Frank Laube

Punktkontaktspektroskopie an den Supraleitern MgB_2 und Sr_2RuO_4

Cuvillier Verlag Göttingen

Punktkontaktspektroskopie an den Supraleitern MgB_2 und Sr_2RuO_4

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
der Fakultät für Physik der Universität (TH) Karlsruhe
vorgelegte
DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Frank Laube
aus Frankfurt am Main

Tag der mündlichen Prüfung:
15. Februar 2002

Referent: Prof. Dr. H. v. Löhneysen
Korreferent: Prof. Dr. I. K. Yanson

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Laube, Frank:
Punktkontaktspektroskopie an den Supraleitern MgB_2 und Sr_2RuO_4
/ von Frank Laube. -
1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2002
Zugl.: Karlsruhe, Univ. (TH), Diss., 2002
ISBN 3-89873-402-1

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2002
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung
des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile
daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie)
zu vervielfältigen.
1. Auflage, 2002
Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-89873-402-1

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Grundlagen **5**
2.1 Punktkontaktspektroskopie 5
2.1.1 Andreev-Reflexion, BTK-Theorie 7
2.2 Der Ordnungsparameter der Supraleitung 9

3 Experimentelles **13**
3.1 Kryostat, Mischungskammer 13
3.2 Messmethode 17
3.3 Proben 17
3.3.1 MgB_2 17
3.3.2 Sr_2RuO_4 18

4 Messungen an MgB_2 **23**
4.1 Theoretische Beschreibung der Messungen 25
4.2 Diskussion der Messungen an MgB_2 28

5 Messungen an Sr_2RuO_4 **33**
5.1 Kontakte mit $j \parallel c$ 33
5.1.1 Diskussion der Messungen im Heizmodell 35
5.2 Kontakte mit $j \parallel ab$ 38
5.2.1 Spektren im normalleitenden Zustand 44
5.3 Diskussion: Die Symmetrie des Ordnungsparameters 49
5.3.1 Unkonventionelle Supraleitung in Sr_2RuO_4 49
5.3.2 Modellierung der Punktkontakt-Spektren 51
5.3.3 d-Welle? 59
5.3.4 Spektren im Magnetfeld, $B < B_c$ 60
5.3.5 Einfluss der Liniennullstellen 62
5.3.6 Anmerkungen zum Δ/T_c-Verhältnis 67

6 Zusammenfassung **71**

Literaturverzeichnis **75**

Kapitel 1

Einleitung

Die Theorie von Bardeen, Cooper und Schrieffer [1] (BCS, Nobelpreis 1972) zur Erklärung der Supraleitung zeigt, dass eine noch so kleine attraktive effektive Wechselwirkung zwischen den Elektronen des Fermi-Sees in der Umgebung der Fermi-Kante zu der Bildung von sogenannten Cooper-Paaren führt, Paare von Elektronen mit entgegengesetztem Impuls und Spin. Ein kohärenter Vielteilchengrundzustand ist die Folge. Die Übergangstemperatur in diesen Zustand hängt nach der BCS-Näherung für schwache Kopplung von drei wichtigen Parametern ab: den für die Kopplung wichtigen Phononenenergien Θ_c – denn die Elektron-Phonon-Kopplung ist nach der BCS-Theorie in der ursprünglichen Formulierung der Vermittler der attraktiven Wechselwirkung – der elektronischen Zustandsdichte an der Fermi-Kante $N(E_\mathrm{F})$ und der Elektron-Phonon-Streumatrix V:

$$T_c \propto \Theta_c \exp[-1/N(E_\mathrm{F})V]$$

Die Theorie konnte wichtige Voraussagen über das Verhalten von Supraleitern liefern, die später experimentell verifiziert wurden, auf die hier aber nicht eingegangen werden soll. Eine zentrale Aussage der BCS-Theorie ist unter anderem das Auftreten einer Energielücke im Anregungsspektrum. Die Energielücke beschreibt die Energie, die minimal aufzuwenden ist, um ein Cooper-Paar aufzubrechen und zwei Quasiteilchen-Anregungen zu erzeugen. Die Energielücke ist die Größe, um die es in dieser Arbeit zentral geht: Sie wird mit der Methode der Punktkontaktspektroskopie an zwei Supraleitern untersucht. Dabei geht es nicht nur um die Überprüfung der Vorhersagen der BCS-Theorie, mit der man die zuerst entdeckten sogenannten klassischen Supraleiter verstehen kann.

Das zufriedenstellende Bild, das man sich bis dato von der Supraleitung gemacht hatte, traf nicht mehr auf alle Supraleiter zu, nachdem 1979 mit den

sogenannten Schwer-Fermion-Supraleitern [2] und 1986 mit den Hochtemperatursupraleitern [3] (HTSL, Nobelpreis 1987) neue Klassen von Supraleitern entdeckt worden waren.

Die Schwer-Fermion-Supraleiter sind hauptsächlich Cer- und Uran-haltige Verbindungen, bei denen schwere Quasiteilchen mit effektiven Massen bis etwa zum tausendfachen der Elektronenmasse zu Cooper-Paaren kondensieren. Die kritische Temperatur dieser Systeme liegt allerdings nur in der Größenordung von Kelvin. Unter den Schwer-Fermion-Supraleitern gilt UPt_3 [4] als *das* Modellsystem für unkonventionelle Supraleitung.

Das Charakteristikum der HTSL ist der schichtartige Aufbau, bei dem CuO_2-Ebenen eine wichtige Rolle für die Supraleitung spielen und die deswegen auch Kuprat-Supraleiter genannt werden. Eine enorme Belebung des Gebietes der Supraleitung war die Folge, unter anderem natürlich wegen der möglichen Anwendungspotentiale von HTSL, die eine kritische Temperatur oberhalb des Siedepunktes des flüssigen Stickstoffs aufweisen. Der Rekord für die höchste Übergangstemperatur unter Normaldruck überhaupt wird mit 134 K vom HTSL $HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$ gehalten [5]. Diese neuartigen Supraleiter scheinen nicht mehr mit den mikroskopischen Vorstellungen der BCS-Theorie vereinbar zu sein. Insbesondere der Paarungsmechanismus, der zur Bildung der Cooper-Paare führt, ist letztlich noch ungeklärt. Neben der klassischen Elektron-Phonon-Wechselwirkung sind auch magnetische Anregungen als Vermittler der attraktiven Wechselwirkung in der Diskussion.

Auch in organischen Verbindungen ist Supraleitung entdeckt worden [6]. Sogar die Koexistenz von Supraleitung und Ferromagnetismus, im Rahmen der BCS-Theorie sich eigentlich ausschließende Ordnungen[1], ist möglich [7, 8]. Die allgemeine Symmetrisierungsvorschrift für Fermionen besagt lediglich, dass das Produkt aus Orts- und Spinfunktion antisymmetrisch sein muss. Klassische Supraleiter weisen eine symmetrische Ortsfunktion auf und besitzen somit ein Spin-Singlett-Zustand. Eine parallele Spinausrichtung, ein Spin-Triplett-Zustand, ist prinzipiell möglich, wenn die Ortsfunktion antisymmetrisch ist.

Für einen Großteil dieser neuen Substanzen ist die Topologie der Energielücke anders als von der BCS-Theorie vorausgesagt. Eine Energielücke, die auf bestimmten Bereichen der Fermi-Fläche verschwindet, wird beobachtet. Diese Bereiche werden als Nullstellen bezeichnet. Da die Energielücke und deren Symmetrieeigenschaften eng mit dem Mechanismus der Supraleitung verknüpft ist, ist es von besonderem Interesse von experimenteller Seite Aussagen über die Energielücke zu gewinnen. Es existieren verschie-

[1] Die Spins der Elektronen im Cooper-Paar stehen antiparallel zueinander, im Ferromagnet wird aber eine parallele Spinanordnung bevorzugt!

dene Messmethoden, mit denen unterschiedliche Aspekte der Energielücke untersucht werden können. Über die Topologie der Energielücke lässt sich aus der Temperaturabhängigkeit ($T \ll T_c$) der spezifischen Wärme oder der Relaxation resonant angeregter Kerne (NMR) globale Information gewinnen. Aussagen über die Richtungsabhängigkeit der Energielücke lassen sich prinzipiell beispielsweise über Messung der Ultraschalldämpfung, der thermischen Leitfähigkeit, der magnetischen Eindringtiefe, der Tunnelspektroskopie und auch mit der Punktkontaktspektroskopie gewinnen. Über die Phasenbeziehungen im Supraleiter sind mittels Josephson-Kontakten (und darauf aufbauende Experimente mit Quanteninterferometern, sog. SQUIDs) Aussagen möglich [9]. Da sich aus den Phasenbeziehungen für bestimmte Supraleiter ein gebundener Oberflächenzustand ergibt, lassen sich mit der Tunnelspektroskopie und der Punktkontaktspektroskopie in diesen Fällen auch Informationen über die Phase gewinnen.

Mit der Entdeckung von Supraleitung in dotiertem C_{60} [10], zuletzt löcherdotiertem $C_{60}/CHBr_3$ ($T_c = 117$ K) [11], und MgB_2 ($T_c = 39$ K) [12] ist in jüngerer Zeit die Supraleitung in Verbindungen mit den Hauptgruppenelementen des Periodensystems wieder ins Rampenlicht gerückt. Das T_c der zwei letztgenannten Substanzen übersteigt die Übergangstemperatur aller Nichtkuprat-Supraleiter, die vor der Entdeckung der Supraleitung in beiden Systemen maximal 30 K ($Ba_{1-x}K_xBiO_3$) [13] betrug, bei weitem.

