechen wir ein Cooper-Paar und vergleichen die Energie  $E_k$  des nun ungepaarten Elektrons mit der Energie  $\varepsilon_k$  eines Elektrons im normalleitenden Zustand, so erhält man [2]

$$E_{\boldsymbol{k}} = \sqrt{(\varepsilon_{\boldsymbol{k}} - \varepsilon_{F})^{2} + \Delta_{\boldsymbol{k},0}^{2}} = \sqrt{\xi_{\boldsymbol{k}}^{2} + \Delta_{\boldsymbol{k},0}^{2}}$$
(32)

Das resultierende Elektron mit berücksichtigter Wechselwirkung nennt man Quasiteilchen oder Bogoliuobon. [4] Der Mindestwert für  $E_k$  beträgt somit  $\Delta_0$ . Um ein Cooper-Paar aufzubrechen benötigt man daher mindestens 2  $\Delta_0$ , dies ist somit die Bindungsenergie für ein Cooper-Paar. Wird eine größere Energiemenge zugeführt, wird das Paar aufgespalten. Aufgrunddessen verschwindet die Supraleitung ab einer bestimmten Temperatur, Stromdichte, aber auch einer zu großen Magnetfeldstärke. [2] Aus der BCS-Theorie ergibt sich für konventionelle Supraleiter die wichtige Beziehung

$$2\Delta_0(0) = 3,52 \cdot k_B T_C \tag{33}$$

was sehr gut mit den experimentellen Befunden übereinstimmt. Hierbei steht  $\Delta(0)$  für die Enegielücke bei T = 0 K. [1]

Durch die Beziehung Gl. (32) ändert sich auch die Zustandsdichte der ungepaarten Elektronen. In Metallen sind alle Zustände bis zum Ferminiveau besetzt. In Supraleitern jedoch erstreckt sich um das Fermi-Niveau ein verbotener Bereich (ähnlich den Halbleitern) mit der halben Breite  $\Delta$ . [10] Die Zustände sind an den Rand der Lücke geschoben und dort dichter (vgl. Abbildung 3).

Um ein Elektron anzuregen, muss es über die Energielücke gehoben werden, auf diese Weise lässt sich die Energielücke durch Absorption nachweisen. Ebenso ergeben sich interessante Effekte für Tunnelkontakte.

Bei höheren Temperaturen werden die Cooper-Paare thermisch aufgebrochen. Ein Elektron im Zustand k blockiert aber die Kondensation eines Cooper-Paares. Es gilt für die Zustandsdichte der Cooper-Paare  $n_s \sim \Delta_0^2$ . Somit wird bei steigender Temperatur die Bindungsenergie und die Bandlücke kleiner und verschwindet schließlich für  $T = T_C$ , und damit auch die Supraleitung.

Typische Werte für konventionelle Supraleiter sind  $\Delta_0 = 1 \text{ meV}$  und  $\varepsilon_F = 1 \text{ eV}$ . Durch das Verhältnis  $\frac{\Delta_0}{\varepsilon_F}$  lässt sich abschätzen, dass nur 0,1 Prozent der Elektronen an der Fermikante zur Supraleitung beitragen.

Durch ein magnetisches Moment kann die Energielücke verändert, und auch ganz zum Verschwinden gebracht werden. Das bedeutet jedoch nicht, dass auch die Bindungsenergie der Cooper-Paare null wird. Demnach gibt es auch Supraleiter ohne Energielücke. [2]



**Abbildung 3:** Energielücke und Besetzungszustände. Kurve 1 gilt für T = 0 K, die zweite Kurve für  $0 < T < T_C$ . Besetzte Zustände sind schraffiert. [10]

#### 2.4 Struktur der hochtemperatursupraleitenden Oxide

Die Grundstruktur der HTSL<sup>4</sup> geht auf Perowskit zurück. [2] Die Grundelemente sind eigentlich Isolatoren, sie werden jedoch mit Sauerstoff dotiert und haben bei Raumtemperatur ein Verhalten wie ungeordnete Metalllegierungen. [1] In Abbildung 4 sind  $(La,Sr)_2CuO_4$  und YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> dargestellt, man erkennt deutlich die Schichtstruktur. Die Einheitszellen sind entweder orthorombisch oder tetragonal.

Allen Supraleitern dieses Typs gemeinsam ist, dass sie als Strukturelement Kupferoxidebenen besitzen, die die Supraleitung zu bestimmen scheinen. [4] Ein Kupferion ist in einer Ebene quadratisch von 4 Sauerstoffionen umgeben, so dass sich die Summenformel  $CuO_2$  ergibt. Oft weisen HTSL sogar Doppel- oder Dreifachebenen aus  $CuO_2$  auf.

Die Schichten zwischen den Ebenen stellen die Ladungsträger zur Verfügung, die sich dann zu Cooper-Paaren zusammenschließen. Besonders wichtig ist darum der Dotierungsgrad mit Sauerstoff, dieser bildet Sauerstoffionen und entzieht somit den CuO<sub>2</sub>-Ebenen Elektronen. Die Cooper-Paare werden also eigentlich durch Löcher gebildet. (In der Regel, es gibt auch elektronendotierte Oxide.) Für jeden Supraleiter gibt es eine optimale Sauerstoffkonzentration, bei der die höchste Sprungtemperatur erreicht wird. Interessant ist, dass bei geringerer Dotierung die Materialien oft einen isolierenden antiferromagnetischen Zustand aufweisen. [2] Bei zu ho-

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Hochtemperatursupraleiter



Abbildung 4: Struktur von (La,Sr)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> (links) und YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (rechts) [1]

her Dotierung verschwindet der supraleitende Zustand wieder und das Material geht in einen normalleitenden Zustand über. [11]

Aus dem Aufbau folgt eine starke Asymmetrie. Während die Supraleitung in der ab-Ebene, der Ebene der  $CuO_2$ -Ebenen, stattfindet, verhält sich das Material in Richtung c wie ein Isolator. Rechnung getragen wird dieser Eigenschaft im Lawrence-Doniach-Modell, die diese Materialen durch zweidimensionale Supraleiter, die in der dritten Ebene durch Josephson-Kontakte verbunden sind zu beschreiben versucht. [1]

Eine weitere gemeinsame Eigenschaft der HTSL sind die kleinen Koheränzlängen, die sich in a,b-Richtung oft nur über wenige Elementarzellen erstrecken und in der c-Ebene oft noch kürzer sind. [4]

Die bisher genannten Materialien werden unter dem Begriff Kuprate zusammengefasst. Es gibt jedoch auch andere supraleitende Metalloxide (Wismutate, Ruthenate, etc.), die sowohl konventionelle als auch unkonventionelle Supraleitung aufweisen. [2].

