

# Kobberlagkager og andre superledere

Astrid Tranum Rømer, Niels Bohr Institutet

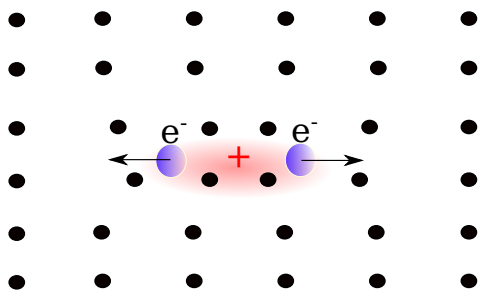
Superledning kan tage mange former. Fælles for alle superledere er evnen til at føre strøm uden modstand. Her dykker vi ned i den teoretiske forståelse af, *hvorfor* superledning opstår og hvilke mikroskopiske vekselvirkninger, der er på spil. Både i de materialer, vi forstår, og de, vi er på vej til at forstå.

## Strøm uden modstand

Det er en kendt sag, at elektrisk udstyr bliver varmt som følge af den modstand, der forekommer, når elektronerne bevæger sig gennem materialet. I vores huse føres strømmen rundt gennem kobberledninger, og jo renere materialet er, jo mindre er modstanden. Men er ledningen meget lang, vil der være et ikke-ligeegyldigt energitab, når man sender strøm igennem den.

Der findes imidlertid materialer, hvor modstanden forsvinder fuldstændig. Det vil sige, at man i princippet kan transportere strøm helt uden et energitab undervejs. Det lyder jo forjættende. Og det er også både fantastisk og mystisk, at sådanne superledende materialer eksisterer. Dette er nu efterhånden old news: Vi har kendt til superledning lige siden, at den hollandske fysiker Kamerlingh-Onnes i 1911 opdagede, at kviksølv mister al modstand, når det nedsænkes i flydende helium og derved nedkøles til 4,2 K.

Siden er der kommet oceaner af nye superledende materialer til og heldigvis også nogle, som bliver superledende ved højere temperaturer. Faktisk blev der sidste år fundet superledning ved 287 K, dvs. ca. 15 grader celsius [1], men dette under voldsomt højt tryk. Vi mangler stadig at finde de vises sten, som kan føre os til superledning ved stuetemperatur og atmosfærisk tryk.

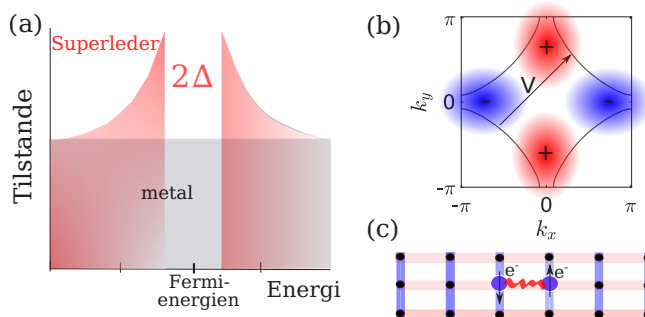


**Figur 1.** To elektroner, der bevæger sig i et krystalgitter af positive ioner, tiltrækker hinanden gennem en deformation af gitteret. Tegningen viser en forenklet fremstilling af Cooperpar dannet ved hjælp af gittervibrationer i krystallen.

## Elektronernes pardans

Det tog sin tid og mange fejlslagne forklaringsforsøg, før et fysiker-trekløver i 1957 lykkedes med en mikroskopisk teori for superledning. Teorien beskriver, hvordan elektronerne vekselvirker med hinanden og de omgivende atomer og derved kan overgå til en tilstand uden modstand. Det var et overraskende resultat opdaget af den unge fysiker Leon N. Cooper, der satte

gang i sagerne. Han fandt, at hvis to elektroner i et metal mærker en tiltrækning mellem sig, vil de forme et par. Også selvom denne tiltrækning er nok så lille. Dette lyder måske besynderligt, eftersom vi ved, at elektroner vil frastøde hinanden på grund af deres negative ladning. Men eftersom elektronerne ikke er alene i verden, men bor inde i et materiale, hvor der er kun én elektron per kvantetilstand, kan sådanne par opstå.



