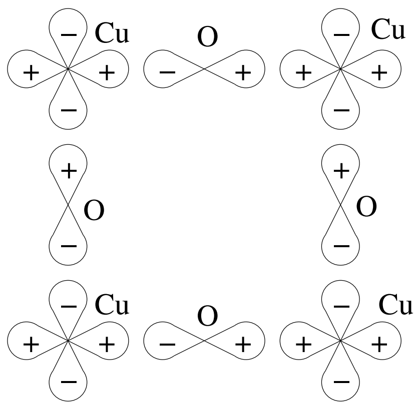
23 Hochtemperatur-Supraleiter I

23.a Cuprat-Schichten

Viele der Hochtemperatur-Supraleiter zeichnen sich dadurch aus, dass sie aus Cuprat-Schichten, CuO_2, bestehen, zwischen denen sich andere Schichten befinden. Man nimmt daher an, dass diese Schichten wesentlich für die Hochtemperatur-Supraleitung sind. Wir betrachten ein Beispiel, das $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, ein mit Strontium dotiertes Lanthan-Cuprat. In diesem wechseln sich jeweils zwei La0-Schichten und eine $Cu0_2$-Schicht ab. Wären die Schalen dieser Atome abgeschlossen, so hätte man es mit $La^{3+}_{2-x}Sr^{2+}Cu^{1+}O^{2-}_4$ zu tun, was pro Elementarzelle zu einer Ladung $-1-x$ führen würde. Tatsächlich sind die Schalen der Cu-Atome und der zwei O-Atome in den Cuprat-Schichten nicht voll aufgefüllt. Vielmehr bleiben Löcher mit einer Konzentration $c_{\rm Cu}$ in der 3d-Schale des Kupfers und Löcher der Konzentration $c_{\rm O}$ in der 2p-Schale dieser zwei Sauerstoff-Atome. Damit ergibt sich folgende Ladungs-Bilanz:

Ion	Anzahl	Ladung pro Atom	Gesamt-Ladung
La	$2-x$	3	$6-3x$
Sr	x	2	$2x$
Cu	1	$1+c_{\rm Cu}$	$1+c_{\rm Cu}$
O	2	$-2+c_{\rm O}$	$-4+2c_{\rm O}$
O	2	-2	-4
Summe			$-1-x+c_{\rm Cu}+2c_{\rm O}$

Es muss daher wegen der erforderlichen Neutralität $c_{\rm Cu}+2c_{\rm O}=1+x$ gelten. Eine Abschätzung (P. Fulde, Electron Correlations in Molecules and Solids, sect. 14.2) beläuft sich auf $c_{\rm Cu}=0.6+0.15x$, $c_{\rm O}=0.2+0.425x$. Wir haben es also mit Löcher-Leitung zu tun. Wegen der tetragonalen (bei nicht zu tiefen Temperaturen) Symmetrie sind die d-Zustände des Kupfers aufgespalten. Das höchste Niveau wird vom $d_{x^2-y^2}$-Zustand eingenommen. Hinzu kommen die p_x und p_y-Zustände der Sauerstoff-Atome. Dies führt dann zu einem 3-Band-Modell. Im einfachsten Fall ordnet man den Elektronen Energien ϵ_d und ϵ_p zu und führt Hüpf-Matrixelemente t_{pd} zwischen den einander überlappenden d-Orbitalen des Kupfers und den p-Orbitalen des Sauerstoffs ein.



Wir führen nun die Erzeugungs-Operatoren $d_s^\dagger(\mathbf{R}_n)$ für die d-Orbitale an den Gitterplätzen $\mathbf{R}_n$, und die Erzeugungs-Operatoren $p_{xs}^\dagger(\mathbf{R}_n+\mathbf{a}_x/2)$ und $p_{ys}^\dagger(\mathbf{R}_n+\mathbf{a}_y/2)$ mit $\mathbf{a}_x=a\mathbf{e}_x$ und $\mathbf{a}_y=a\mathbf{e}_y$ für die p-Orbitale ein. Dann können wir den Band-Hamilton-Operator schreiben als