#### 2.5 Mögliche Mechanismen der Hochtemperatursupraleitung

Die BCS-Theorie kann diese hohen Sprungtemperaturen nicht erklären, es muss ein anderer Mechanismus als bei den konventionellen Supraleitern diese bewirken.

Aufgrund der Josephson-Effekte jedoch ist sicher, dass noch immer Elektronenpaare (oder auch Löcherpaare) die Ladungsträger sind. [4] Wegen des viel kleineren Isotopeneffekts scheinen Phononen nicht mehr die Hauptrolle zu spielen. [1] Andererseits jedoch hat vor allem das

Einbringen paramagnetischer Verunreinigungen große Auswirkungen auf die Supraleitfähigkeit. [2]

Als Erklärung wurden sehr viele Modelle vorgeschlagen, wir wollen uns hier hauptsächlich mit der Paarung durch Spinfluktuationen beschäftigen. [12]

Betrachten wir die CuO<sub>2</sub>-Ebenen genauer: Die  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale der Kupferatome sind mit je einem Elektron besetzt, und somit halb gefüllt. Diese überlappen sich mit den  $p_{x^-}$  und  $p_{y^-}$ Orbitalen des Sauerstoffs. [2] Man kann dies noch weiter vereinfachen, indem man die O-Orbitale nur als Brücke zwischen den Kupferionen auffasst, und folgend ignoriert. [13]

Bereits im undotierten Fall würde man aufgrund der Elektronenkonfiguration einen Leiter erwarten. Tatsächlich erhält man aber einen Isolator mit einer Bandlücke von ungefähr 2 eV. Wechseln nämlich die Elektronen von der  $d^9$ -Konfiguration zum Nachbaratom, bleiben ein Ion mit  $d^{10}$ - und eines mit  $d^8$ -Konfiguration zurück, der Coloumb-Energieaufwand für diesen Prozess wird im Hubbard-Modell mit U bezeichnet. Wenn diese größer ist als der Gewinn an kinetischer Energie durch den Sprung t, bleiben die Elektronen lokalisiert, und man spricht von einem Mott-Isolator.

Die Elektronen können Energie gewinnen indem sie delokalisieren, also virtuell zwischen benachbarten Cu-Plätzen wechseln. Damit dies möglich ist, müssen benachbarte Elektronen aber nach dem Pauli-Prinzip entgegengesetzten Spin haben. Aufgrunddessen ordnen sich die Kupferionen antiferromagnetisch an, was als Néel-Gitter bekannt ist. Der Energiegewinn dadurch wird als Superaustauschenergie J bezeichnet, die proportional zu  $t^2/U$  ist. [11]

Wird durch die Dotierung ein Loch erzeugt, zerstört es die antiferromagnetische Ordnung. Ein weiteres Loch wird versuchen sich so zu positionieren, dass es energetisch möglichst günstig liegt, im besten Fall also möglichst nahe an der Störung. Es gilt jedoch auch zu berücksichtigen, dass die Löcher sich wegen der Coloumbkräfte abstoßen. Man kann nun argumentieren, um die Abstoßung zu umgehen schwenken die Löcher in einen  $d_{x^2-y^2}$ -Orbit ein. Eine andere Argumentation verläuft ähnlich der klassischen Cooper-Paarung: Ein Loch läuft durch das Gitter und zerstört die Ordnung, ein zweites Loch kann in der Spur des ersten laufen und die Störung wieder aufheben. Beide Modelle gehen ineinander über. [12]

#### 2.6 Das phänomenlogische Potential von Millis, Monien und Pines (MMP)

Die Spin-Gitter-Relaxation in Hochtemperatursupraleitern ist unterschiedlich zu der von Metallen. Üblicherweise ist die Relaxtionsrate proportional zur Temperatur  $W \sim T$ , dies beruht darauf, dass die Zustandsdichte von Spinanregungen bei niedrigen Temperaturen konstant ist. Die Relaxationsrate hängt von den thermischen Spinanregungen ab, die mit der Temperatur



**Abbildung 5:** Das Phänomenologische Potential im k-Raum dargestellt. Dabei ist  $V_0 = 7$  und  $\xi = 4$ . Es gibt einen vorherrschenden Peak bei  $(\pi, \pi)$ .

wachsen. In HTSL jedoch steigt die Rate langsamer als in Metallen, daher muss für abnehmende Temperaturen die Zustandsdichte zunehmen. Dies geschieht jedoch nicht über die gesamte Brillouine-Zone gleichmäßig, sondern bei einem bestimmten Wert Q, Wenn wir annehmen, dass der Sauerstoffatomkern hauptsächlich an die Spins seiner beiden nächsten Nachbarn gekoppelt ist, so muss sich die Spin-Zustandsdichte hauptsächlich an der Ecke  $Q = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$  verstärken, hierbei ist a die Gitterlänge. Dies ist gleichbedeutend mit einer antiferromagnetischen Korrelation. Jedes O wäre dann zwischen zwei entgegengesetzt gerichteten Kupfermomenten, deren Hyperfeinfelder sich am O-Platz aufheben. Dies wurde bestätigt durch NMR<sup>5</sup> und NQR<sup>6</sup> Messungen. [14]