MgB_2 ist eine der Verbindungen die in dieser Arbeit untersucht wird. Wegen der ungewöhnlich hohen kritischen Temperatur – der bislang höchsten überhaupt für ein binäres System, besonders im Vergleich zu anderen Supraleitern aus leichten Elementen – stellt sich zunächst die Frage, ob in dieser Substanz neuartige Mechanismen zur Supraleitung führen. Das beobachtete T_c in MgB_2 befindet sich an bzw. schon über der Grenze dessen, was an maximaler kritischer Temperatur für über Phononen vermittelte Supraleitung theoretisch erwartet wird [14].

Für die zweite Substanz, die in dieser Arbeit untersucht wird, Sr_2RuO_4 [15], kommen die Hinweise auf ungewöhnliche supraleitende Eigenschaften nicht aus der Größe der kritischen Temperatur; sie ist mit $T_c = 1.5$ K vergleichsweise winzig. Vielmehr ist zunächst die strukturelle Verwandtschaft zu den HTSL interessant: Sr_2RuO_4 ist isostrukturell zum ersten HTSL $(La,Sr)_2CuO_4$ [3], wobei jedoch Cu durch Ru ersetzt wird. Bis heute ist Sr_2RuO_4 damit der einzige bekannte Supraleiter dieser Struktur, der ohne die für die HTSL so wichtigen CuO_2-Ebenen auskommt. Wie die HTSL befindet sich Sr_2RuO_4 in der Nähe eines Metall-Isolator-Übergangs [16]. Während die HTSL jedoch erst durch Dotierung eine metallische Phase aufweisen und Supraleitung zeigen, tritt in Sr_2RuO_4 die Supraleitung ohne weitere Dotierung

auf. Das hat aus experimenteller Sicht den Vorteil, dass die Untersuchung der Kristalle nicht durch Unordnungseffekte gestört wird. Die supraleitende Phase selbst zeigt ebenfalls ungewöhnliche Eigenschaften, die starke Hinweise auf das Vorliegen unkonventioneller Supraleitung geben, und von denen hier einige einleitend erwähnt werden sollen: (i) Die Supraleitung wird schon durch nichtmagnetische Verunreinigungen kleinster Konzentration stark unterdrückt [17], (ii) Messungen der Knight-Shift zeigen keine Änderung der Spinsuszeptibilität unterhalb T_c, was mit dem Vorliegen eines Spin-Triplett-Zustandes interpretiert wird [18] und (iii) das Auftreten eines spontanen Magnetfeldes unterhalb T_c, durch Myonenspinrotation (μSR) detektiert [19], impliziert eine gebrochene Zeitumkehrsymmetrie.

Das Ziel der in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen an den genannten Systemen ist, Aussagen über die Symmetrie des Ordnungsparameters der Supraleitung zu gewinnen und so zum Verständnis der Mechanismen die zur Supraleitung führen beizutragen. Im nächsten Kapitel werden zunächst begriffliche Grundlagen zur Messmethode und Supraleitung eingeführt. Es folgt in Kapitel 3 die Beschreibung der experimentellen Vorgehensweise, bevor in den darauf folgenden Kapiteln 4 und 5 die Messungen an MgB_2 und Sr_2RuO_4 vorgestellt und diskutiert werden.

Kapitel 2

Grundlagen

In dieser Arbeit werden mit der Methode der Punktkontaktspektroskopie die Supraleiter MgB_2 und Sr_2RuO_4 untersucht. In diesem Kapitel sollen zunächst grundlegende Begriffe eingeführt werden auf die im weiteren Verlauf zurückgegriffen wird. Der erste Teil beschäftigt sich mit der Punktkontaktspektroskopie und der für die Interpretation der Messungen wichtigen Blonder-Tinkham-Klapwijk-Theorie (BTK-Theorie), die ein Modell für Normalleiter/Supraleiter-Punktkontakte an konventionellen Supraleitern liefert. Danach wird der Ordnungsparameter der Supraleitung, der hier Gegenstand der Untersuchung ist, eingeführt.

2.1 Punktkontaktspektroskopie

Unter einem Punktkontakt versteht man einen Kontakt zwischen zwei Leitern, dessen Größe vergleichbar ist mit den charakteristischen freien Weglängen der Ladungsträger. Wird elektrischer Transport durch einen Punktkontakt in Abhängigkeit von der am Kontakt anliegenden Spannung U betrachtet, so können damit Aussagen über elektronische Eigenschaften des Probenmaterials gewonnen werden. Die Methode der Punktkontaktspektroskopie wurde 1974 in einem über die Tunnelbarriere kurzgeschlossenen Dünnfilm-Tunnelelement entdeckt [20]. Inzwischen werden Punktkontakte auf verschiedene Weisen realisiert: Ein mittels Nanolithografie hergestelltes Loch in einer isolierenden Membran, das von beiden Seiten metallisiert wird, ist eine Möglichkeit [21]. Eine weitere Möglichkeit bieten sogenannte mechanisch kontrollierte Bruchkontakte („break junctions“) [22]. Dabei wird eine Probe auf einem Träger verklebt und in einem Dreipunkt-Biegemechanismus gestreckt. An einer Sollbruchstelle entsteht ein sehr stabiler Punktkontakt, dessen Durchmesser über die Biegung des Trägers kontrollierbar ist. Die ein-

fachste Möglichkeit zur Herstellung eines Punktkontaktes besteht schließlich darin, die Kanten zweier Probenstücke zusammenzuführen [23], oder die Probe in Kontakt mit einer Spitze zu bringen [24]. Idealerweise kann die Spitze dabei zusätzlich lateral auf der Probenoberfläche bewegt werden. Dies ist die hier gewählte Methode. Sie ist insbesondere geeignet Heterokontakte in großer Anzahl herzustellen. Allerdings ist die Stabilität dieser Kontakte im Vergleich zu break junctions problematischer, da im Wesentlichen nur die Kontaktfläche selbst den Punktkontakt stabilisiert.

Theoretisch beschrieben wird der Punktkontakt in der Regel durch eine Lochblendenöffnung, die zwei Halbräume trennt [25]. Je nach Größe des Kontaktes unterscheidet man verschiedene Regimes, die sich unterschiedlich gut für die Punktkontaktspektroskopie eignen:

Im Maxwell-Grenzfall ist der Kontakt noch groß. Die elastische freie Weglänge, ℓ_e, sowie die inelastische freie Weglänge, ℓ_i, sind klein gegenüber dem Kontaktdurchmesser d. Die Energie der Elektronen wird bei Anlegen einer Spannung U an den Kontakt in diesem Fall im Kontaktbereich dissipiert. Das führt zu einem Aufheizen des Kontaktes, Spektroskopie ist nicht möglich. Dieser Bereich wird auch als der thermische Grenzfall bezeichnet. Der Widerstand eines solchen Kontaktes ist durch den Maxwell-Widerstand

$$R = \frac{\rho}{d} \tag{2.1}$$

gegeben. ρ bezeichnet den spezifischen Widerstand des Leiters.

Im Zwischenbereich, oder quasi-ballistischen Bereich, gilt $\ell_e < d$ und $\ell_i \gg d$. Die Bewegung der Elektronen ist einer Diffusion ähnlich. Hier ist Spektroskopie möglich, und zwar wenn für die Diffusionslänge $\Lambda = \sqrt{\ell_i \ell_e}$ gilt: $\Lambda \gg d$. Das Signal ist dabei aber im Vergleich zum ballistischen Fall in der Amplitude reduziert und verbreitert.

Im ballistischen Bereich ist die elastische und inelastische freie Weglänge groß gegenüber dem Kontaktdurchmesser d, und Spektroskopie kann betrieben werden. Der Widerstand eines solchen Kontaktes ist durch den Sharvin-Widerstand

$$R = \frac{16}{3\pi}\frac{\rho\ell}{d^2} \tag{2.2}$$

gegeben. Der Widerstand hängt im Wesentlichen nur vom Kontaktdurchmesser ab, da das Produkt $\rho\ell$ für Metalle näherungsweise konstant ist. Aus dem Kontaktwiderstand läßt sich also der Kontaktdurchmesser abschätzen. Die Streumechanismen der Elektronen führen zu Nichtlinearitäten in der Strom-Spannungs-Kennlinie des Punktkontaktes, mit der Festkörperanregungen untersucht werden können. So ist die Ableitung des differentiellen Widerstandes des Punktkontaktes proportional zur Wechselwirkung der Elektronen mit den

Phononen:

$$\frac{d^2U}{dI^2} \propto \alpha^2 F(eU)$$

α^2 bezeichnet die Elektron-Phonon-Wechselwirkung, $F(eU)$ die Phononenzustandsdichte. Aus dem differentiellen Widerstand lassen sich Aussagen über die elektronische Zustandsdichte gewinnen, oder, im Fall eines Punktkontaktes mit einem Supraleiter, über den kohärenten Zustand der Cooper-Paare [26]. Dies ist nicht zu verwechseln mit der Methode der Tunnelspektroskopie, die bei der Spektroskopie eines Supraleiters auf die Energielücke im Quasiteilchenspektrum empfindlich ist. Im Falle eines BCS-Supraleiters sollten Tunnelspektroskopie und Punktkontaktspektroskopie dieselben Resultate liefern, da die Bildung der Cooper-Paare und die Kondensation in einen kohärenten Zustand simultan stattfindet. Deutlich wird der Unterschied beider Methoden bei den Hochtemperatursupraleitern im unterdotierten Bereich: Experimente, die die Andreev-Reflexion ausnutzen, detektieren eine kleinere Energielücke als Photoemissionsexperimente oder die Tunnelspektroskopie [26].

