

Einzel oder gepaart?

Elektronen bilden im supraleitenden Zustand Cooper-Paare. Kleinste magnetische Störstellen können die paarende Wechselwirkung lokal reduzieren und vollkommen zerstören.

Katharina J. Franke

Supraleitung und Magnetismus sind Phänomene, die nicht gleichzeitig im selben Material existieren können: Schwache Magnetfelder werden aus dem Inneren des Supraleiters verdrängt, während starke Magnetfelder die Supraleitung zerstören. Mitunter kommt der abschirmende Kondo-Effekt hinzu. Doch unter welchen Bedingungen kann er die Cooper-Paare vor dem Aufbrechen schützen?

Zwei spektakuläre Eigenschaften beschreiben das Phänomen der Supraleitung: Der elektrische Widerstand fällt unterhalb einer charakteristischen Sprungtemperatur plötzlich ab. Diesen widerstandslosen Stromtransport, der breite technologische Anwendung findet, entdeckte Heike Kammerlingh Onnes 1911 beim Abkühlen von Quecksilber. Die zweite faszinierende Eigenschaft ist der Meißner-Ochsenfeld-Effekt, der sich z. B. darin zeigt, dass ein Magnet über einem Supraleiter schwebt (Abb. 1). Grund dafür ist, dass ein solcher Supraleiter ein perfekter Diamagnet ist, der das Magnetfeld komplett aus seinem Inneren verdrängt. Ist jedoch die Stärke des äußeren Magnetfelds zu hoch, so reicht der Meißner-Ochsenfeld-Effekt nicht aus, um das Magnetfeld im Supraleiter abzuschirmen. In der Folge bricht der supraleitende Zustand zusammen. Diese Eigenschaften zeigen, dass die Phänomene Supraleitung und Magnetismus offenbar nicht gleichzeitig im selben Material auftreten können. Trotz der spannenden Entdeckung von exotischen Supraleitern, in denen magnetische Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle spielen, beschränken wir uns hier auf die herkömmlichen Typ-I-Supraleiter.

Gemäß der atomistischen Erklärung der Supraleitung durch Bardeen, Cooper und Schrieffer (1957) schließen sich Elektronen zu Cooper-Paaren zusammen (BCS-Theorie) [1], die völlig andere Eigenschaften als die ungepaarten Elektronen haben und für den widerstandslosen Fluss von Strom verantwortlich sind. Die Paare setzen sich aus Elektronen mit entgegengesetztem Spin und Impuls zusammen, deren Anziehung Schwingungen des Kristallgitters (Phononen) vermitteln.

In den meisten Experimenten geht es darum, die elektronischen Eigenschaften zu messen. Wir wollen daher den neuen Quantenzustand im Elektronenbild verstehen und beschreiben die Cooper-Paare als Quasiteilchen, die aus zwei Elektronen und einer Wech-

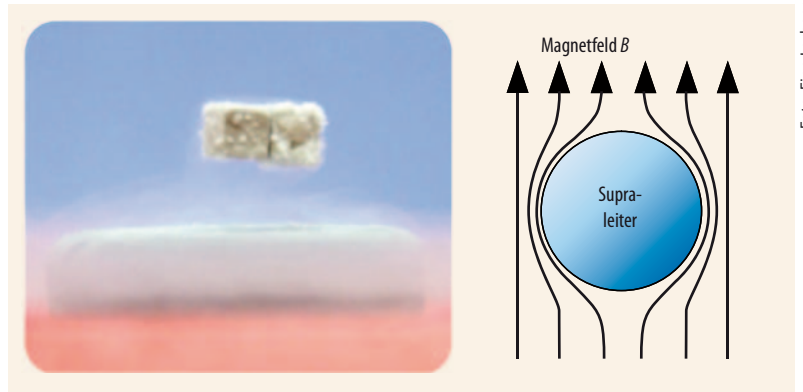


Abb. 1 Ein Magnet schwebt über einem Supraleiter (links). Ein Supraleiter verdrängt magnetische Feldlinien vollständig aus seinem Inneren (rechts).