**Figur 2.** (a): Illustration af tilstandstæthed omkring Fermienergien for et metal (grå) og for en superleder (rød). I den metalliske tilstand er tilstandstæthed næsten konstant omkring Fermienergien, men i superledende tilstand åbnes et gab i det elektroniske spektrum, som resultat af dannelsen af Cooperpar. (b): Fermioverfladen for elektroner i et periodisk gitter, dvs. elektrontilstande for hvilke  $\xi_{\mathbf{k}} = 0$ , vist med sorte linjer. Størrelsen  $\mathbf{k}$  er den såkaldte krystalimpuls. I ukonventionelle superledere skifter det superledende energigab  $\Delta_{\mathbf{k}}$  fortegn som funktion af  $\mathbf{k}$ . Dette er vist i farver for et eksempel, hvor gabet har såkaldt *d*-bølgeform. Rød angiver positive værdier, og blå angiver negative værdier for  $\Delta_{\mathbf{k}}$ . Den sorte pil viser vekselvirkningen  $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ . (c): Krystalgitter med Cooperpar for *d*-bølge-superledere. Elektroner med modsat spin på naboplader i krystallen danner et Cooperpar ved hjælp af spinbølger vist som en rød bølge.

Elektronparrene er ikke overraskende blevet kaldt for Cooperpar og udgør de fundamentale byggesten i en superleder. Opdagelsen blev startskuddet til, at Cooper sammen med to andre fysikere, John Bardeen og John Robert Schrieffer, formulerede en teori (BCS-teorien), der kan forklare superledning både i kviksølv og andre konventionelle superledere, og som med rette er blevet kaldet en af kvantemekanikkens absolutte succeser. Tiltrækningen mellem de to elektroner kommer fra gittervibrationer udført af de positive ioner, som udgør gitteret i metallet. Dette gitter kalder vi for krystalstrukturen, og det er vist med sorte prikker i figur 1, der viser en forenklet fremstilling af elektron-elektron-vekselvirkningen.

Den helt centrale ligning i BCS-teorien kan skrives

således:

$$\Delta = - \sum_{\mathbf{k}} V \frac{\Delta}{\sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}} \quad (1)$$

Her er  $\Delta$  et mål for den energi, der binder to elektroner sammen.

Når  $\Delta$  antager en endelig værdi, signalerer dette, at superledning er stabiliseret i systemet. Dette kan måles ved tilstandstætheden ved Fermienergien, som vist på figur 2(a). I ligning (1) ovenfor løber summen over alle elektroniske tilstande, som indiceres ved krystalimpulsen  $\mathbf{k}$ , og  $\xi_{\mathbf{k}}$  er energien af en elektron, når den ikke mærker de andre, men bevæger sig frit rundt i krystallen. Vi kan se, at fortegnet på  $V$  er afgørende for, om vi kan løse ligningen. Kun hvis  $V$  er negativ, findes der en løsning  $\Delta \neq 0$ . Dette sker netop, når gittervibrationer giver en effektiv tiltrækning mellem to elektroner. Det er vigtig for denne mekanisme, at ionerne bevæger sig langsomt i forhold til elektronerne. Man siger, at vekselvirkningen er retarderet.

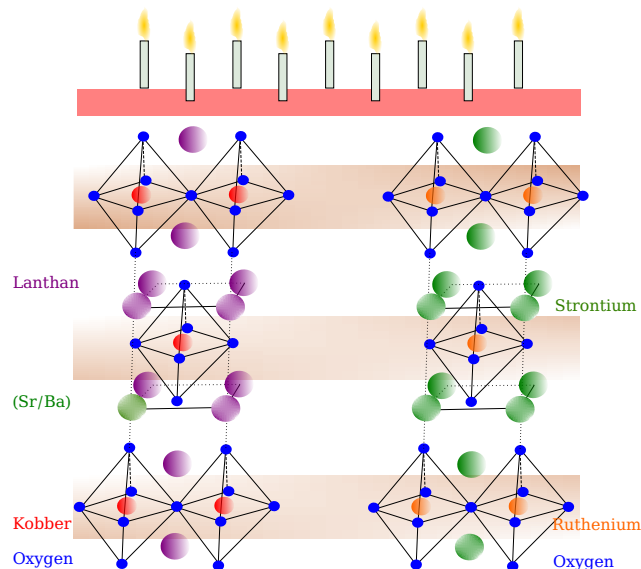
BCS-teorien er blevet efterprøvet ved at indsætte lidt tungere ioner i gitteret. På denne måde bliver gittervibrationerne langsommere, og dette har direkte indflydelse på, hvor godt de to elektroner hænger sammen. Vi kan måle dette ved den kritiske temperatur,  $T_c$ , som markerer overgangen fra den normale metaliske tilstand af materialet til den superledende tilstand. Denne temperatur går ned, hvis ionerne er tungere, som forudsagt af Bardeen, Cooper og Schrieffer.