Der differentielle Widerstand ist die wesentliche Messgröße die in dieser Arbeit betrachtet wird. Im nächsten Abschnitt wird auf die Andreev-Reflexion eingegangen, die für das Verständnis der Prozesse an Normalleiter/Supraleiter-Punktkontakten, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden, von grundlegender Bedeutung ist.

2.1.1 Andreev-Reflexion, BTK-Theorie

Die Methode der Punktkontaktspektroskopie ist nicht auf die Untersuchung normalleitender Eigenschaften begrenzt, wie im letzten Abschnitt schon angeklungen ist. Auch Supraleiter können mit dieser Methode untersucht werden, insbesondere deren Energielücke. Auf ein Modell zur Beschreibung von Normalleiter/Supraleiter-Punktkontakten wird in diesem Abschnitt eingegangen.

Die Beschreibung von eindimensionalem elektrischen Transport durch eine Punktkontakt-Grenzfläche zwischen einem Normalleiter (N) und einem konventionellen s-Wellen-Supraleiter (S) mit isotroper Energielücke Δ liefert die Blonder-Tinkham-Klapwijk-Theorie (BTK-Theorie) [27]. Sie soll hier eingeführt werden, da sie herangezogen wird, um die Messungen an MgB_2 zu diskutieren.

Mit Hilfe der Bogoliubov-Gleichungen wird der elektronische Strom in Abhängigkeit von der am Kontakt anliegenden Spannung U durch die N/S-Grenzfläche berechnet. Aus der Strom-Spannungs-Kennlinie lässt sich durch Differentiation und anschließende Inversion ein Punktkontakt-Spektrum

dU/dI vs. U gewinnen. Mit der Einführung einer Barriere an der Grenzfläche, die durch einen Barriereparameter Z modelliert wird, lässt sich der gesamte Bereich von niedrigen Barrieren, d.h. metallischer Kontakt, bis zu hohen Barrieren (Tunnelkontakt) beschreiben. Das wichtigste Ergebnis der Theorie (genauso wie das der Theorie von Zaitsev [28]) ist, dass der Prozess der Andreev-Reflexion [29] für Energien kleiner als die Energielücke der dominierende Prozess ist. Innerhalb der Energielücke ist die normale Transmission eines Elektrons aus dem Metall in den Supraleiter verboten, da im Supraleiter in diesem Bereich keine Zustände vorhanden sind. Ohne Barriere ($\mathrm{Z} = 0$) ist auch die normale Reflexion verboten, da an das supraleitende Kondensat kein Impuls übertragen werden kann. Der einzig mögliche Prozess ist die Andreev-Reflexion. Bei der Andreev-Reflexion kondensiert ein Elektron des Normalleiters mit Energie[1] $|\xi_{el}| < \Delta$ zusammen mit einem weiteren Elektron zu einem Cooper-Paar im Supraleiter. Eine analoge Sichtweise ist, dass ein Elektron an der Grenzfläche als Loch ($\xi_l = -\xi_{el}$) in das Metall zurückreflektiert werden kann. Dabei kommt es wegen der Ladungs- und Impulserhaltung zur Transmission eines Cooper-Paares in den Supraleiter. Bei diesem Prozess werden also zwei Ladungsträger pro einlaufendem Elektron in den Supraleiter transportiert. Dies führt zu einer Halbierung des differentiellen Widerstandes dU/dI im Vergleich zum differentiellen Widerstand für $eU \gg \Delta$. Eine endliche Barriere $\mathrm{Z} \neq 0$ führt zu einer geringeren Wahrscheinlichkeit der Andreev-Reflexion um $U = 0$, da neben der Andreev-Reflexion nun auch noch eine normale Reflexion an der Grenzfläche möglich ist. Es bildet sich im Spektrum eine typische Doppelminimumstruktur heraus, bei der die Minima unabhängig von Z bei $U \approx \pm\Delta/e$ auftauchen. Der Strom durch den Kontakt berechnet sich nach der Theorie zu

$$I(U) = 2\,N(0)\,e\,v_{\mathrm{F}}\,\mathcal{A} \int_{-\infty}^{\infty} [f_0(E - eV) - f_0(E)][1 + A(E) - B(E)]\,dE$$

Dabei bezeichnet $N(0)$ die Zustandsdichte im Metall, v_{F} die Fermi-Geschwindigkeit, $\mathcal{A}$ die effektive Kontaktfläche, f_0 die Fermi-Verteilungsfunktion, $A(E)$ die Wahrscheinlichkeit für Andreev-Reflexion und $B(E)$ die Wahrscheinlichkeit normaler Reflexion. In Abbildung 2.1 a wird der Einfluss des Barriereparameters Z, und in Abbildung 2.1 b der Einfluss der Temperatur T auf das Punktkontaktspektrum dargestellt: Ein immer größer werdender Barriereparameter führt zu einer Erhöhung von dU/dI um $U = 0$ auch über den Wert im normalleitenden Zustand hinaus. Mit zunehmender Temperatur wird die Doppelminimumstruktur verwischt

[1] Der Energienullpunkt ist in dieser Notation das chemische Potential μ.

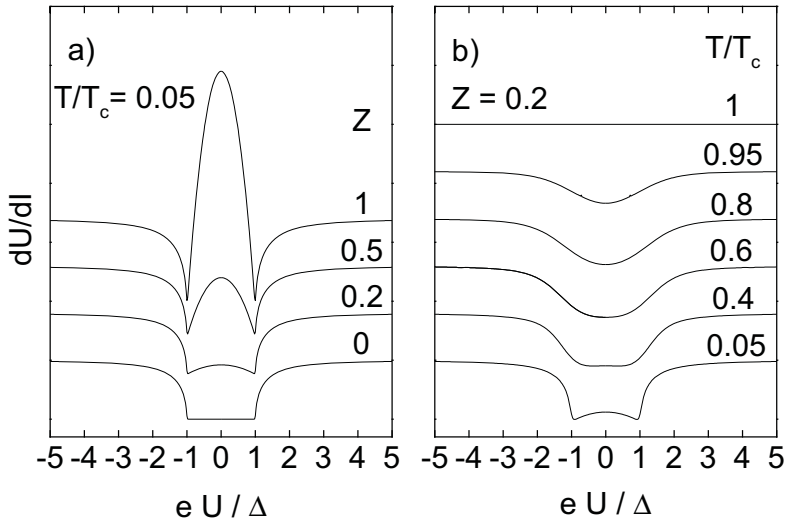

Abbildung 2.1: a) Nach der BTK-Theorie berechneter differentieller Widerstand vs. U für verschiedene Werte des Barriereparameters Z. Die Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben. b) Temperaturabhängigkeit von dU/dI vs. U nach der BTK-Theorie für festes $Z = 0.2$. Die Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben.

und in Breite und Amplitude immer weiter reduziert, bis die Struktur bei T_c ganz verschwunden ist.

2.2 Der Ordnungsparameter der Supraleitung

Klassische Supraleiter werden durch die Theorie von Bardeen, Cooper und Schrieffer (BCS-Theorie) [1] beschrieben. Die Elektronen in der Nähe der Fermi-Kante erfahren eine attraktive effektive Wechselwirkung und werden zu Paaren mit Impuls $\mathbf{k}_\uparrow$ und $-\mathbf{k}_\downarrow$ gekoppelt. Der attraktive Term im Hamilton-Operator kann durch

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{l}} V_{\mathbf{k},\mathbf{l}}\, c^\dagger_{\mathbf{k}\uparrow} c^\dagger_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow}$$

dargestellt werden. $V_{\mathbf{k},\mathbf{l}}$ beschreibt die attraktive effektive Wechselwirkung zwischen den Elektronen im Impulsraum, $c_{\mathbf{k}\sigma}$ und $c^\dagger_{-\mathbf{k}\sigma}$ sind die entsprechenden Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren der Elektronen. Alle Paare

kondensieren in den gleichen makroskopischen Quantenzustand. Der Gesamtspin der Paare beträgt **S**=0, das Gesamtbahnmoment **L**=0. Im Einteilchen-Anregungsspektrum bildet sich eine Energielücke

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\sum_{\mathbf{l}} V_{\mathbf{k},\mathbf{l}}\, u_{\mathbf{l}}\, v_{\mathbf{l}}$$

aus, in die die Paaramplitude der Cooper-Paare $u_{\mathbf{l}} v_{\mathbf{l}}$ eingeht. Die Wahrscheinlichkeitsamplitude, dass ein Elektronenzustand ($\mathbf{k}\uparrow$, -$\mathbf{k}\downarrow$) besetzt (unbesetzt) ist, wird durch $v_{\mathbf{k}}$ ($u_{\mathbf{k}}$) beschrieben. Der Ordnungsparameter der Supraleitung wird in diesem Fall mit $\Delta_{\mathbf{k}}$ identifiziert.