Auf dieser Grundlage schlagen Millis, Monien und Pines ein Modell für die Suszeptibilität  $\chi(\boldsymbol{q})$  vor. [14] Im Modell der Supraleitung durch Spin-Fluktuationen wird der Zusammenhang zwischen dem Interaktionspotential der Ladungsträger und der Spin-Suszeptibilität durch

$$V(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}') = V(\boldsymbol{q}) = g^2 \chi(\boldsymbol{q})$$
(34)

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>nuclear magnetic resonance

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>nuclear quadrupole resonance



Abbildung 6: Phänomenologisches Potential wie in Abb. 5, aber im Ortsraum. Gezeigt ist der Wert des Potentials an den Orten der Gitterpunkte. Der rote bis gelbe Bereiche stellt die positiven Werte (abstoßend) dar, der blaue Bereich die negativen (anziehend). Zusätzlich ist das Vorzeichen neben den Punkten gekennzeichnet. Man erkennt, dass im Zentrum und an (1, 1) und äquivalenten Punkten Abstoßung herrscht, für (1, 0) und äquivalente Punkte jedoch herrscht Anziehung. Das gesamte Potential fällt mit  $\xi$  ab.

beschrieben, wobei g die Kopplungsstärke ist. [15] Für das Potential zweier Elektronen mit entgegegengesetztem Spin erhält man dann in vereinfachter Form [13]:

$$V_{\text{eff},\uparrow\downarrow}(\boldsymbol{q}) \approx \frac{V_0}{1 + \xi^2 \left(\boldsymbol{q} - \boldsymbol{Q}\right)^2} = \frac{V_0}{1 + \xi^2 [(q_x - \pi)^2 + (q_y - \pi)^2]}$$
(35)

Dabei ist  $\xi$  die Spin-Korrelationslänge. Für Elektronen mit gleichem Spin herrscht weiterhin Abstoßung. Zur Anschaulichkeit ist das Potential im k-Raum in Abb. 5 und im Impulsraum in Abb. 6 dargestellt.

#### 2.7 Symmetrieüberlegungen für Supraleiter

Die Symmetrie der Energielücke wird natürlich bestimmt durch die Symmetrie des Kristalls. Wenn die Symmetrie der Energielücker jedoch geringer ist als die Kristallsymmetrie spricht man von *unkonventioneller Paarung*. [4]

Bei der konventionellen Supraleitung sind sowohl Spin als auch Gesamtdrehimpuls gleich 0. Nach der Nomenklatur aus der Atomphysik bezeichnet man den Zustand mit L = 0 als s-Wellenfunktion. Diese ist näherungsweise isotrop.

Möglich Werte für den Gesamtspin der Cooper-Paare sind S = 0 (Singulettzustände) und S = 1 (Triplettzustände). Welcher Zustand vorliegt kann mit einer Knight-Shift<sup>7</sup>-Messung festgestellt werden. Tatsächlich weisen die meisten Supraleiter den Singulett-Zustand auf, eine Ausnahme sind z.B. die Schweren-Fermionen-Supraleiter. [2] Singulett-Zustände führen zu Wellenfunktionen gerader Parität, Triplett-Zustände zu Wellenfunktionen ungerader Parität. [15]

Für S = 0 kann der Drehimpuls, um die Antisymmtrie der Wellenfunktion aller Elektronen zu gewährleisten, nur geradzahlige Vielfache von  $\hbar$ , wie die Werte  $L = 0, 2\hbar, 4\hbar, \ldots$  annehmen, und man spricht von  $s, d, g, \ldots$ -Zuständen. Für einen Zustand mit  $L = N\hbar$  gibt es 2N+1 Möglichkeiten sich einzustellen, für die d-Welle sind dies die Funktionen  $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2-r^2}$ .

Die Wellenfunktionen transformieren sich wie die Inidizes. Im elektrischen Feld des Kristalls sind diese Zustände nicht mehr gleichwertig, man muss die Kristallsymmetrie berücksichtigen. [2] Die erlaubten Grundzustände für einen tetragonalen Kristall sind in Tabelle 1 aufgeführt. Weitere Möglichkeiten ergeben sich durch Linearkombination dieser Basiszustände. [15] Hierbei verdienen besonders der anisotrope s-Zustand  $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta_{a.s}^{0} (\cos(k_x) - \cos(k_y))^4 + \Delta_{a.s}^1$  und der erweiterte s-Zustand  $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta_{e.s}^{0} [(1 + \gamma^2)(\cos(k_x) - \cos(k_y))^2 - \gamma^2]$  besondere Beachtung. [9] Die für die Supraleitung relevanten Zustände sind in Abbildung 7 dargestellt.

Wir können die Paarwellenfunktion analog zu Gleichung (2) auch schreiben als

$$\Psi(k_x, k_y) = \Psi_0(k_x, k_y) \cdot e^{i\varphi} \tag{36}$$

wobei der Phasenfaktor die Schwerpunktsbewegung der Cooper-Paare angibt. Die Funktion  $\Psi_0(k_x, k_y)$  kann man nach den Drehimpulsen klassifizieren, und sie besitzt auch die selbe Struktur wie das entsprechende Atomorbital. Es gilt jedoch zu beachten, dass durch diese Funktion nicht ein einzelnes, sonder die Gesamtheit aller Cooper-Paare beschrieben wird.  $|\Psi_0(k_x, k_y)|$  gibt die Zustandsdichte der Paare für eine bestimmten Betrag und Richtung  $(k_x, k_y)$ 

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>In Metallen richten sich die Spins der Elektronen teilweise am Kern des Magnetfeldes aus, und erzeugen ihrerseits ein magnetisches Moment, das auf den Kern wirkt. Dadurch ändert sich die Präzessionsfrequenz des Kerns, man spricht von einer "Knight-Shift". Cooper-Paare ohne Spin tragen nicht mehr zur Knight-Shift bei und die Änderung lässt sich mittels NMR feststellen. [2]



Abbildung 7: Darstellung der favorisierten Paarungssymmetrien in Supraleitern. Dargestellt sind Stärke und Phase des Ordnungsparameters in Abhängigkeit vom Winkel, immer in den CuO<sub>2</sub>-Ebenen. [9]