$$\begin{aligned} H_0 &= \epsilon_{\rm d}\sum_n d_s^\dagger(\mathbf{R}_n)d_s(\mathbf{R}_n) \qquad (23.1)\\ &+ \epsilon_{\rm p}\sum_n (p_{xs}^\dagger(\mathbf{R}_n+\frac{\mathbf{a}_x}{2})p_{xs}(\mathbf{R}_n+\frac{\mathbf{a}_x}{2})+p_{ys}^\dagger(\mathbf{R}_n+\frac{\mathbf{a}_y}{2})p_{ys}(\mathbf{R}_n+\frac{\mathbf{a}_y}{2}))\\ &+ t_{pd}\sum_n d_s^\dagger(\mathbf{R}_n)\Big(-p_{xs}(\mathbf{R}_n+\frac{\mathbf{a}_x}{2})+p_{xs}(\mathbf{R}_n-\frac{\mathbf{a}_x}{2})+p_{ys}(\mathbf{R}_n+\frac{\mathbf{a}_y}{2})-p_{ys}(\mathbf{R}_n-\frac{\mathbf{a}_y}{2})\Big)\\ &+ t_{pd}\sum_n \Big(-p_{xs}^\dagger(\mathbf{R}_n+\frac{\mathbf{a}_x}{2})+p_{xs}^\dagger(\mathbf{R}_n-\frac{\mathbf{a}_x}{2})+p_{ys}^\dagger(\mathbf{R}_n+\frac{\mathbf{a}_y}{2})-p_{ys}^\dagger(\mathbf{R}_n-\frac{\mathbf{a}_y}{2})\Big)d_s(\mathbf{R}_n) \end{aligned}$$

Mit den Fourier-Transformierten

$$
\begin{aligned}
d_s^\dagger(\mathbf{R}_n) &= \frac{1}{\sqrt{N_\mathrm{s}}}\sum_{\mathbf{k}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} d_{\mathbf{k}s}^\dagger, & (23.2)\\
p_{x,ys}^\dagger(\mathbf{R}_n + \frac{\mathbf{a}_{x,y}}{2}) &= \frac{1}{\sqrt{N_\mathrm{s}}}\sum_{\mathbf{k}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n + \mathrm{i}\frac{ak_{x,y}}{2}} p_{x,y\mathbf{k}s}^\dagger & (23.3)
\end{aligned}
$$

folgt dann

$$
\begin{aligned}
H_0 &= \epsilon_\mathrm{d}\sum_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k}s}^\dagger d_{\mathbf{k}s} + \epsilon_\mathrm{p}\sum_{\mathbf{k}}(p_{x\mathbf{k}s}^\dagger p_{x\mathbf{k}s} + p_{y\mathbf{k}s}^\dagger p_{y\mathbf{k}s})\\
&+ 2\mathrm{i}t_{pd}\sum_{\mathbf{k}}\sin(\frac{k_x a}{2}) d_{\mathbf{k}s}^\dagger p_{x\mathbf{k}s} - 2\mathrm{i}t_{pd}\sum_{\mathbf{k}s}\sin(\frac{k_y a}{2}) d_{\mathbf{k}s}^\dagger p_{y\mathbf{k}s}\\
&- 2\mathrm{i}t_{pd}\sum_{\mathbf{k}}\sin(\frac{k_x a}{2}) p_{x\mathbf{k}s}^\dagger d_{\mathbf{k}s} + 2\mathrm{i}t_{pd}\sum_{\mathbf{k}s}\sin(\frac{k_y a}{2}) p_{y\mathbf{k}s}^\dagger d_{\mathbf{k}s}, \qquad (23.4)
\end{aligned}
$$

so dass die Bandenergien durch die Eigenwerte der Matrix

$$
\begin{pmatrix}
\epsilon_\mathrm{d} & 2\mathrm{i}t_{pd}\sin(\frac{k_x a}{2}) & -2\mathrm{i}t_{pd}\sin(\frac{k_y a}{2})\\
-2\mathrm{i}t_{pd}\sin(\frac{k_x a}{2}) & \epsilon_\mathrm{p} & 0\\
2\mathrm{i}t_{pd}\sin(\frac{k_y a}{2}) & 0 & \epsilon_\mathrm{p}
\end{pmatrix} \qquad (23.5)
$$

gegeben sind. Diese sind

$$
\begin{aligned}
\epsilon_{1,2,\mathbf{k}} &= \frac{\epsilon_\mathrm{d}+\epsilon_\mathrm{p}}{2} \pm \sqrt{(\frac{\epsilon_\mathrm{d}-\epsilon_\mathrm{p}}{2})^2 + 4t_{pd}^2(\sin^2\frac{k_x a}{2} + \sin^2\frac{k_y a}{2})}, & (23.6)\\
\epsilon_{3,\mathbf{k}} &= \epsilon_\mathrm{p} & (23.7)
\end{aligned}
$$