selwirkungsenergie Δ bestehen. Die Zustandsdichte zeigt diese Quasiteilchenzustände in einem kleinen Energiebereich um das Fermi-Niveau (Abb. 2a), das im normalleitenden Zustand die Grenze zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen charakterisiert. Die Wechselwirkung der Elektronen über das Gitter führt zu ihrer Paarung. Dies bedeutet gleichzeitig, dass es keine elektronen-ähnlichen Zustände mehr im Bereich der Paarungsenergie gibt. Dabei entsteht eine charakteristische Energielücke im Bereich $\pm\Delta$ um das Fermi-Niveau bei gleichzeitigen Peaks bei $\pm\Delta$, welche auf die Existenz der Paare hindeuten. Um Cooper-Paare zu spalten, ist eine Energie von 2Δ erforderlich, was sich in der Symmetrie der besetzten und unbesetzten Zustände widerspiegelt. Bei größeren Energien verhalten sich die Teilchen wie quasi-freie Elektronen.

KOMPAKT

- Im Supraleiter sind Cooper-Paare für den widerstandslosen Transport verantwortlich. In einem starken Magnetfeld geht ihre Bindung verloren.
- Shiba-Zustände beschreiben die lokale Bindung von Spins an eine magnetische Störstelle. Ist die Stärke der magnetischen Wechselwirkung stärker als die Paarungsenergie der Cooper-Paare, brechen diese auf.
- Infolge des Kondo-Effekts schirmen quasi-freie Leitungselektronen den Spin magnetischer Störstellen ab. Die Kondo-Abschirmung konkurriert demnach mit dem Aufbrechen der Cooper-Paare.
- Die Rastertunnelmikroskopie ermöglicht es, diese konkurrierenden Prozesse quantitativ zu untersuchen.

Prof. Dr. Katharina J. Franke, Institut für Experimentalphysik, Freie Universität Berlin, Arnimallee 14, 14195 Berlin – Preisträgerartikel anlässlich der Verleihung des Hertha-Sponer-Preises 2012 auf der DPG-Jahrestagung in Berlin.

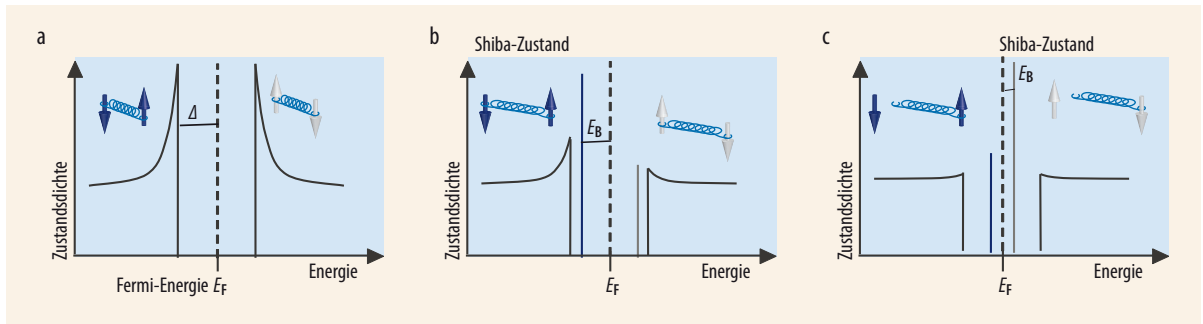


Abb. 2 Cooper-Paare und ihre Lochzustände bei einer Energie $\pm\Delta$ vom Fermi-Niveau sind illustriert durch Pfeile (Elektronen mit entgegengesetztem Spin), die durch eine Feder verbunden sind (a). Wirkt eine Austauschwechselwirkung (b), z. B. von einer magnetischen Störstelle, auf die Cooper-Paare, so bindet ein Elektron an die Störstelle, während das andere abgestoßen

wird. Die Kopplungsstärke innerhalb der Cooper-Paare reduziert sich dadurch. Dies zeigt sich durch Shiba-Zustände mit einer Bindungsenergie E_B innerhalb der Energielücke. Ab einer kritischen Wechselwirkung brechen die Cooper-Paare auseinander (c). Shiba-Zustände besitzen eine positive Bindungsenergie E_B , befinden sich also oberhalb des Fermi-Niveaus.