**Tabelle 1:** Spin-Singulett Zustände gerader Parität für einen tetragonalen Kristall mit Punktgruppe  $D_{4h}$ . [12, 15]

Bezeichnung der	Basisfunktionen	$\Delta_{k}$ entwickelt in den Basis-
Wellenfunktion		funktionen
S	$1, x^2 + y^2$	$\Delta_s^0 + \Delta_s^1(\cos(k_x) + \cos(k_y)) + \dots$
g	$xy(x^2 - y^2)$	$\Delta_g^0 \sin(k_x) \sin(k_y) (\cos(k_x) - \cos(k_y)) + \dots$
$d_{x^2-y^2}$	$x^2 - y^2$	$\Delta^0_{d_{x^2-y^2}}(\cos(k_x) - \cos(k_y)) + \dots$
$d_{xy}$	xy	$\Delta^0_{d_{xy}}(\sin(k_x)\sin(k_y)) + \dots$

an. Erhalten wir den Wert 0, so werden wir keine Cooper-Paare finden, die sich in diese Richtung bewegen. [2] Es gilt außerdem der Zusammenhang  $\Psi(\mathbf{k}) = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}$ . [15]

Nun ergeben sich je nach Mechanismus der Paarung auch unterschiedliche Symmetrien. Durch das Feststellen der Symmetrie kann somit der Paarungsmechanismus untersucht werden. [12]

#### 2.8 Experimentelle Hinweise auf die $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie

Das frappanteste Merkmal der Energielücke, wenn wir der Paarwellenfunktion, und somit auch der Energielücke, einen Impuls zubilligen, ist das Vorhandensein von Nullstellen und Vorzeichenwechseln. Indem diese nachgewiesen werden, kann man Informationen über die Symmetrie gewinnen. Wir wollen im folgenden ein paar Experimente, die dies gemacht haben, aufzeigen. [2]

Grundsätzlich kann unterschieden werden zwischen nichtphasensensitiven Methoden, mit denen nur Aussagen über den Betrag der Energielücke gemacht werden können, und phasensensitiven Methoden.

Zu ersteren gehören die Betrachtung der Eindringtiefe, der spezifischen Wäremkapazität und der thermischen Leitfähigkeit, ebenso wie der nichtlineare Meissner-Effekt. Ebenso werden die Untersuchungsmethoden ARPES, Raman Streuung und NMR hierzu gerechnet.

Von noch größerer Bedeutung sind die phasensensitiven Methoden, mit denen sich das Vorzeichen der Paarwellenfunktion ermitteln lässt. Hierzu gehören die SQUID-Interferometrie, die Josephsonkontakt-Modulation, die Trikristall-Magnetometrie und die Dünnfilm-SQUID-Magnetometrie. [15] Wir wollen hier exemplarisch zwei Experimente herausstreichen, die besonders intuitiv sind:



**Abbildung 8:** ARPES-Messung der Energielücke an Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCuO<sub>8+x</sub>. Im Hauptbild sehen wir  $\Delta_0$  als Funktion des Winkels zu den Cu-O-Bindungen. Das Nebenbild zeigt den Ausschnitt aus der Fermifläche, an dem die Energielücke bestimmt wurde, sowie die Photonenpolarisationsrichtung.  $\Gamma$  ist der Ursprung der Brillouine-Zone. [16]

#### ARPES

Besonders anschaulich ist ARPES<sup>8</sup>. Diese Methode basiert auf dem Photoeffekt. Durch eine Verfeinerung kann nicht nur die Energie, sondern auch der Impuls der aus der Probe gelösten Elektronen bestimmt und somit auf Energie und Impuls der Elektronen in der Probe zurückgeschlossen werden. [2] Daraus wiederum kann die Paardichte und die Energielücke in Abhängigkeit des Winkels bestimmt werden. Wie in Abbildung 8 gezeigt wird, verschwindet die Energielücke wenn der Wellenvektor in der Kupferoxidebene in der Diagonale  $(k_x = k_y)$ steht. [16]

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>Angle resolved photo emission spectroscopy

#### Trikristall-Magnetometrie

Für phasensensitive Messungen spielen vor allem Josephson-Kontakte eine Rolle. Üblicherweise befindet sich auf beiden Seiten des Kontakts derselbe Supraleiter. Ist dies nicht der Fall, kann es zu einem Vorzeichenwechsel in der Paarwellenfunktion kommen, wodurch die Josephson-Strom-Phasen-Beziehung negativ wird. Gegenüber einem gewöhlichen Josephson-Kontakt ergibt sich also ein Phasenunterschied von  $\pi$  und man spricht von einem  $\pi$ -Josephsonkontakt.

Für einen soliden Ring aus einem supraleitenden Material, ist der hindurchtretende magentische Fluss stets ein ganzzahliges Vielfaches von  $\Phi_0$ <sup>9</sup>. Dies gilt auch wenn Josephsonkontakte in den Ring eingebracht werden. Bei einem  $\pi$ -Josephsonkontakt jedoch zeigt sich, dass der magnetische Fluss nun ein halbzahliges Vielfaches ist. Dies gilt für jede ungerade Anzahl von  $\pi$ -Josephsonkontakten. Bei einer geraden Anzahl ergibt sich wieder das übliche Verhalten. [2]

Dies nützt man nun aus um die Richtungsabhängigkeit der Phase festzustellen. Man geht von einem dreigeteilten Kristall aus, dessen drei Gitter einen Winkel miteinander einschließen. Der Kristall dient als Substrat auf dem nun vier supraleitende Ringe aufgebracht werden. An den Korngrenzen bilden sich automatisch Josephson-Kontake aus. Die Ringe haben nun einen, zwei, oder drei Josephson-Kontakte. Mittels eines sehr kleinen SQUID wird nun die Oberfläche abgerastet und der magnetische Fluss festgestellt.