Will man auch unkonventionelle Supraleiter beschreiben, so muss die klassische Theorie erweitert werden. Unter unkonventionellen Supraleitern versteht man

- Supraleiter, die einen nicht phononischen Paarungsmechanismus aufweisen, oder
- Supraleiter, die neben der Eichsymmetrie U(1), der unitären Transformation in einer Dimension, weitere Symmetrien brechen.

Der Paarungsmechanismus ist natürlich für das Verständnis der Supraleitung von zentraler Bedeutung. Darauf wird aber in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen. Vielmehr soll die Symmetrie des Ordnungsparameters experimentell untersucht werden. Deswegen beschäftigt sich dieser Abschnitt mit der Darstellung des Ordnungsparameters der Supraleitung, der im Wesentlichen dem Übersichtsartikel von Sigrist und Ueda folgt [30]:

In Verallgemeinerung des BCS-Ansatzes geht man von folgendem effektiven Hamiltonoperator aus:

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \xi_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k},\mathbf{l},s_1,s_2,s_3,s_4} V_{s_1,s_2,s_3,s_4}(\mathbf{k},\mathbf{l})\, c^{\dagger}_{-\mathbf{k}s_1} c^{\dagger}_{\mathbf{k}s_2} c_{\mathbf{l}s_3} c_{-\mathbf{l}s_4}$$

dabei ist $\xi_{\mathbf{k}} = \epsilon(\mathbf{k}) - \mu$ die Energie relativ zum chemischen Potential. Die Paarung der Elektronen wird nicht mehr nur im Spin-Singlett-Kanal zugelassen, auch ein Spin-Triplett-Zustand ist möglich. Der Hamiltonoperator wird im Rahmen der Molekularfeldnäherung behandelt. Daraus ergibt sich ein Paarpotential, das als Ordnungsparameter bezeichnet wird:

$$\Delta_{ss'}(\mathbf{k}) = -\sum_{\mathbf{l},s_3,s_4} V_{s,s',s_3,s_4}(\mathbf{k}\mathbf{l}) \langle c_{-\mathbf{l}s_3} c_{\mathbf{l}s_4} \rangle$$

Der Ordnungsparameter wird als 2×2-Matrix geschrieben, wobei die Einträge in der Matrix die Komponenten des Ordnungsparameters der verschiedenen

Spinpaarungen[2] sind.

$$\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \Delta_{\uparrow\uparrow} & \Delta_{\uparrow\downarrow} \\ \Delta_{\downarrow\uparrow} & \Delta_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix}$$

Der Ordnungsparameter muss antisymmetrisch sein, da er die Symmetrie der Paarwellenfunktion im $\mathbf{k}$-Raum besitzt. Für Spin-Singlett-Paarung muss $\hat{\Delta}(\mathbf{k})$ also eine gerade Funktion von $\mathbf{k}$ sein. Der Bahnanteil des Ordnungsparameters wird somit durch eine gerade Funktion $\Psi(\mathbf{k})$ ausgedrückt, der Spinanteil wird mit den Pauli'schen Spinmatrizen σ beschrieben:

$$\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = i\hat{\sigma}_y \Psi(\mathbf{k})$$

Für Spin-Triplett-Paarung wird der Bahnanteil des Ordnungsparameters entsprechend durch eine ungerade Vektorfunktion $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ parametrisiert:

$$\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = i(\mathbf{d}(\mathbf{k}) \cdot \hat{\sigma})\hat{\sigma}_y$$

Der Ordnungsparameter beschreibt eine Lücke im Einteilchen-Anregungsspektrum des Supraleiters, dessen Amplitude proportional zu $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ ist. Das Anregungsspektrum lässt sich schreiben als

$$E(\mathbf{k}) = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\mathbf{d}(\mathbf{k})|^2 \pm |\mathbf{q}(\mathbf{k})|}$$

wobei $\mathbf{q} = i(\mathbf{d} \times \mathbf{d}^*)$. Für einen unitären Ordnungsparameter ist $\mathbf{q} = 0$. Der Vektor $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ bzw. die Funktion $\Psi(\mathbf{k})$ werden mit Kugelflächenfunktionen als Basisfunktionen entwickelt und nach der Drehimpulsquantenzahl katalogisiert: „s-Welle“ bezeichnet den Zustand, der der Symmetrie $\mathbf{L} = 0$ entspricht, „p-Welle“ steht für $\mathbf{L} = 1$, „d-Welle“ für $\mathbf{L} = 2$ usw.

[2] Im Fall starker Spin-Bahn-Wechselwirkung, wie sie in unkonventionellen Supraleitern durch Vorhandensein schwerer Elemente wie z.B. Ce oder U oft auftritt, muss ein Pseudo-Spin eingeführt werden, der in einer Eins:Eins-Korrespondenz aus den ursprünglichen Spinzuständen hervorgeht.

Kapitel 3

Experimentelles

In diesem Kapitel wird beschrieben, welcher experimentelle Aufbau Verwendung fand, um Experimente mit der Methode der Punktkontaktspektroskopie an der supraleitenden Phase von Sr_2RuO_4 durchzuführen. Dazu ist zunächst eine entsprechend niedrige Temperatur ($T \ll T_c \leq 1.5\,\mathrm{K}$) zu realisieren. Weiterhin sollten die Punktkontakte bei tiefen Temperaturen verändert werden können, um eine ausreichende Statistik an vermessenen Kontakten in sinnvoller Zeit zu erhalten, aufgrund derer gesicherte Aussagen getroffen werden können. Gleiches gilt für die Mesungen am Supraleiter MgB_2. Die experimentellen Anforderungen auf der Temperaturachse sind in diesem Fall wegen der hohen kritischen Temperatur der Substanz natürlich geringer.

Weiterhin werden die untersuchten Proben charakterisiert. Insbesondere ist die Bestimmung der kritischen Temperatur T_c, auch als Qualitätsmerkmal der Proben, von Interesse.

3.1 Kryostat, Mischungskammer

Die Messungen bei Temperaturen unterhalb $T = 1.5$ K wurden in einem ^{4}He/^{3}He-Mischungskryostaten durchgeführt, der mit einem differentiellen Schraubmechanismus ausgerüstet ist und minimale Temperaturen von $T \approx 50$ mK erreicht. Der gesamte Aufbau ist bei Goll [31] näher beschrieben. Mit der Mechanik kann die Rotationsbewegung einer Kurbel außerhalb des Kryostaten durch eine Vakuumdrehdurchführung und über ein Getriebe bis in die Mischungskammer hinein als Translationsbewegung übertragen werden. Das eigentliche Experiment befindet sich innerhalb der Mischungskammer. Die Mischungskammer befindet sich im Zentralfeld eines supraleitenden Magneten, der es ermöglicht, Felder bis zu $B = 12$ T am Ort des Experiments zu erzeugen. Um Heizeffekte bei Feldänderung zu unterdrücken,

besteht die Mischungskammer aus dem Epoxydharz Araldit. Die Konzipierung der Kammer in doppelwandiger Ausführung folgt im Wesentlichen der Entwicklung von Frossati [32]. Zusätzlich wurde eine zweite Mischungskammer aufgebaut und für die Messungen verwendet: Sie unterscheidet sich von der ersten duch weitergehende Möglichkeiten, die Mischungskammer zu zerlegen, und macht so einen einfacheren Einbau des Experiments möglich. Der schematische Aufbau dieser Mischungskammer ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Durch das Rohr, das den ^{3}He-Zufluss aus den Wärmetauschern in die Mischungskammer ermöglicht, wird gleichzeitig die Mechanik in die Mischungskammer geführt. Die Verdrahtung des Experiments wird aus der Mischkammer durch das Rohr zur Destille herausgeführt. Beide Rohre sind mit Stycast 2850 FT in einem Araldit-Konus eingeklebt, der den Deckel der Mischungskammer bildet. An diesem Konus ist die äußere Hülle der Mischungskammer mit einer Kontermutter befestigt. Ein dünner Fettfilm aus Apiezon N dichtet die Kammer zuverlässig nach außen ab. Der Boden der Mischungskammer ist ebenfalls mit einem Konus nach gleichem Prinzip verschlossen. An dem ^{3}He-Einlassrohr ist die Plattform, auf der das Experiment in der Mischungskammer aufgebaut wird, befestigt. Das Experiment besteht aus einer Wippe, an der eine Pt-Nadel befestigt ist, der Probe und dem Thermometer. Als Thermometer wurde ein Speer-Kohlewiderstand verwendet. Da Probe und Thermometer sich nahe beieinander im flüssigen Helium befinden, ist eine gute Thermalisierung von Probe und Thermometer gegeben. An der Plattform ist auch der innere Becher der Mischungskammer mit einem Bajonett-Verschluß befestigt. Die Verbindung Becher-Plattform wird ebenfalls mit Apiezon N abgedichtet.

Der Punktkontakt wird gebildet, indem eine scharfe Kante eines angespitzten 0.5 mm dicken Pt-Drahtes (Reinheit 4N8) in Kontakt mit der Probenoberfläche kommt, die die Gegenelektrode bildet. Die Translationsbewegung der Mechanik wird über eine Wippe in die Bewegung der Pt-Nadel umgesetzt. Die Pt-Nadel ist dabei an einem 0.3 mm dicken Bronzefederdraht befestigt, um den Druck, der auf die Kontaktregion ausgeübt wird, zu minimieren und den Kontakt zu stabilisieren. Ein Foto des Inneren der Mischungskammer mit dem Messaufbau zeigt Abbildung 3.2.