Gestörte Supraleitung

Welchen Einfluss hat ein externes Magnetfeld auf die Quasiteilchen? Dringt ein makroskopisches Magnetfeld in den Supraleiter ein, so richten sich alle Spins entlang der Feldlinien aus. Die Cooper-Paare brechen folglich auf, der supraleitende Zustand geht verloren. Gehen wir allerdings von einem lokalen Magnetfeld aus, so könnte eins der beiden Elektronen durch die magnetische Austauschwechselwirkung angezogen werden, während der entgegengesetzte Spin abgestoßen wird (Abb. 2b,c). Durch die Kopplung reduziert sich die ursprüngliche Paarungsenergie der Elektronen [2]. Der neue Zustand ist lokal an die Störstelle gebunden. Die reduzierte Kopplungsenergie erleichtert es nun, Cooper-Paare zu spalten. Daher befinden sich zwei symmetrische, diskrete Energieniveaus innerhalb der supraleitenden Energielücke im Abstand der Bindungsenergie E_B um das Fermi-Niveau [3, 4]. Diese Zustände sind als Shiba-Zustände bekannt [5–7]. Die Intensität der Maxima in der reinen BCS-Zustandsdichte ist aufgrund der Zeitumkehr-Invarianz symmetrisch, dies gilt nicht für den magnetisch gestörten Zustand. Als Bindungsenergie definieren wir die Energie des intensiveren Shiba-Zustands. Intuitiv ist klar: Je stärker die magnetische Wechselwirkung mit der Störstelle ist, desto größer ist der Einfluss auf die Cooper-Paare und desto mehr reduziert sich die Bindungsenergie. Übersteigt die

magnetische Wechselwirkung die Cooper-Paarungsenergie, brechen die Paare auf. Die Bindungsenergie der intensiveren Shiba-Zustände ist dann positiv. Im kritischen Punkt der gleichen Wechselwirkungen befinden wir uns in einem Quantenphasenübergang, unterhalb dessen der supraleitende Zustand existiert. Oberhalb davon sind die Cooper-Paare aber zerstört. In diesem Bild ist einfach zu verstehen, warum und in welchem Maße eine magnetische Störstelle Supraleitung beeinflussen und zerstören kann. Allerdings haben wir bisher noch nicht alle möglichen Wechselwirkungen diskutiert. Es gibt einen weiteren Vielteilcheneffekt bei tiefen Temperaturen, der ebenfalls die Leitfähigkeit des Materials beeinflusst und auf der Wechselwirkung von Elektronen mit den Spins von Störstellen beruht.

Gut abgeschirmt

Einzelne magnetische Momente spielen nicht nur in Supraleitern eine wichtige Rolle, sondern beeinflussen auch die Leitfähigkeit von normalen Metallen. Magnetische Störstellen sind dafür verantwortlich, dass der elektrische Widerstand bei tiefen Temperaturen zunimmt – anstelle einer kontinuierlichen Abnahme aufgrund der reduzierten Streuung an den einfrierenden Phononen. Bei tiefen Temperaturen wächst die Bedeutung des magnetischen Streupotentials der Störstellen, an denen die Leitungselektronen unter Änderung ihres Spins streuen. Jun Kondo erklärte diesen (nach ihm benannten) Effekt durch einen neuen Vielteilchenzustand mit einem verschwindenden Gesamtspin $S = 0$ [8]. Dieser quantenmechanische Zustand lässt sich als Abschirmung des magnetischen Moments der Störstellen verstehen (Abb. 3). Der Kondo-Effekt führt zu einem erhöhten Widerstand und zu einer höheren Zustandsdichte an der Fermi-Kante, die sich spektroskopisch nachweisen lässt [9]. Die Breite dieses Peaks ist ein Maß dafür, in welchem Energiebereich Elektronen um das Fermi-Niveau zur Abschirmung beitragen. Im Allgemeinen wird die zu der Energieskala gehörige Kondo-Temperatur T_K angegeben, die aussagt, unterhalb welcher Temperatur der Effekt von Bedeutung ist.