Die Messungen wurden für verschiedene Winkelandordnungen durchgeführt. Bei einem Winkel von 60° zwischen A' und C' (siehe Abbildung 9) fand sich tatsächlich am Ring mit den drei Kontakten ein halbzahliges Flussquant, wie es bei vorliegen einer  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie erwartet wurde. Für andere Winkelanordnungen können auch andere Symmetrien untersucht werden. [15]

Trotz dieser scheinbaren Beweise steht die  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie noch nicht definitiv fest. Für viele der beobachteten Phänomene sind auch andere Erklärungen denkbar. Insbesondere jedoch kann bei vielen Experimenten nicht eindeutig entschieden werden, ob nun tatsächlich  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie vorliegt, oder ob sich diese nicht doch durch eine anisotropische *s*-Symmetrie erklären ließen, oder gar eine Mischung aus beiden Typen vorliegt. [12] Beim APS<sup>10</sup> Meeting im März 1994 fragte Barbara Levi Bertram Batlogg: "When do you think we'll have a definitive experiment on the symmetry of the gap?", der darauf antwortete: "We already have. It's just that we don't all agree an which experiment it is." [12, S. 354]

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> $\Phi_0$  ist ein magnetisches Flussquant mit dem Wert  $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$ .

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>American Physical Society



Abbildung 9: Dreidimensionale Darstellung des Flusses auf einem Dünnfilm-YBCO-Kristall, nominell ohne äußeres Feld. Die äußeren drei Ringe enthalten keinen Fluss, durch den inneren tritt ein halbes Flussquant. [15]

## 3 Numerische Betrachtung der Energielücke

#### 3.1 Energielückengleichung mit phänomenologischem Potential

Das Ziel ist es nun zu zeigen, dass aus dem in Abschnitt 2.6 besprochenen Potential  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie folgt. Dazu setzen wir dieses Potential, wie es in Gleichung (35) angegeben ist, in die selbstkonsistente Energielückengleichung Gl. (27) ein. Vergleichen wir dies mit dem traditionell angenommenen Potential, so stellen wir fest, dass das anziehende Potential mit einem negativen Vorzeichen versehen ist, wir erhalten also:

$$\Delta_{\boldsymbol{k}} = -\frac{1}{N} \sum_{\boldsymbol{k}'} V_{\text{eff},\uparrow\downarrow}(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}') \frac{\Delta_{\boldsymbol{k}'}}{E_{\boldsymbol{k}'}}$$
(37)

Wir rufen uns nocheinmal in Erinnerung, dass

$$E_{k} = \sqrt{\xi_{k}^{2} + \Delta_{k}^{2}}$$
 und  $\xi_{k} = \varepsilon_{k} - \mu$  (38)

Wir sehen also, dass sowohl  $V_{\text{eff},\uparrow\downarrow}$ , als auch  $E'_k$  sicher positiv sind. Aus der Summe über die  $\Delta_{k'}$  soll sich also ein im Vorzeichen umgekehrter Wert für  $\Delta_k$  ergeben. Man erkennt, dass dies für ein konstantes  $\Delta_k$ , wie es im Falle einer *s*-Symmetrie vorkäme, unmöglich ist.

Um diese Bedingung zu erfüllen, suchen wir nach einer Lösung für die gilt:  $\Delta_{k+Q} = -\Delta_k$ , wobei  $Q = (\pi, \pi)$ , wir substituieren daher k' mit k' + Q. Dadurch erhalten wir die Gleichung [13]:

$$\Delta_{\boldsymbol{k}} = \frac{1}{N} \sum_{\boldsymbol{k}'} V_{\text{eff},\uparrow\downarrow} (\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}' - \boldsymbol{Q}) \frac{\Delta_{\boldsymbol{k}'}}{E_{\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{Q}}}$$
(39)

#### 3.2 Wahl der Parameter

• Für die Energie der Elektronen wurde der Ausdruck der tight-binding-approximation verwendet, die auch unter den Namen "Näherung starker Kopplung" und LCAO bekannt ist. Sie geht von den Wellenfunktionen der freien Atome aus und liefert eine gute Beschreibung der inneren Elektronen von Atomen, wird jedoch auch für die Beschreibung von *d*-Bändern bei Übergangsmetallen u.ä. verwendet. [17] Im Hubbard Modell erhalten wir für den Ausdruck freier Elektronen im 2-dimensionalen Fall [18]:

$$\xi_{k} = \varepsilon_{k} - \mu = 2t \cdot (\cos(k_{x}) + \cos(k_{y})) - \mu \tag{40}$$

Zur Erinnerung: t ist die Tunnelrate, die jedoch auch als Energie aufgefasst werden kann. [18] Im folgenden wird t = 1 gesetzt, was bedeutet, dass alle Energiewerte in Einheiten von t ausgedrückt werden.

• Dem chemischen Potential wird der Wert  $\mu = 0,1$  zugewiesen, was eine Teilchendichte von n = 1,06 erzeugt. Die Berechnung der Teilchendichte erfolgt mittels

$$n = \frac{2}{N} \sum_{k} \Theta(\mu - \varepsilon_{k}) \tag{41}$$

wobei N die Anzahl der Gitterplätze ist über die summiert wird. Der 2er ergibt sich durch die zwei möglichen Spineinstellungen. Für  $\mu = 0$  würden wir eine Teilchendichte von n = 1 erhalten, was bedeutet, dass auf jedem Gitterplatz ein Elektron zur Verfügung steht, dieser Zustand wird als Halbfüllung bezeichnet. Tatsächlich weicht der Wert für Supraleiter nicht weit von der Halbfüllung ab. [19]

• Die Werte für die Spin-Korrelationslänge  $\xi$  und den Potentialfaktor  $V_0$  werden im folgenden variiert werden. Als grundsätzliche Wahl des Bereiches dienen die Vorschläge von Millis, Monien und Pines, mit den Werten [14]

$$\xi \approx 4 \cdot a \qquad ; \qquad V_0 \approx 10 \tag{42}$$

Dabei bezeichnet a die Gitterkonstante, die während der Rechnung gleich 1 gesetzt wird.