### Kobberlagkager

I kølvandet på BCS-teorien forsøgte man sig med endnu mere præcise beregninger, som tog udgangspunkt i de konkrete krystalstrukturer og disses gittervibrationer: Kunne man forudsige den kritiske temperatur for forskellige stofsammensætninger og måske tilmed komme med forslag til de mest optimale strukturer, der ville give højest mulig  $T_c$ ? Det var det store spørgsmål.

Desuden forestillede man sig, at man gjorde bedst i at undgå materialer med tendens til at blive magnetiske. Dette skyldtes en anden karakteristisk egenskab ved superledning: at magnetiske felter afbøjes fuldstændig omkring en superleder, og at man kan ødelægge en superleder ved at placere den i et stort magnetisk felt. Derfor var overraskelsen stor, da to eksperimentalfysikere, Johann Georg Bednorz og Karl Alex Müller, i 1986 lavede en ny type lagkage-superleder, hvor den vigtigste bestanddel er lag med kobber og ilt, og som i udgangspunktet er en magnetisk isolator. Strukturen af disse krystaller er vist på figur 3 til venstre. Mellem lagene er der sjældne jordarter, og alt efter den konkrete sammensætning og doteringen, hvor man udskifter en procentdel af La-ionerne med eksempelvis Ba-ioner, fandt de et isolerende magnetisk materiale, et metal eller en superleder! Og hvad mere var, den kritiske temperatur for disse materialer var uset høj. Faktisk fandt man kort efter en superleder, hvor det i stedet var yttrium og barium, der udgjorde fyldet i lagkagen, og den var så god – med kritisk temperatur over kvælstofs kogepunkt – at man kunne begynde at bruge den superledende egenskab til praktiske formål.

Men der var stor undring blandt forskerne; hvordan kunne det lade sig gøre at lave materialer med så høje kritiske temperaturer? Beregninger af gittervibrationerne, der hidtil havde virket så godt, kunne ikke forklare kritiske temperaturer over 70 K. Og selvom der stadig var tale om relativt lave temperaturer, var døren nu åbnet til en helt ny klasse af materialer, hvor den mikroskopiske vekselvirkning mellem elektronerne muligvis var en helt anden.



**Figur 3.** Lagkagestruktur for kupraterne (til venstre) og strontium-ruthenat (til højre). Disse består af henholdsvis kobberoxidlag og lag med ruthenium og oxygen. Kupraterne doteses ved ion-udskiftning i de mellemliggende lag eksempelvis med en grøn strontium-ion i stedet for en lanthan-ion. Dotering er nødvendig for at opnå superledning. Strontium-ruthenat skal derimod ikke doteses for at blive superledende.

### Superledning fra frastødning

At det havde vist sig, at man kunne lave lidt om på en isolator med magnetiske egenskaber og dermed få en superleder, gav anledning til en ny idé, som der stadig arbejdes intenst på den dag i dag [2]. Kan man forestille sig, at tiltrækningen mellem elektronerne opstår ved hjælp af en anden type vibrationer, nært beslægtet med den magnetiske struktur? Såkaldte spinbølger kan måske give den fornødne lim til at binde elektronerne sammen i Cooperpar.

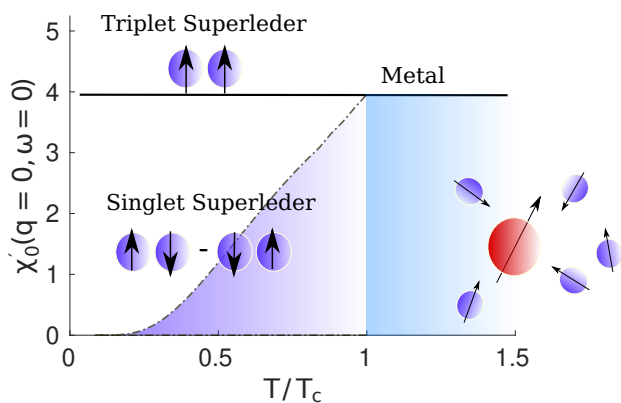
Imidlertid er det elektronerne selv, der giver anledning til spinbølger, og man befinder sig derfor i den temmelig komplicerede situation, at elektronerne både er dem, der binder sammen, og bindes sammen. Men denne besynderlige slutning kan på den anden side vendes til noget positivt i og med, at vi kan forestille os en simpel model til at beskrive systemet, nemlig Hubbardmodellen.