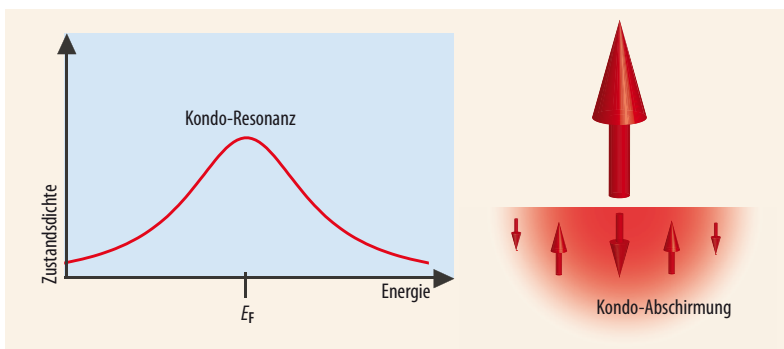


Abb. 3 Der Kondo-Effekt tritt als Resonanz in der Zustandsdichte am Fermi-Niveau auf. In einem einfachen Bild lässt

er sich als Abschirmung eines Spins (auf einer Oberfläche) durch die Leitungselektronen des Substrats verstehen.

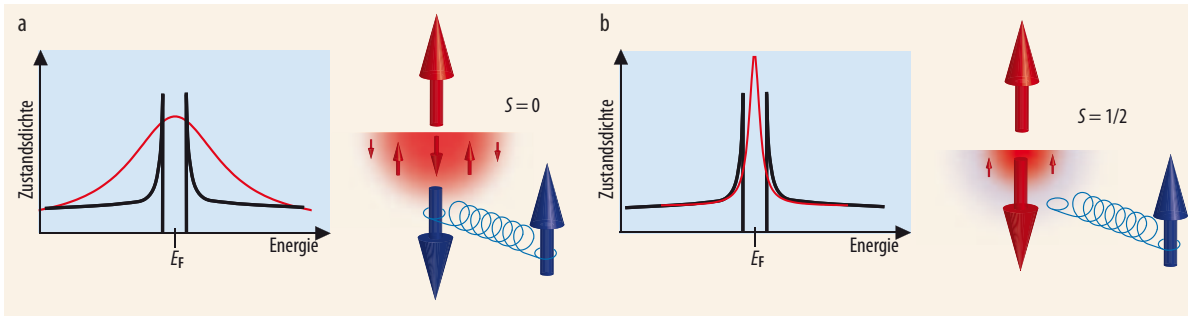


Abb. 4 Bei starker Kondo-Abschirmung, d. h. breiter Kondo-Resonanz, ist das Öffnen der supraleitenden Energielücke für eine effiziente Abschirmung des magnetischen Moments fast unerheblich (a). Der Supraleiter bleibt ungestört. Ist die

Kondo-Resonanz ähnlich breit wie die supraleitende Energielücke (b), ist die Abschirmung unvollkommen. Das Restmoment wirkt auf die Cooper-Paare und bricht diese auf.

Wie wir bereits gesehen haben, führen magnetische Störstellen aufgrund der magnetischen Kopplung zu einer geringeren Cooper-Paarungsenergie und eventuell auch zum vollständigen Aufbrechen. Andererseits schirmt der Kondo-Effekt das magnetische Moment ab, was den Einfluss auf die Cooper-Paare verringert. Eine interessante Frage ist, ab welcher Stärke die Abschirmung des magnetischen Moments durch den Kondo-Effekt effizient genug ist, damit Cooper-Paare erhalten bleiben und das Material trotz magnetischer Störstellen supraleitend bleibt.