Die Messungen an Punktkontakten bei höheren Temperaturen wurden in einem ^{4}He-Badkryostaten durchgeführt, in dem die Erzeugung von Magnetfeldern $B \leq 6$ T möglich ist. Der Aufbau ist dem Aufbau im ^{4}He/^{3}He-Mischungskryostaten ähnlich: Auch hier kann über eine Mechanik von Raumtemperatur aus eine Nadel auf der Probenoberfläche bewegt werden. Der Aufbau befindert sich im Innern der ^{4}He-Verdampfereinheit und lässt so minimale Temperaturen von $T \approx 1.5$ K zu. So lassen sich die Messungen im Mischungskryostaten auf der Temperaturachse lückenlos bis zu Temperatu-

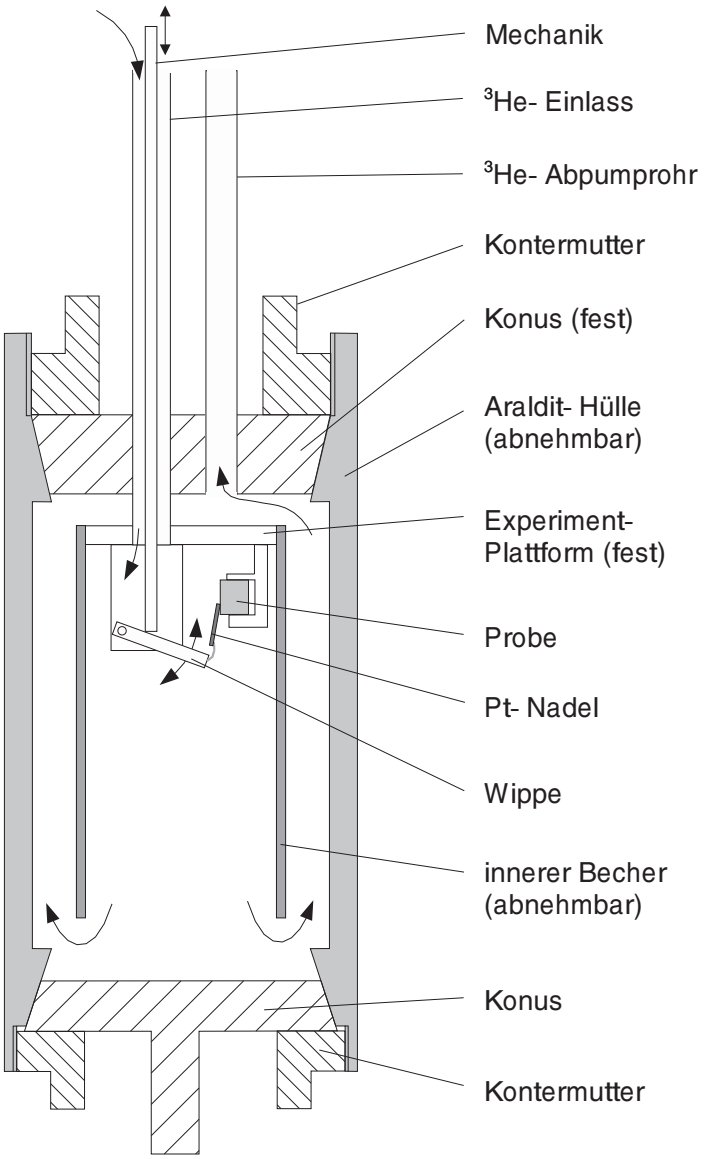

Abbildung 3.1: Schematischer Schnitt durch die Araldit-Mischungskammer. Die Pfeile deuten die Strömung des ^{3}He an, die Doppelpfeile die Bewegung der Mechanik.

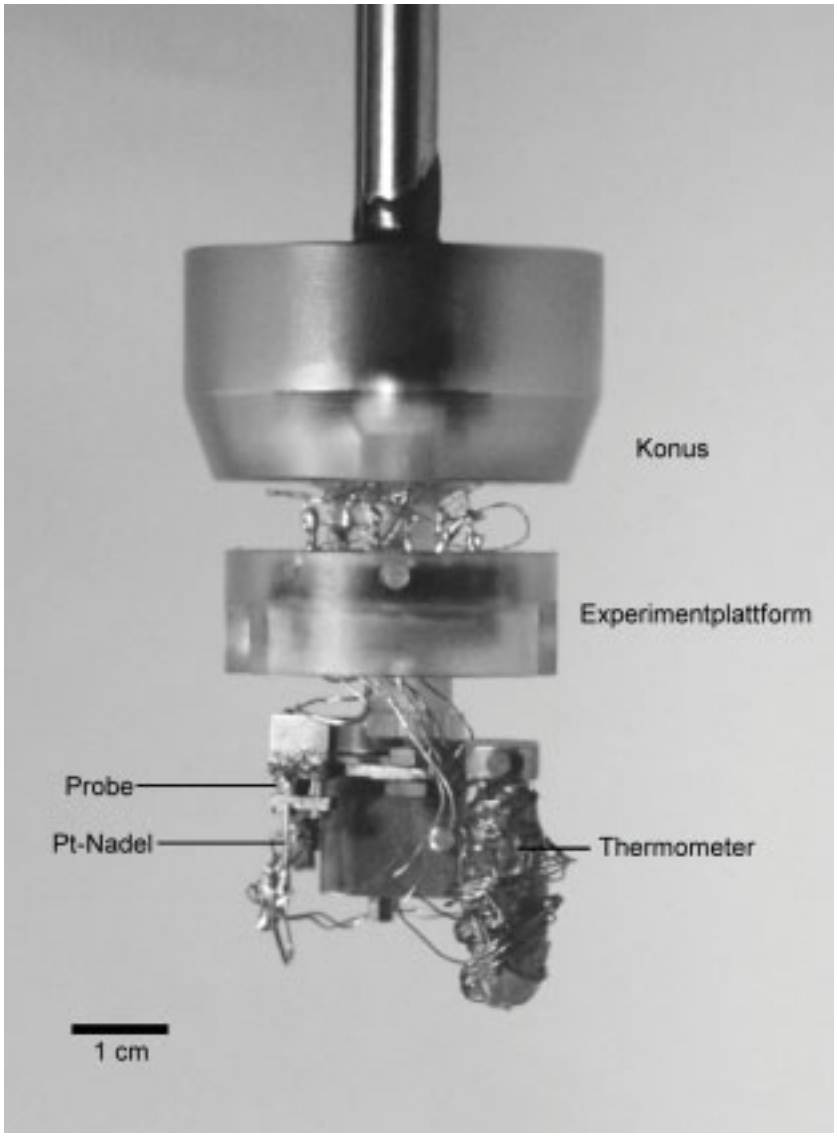

Abbildung 3.2: Bild des Inneren der Mischungskammer mit dem Aufbau, der für die Experimente an Sr_2RuO_4 verwendet wurde. Um das Thermometer sind die Messzuleitungen des Thermometers gewickelt, die in diesem Bild das eigentliche Thermometer verdecken.

ren $T > 50$ K fortführen. Die Messungen an MgB_2 sind nur mit diesem Aufbau durchgeführt worden.

3.2 Messmethode

An den Punktkontakten wurde der differentielle Widerstand dU/dI in Abhängigkeit von der angelegten Spannung U mit Hilfe der konventionellen Lock-In-Technik in 4-Punkt-Geometrie gemessen. Der Spannungsabfall an Nadel und Probenhalter bis zur Verzweigung der 4-Punkt-Kontaktierung ist im Vergleich zum Spannungsabfall am Punktkontakt vernachlässigbar. Um ein Punktkontaktspektrum aufzunehmen wird dem Kontakt eine Gleichstromrampe I_0 aufgeprägt, die mit einem kleinen Wechselstromsignal $I_1 \cos(\omega t)$ moduliert wird. Die Taylorreihenentwicklung von $U(I)$ um I_0 ergibt:

$$U(I) = U(I_0) + \frac{dU}{dI} I_1 \cos(\omega t) + \frac{1}{4} \frac{d^2U}{dI^2} \cos(2\omega t) + \cdots$$

Messungen des Wechselspannungsanteils bei der Frequenz ω sind also proportional zum differentiellen Widerstand. Die verwendete Frequenz betrug $\omega = 9.97$ kHz. Die Anregungsamplitude des Wechselsignals wurde so klein gewählt, dass die Temperatur die Energieauflösung der Messung begrenzt. Der Absolutwiderstand R_0 des Punktkontaktes wurde durch Vergleich des Spannungssignals am Punktkontakt mit dem Spannungsabfall an einem Präzisionswiderstand mit $R = 1$ kΩ bestimmt.

3.3 Proben

3.3.1 MgB_2

MgB_2 besteht aus zwei parallelen Schichtsystemen, die alternierend aufgeschichtet sind [33]. Bor-Atome in hexagonaler Anordnung bilden die eine Schicht, Magnesium-Atome in Graphitstruktur die andere Schicht. Die hier untersuchte MgB_2-Sinterprobe (#TWO128) ist von D. Ernst und T. Wolf am Forschungszentrum Karlsruhe hergestellt worden. Magnesium (>99.9 %, Chempure) und Bor (99 %, Ventron) sind dazu im Verhältnis Mg:B = 1.1:2 unter Ar-Atmosphäre gemischt und gepresst worden. Der Pressling wurde in Ta-Folie gewickelt und in einem Fe-Zylinder eingeschlossen. Die Probe wurde dann in einem Hochdruckofen unter einem Ar-Druck von 58 MPa für 1.5 Stunden auf $T = 1073$ K erhitzt, danach für 2 Stunden auf $T = 953$ K.