Denne model siger simpelthen, at elektroner kan beskrives fuldstændigt ved deres tilbøjelighed til at bevæge sig rundt i krystallen og ved deres indbyrdes frastødning. Det lyder simpelt, og måske lyder det også umiddelbart som om, at en sådan model aldrig ville kunne give anledning til superledning, for hvor skulle tiltrækningen mellem elektronerne komme fra?

Svaret er paradoksalt nok, at tiltrækningen kommer fra frastødningen, men kun fordi vi har med en frygtelig masse elektroner at gøre. Når elektronerne vekselvirker med hinanden, opbygges der spinbølger i materialet, og disse spinbølger kan fungere som den superledende lim. Vi vil altså løse ligning (1), men nu med  $V > 0$ . Det kan kun lade sig gøre, hvis vekselvirkningen får en struktur som afhænger af krystalimpulsen. Derfor skriver vi ligningen mere generelt

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{\sqrt{\xi_{\mathbf{k}'}^2 + \Delta_{\mathbf{k}'}}}. \quad (2)$$

og finder løsningen i tilfældet hvor  $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} > 0$  for alle kombinationer af  $\mathbf{k}$  og  $\mathbf{k}'$ . Dette kræver dog, at  $\Delta_{\mathbf{k}}$  har en struktur med fortegnsskift. Dette fortegnsskift skal findes for par af  $\mathbf{k}$  og  $\mathbf{k}'$  hvor  $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$  er stor. En illustration af dette kan ses på figur 2(b). Sådan en slags superledning kalder vi for ukonventionel, fordi den i modsætning til de "simple" superledere som kviksølv, har fortegnsskift i gabet  $\Delta_{\mathbf{k}}$ .



**Figur 4.** Den uniforme spin-susceptibilitet i en superleder målt med kernemagnetisk resonans (NMR). Atomkernen (vist i rød) er sensitiv overfor en eventuel magnetisering af de omgivende elektroner (vist i lilla), når der påtrykkes et magnetisk felt. Bliver metallet superledende under nedkøling, vil de elektroniske spin "fryses ude", og dette vil give en ændring i NMR-signalet. Er superlederen i stedet opbygget af triplet Cooperpar, dvs. begge elektronspin peger i samme retning, vil NMR-signalet være uændret under nedkøling. Værdien  $T_c$  markerer den kritiske temperatur, der adskiller den metalliske og den superledende tilstand.

### $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ og de fem benspænd

En sådan ukonventionel superleder finder vi i  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ , som har samme struktur som kupraterne, men ingen kobber som vist i figur 2(b). Historien om denne superleder er ganske bemærkelsesværdig, og man kan – lidt søgt måske – drage en parallel til et filmprojekt fra 2003 kaldet "De fem benspænd", hvor Lars von Trier udfordrer Jørgen Leth til at skabe en film under kreativt pres, med hårde regler og begrænsninger. Men sådanne begrænsninger kan vise sig at være en inspirerende rettesnor, og for  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  er teoretikerne kommet på en meget inspirerende opgave i jagten på en model, der giver en fyldestgørende beskrivelse af alle de eksperimentelle observationer.

Det særlige ved  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  er, at den metalliske tilstand, som superledningen udspringer fra, er simpel og

let at beskrive i forhold til fx kupraterne. Så selvom den kritiske temperatur er meget lavere end for kupraterne, er det et godt sted at starte: Det burde være en relativt let opgave at beskrive superledning netop i dette system. Men historien har vist noget andet.

Hvis man ser på eksperimenterne alene, kan de næsten virke indbyrdes modstridende. Her kan man tænke på "fem benspænd" som givet fra de eksperimentelle fakta, der alle må tages i ed og på overbevisende måde inkluderes i en teoretisk model for systemet. Her vil jeg fremhæve fem eksperimentelle teknikker.

1) Neutronspreddning udføres ved, at neutroner sendes i en stråle hen mod materialet og bliver afbøjet som følge af vekselvirkninger mellem neutronstrålen og materialet. Neutroner er følsomme over for materialets struktur og over for magnetisk orden, som kan forekomme inde i materialet. Vi er særligt opmærksomme på hvilke spinrelationer, der viser sig ud fra formodningen om, at det kan være spinbølger i materialet, der giver anledning til, at elektronerne går sammen to og to. For  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  viser neutronmålinger en særlig struktur af spinrelationerne. En model for systemet skal kunne reproducere denne struktur.