Die Antwort darauf geben theoretische Arbeiten aus den 70er-Jahren. Diese besagen, dass die Energieskala der beiden Prozesse in der gleichen Größenordnung liegen muss, damit Kondo-Effekt und Supraleitung koexistieren können. Bei einem bestimmten Verhältnis der charakteristischen Energie ($k_B T_K/\Delta = 0,3$) wird der kritische Punkt eines Phasenübergangs erreicht [2, 10]. Oberhalb davon ist das magnetische Moment vollständig abgeschirmt, und Cooper-Paare bleiben erhalten. Der quantenmechanische Grundzustand hat daher einen Gesamtspin $S = 0$. Unterhalb des Phasenübergangs ist $S = 1/2$, weil die Kondo-Abschirmung nicht ausreicht, um die Cooper-Paare vor der magnetischen Kopplung an ein restliches magnetisches Moment der Störstelle zu schützen. Anschaulich zeigt sich anhand der Zustandsdichte, ob die Kondo-Abschirmung effizient sein kann oder nicht. Sorgt ein breites Band von Elektronen für die Abschirmung, spielt die Öffnung der supraleitenden Energielücke am Fermi-Niveau keine Rolle. Würden nur Elektronen in der Nähe der Energielücke zur Abschirmung beitragen, so wäre das magnetische Moment nicht abgeschirmt und würde die Cooper-Paare stark beeinflussen (Abb. 4).

Störstellen abrastern

Experimentell sind diese Eigenschaften schwer zugänglich. Messungen der Volumeneigenschaften supraleitender Kristalle mit magnetischen Störstellen mitteln über viele Störstellen, die unterschiedliche magnetische Kopplungen an die Elektronen und Cooper-Paare des Materials haben. Daher ist eine Technik notwendig, die die Umgebung einzelner magnetischer Störstellen untersuchen kann. Das ist mit der Raster-

tunnelmikroskopie möglich, die auf atomarer Skala die Topographie sowie elektronische und magnetische Eigenschaften spektroskopisch auflösen kann (Abb. 5a) [11]. Als „Störstellen“ dienen einzelne magnetische Atome oder Moleküle, die gezielt auf einer supraleitenden Oberfläche adsorbiert wurden. Ein einzelnes Mangan-Phthalocyanin-Molekül auf einer Bleioberfläche ist beispielsweise leicht durch seine Kleeblattform zu identifizieren (Abb. 5b–d). Ist eine größere Anzahl dieser Moleküle auf der Oberfläche vorhanden, ordnen sie sich in Inseln an. Das magnetische Moment des Moleküls rührt von dem Manganzentrum innerhalb des organischen Liganden her.

Tunnelspektren auf der reinen Bleioberfläche offenbaren eine Lücke in der Zustandsdichte, die den supraleitenden Charakter des Substrats belegt. Auf den Molekülen zeigen sich Peaks innerhalb der supraleitenden Energielücke, die als Shiba-Zustände durch

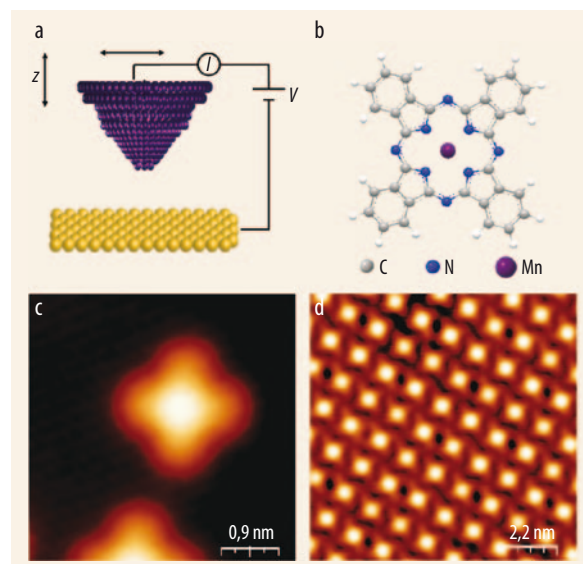


Abb. 5 Bei der Rastertunnelmikroskopie rastert eine Spitze in sehr geringem Abstand eine Oberfläche mit atomarer Präzision ab (a). Aufgrund des quantenmechanischen Tunneleffekts fließt ein Strom zwischen Spitze und Probe, der als Messsignal dient. Im Spektroskopie-Modus bleibt die Spitze an einem Ort, während die differentielle Leitfähigkeit als Funktion der angelegten Spannung gemessen wird. Die Struktur des Mangan-Phthalocyanin (MnPc)-Moleküls (b) zeigt sich im Rastertunnelmikroskop als vierblättriges Kleeblatt (c). Die MnPc-Moleküle ordnen sich in einer periodischen Insel auf der Bleioberfläche an (d).