mit Eigen-Operatoren

$$
c_{i\mathbf{k}s}^\dagger = \gamma_{d,i} d_{\mathbf{k}s}^\dagger + \sum_{\alpha=x,y}\gamma_{\alpha,i} p_{\alpha\mathbf{k}s}^\dagger, \qquad (23.8)
$$

die

$$
[H, c_{i\mathbf{k}s}^\dagger] = \epsilon_i(\mathbf{k}) c_{i\mathbf{k}s}^\dagger \qquad (23.9)
$$

erfüllen, was auf

$$
H_0 = \sum_{i,\mathbf{k},s}\epsilon_i(\mathbf{k}) c_{i\mathbf{k}s}^\dagger c_{i\mathbf{k}s} \qquad (23.10)
$$

führt.

Nun ist $\epsilon_\mathrm{d} > \epsilon_\mathrm{p}$. Die Bänder 1 und 2 haben die Breite $W = \sqrt{(\frac{\epsilon_\mathrm{d}-\epsilon_\mathrm{p}}{2})^2 + 8t_{pd}^2} - \frac{\epsilon_\mathrm{d}-\epsilon_\mathrm{p}}{2}$. Das unterste Band liegt zwischen $\epsilon_\mathrm{p} - W$ und ϵ_p. Das mittlere Band ist dispersionslos bei ϵ_p. Das oberste Band liegt zwischen ϵ_d und $\epsilon_\mathrm{d} + W$. Die beiden unteren Bänder sind besetzt. Die interessante Physik spielt sich im obersten Band ab, das teilweise besetzt ist.

Wir können davon ausgehen, dass die beiden unteren Bänder besetzt sind und interessieren uns daher nur für das oberste Band. Wir entwickeln

$$
\begin{aligned}
\epsilon_1(\mathbf{k}) &= \frac{\epsilon_\mathrm{d}+\epsilon_\mathrm{p}}{2} + \frac{\epsilon_\mathrm{d}-\epsilon_\mathrm{p}}{2} + \frac{4t_{pd}^2}{\epsilon_\mathrm{d}-\epsilon_\mathrm{p}}(\sin^2\frac{k_x a}{2} + \sin^2\frac{k_y a}{2})\\
&= \epsilon_\mathrm{d} + 4t - 2t(\cos(k_x a) + \cos(k_y a)) \qquad (23.11)
\end{aligned}
$$

mit

$$
t = \frac{t_{pd}^2}{\epsilon_\mathrm{d}-\epsilon_\mathrm{p}}. \qquad (23.12)
$$

Lassen wir die Konstanten $\epsilon_\mathrm{d} + 4t$ weg und berücksichtigen wir nur noch das oberste Band, so bleibt schließlich der Einteilchen-Hamilton-Operator

$$
H_0 = -t\sum_{\mathbf{R},s}\left(c_s^\dagger(\mathbf{R}+\mathbf{a}_x) + c_s^\dagger(\mathbf{R}-\mathbf{a}_x) + c_s^\dagger(\mathbf{R}+\mathbf{a}_y) + c_s^\dagger(\mathbf{R}-\mathbf{a}_y)\right) c_s(\mathbf{R}). \qquad (23.13)
$$

23.b Vom Dreiband- zum Einband-Hubbard-Modell

Bisher haben wir nur die Bänder ohne die abstoßende Wechselwirkung zwischen den Elektronen betrachtet. Wir müssen davon ausgehen, dass es einen Beitrag

$$H_{\rm int} = U_{\rm d} \sum_n d_\uparrow^\dagger(\mathbf{R}_n) d_\downarrow^\dagger(\mathbf{R}_n) d_\downarrow(\mathbf{R}_n) d_\uparrow(\mathbf{R}_n) = \frac{U_{\rm d}}{N_{\rm s}} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q}} d^\dagger_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow} d^\dagger_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\downarrow} d_{\mathbf{k}'\downarrow} d_{\mathbf{k}\uparrow} \tag{23.14}$$

gibt. Kehren wir nun die unitäre Transformation (23.8) um

$$d^\dagger_{\mathbf{k}s} = \sum_i \gamma^*_{d,i} c^\dagger_{i\mathbf{k}s}, \quad p^\dagger_{\alpha\mathbf{k}s} = \sum_i \gamma^*_{\alpha,i} c^\dagger_{i\mathbf{k}s} \tag{23.15}$$