#### 3.3 Numerische Umsetzung

Diese Gleichung wurde nun mit einer iterativen Rechnung in Matlab gelöst. Das Programm mit dem die Rechnung durchgeführt wurde, ist in Listing 1 auf Seite 25 aufgeführt, auf ein paar Punkte soll noch eingegangen werden.

- Als Startwert für die Iteration wird tatsächlich eine konstante Energielücke angenommen. Der Grund dafür ist jedoch nur, dass sich gezeigt hat, dass sich dieser Startwert günstig auf die benötigte Zahl der Iterationsschritte auswirkt. Prinzipiell kann jedoch jeder Startwert gewählt werden, außer 0.
- Das Potential wird der Einfachheit halber nur im Bereich (0,0) bis  $(2\pi, 2\pi)$  ausgewertet, und auf dem restlichen Raum periodisch fortgesetzt.
- Aufgrund der oben angenommenen Symmetrie wird die einmal erzeugt Summe über alle k', sowohl halb dem  $\Delta_k$ , als auch negativ dem  $\Delta_{k+Q}$  zugeschlagen. Durch die Matlabfunktion fftshift, die eine Matrix entlang der Hälft in vier Untermatrizen zerteilt und diese dann diagonal vertauscht, lässt sich eine Verschiebung von  $\Delta_k$  um den Betrag Qleicht realisieren.
- Der Abbruch der Konvergenz erfolgt, wenn der Unterschied eines jeden Wertes  $\Delta_k$ zum Wert des vorherigen Iterationsschrittes weniger als 100 eps beträgt. In Matlab ist eps=  $2,22 \cdot 10^{-16}$ . Ebenso wurde ein Mindestbetrag für  $\Delta_k$  eingeführt unter dem die Iteration fortgeführt wird, auch wenn die Genauigkeitsgrenze überschritten wird. Der Grund dafür ist, dass während der Iteration sehr kleine Werte auftreten können, und auch bei fehlender Konvergenz die Iteration somit abgebrochen wird. Die Alternative einer relativen Fehlerabfrage kann nicht durchgeführt werden, da wir bereits Bereiche, in denen  $\Delta_k = 0$  ist, erwarten.

### 3.4 Algorithmus

Im folgenden findet sich das Listing der Datei scge.m. Mit diesem Programm wurde die Berechnung durchgeführt.

#### Listing 1: scge.m

```
function [konvergenz, schritte, Deltak, achse] = scge(V0, xi, mu, n);
 1
 2
    %Numerisches Lösen der SCGE mit phän. Potential
 3
    %Input: V0: Koeffizient des Potentials
 4
    %
             xi: Abklingrate des Potentials
    %
 5
             mu: chem. Potential der Elektronen
 6
    %
              n: Rastergenauigkeit
 7
    %Output: konvergenz: 1 wenn Konvergenz erreicht wurde, sonst 0
 8
    %
               schritte : Anzahl der benötigten Iterationsschritte
9
                 Deltak: Ergebnis für die Energielücke
    %
10
    %
                  achse: Skalierung der Achsen (zum Plotten)
11
12
13
    N = n^2; %Anzahl der Gitterpunkte
14
    achse = linspace(-pi, pi, n);
15
16
    [gridy, gridx] = meshgrid(achse);
17
18
    Deltak = ones(n,n); \% Startwert
    maxiteration = 5000; %Maximalzahl der Iterationen
19
20
    minvalue = 0.0001; % bei kleineren Lösungen soll weiteriteriert werden
21
    maxerror = 100*eps; %absoluter erlaubter Fehler
22
23
    konvergenz = logical(false);
24
25
    for schritte = 1:maxiteration %Schleife über alle Iterationen
26
27
        zwges = zeros(n,n); \% Deltak des nächsten Iterationsschrittes
28
        for (kx=1:1:n) %Schleife über die kx
29
            for (ky=1:1:n) %Schleife über die ky
30
                zw = sum(sum(Veff(V0,xi,achse(kx)-gridx-pi,achse(ky)-gridy-pi).*Deltak./sqrt
                    (xik(gridx+pi,gridy+pi,mu).^2+Deltak.^2))); %Summe über alle k'
31
                zwges(kx,ky) = zwges(kx,ky) + 0.5*1/N * zw;
32
                zwges = fftshift(zwges);
                zwges(kx,ky) = zwges(kx,ky) - 0.5*1/N * zw;
33
34
                zwges = fftshift(zwges);
35
            end
36
        end
37
38
```

```
39
        % Abbruchbedingung
40
        if all (abs(Deltak - zwges) < maxerror) & max(max(Deltak)) > minvalue == true
41
           konvergenz = true;
42
           Deltak = zwges;
43
           break;
44
       end;
45
46
       Deltak = zwges;
47
48
    end
49
50
51
    %-
                                              _____
    function wert = Veff(V0,xi,qx,qy);
52
    %Berechnung des Potentials
53
54
55
    qx = rem(qx, 2*pi);
    qx(qx<0) = qx(qx<0)+2*pi;
56
    qy = rem(qy, 2*pi);
57
    qy(qy<0) = qy(qy<0)+2*\mathbf{pi};
58
59
    wert = V0./(1+xi^2.*((qx-pi).^2+(qy-pi).^2));
60
61
62
63
    %---
                                                    _____
    function wert = xik(kx,ky,mu)
64
65
    \%Berechnung von xi k
66
    wert = 2*(\cos(kx)+\cos(ky)) - mu;
```

#### 3.5 Ergebnisse und Interpretation

Für die Parameter  $V_0 = 30, \xi = 10, \mu = 0, 1, n = 32$  ist die erhaltene Lösung in den Abbildungen Abb. 10 und Abb. 11 dargestellt. Wir können nun leicht überprüfen ob diese Lösung der  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie gehorcht, indem wir die Matrix und die um 90° gedrehte Matrix addieren, das Ergebnis ist in Abb. 12 dargestellt. Das Ergebnis ist nicht identisch 0, wie es eigentlich der Fall sein müsste. Die erhaltenen Abweichungen liegen jedoch im Bereich von  $10^{-15}$ , also unterhalb der gewählten Fehlerschwelle, somit liegt  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie vor.