2) Kernemagnetisk resonans (NMR) kan bruges til at undersøge elektronernes opførsel inde i materialet ved at måle på atomkernernes spin. I et superledende materiale kan man indirekte få information om, hvilken spinstruktur Cooperparrene har, alt afhængig af, hvordan elektronerne reagerer på et magnetisk felt fra omgivelserne. Hvis elektronerne går sammen i et Cooperpar med singlet-struktur, som vist i figur 4, vil man observere en ændring af NMR-signalet, når materialet køles ned under den kritiske temperatur  $T_c$ . Ved helt lave temperaturer vil alle elektronspinnene være "frosset ude", og der vil forekomme en kraftig reduktion i NMR-signalet. Er elektronerne derimod gået sammen i par med en spin-triplet-struktur, vil de stadig kunne reagere på et magnetisk felt i samme grad, som før de gik sammen i par. Dermed kan man bruge teknikken til at få information om den mikroskopiske struktur af den superledende fase.

For  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  har historien taget en interessant drejning netop på grund af observationer med denne eksperimentelle teknik. De første NMR-målinger blev publiceret kort efter opdagelsen af superledning i  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  i 1994. NMR-målinger foretaget i den superledende fase viste, at der ikke var nogen forskel i signalet over og under  $T_c$ . Dette blev helt afgørende for forståelsen af materialet, og alle teorier arbejdede i retning af at finde en forklaring på, hvorfor  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  udviste superledning med spin-triplet-struktur. Det var derfor et voldsomt vendepunkt, da nye resultater viste, at NMR-signalet blev kraftigt undertrykt, når materialet blev kølet ned under den kritiske temperatur, hvilket tyder på en singlet-struktur af Cooperparrene. Men det vil vi vende tilbage til om lidt.

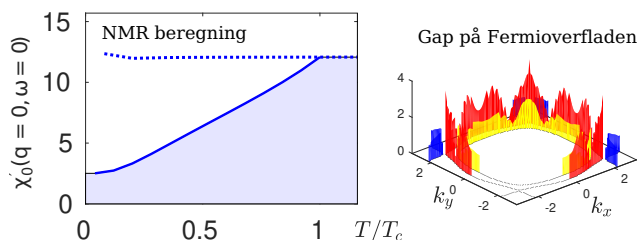
3) Myon-spin-rotation kan måle svage magnetiske felter inde i et materiale. Myoner er ustabile elementarpartikler, som sendes dybt ind i materialet. Hvis der er et magnetisk felt til stede, vil myonens spin dreje rundt om feltet lidt ligesom en snurretop. Kort efter henfalder



myonen til en positron og to neutrinoer. Ved at måle positronens retning kan man udregne, hvad myonens spin var ved henfaldet, og så kan man gå baglæns og bestemme det felt, som myonen drejede omkring. Det viser sig, at myonerne detekterer et magnetisk felt, som opstår netop som  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  køles ned under den kritiske temperatur. Et af de store åbne spørgsmål er den mikroskopiske årsag til dette felt.

4) Ved skanningstunneleringsmikroskopi (STM) kan man måle tilstandstætheden, som vist på figur 2(a). Målingerne viser, at det superledende gab er ukonventionelt, dvs. med fortegnsskift.

5) Ultralydseksperimenter måler, hvordan lyden bevæger sig gennem materialet, hvis man betragter forskellige veje gennem krystallen. Afhængig af hvilken vej, der vælges, vil lyden bevæge sig mere eller mindre ubesværet. Derudover kan der være effekter, der opstår fra de elektroner, der er til stede i materialet, og vi kan forestille os, at lydets bevægelse kan påvirkes af, hvorvidt elektronerne bevæger sig som i et normalt metal, eller om de er superledende. Denne teknik har vist sig at give anledning til et af de mest krævende benspænd, fordi eksperimenterne tilsyneladende kun kan forklares, hvis den superledende orden består af to komponenter. Dette indskrænker antallet af muligheder gevaldigt, og er således årsag til nogle af de vigtigste overvejelser både hvad angår teoretisk modellering såvel som andre eksperimentelle teknikker, der kan gå resultatet efter i sømmene.