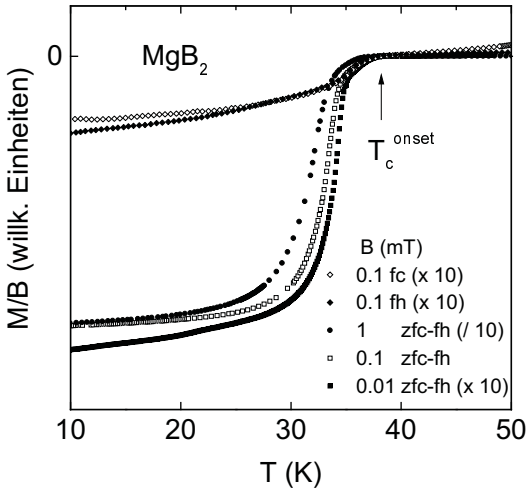

Abbildung 3.3: DC-Magnetisierung der untersuchten MgB_2 Probe in verschiedenen Magnetfeldern und unterschiedlichen Temperaturzyklen [34].

Die DC-Magnetisierung der Probe[1] zeigt ein Einsetzen der Supraleitung bei $T_c^{onset} = 38.2$ K. In einem Temperaturzyklus, der aus dem Abkühlen der Probe ohne angelegtes Feld (zfc) und anschließendem Aufwärmen der Probe in einem Magnetfeld $B = 1$ mT (fh) besteht, wird das theoretische Abschirmsignal fast vollständig erreicht. Das Meissner-Signal ist schwach ausgeprägt und liegt in der Größenordnung einiger Prozent. Wenn das Magnetfeld auf $B = 10\,\mu$T reduziert wird, ist die granulare Struktur der Probe in einem Knick in der Kurve bei $T = 35$ K deutlich: Unterhalb T_c^{onset} treten zunächst die einzelnen Körner in die supraleitende Phase ein, während unterhalb $T = 35$ K durch intergranulare Abschirmströme die gesamte Probe ein supraleitendes Signal hervorruft.

3.3.2 Sr_2RuO_4

In dieser Arbeit wurden zwei einkristalline Proben des Supraleiters Sr_2RuO_4 untersucht. Sr_2RuO_4 kristallisiert in der tetragonalen K_2NiF_4-Struktur [15], die in Abbildung 3.4 dargestellt ist. Es ist damit isostukturell zum ersten Hochtemperatur-Supraleiter (HTSL) $(La,Sr)_2CuO_4$. Bis heute ist Sr_2RuO_4 das einzige Material dieser Struktur, das ohne CuO_2-Ebenen eine supraleitende Phase aufweist. Das intrinsische T_c beträgt 1.5 K [35]. Bedingt durch die Schichtstruktur sind auch die elektronischen Eigenschaften stark aniso-

[1] Ich danke J. Hagel für die Durchführung der Messung.

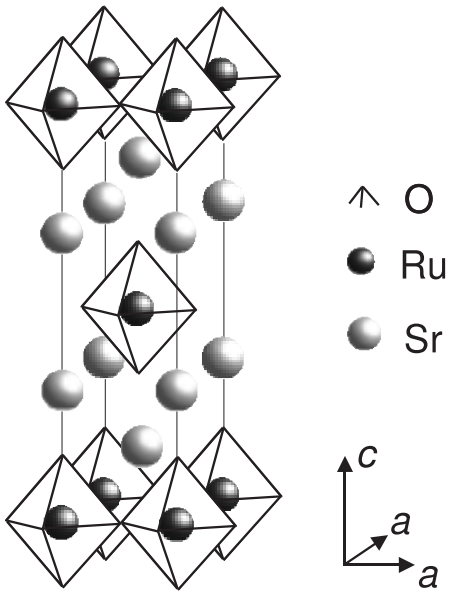

Abbildung 3.4: Kristallstruktur von Sr_2RuO_4. Die Sauerstoffatome sitzen auf den Spitzen der Oktaeder und sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt.

trop [15]. Die Fermi-Fläche ist quasi-zweidimensional und besteht aus zwei zylindrischen Elektronenflächen, die konzentrisch um den Γ-Punkt der Brillouinzone liegen, und einer zylindrischen Lochfläche, zentriert um den X-Punkt der Brillouinzone [36]. Die Fermi-Flächen sind entlang der k_z-Achse orientiert. Ein schematisches Bild eines Schnitts der Fermi-Fläche mit der $k_x k_y$-Ebene ist in Abbildung 5.21 gezeigt.

Die hier vorgestellten Punktkontaktmessungen wurden entlang verschiedener Kristallrichtungen durchgeführt. Die Messungen mit Stromrichtung parallel zur c-Achse werden in Abschnitt 5.1 präsentiert. In Abschnitt 5.2 werden die Messungen mit Stromrichtung in die ab-Ebenen des Kristalls, entlang verschiedener kristallographischer Richtungen, vorgestellt. Die verschiedenen Kristallrichtungen wurden mithilfe des Laue-Verfahrens identifiziert[2]. Die Aufnahmen, die in Abbildung 3.5 dargestellt sind, zeigen die scharfen Reflexe eines Einkristalls. Die bei den Messungen in den angegebenen Richtungen vorliegende zweizählige Symmetrie ist in beiden Aufnahmen deutlich zu erkennen.

Eine der hier untersuchten Proben, bezeichnet als #5, stammt von F. Lichtenberg. Sie ist mit einem modifizierten Zonenschmelzprozess an Luft

[2]Ich danke Frau I. Walther vom KML für die Anfertigung der Aufnahmen.

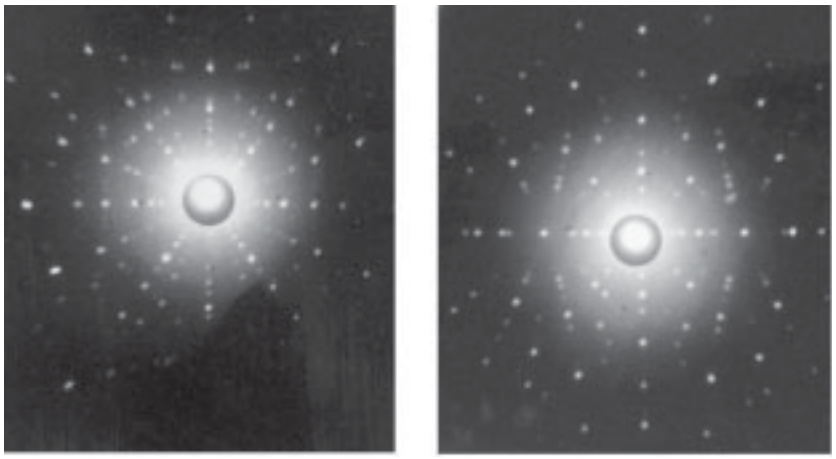

Abbildung 3.5: Laue Aufnahme von Sr_2RuO_4 #C85B5 in [100]-Richtung (links) und in [110]-Richtung (rechts). Die Beschleunigungsspannung betrug 15 kV, der Strom 20 mA und die Belichtungszeit 20 min.

gezogen [37] worden. Die Größe der Probe beträgt $1.2 \times 1.4 \times 0.9$ mm^3. Die kritische Temperatur wurde mit einer Messung des elektrischen Widerstands aus dem Absinken des Widerstands auf 50 % des normalleitenden Wertes ($T_c^{50\%}$) bestimmt[3] und beträgt $T_c = 1.02$ K, die Breite des Übergangs beträgt $\Delta {T_c}^{10\%-90\%} = 35$ mK.
Die zweite Probe stammt aus der Gruppe von Y. Maeno und wird mit #C85B5 bezeichnet. Diese Probe ist $2 \times 6 \times 1.4$ mm^3 groß. Sie ist im Verlauf dieser Arbeit mit einem Funkenerosionprozeß geteilt worden, um eine [110]-orientierte Oberfläche zu erhalten. Die kritische Temperatur, bestimmt aus dem Maximum des dissipativen Anteils der Suszeptibilität ($\chi"(T)$), beträgt $T_c = 1.365$ K [38]. Eine Messung des elektrischen Widerstands ist in einem ^{3}He-System durchgeführt worden[4]. Die kritische Temperatur beträgt $T_c^{50\%} = 1.54$ K. Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands beider Kristalle ist in Abbildung 3.6 gezeigt.

Probleme bei der Messung des Widerstandes werden bei Probe #5 deutlich: Im supraleitenden Zustand fällt der Widerstand nicht auf Null ab, sondern zeigt starke Schwankungen. Die Ursache dieser Probleme ist in der Kontaktierung der Probe zu suchen. Einerseits ist ein stabiler, niederohmiger Kontakt wünschenswert, andererseits darf dabei die Oberfläche von Sr_2RuO_4 nicht beeinflusst werden, will man die Probe später noch mit der Methode der Punktkontaktspektroskopie untersuchen. Eine unversehrte Probenober-

[3]Dank an R. Häußler für die Unterstützung bei der Messung.
[4]Dank an S. Wanka für die Hilfe bei den Messungen.