Die Lösungen für einen weiteren Parametersatz  $V_0 = 20, \xi = 4, \mu = 0, 1, n = 32$  sind in den Abbildungen Abb. 13 und Abb. 14 dargestellt.



Abbildung 10: 3D-Darstellung der Lösung der selbstkonsistenten Energielückengleichung für  $V_0 = 30, \xi = 10, \mu = 0,1, n = 32.$ 



Abbildung 11: Contour-Plot der Lösung der selbskonsistenten Energielückengleichung für  $V_0 = 30, \xi = 10, \mu = 0,1, n = 32$ . Man erkennt deutlich dass entlang  $k_x = k_y$  und  $k_x = -k_y$  der Wert gleich Null beträgt. Außerdem wechselt das Vorzeichen bei einer Drehung um  $\pi/2$ 



Abbildung 12: Ergebnis der Addition der in Abb. 10 dargestellten Matrix, mit derselben um  $90^{\circ}$  gedrehten Matrix. Man beachte den Faktor  $10^{-15}$  der z-Achse.



Abbildung 13: 3D-Darstellung der Lösung der selbstkonsistenten Energielückengleichung für  $V_0 = 20, \, \xi = 4, \, \mu = 0,1, \, n = 32.$ 



Abbildung 14: Contour-Plot der Lösung der selbskonsistenten Energielückengleichung für  $V_0 = 20, \xi = 4, \mu = 0,1, n = 32$ . Das wesentliche Merkmal, die 0-Linien entlang der Mediane, findet sich auch hier.

Dennoch lässt sich die Lösung nicht allein durch die nearest-neighbour-d-Welle, wie sie in Tabelle 1 eingeführt wurde,  $\Delta_{k}^{\text{n.n.}} = \Delta_{d_{x^2-y^2}}^{0}(\cos(k_x) - \cos(k_y))$ , beschreiben. Zum Vergleich ist diese in den Abb. 15 und Abb. 16 dargestellt.

Für eine genauere Betrachtung dividieren wir die Werte für die Energielücke, die wir aus unserer Rechnung erhalten haben, durch die nearest-neighbour-d-wave. Die Darstellung erfolgt nicht für die gesamte Ebene, sondern das Verhältnis wird nur entlang der repräsentativen Geraden vom Punkt ( $\pi/2, \pi/2$ ) zum Punkt ( $\pi, 0$ ) dargestellt. Außerdem normieren wir das erhaltene Verhältnis am Punkt ( $\pi, 0$ ) auf 1. Die damit erhaltenen Werte sind für  $V_0 = 10$  und verschiedene  $\xi$  in Abbildung 17 dargestellt.

Man erkennt dass sich eine Abweichung gegenüber der nearest-neighbour-d-wave ergibt, speziell für große antiferromagnetische Korrelationslängen  $\xi$ . Für kleine  $\xi$  jedoch, ist die Annäherung deutlich besser, was auch mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Hier sei auf [20] verwiesen.



**Abbildung 15:** 3D-Darstellung der nearest-neighbour-d-wave  $\Delta_{k}^{\text{n.n.}}$ :  $\cos(k_x) - \cos(k_y)$ .



**Abbildung 16:** Contour-Plot der der nearest-neighbour-d-wave  $\Delta_{k}^{\text{n.n.}}$ :  $\cos(k_x) - \cos(k_y)$ .



Abbildung 17: Aus der Rechnung erhalten Form der Energielücke, im Verhältnis zur nearestneighbour-d-wave für verschiedene  $\xi$ , entlang des Weges von  $(\pi/2, \pi/2)$  nach  $(\pi, 0)$ . Die Normierung wurde so gewählt, dass an der Stelle  $(\pi, 0)$  das Verhältnis 1 ist.

## 4 Aktuelle Entwicklung

#### 4.1 Theorie der Kuprate

Die  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie scheint durch zahlreiche Messungen bestätigt zu sein. Natürlich kann sie jedoch keinen Paarungsmechanismus festlegen, jedoch Bedingungen aufstellen die dieser erfüllen muss. [15] Die Paarung durch einen magnetischen Mechanismus scheint mit der  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie konsistent zu sein. [13] Auch der Übergang von den ungedopten antiferromagnetischen Mott-Isolatoren zu den gedopten Supraleitern lässt sich in dieses Bild einfügen. [15]

Rechnungen wie die hier durchgeführte, unter Verwendung der selbskonsistenten Energielückengleichung mit dem in Gleichung (34) angegebenen Zusammenhang wurden bereits mehrfach durchgeführt, und führen ebenso zu einer  $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie. [21, 22, 23] Generell lässt sich sagen, dass *d*-Wellen-Symmetrie in den Hubbard-Modellen auftritt. [24] Nichtsdestotrotz könnten auch andere Modelle zu dieser Symmetrie führen.

Andere Experimente zeigen, dass den Phononen vielleicht doch noch immer eine größere Rolle zugestanden werden sollte, vor allem in nicht-optimal gedopten Bereichen. [15] Es ist unnötig zu sagen, dass es noch viele Phänomäne gibt, die einer Erklärung bedürfen, und die Theorien zu ihrer Erklärung ebenso vielfältig sind. [24]

#### 4.2 Anwendungen für Hochtemperatursupraleiter

Die konventionellen Supraleiter haben ihr Betätigungsfeld bereits in der Medizintechnik, namentlich zur Erzeugung von Magnetfeldern in der Kernspinresonaz-Spektroskopie und der Kernspintomographie gefunden. [2, 25] Das zweite große Betätigungsfeld für Supraleiter findet sich vor allem durch die Eigenschaft der Josephsonkontakte, darunter die Messung von sehr kleinen Magnetfeldern und die Erzeugung von Spannungsstandards. [2]

Ein Hindernis für die Einsetzung von Hochtemperatursupraleitern sind vor allem die Materialeigenschaften. Bei HTSL handelt es sich um spröde Keramiken. Durch die kleinen Koheränzlängen machen sich Unreinheiten und Strukturfehler schneller bemerkbar und durch den Schichtaufbau wird die Sache noch komplizierter. Zunehmend werden diese Schwierigkeiten jedoch handhabbar und auch die Kühltechnik macht ständig Fortschritte. Somit sind Kabel, Transformatoren, Bandfilter, sogar mikroelektronische Schaltungen, mittlerweile nicht nur mehr denkbar, sondern sogar machbar, in absehbarer Zeit möglicherweise wirtschaftlich anwendbar. [25]

Zum Abschluss wollen wir uns das Motto von Kammerlingh Onnes ins Gedächtnis rufen [3]:

"Door meten tot weten." "Durch Messen zum Wissen."