und ersetzen γ durch seinen Mittelwert, so erhalten wir näherungsweise, wobei wir nur die Beiträge des obersten Bandes berücksichtigt haben,

$$H_{\rm int} = U \sum_n c_\uparrow^\dagger(\mathbf{R}_n) c_\downarrow^\dagger(\mathbf{R}_n) c_\downarrow(\mathbf{R}_n) c_\uparrow(\mathbf{R}_n) \tag{23.16}$$

mit $U = U_{\rm d}\overline{\gamma_{d,1}}^4$. Dabei lassen sich aus (23.9) in erster Ordnung in

$$\tau = t_{pd}/(\epsilon_{\rm d} - \epsilon_{\rm p}) \tag{23.17}$$

die γ berechnen,

$$\gamma_{x,1} = -2{\rm i}\tau \sin(\frac{k_x a}{2})\gamma_{d,1}, \quad \gamma_{y,1} = -2{\rm i}\tau \sin(\frac{k_y a}{2})\gamma_{d,1} \tag{23.18}$$

und aus

$$|\gamma_{d,1}|^2 + |\gamma_{x,1}|^2 + |\gamma_{y,1}|^2 = 1 \tag{23.19}$$

schließlich auch

$$\gamma_{d,1} = 1 - 2\tau^2 \left(\sin^2(\frac{k_x a}{2}) + \sin^2(\frac{k_y a}{2})\right), \tag{23.20}$$

was gemittelt

$$\overline{\gamma_{d,1}} = 1 - 2\tau^2 \tag{23.21}$$

ergibt. Die abstoßende Wechselwirkung wird durch diesen Faktor reduziert, ist aber immer noch recht groß.

Das Band, das hier die wesentliche Rolle spielt, ist das antibindende Band. Das bindende Band ist voll besetzt. In der Regel geht man von dieser Darstellung durch Elektronen über zur Darstellung durch Löcher ausgehend von einem Zustand, in dem alle Elektronen-Orbitale gefüllt sind. Um zu dieser Darstellung zu gelangen, muss man Erzeuger und Vernichter vertauschen. Dies ändert an der Abstossung (23.14) nichts, wenn man davon absieht, dass dann noch ein Anteil proportional zur Teilchenzahl entsteht. Bei den Hüpfmatrix-Elementen ändert sich dann das Vorzeichen. Dies lässt sich jedoch kompensieren, wenn man an jedem zweiten Gitterplatz $c^\dagger$ und c in $-c^\dagger$ und $-c$ abändert (Eichtransformation).

Wir haben also jetzt ein Ein-Band-Hubbard-Modell erhalten und es stellt sich die Frage: Führt dieses Modell und gegebenenfalls wie zu einem Supraleiter. Der genaue Mechanismus ist umstritten und die Situation ist noch immer ähnlich der in Physics Today June 1991 beschriebenen, wo R. Schrieffer und P.W. Anderson ihre unterschiedlichen Vorstellungen diskutieren. Beide greifen auf das Hubbard-Modell zurück. Beide weisen der Dotierung durch Löcher, manchmal auch durch Extra-Elektronen wesentliche Bedeutung zu. In der Tat sind viele der Supraleiter bei halber Füllung Antiferromagneten. Schrieffer argumentiert mit "Spin bags". Darunter versteht er ein Loch, das sich in einer antiferromagnetischen Umgebung bewegt. Dieses Loch reduziert in seiner Umgebung den Antiferromagnetismus. Kommen sich zwei solche Löcher nahe, so ergeben ihre Umgebungen eine effektive Wechselwirkung, die für die Supraleitung verantwortlich sind. Schrieffer und auch andere Autoren sehen den wesentlichen Mechanismus innerhalb der Schichten. Eine Kopplung zwischen verschiedenen Schichten halten sie nur insoweit für wesentlich, als in einem zweidimensionalen System mit kurzreichweitiger Wechselwirkung eine kontinuierliche Symmetrie nicht gebrochen werden kann. Diese kann erst in einem dreidimensionalen System gebrochen werden.