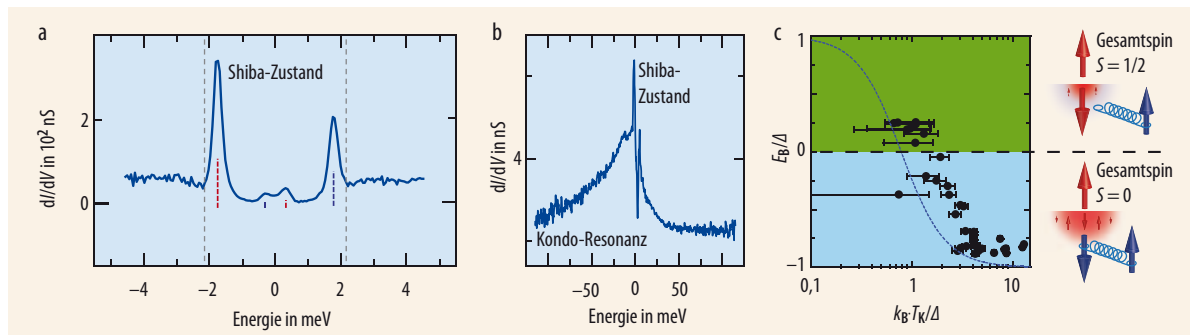


Abb. 6 Die differentielle Leitfähigkeit dI/dV repräsentiert die Quasiteilchen-Zustandsdichte, gemessen mit einer supraleitenden Spitze (a). Die grau gestrichelte Linie markiert die supraleitende Energielücke des Pb-Substrats. Die Peaks innerhalb der supraleitenden Energielücke (gekennzeichnet durch die rot und blau gestrichelten Linien) zeigen die Shiba-Zustände. In einem größeren Energiebereich kommt eine breitere Kondo-

Resonanz hinzu (b). Bei effizienter Kondo-Abschirmung (großes T_K) liegen die Shiba-Zustände mit dem größten spektralen Gewicht unterhalb des Fermi-Niveaus (c). Das magnetische Moment ist gut abgeschirmt, der Supraleiter nur wenig beeinflusst. Der Gesamtspin des Systems ist $S = 0$. Shiba-Zustände oberhalb des Fermi-Niveaus bedeuten, dass die Cooper-Paare gebrochen sind und $S = 1/2$ ist.

die magnetische Wechselwirkung des Mn-Ions mit den Cooper-Paaren des Blei zu erklären sind (Abb. 6a). Gleichzeitig gibt es in Spektren über einen breiteren Energiebereich einen Peak in der Zustandsdichte um das Fermi-Niveau, der auf die Kondo-Resonanz hinweist (Abb. 6b). Wir können demnach gleichzeitig die magnetische Wechselwirkung mit den Cooper-Paaren und die Kondo-Abschirmung auf einem einzelnen Molekül beobachten. Messungen auf einer Vielzahl von Molekülen in der Insel zeigen sehr unterschiedliche Energien der Shiba-Zustände und Breiten der Kondo-Peaks, die miteinander korreliert sind (Abb. 6c).