## 5 Zusammenfassung

Es wurde ein kurzer Überblick über die Supraleitung gegeben. Nachfolgend wurde eine mögliche Herleitung für die selbstkonsistente Energielückengleichung gezeigt.

Das Hauptaugenmerk wurde auf die Hochtemperatursupraleiter gelegt, insbesondere auf den Paarungsmechanismus durch magnetische Fluktuationen. Ebenso wurden Überlegungen zur Energielücke angestellt. Auch wurde das phänomenologische Potential von Millis, Monien und Pines vorgestellt.

Dieses Potential wurde nun in die selbstkonsistente Energielückengleichung eingesetzt und mittels der Numerik eine Lösung für die Form der Energielücke erstellt, und deren Symmetrieeigenschaften betrachtet.

Es wurde auf die Bedeutung der Symmetrie für den Paarungsmechanismus hingewiesen und ähnliche Rechnungen aus der Vergangenheit vorgestellt, ebenso wie ein kurzer, unvollständiger Überblick über die heutige Situation gegeben.

### Literatur

- Cyrot, Michel and Davor Pavuna: Introduction to superconductivity and high T<sub>c</sub> materials. World Scientific Publishing, Singapore, 1992.
- [2] Buckel, Werner und Reinhold Kleiner: Supraleitung. Wiley-VCH, Weinheim, 6. Auflage, 2004.
- [3] Onnes, Kammerlingh: Investigation into the properties of substances at low temperatures, which have led, amongst other things, to the preparation of liquid helium. In Nobel Lectures, Physics 1901-1921, pages 306–336. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1967.
- [4] Tinkham, Michael: Introduction to Superconductivity. McGraw-Hill, New York, 2nd edition, 1996.
- [5] Bardeen, J., L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer: *Theory of superconductivity*. Physical Review, 108:1175–1204, 1957.
- [6] Josephson, B. D.: Possible new effects in superconductive tunneling. Physics Letters, 1(7):251–255, July 1962.
- [7] Superconductor information for beginner, (19.10.2007). http://www.superconductors. org/.
- [8] Bednorz, J. G. and K. A. Müller: Possible high T<sub>C</sub> superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 64:189–193, Juni 1986.
- [9] Harlingen, D. J. Van: Phase-sensitive tests on the symmetry of the pairing state in the hightemperature superconductors — evidence for the d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> symmetry. Reviews of Modern Physics, 67(2):515-535, April 1995.
- [10] Buckel, Werner: Supraleitung. VCH Verlagsgesellschaft, Basel, 4. Auflage, 1990.
- [11] Norman, M. R., D. Pines, and C. Kallin: The pseudogap: friend or foe of high  $T_C$ ? Advances in Physics, 54(8):715–733, Dezember 2005.
- [12] Scalapino, D. J.: The case for  $d_{x^2-y^2}$  pairing in the cuprate superconductors. Physics Report, 250:329–365, 1995.
- [13] Arrigoni, Enrico: Lectures on the spin pairing mechanism in high-temperature superconductors. Lecture Notes in Physics, 712:47–65, 2007.
- [14] Millis, A. J., Hartmut Monien, and David Pines: Phenomenological model of nuclear relaxation in the normal state of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Physical Review B, 42(1):167–178, Juli 1990.

- [15] Tsuei, C.C. and J. R. Kirtley: Pairing symmetry in cuprate superconductors. Reviews of Modern Physics, 72(4):969–1016, Oktober 2000.
- [16] Ding, H., M. R. Norman, J. C. Campuzano, M. Randeria, A. F. Bellman, T. Yokoya, T. Takahashi, T. Mochiku, and K. Kadowaki: Angle-resolved photoemission spectroscopy study of the superconducting gap anisotropy in Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCuO<sub>8+x</sub>. Physical Review B, 54(14):R9678–9681, Oktober 1996.
- [17] Kittel, Charles: *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenburg Verlag, München, 12. Auflage, 1999.
- [18] Fisher, Matthew P. A.: Mott insulators, spin liquids and quantum disordered superconductivity. arXiv.org:cond-mat/9806164, 1998.
- [19] Poole, Charles P., Horacio A. Farach, Richard J. Creswick, and Ruslan Prozorov: Superconductivity. Elsevier, Amsterdam, 2nd edition, 2007.
- [20] Aichhorn, M., E. Arrigoni, Z. B. Huang, and W. Hanke: The superconducting gap in the Hubbard model and the two gap energy scales in high-T<sub>c</sub> cuprates. Physical Review Letters, 99:25702, Dezember 2007.
- [21] Lenck, St. and J. P. Carbotte: Properties of a two-dimensional D-wave superconductor from phenomenological susceptibility. Physical Review B, 49(II):4176–4181, Februar 1994.
- [22] O'Donovan, C. and J.P. Carbotte: Mixed order parameter symmetry in the BCS model. Physica C, 252:87–99, June 1995.
- [23] O'Donavan, C. and J. P. Carbotte: s- and d-wave mixing in high- $T_C$  superconductors. Physical Review B, 52(II):16208–16212, Dezember 1995.
- [24] Anderson, P. W.: Present status of the theory of high  $T_C$  cuprates. Low Temperature Physics, 32(4):282–289, April 2006.
- [25] Malozemoff, Alexis P., Jochen Mannhart, and Douglas Scalapino: High-temperature cuprate superconductors get to work. Physics Today, 58:41–47, April 2005.