Anderson hingegen hält eine inkohärente Kopplung zwischen den Schichten für den wesentlichen Mechanismus. Andersons Sichtweise hat sich, nach seinen eigenen Worten fokussiert "on a non-Fermi-liquid normal state with separate spin and charge excitations, and deconfinement by interlayer Josephson tunneling as the driving force for the superconductivity," während Schrieffer seinerseits "the interplay between antiferromagnetism and superconductivity, extending the pairing theory beyond the Fermi-liquid regime in terms of spin polarons and 'bags'" verfolgt hat.

Viele Autoren stehen dem Bild Schrieffers näher und betrachten antiferromagnetische Fluktuationen als wesentliche Grundlage der Hochtemperatur-Supraleitung. Dazu gehört zum Beispiel auch Scalapino (Physics Reports 250 (1995) 329). Es gibt jedoch auch gewichtige Stimmen, die der Elektron-Phonon-Wechselwirkung eine wesentliche Rolle zuweisen. Generell gehen diese Theorien davon aus, dass ein "intermediäres Boson" die effektive Wechselwirkung vermittelt.

Die meisten Rechnungen und inzwischen auch Experimente ergeben, dass es sich nicht um eine s-Wellensupraleitung handelt, sondern um eine d-Wellensupraleitung.

23.c Eine effektive Wechselwirkung

Wir (I. Grote, E. Körding und F.W.) haben zum Hubbard-Modell eine Rechnung mittels Flussgleichungen angestellt (cond-mat/0106604), die wir im Folgenden noch besprechen werden.

Prinzipiell will man mittels Flussgleichungen den Hamilton-Operator diagonalisieren. Haben aber der Grundzustand oder typische Eigen-Zustände des Hamilton-Operators eine erheblich andere Struktur als die anfänglichen Ausgangszustände, dann kann das nur mit einer sehr komplizierten unitären Transformation erreicht werden. Eine solche kann man aber nur schwer näherungsweise realisieren. Wir wollen uns daher mit einer einfacheren unitären Transformation begnügen, die aber die Eigenschaft hat, dass der so gewonnene Hamilton-Operator zur weiteren Behandlung sehr geeignet ist. Dies können wir erreichen, wenn wir den Hamilton-Operator auf eine Form bringen, die noch all die Formen möglicher Ordnungen enthält, mit denen wir rechnen müssen. Tatsächlich wollen wir aus der Zweiteilchen-Wechselwirkung

$$\frac{1}{2V_{\mathrm{P}}} \sum_{k_1,q_1,s_1,k_2,q_2,s_2} V(k_1,k_2,q_1,q_2) : c^\dagger_{k_1 s_1} c_{q_1 s_1} c^\dagger_{k_2 s_2} c_{q_2 s_2} : \delta_{k_1+k_2,q_1+q_2} \tag{23.22}$$

die folgende Wechselwirkungen erhalten, andere aber eliminieren:

$$\begin{aligned}
V_{\mathrm{B}}(k,q) &= V(k,-k,q,-q), && (23.23)\\
V_{\mathrm{H}}(k,q) &= V(k,q,k,q), && (23.24)\\
V_{\mathrm{F}}(k,q) &= V(k,q,q,k), && (23.25)\\
V_{\mathrm{A}}(k,q) &= V(k,q+q_0,q,k+q_0), && (23.26)\\
V_{\mathrm{C}}(k,q) &= V(k,q+q_0,k+q_0,q), && (23.27)\\
V_{\mathrm{Y}}(k,q) &= V(k,q_0-k,q,q_0-q). && (23.28)
\end{aligned}$$

Warum sind diese Wechselwirkungen interessant? Die erste, V_{B} haben wir bereits bei der Behandlung der Supraleitung kennengelernt. Wir benötigen sie natürlich auch hier, um den Phasenübergang zur Supraleitung beschreiben zu können. Auch V_{A} ist wichtig, denn es sind genau die Matrixelemente, die bei der Behandlung des Antiferromagnetismus wichtig sind. Dabei ist q_0 wieder der Wellenvektor, der die beiden Untergitter voneinander unterscheidet. V_{C} erlaubt nicht nur, dass die Magnetisierung von Gitterplatz zu Gitterplatz alterniert, sondern auch ein solches Alternieren für die Dichte der Elektronen.

Die Beiträge V_{H} und V_{F} sind die Beiträge, die in der Hartree-Fock-Näherung verwendet werden. V_{X} ist schließlich ein Beitrag, der eine alternierende Struktur für das Supraleitungskondensat zulässt.