Versuchen wir dies im oben beschriebenen Wechselwirkungsbild zu verstehen: Bei großen Kondo-Temperaturen, d. h. starker Kondo-Abschirmung, ist die Bindungsenergie des Shiba-Zustands negativ nahe des BCS-Peaks der Quasiteilchen-Zustandsdichte. Die Bindung der Cooper-Paare ist daher nur sehr leicht geschwächt. Mit abnehmender Kondo-Abschirmung schieben die Shiba-Zustände immer näher an das Fermi-Niveau heran und schwächen die Cooper-Paare. Sobald die Shiba-Zustände das Fermi-Niveau überqueren, ist die magnetische Kopplung der Elektronen an die magnetischen Moleküle stärker als die Bindung der Paare. Daher brechen diese auf, was zu einem Gesamtspin $S = 1/2$ im Vielteilchenzustand führt. Die Tatsache, dass die Moleküle unterschiedlich magnetisch an das Substrat koppeln, überraschend zunächst. Offensichtlich bewirken bereits kleinste Änderungen in der atomaren Adsorptionsgeometrie drastische Unterschiede in der Kondo-Abschirmung und in der Effizienz, Cooper-Paare zu brechen. Allerdings lässt sich ein Muster in der Wechselwirkungsenergie finden: Das quadratisch periodische Gitter der MnPc-Moleküle auf dem hexagonalen atomaren Gitter des Substrats führt zu einer langreichweitigen, periodischen Ordnung der magnetischen Kopplung [12].

Mithilfe der Tieftemperatur-Rastertunnelspektroskopie ist es gelungen, den Zusammenhang zwischen Kondo-Abschirmung und Shiba-Zuständen experimentell zu bestätigen. Wie empfindlich die magnetische Kopplung auf kleinste Unterschiede in

der atomaren Konfiguration der Umgebung reagiert, zeigt, wie wichtig ein detailliertes Verständnis von fundamentalen Prozessen auf der atomaren Skala ist, um magnetische Grundzustände gezielt einstellen und manipulieren zu können.

*

Ich bedanke mich herzlich für die langjährige, tolle Zusammenarbeit mit Nacho Pascual. Außerdem danke ich allen Mitarbeitern der Berliner Arbeitsgruppe, insbesondere Gelavizh Ahmadi, Lukas Braun, Bo Chen, Xianwen Chen, Martina Corso, Isabel Fernandez-Torrente, Nino Hatter, Benjamin Heinrich, Nils Henningsen, Michael Kleinert, Janina Ladenthin, Jingcheng Li, Christian Lotze, Finn Lorbeer, Robin Schürmann, Fabian Schulz, Gunnar Schulze, Paul Stoll, Anna Strozeka, Tobias Umbach und Zechao Yang.

Literatur

- [1] J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957)
- [2] A. V. Balatsky, I. Vekhter und J.-X. Zhu, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 373 (2006)
- [3] A. Yazdani et al., *Science* **275**, 1767 (1997)
- [4] S.-H. Ji et al., *Phys. Rev. Lett.* **100**, 226801 (2008)
- [5] H. Shiba, *Prog. Theor. Phys.* **40**, 435 (1968)
- [6] L. Yu, *Acta Phys. Sin.* **21**, 75 (1965)
- [7] A. I. Rusinov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **56**, 2047 (1969) [*Sov. Phys. JETP* **29**, 1101 (1969)]
- [8] J. Kondo, *Prog. Theor. Phys.* **32**, 37 (1964)
- [9] L. Kouwenhoven und L. Glazman, *Physics World*, **33** (2001)
- [10] T. Matsuura, *Prog. Theor. Phys.* **57**, 1823 (1977)
- [11] G. Meyer, *Physik Journal*, August/September 2011, S. 45
- [12] K. J. Franke, G. Schulze und J. I. Pascual, *Science* **332**, 940 (2011)

DIE AUTORIN

Katharina Franke studierte Physik in Kiel und schloss ihr Studium an der Pennsylvania State University ab. Sie promovierte 2003 an der FU Berlin. Nach einem Post-Doc-Aufenthalt in Lausanne war sie zunächst wissenschaftliche Mitarbeiterin. Seit 2009 ist sie Juniorprofessorin an der FU Berlin. Zurzeit nimmt sie eine Gastprofessur an der Berliner TU wahr. Im Jahr 2009 erhielt sie den Karl-Scheel-Preis der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin.



J. Röhl