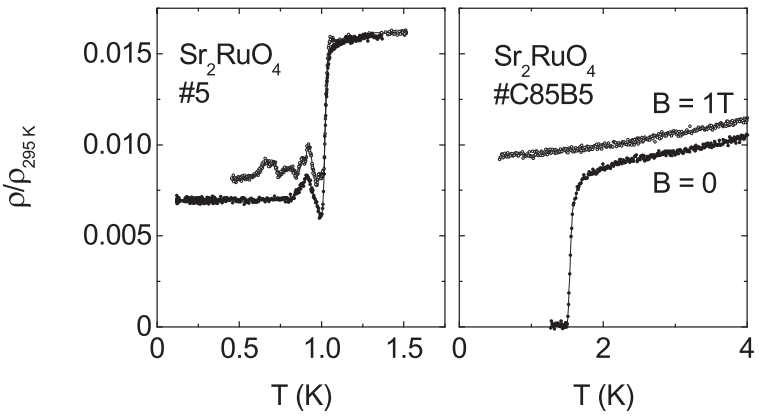

Abbildung 3.6: Sprung im elektrischen Widerstand an der kritischen Temperatur der beiden untersuchten Sr_2RuO_4 Proben. Für die Probe #5 sind zwei Messungen mit unterschiedlicher Kontaktierung gezeigt. Trotz der im Text beschriebenen Schwierigkeiten ist der Sprung im Widerstand bei T_c reproduzierbar.

fläche ist für den Erfolg der Messungen entscheidend, wie sich im Verlauf der Experimente herausgestellt hat. Kontaktierungsmethoden wie Bonden oder Löten scheiden also aus. Versuche, die Probe mit Goldleitkleber zu kontaktieren, verliefen negativ, da solche Kontakte bei tiefen Temperaturen abplatzen. Als bedingt geeignet hat sich Graphitpaste herausgestellt. Damit lassen sich kleine Kontaktflächen realisieren, der Kontaktwiderstand beträgt nach einem Tag Aushärtezeit weniger als 1 Ω und der Kontakt lässt sich mit einem organischen Lösungsmittel leicht wieder entfernen. Für die Widerstandsmessungen wurden die beiden Proben #5 und #C85B5 mit Graphitpaste kontaktiert. Trotz der beschriebenen Probleme ist der Übergang in die supraleitende Phase reproduzierbar zu messen, siehe Abbildung 3.6. Bei Probe #C85B5 war nach einigen Kontaktierungsversuchen im supraleitenden Zustand sogar ein Absinken des Widerstandes bis auf $R = 0$ zu beobachten.

Kapitel 4

Messungen an MgB_2

An der in Abschnitt 3.3.1 charakterisierten Probe sind Messungen der Punktkontaktspektroskopie an unbehandelten und polierten Oberflächen durchgeführt worden. Beide Oberflächen unterscheiden sich bei den Messungen nur in der Häufigkeit, mit der ein stabiler Kontakt eingestellt werden kann, und so werden die Ergebnisse der Messungen an beiden Oberflächen im Folgenden zusammen behandelt.

Stabile Kontaktwiderstände R_0 liegen im Bereich zwischen 1 und 60 Ω. Es werden bei Temperaturen $T \approx 2\,\mathrm{K} \ll T_c$ verschiedene Arten von Strukturen in den Spektren beobachtet, die mit der Supraleitung in MgB_2 in Verbindung gebracht werden:

1. Scharf ausgeprägte Doppelminimumstrukturen in dU/dI vs. U (häufig beobachtet).

2. Doppelminimumstrukturen, deren Außenflanken im Vergleich zum ersten Typ zu größeren Spannungen hin flacher ansteigen (häufig beobachtet). Teilweise bilden sich in den Spektren dieses Typs Doppelstrukturen aus.

3. Einfachminimum symmetrisch um $U = 0$ (selten beobachtet).

4. Strukturen mit mehr oder weniger scharfen Maxima und Stufen in dU/dI vs. U (selten beobachtet).

Eine Korrelation der verschiedenen Typen von Spektren mit bestimmten Kontaktwiderständen R_0 wird für die hier untersuchten Kontakte nicht beobachtet. Beispiele von Spektren des ersten und zweiten Typs, die eine Doppelminimumstruktur zeigen, sind in Abbildung 4.1 a-d gegeben. Ein Spektrum mit einem Einfachminimum zeigt Abbildung 4.1 e. Spektren mit Maxima sind in Abbildung 4.2 gezeigt.

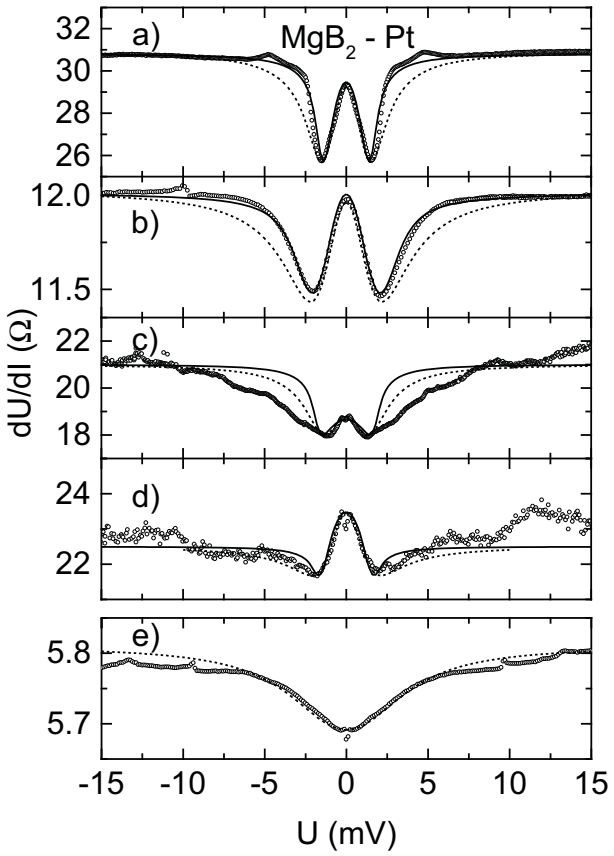

Abbildung 4.1: Experimentelle Kurven und Fits nach dem BTK Modell für kleine Strukturen in den Spektren verschiedener Kontakte. a) und b) Doppelminimumstrukturen des ersten Typs, c) und d) Doppelminimumstrukturen des zweiten Typs, e) Einfachminimum. Die durchgezogenen Linien stellen die Fits dar, die nur thermische Verschmierung berücksichtigen; die gestrichelten Linien berücksichtigen eine zusätzliche Verbreiterung durch endliche Lebensdauer ($\Gamma \neq 0$). Die Fitparameter und die Messtemperatur sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Die Strukturen des dritten Typs von Spektren können mit der BTK-Theorie nicht beschrieben werden. Die Vielzahl der beobachteten Formen dieses Kontakttyps, d.h. die unterschiedliche Schärfe der Maxima und die unterschiedliche Ausprägung der Minima dazwischen, deuten darauf hin, dass nicht-intrinsische Mechanismen den Transport durch diese Kontakte beeinflussen. Der naheliegende Mechanismus zur Erklärung ist auf die granulare Struktur der Probe zurückzuführen: Der intergranulare Stromtransport durch die MgB_2-Probe kann über Schwachstellen („weak links“) zwischen den

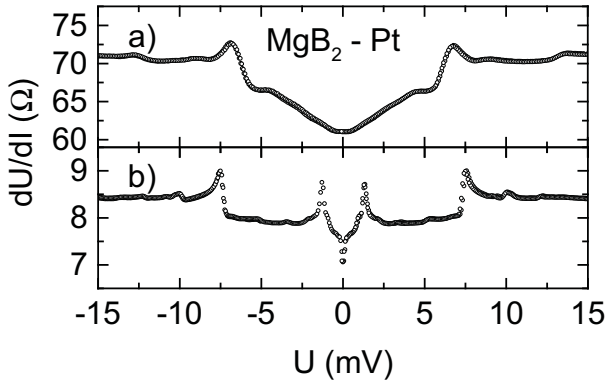

Abbildung 4.2: Spektren zweier Punktkontakte, die Maxima aufweisen bei $T = 2.8$ K (a) und $T = 5$ K (b).

Körnern stattfinden. Wird eine solche Schwachstelle im Bereich des Punktkontaktes durch Überschreiten der kritischen Stromdichte normalleitend, so wird der Widerstand des Kontaktes erhöht. Dies schlägt sich in einem Maximum im differentiellen Widerstand nieder. Im Folgenden werden daher die Kontakte dieses Typs nicht weiter diskutiert.

Die Spektren des Typ 2, in denen eine Doppelstruktur zu erkennen ist, deuten auf das Vorhandensein von zwei unterschiedlichen Energielücken hin, vgl. Abbildung 4.3. Die Breite der Strukturen hängt von dem jeweils realisierten Kontakt ab. In dieser Arbeit sind die Strukturen eingehender untersucht worden, die der kleinen Struktur in den Spektren entsprechen.

4.1 Theoretische Beschreibung der Messungen

Die theoretische Beschreibung der Spektren, die eine Doppelminimumstruktur zeigen, geschieht mithilfe der BTK-Theorie für isotrope s-Wellen-Supraleiter, die in Abschnitt 2.1.1 vorgestellt wurde. Die Kurven a und b in Abbildung 4.1 (Typ 1) werden sehr gut durch einen BTK-Fit beschrieben. Den Kurven c und d (Typ 2) ist gemeinsam, dass der Anstieg des differentiellen Widerstandes für $U \geq \Delta/e$ langsamer erfolgt als vom reinen BTK-Modell erwartet, die Spektren sind also breiter. Das Doppelminimum wird allerdings auch bei diesem Typ gut beschrieben.