**Figur 5.** Den uniforme spin-susceptibilitet beregnet for  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  for et to-komponent superledende gab. Det spektrale gab  $\Delta_k$  for denne to-komponentløsning vist på Fermioverfladen.

Den store kovending for forskningsfeltet var, da et forskerhold viste, at man under et NMR-eksperiment uforvarende kunne komme til at opvarme superlederen således, at man faktisk målte signalet over den kritiske temperatur [3]. Man troede derfor, at man så responset fra en triplet-superleder, eftersom den jo netop giver samme signal under og over den kritiske temperatur. I virkeligheden målte man bare hele tiden over den kritiske temperatur, og så er det jo ikke overraskende, at man fandt samme respons. Det var bekræftende at være vidne til, hvordan denne kritik blev modtaget af det forskerhold, der stod bag den oprindelige NMR-publikation [4]. De tog kritikken til efterretning og udførte på ny eksperimentet. De fandt samme resultat som kritikerne, altså at  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  udviser en opførsel, der bedst kan forstås som opbygget af singlet-Cooperpar.

Historien har tydeliggjort to vigtige pointer, som vi i arbejdet med fysik altid bør holde os for øje. Først og fremmest har den vist os, hvordan selv et veletableret resultat kan vise sig at være forkert. Man kan – og her tænker jeg både på de, der udgiver forskningen og

alle de, der læser den – være så forhoppet på at finde et resultat, at man bliver blind for mulige faldgruber. I tilfældet for  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  var der flere indikationer, både teoretiske og eksperimentelle, der pegede i retning af en triplet-superleder, og derfor virkede resultatet fra NMR plausibelt. Dette resultat blev i næsten 20 år regnet som den vigtigste evidens for triplet-superledning.

Hvordan kunne der gå så mange år, før fejlen blev opdaget? Her må man være opmærksom på, at vi arbejder ved at bygge videre på det store arbejde, der ligger forud for os, og som er baseret på mange års forskning med både fejl og nye indsigter. Inden for alle felter bliver vi så specialiserede, at det kræver mere og mere at forstå detaljerne bag eksempelvis et eksperimentelt resultat eller en teoretisk konklusion. Det, der gav anledning til det store vendepunkt for forståelsen af  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ , var en meget subtil detalje i udførelsen af NMR-eksperimentet, som minder os om, hvor vigtigt det er at lære af tidligere fejl og blive ved med at stille spørgsmål.

Vi er ikke helt i mål med at forstå dette fascinerende materiale, men vi er godt på vej. I vores gruppe har vi netop beregnet det superledende gab  $\Delta_k$  ud fra en mikroskopisk vekselvirkning med udgangspunkt i frastødning mellem elektroner og spinbølger, der passer med neutronmålingerne. Vores bud er vist i figur 5: En eksotisk form for superledning, der består af to komponenter, og som ikke falder over de fem benspænd. Fremtidens eksperimenter vil vise, om vi er på rette vej.

## Litteratur

- [1] E. Snider, N. Dasenbrock-Gammon, R. McBride, M. Debbesai, H. Vindana, K. Vencatasamy, K. V. Lawler, A. Salamat og R. P. Dias (2020) Room-temperature superconductivity in a carbonaceous sulfur hydride, *Nature*, bind **586**, side 373.
- [2] D. J. Scalapino (2012) A common thread: The pairing interaction for unconventional superconductors, *Rev. Mod. Phys.*, bind **84**, side 1383.
- [3] A. Pustogow, Y. Luo, A. Chronister, Y.-S. Su, D. A. Sokolov, F. Jerzembeck, A. P. Mackenzie, C. W. Hicks, N. Kikugawa, S. Raghu, E. D. Bauer og S. E. Brow (2019) Constraints on the superconducting order parameter in  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  from oxygen-17 nuclear magnetic resonance, *Nature*, bind **574**, side 72.
- [4] K. Ishida, M. Manago, K. Kinjo, and Y. Maeno (2020) Reduction of the  $^{17}\text{O}$  Knight Shift in the Superconducting State and the Heat-up Effect by NMR Pulses on  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ , *Journal of the Physical Society of Japan*, bind **89**, side 034712.



Astrid Trantum Rømer er post.doc. ved Niels Bohr Institutet, Københavns Universitet, hvor hun forsker i modeller for superledning. Hun har netop modtaget Kirstine Meyers Mindelegat fra Selskabet for Naturlærens Udbredelse.