Ein Problem in der Beschreibung beider Typen von Spektren besteht darin, dass die theoretischen Spektren mit einem Faktor $r = [dU/dI(15mV) - dU/dI(0)]_{exp}/[dU/dI(15mV) - dU/dI(0)]_{theo}$ skaliert werden müssen, um sie

		durchgezogene Linie				gestrichelte Linie			
	T(K)	Δ_0 (meV)	Γ	Z	r	Δ_0 (meV)	Γ (meV)	Z	r
a)	1.7	1.5	0	0.5	0.386	1.5	0.65	0.57	0
b)	5	2.1	0	0.615	0.128	1.3	1.3	0.73	0
c)	1.7	1.7	0	0.3	0.305	1.5	0.87	0.47	0
d)	1.7	1.7	0	0.8	0.079	1.1	1.4	0.9	0
e)	5	-	-	-	-	1.1	3.6	0.1	0

Tabelle 4.1: Fitparameter der theoretischen Kurven aus Abbildung 4.1.

mit der experimentell beobachteten Änderung des differentiellen Widerstandes in Einklang zu bringen. Aus diesem Grund ist auf eine zweite Art ein Fit an die Spektren a-e aus Abbildung 4.1 durchgeführt worden, und zwar mit einem zusätzlichen Parameter Γ, der in einem empirischen Ansatz die endliche Lebensdauer der Quasiteilchen durch inelastische Streuung parametrisiert, indem die Quasiteilchenenergie E durch $E + i\Gamma$ ersetzt wird [39]. Die Fits mit diesem Parameter sind ohne zusätzliche Skalierung der Daten durchgeführt worden, denn der Parameter Γ führt zu einer Verkleinerung des Signals. Aus dem tatsächlich beobachteten Signal in den Spektren wird der Wert für Γ in der Fitprozedur erhalten. Zusätzlich bewirkt Γ eine Verbreiterung der Spektren. Bei den hier durchgeführten Fits ist der Wert von Γ in derselben Größenordnung wie Δ. Dennoch ist die so erhaltene Beschreibung der Daten nicht wirklich befriedigend. Weiterhin wird damit auch Kurve c in Abbildung 4.1 immer noch nicht richtig beschrieben. Mit einem noch größeren Wert für Γ könnten diese Struktur allerdings noch besser beschrieben werden. Dazu wäre aber eine Skalierung der Daten mit einem unphysikalischen Wert $r > 1$ notwendig. Dies deutet darauf hin, dass eventuell noch andere Mechanismen in Betracht gezogen werden müssen, um die Daten zu beschreiben; ein Punkt, auf den in der folgenden Diskussion eingegangen wird. In den Abbildungen ist der Fit mit endlichem Γ durch gestrichelte Linien dargestellt und der Fit mit $\Gamma = 0$ durch durchgezogene Linien. In Tabelle 4.1 sind die Fitparameter der Spektren aus Abbildung 4.1 aufgeführt.

Die Spektren, die ein Einfachminimum aufweisen (Abbildung 4.1 e) lassen sich nicht mit dem reinen BTK-Modell beschreiben. Um diese Strukturen zu erklären, ist ein Wert für Γ zu wählen, der deutlich größer als Δ ist.

Die Spektren mit Doppelstruktur werden durch die Summe von zwei Spektren beschrieben, wobei die Leitfähigkeit der Einzelstrukturen σ_i mit einem Gewichtungsfaktor α zur Gesamtleitfähigkeit $\alpha\sigma_1 + (1-\alpha)\sigma_2$ beiträgt. Beispiele für einen Vergleich von BTK-Theorie und Experiment an solchen Kontakten sind in Abbildung 4.3 gegeben.

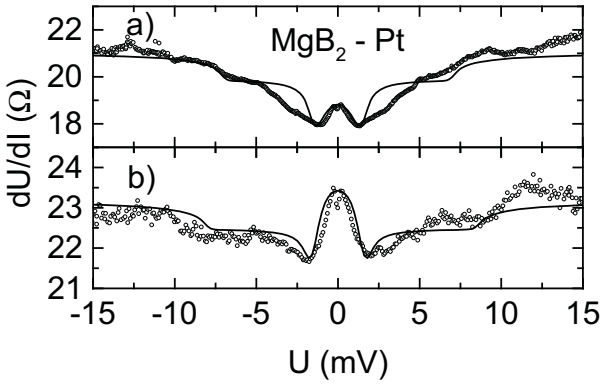

Abbildung 4.3: Spektren verschiedener Punktkontakte bei $T = 1.7\,\mathrm{K}$, die eine Doppelstruktur aufweisen. In Tabelle 4.2 sind die Fitparameter der Kurven a und b aufgeführt.

	$\Delta_{0,1}$ (meV)	Z_1	$\Delta_{0,2}$ (meV)	Z_2	α
a)	7	0	1.5	0.4	0.2
b)	8.5	0	1.7	1	0.3

Tabelle 4.2: Fitparameter der theoretischen Kurven aus Abbildung 4.3.

Aus den so erhaltenen Fits sind Werte für die Energielücke an jedem Kontakt extrahiert worden. Das Histogramm in Abbildung 4.4 stellt die Verteilung der Energielücke von zwanzig Kontakten dar. Eine deutliche Häufung stellt sich um $\Delta_0 = 1.7$ meV ein. Ein weiteres kleineres Maximum ist um $\Delta_0 = 7$ meV zu erkennen. Die Häufung bei diesen Werten steht in Übereinstimmung mit in der Literatur berichteten Werten für Δ_0. Die beiden genannten Werte entsprechen einem $2\Delta/k_\mathrm{B}T_c$-Verhältnis von 1 bzw. 4.1. In der Diskussion wird darauf näher eingegangen.

Die Spektren des Typ 1 unterscheiden sich auch in ihrer Temperaturabhängigkeit von den Spektren des Typ 2 und 3, die in Abbildung 4.5 b für ein Spektrum des Typ 1 und in Abbildung 4.5 a für ein Spektrum des Typ 3 zusammen mit theoretischen Kurven gezeigt ist. Die Strukturen in den Spektren werden bei Temperaturerhöhung in beiden Fällen schwächer. Im Fall von Kontakten des Typ 2 und 3 verschwinden die Strukturen nahe dem T_c des Volumenkristalls, und der aus dem Fit erhaltene Wert von $\Delta(T)$ folgt dem Verlauf eines schwach koppelnden BCS-Supraleiters recht gut. Für Kontakte des Typ 1 verschwinden die Strukturen schon bei $\approx 0.7\ T_c$. Bei der Bestimmung von $\Delta(T)$ sind in der Fitprozedur alle Parameter, die den Kontakt beschreiben, einmal beim Spektrum tiefster Temperatur festgelegt

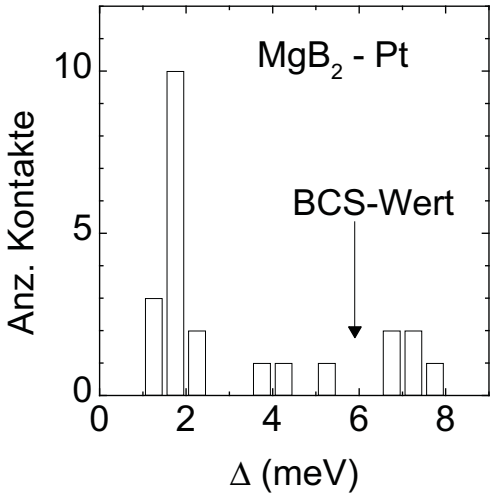

Abbildung 4.4: Größe der Energielücke, die an verschiedenen MgB_2-Pt-Punktkontakten ermittelt wurde.

und danach nicht mehr verändert worden.

Die hier vorgestellten Messungen werden im nächsten Abschnitt im Hinblick auf den Ordnungsparameter der Supraleitung in MgB_2 diskutiert.

4.2 Diskussion der Messungen an MgB_2

Die Frage nach dem Mechanismus der Supraleitung in MgB_2 muss die Symmetrie des Ordnungsparameters genauso behandeln wie den Kopplungsmechanismus. Ein signifikanter Bor-Isotopeneffekt [40, 41] legt einen Phononen-Kopplungsmechanismus nahe, bei dem die Phononenmoden des Bor eine wichtige Rolle spielen. Auch in Punktkontaktmessungen ist eine deutliche Elektron-Phonon-Wechselwirkung beobachtet worden [42]. NMR-Untersuchungen [43] zeigen ein kleines Kohärenzmaximum in der Spin-Gitter-Relaxationsrate unterhalb T_c und Evidenzen für einen stark koppelnden Supraleiter. Eine Elektron-Phonon-Kopplungskonstante $\lambda_{el-ph} \approx 0.8$ aus Messungen der spezifischen Wärme [44] ist in guter Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen [45, 46, 47, 48, 49].

Die Symmetrie des Ordnungsparameters und die Energielücke ist bereits mit Punktkontakt- und Tunnelmessungen intensiv untersucht worden [42, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60]. Diese Messungen zeigen deutlich eine Energielücke, die wahrscheinlich mit einer s-Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters verträglich ist. In Bezug auf die Größe der Energielücke werden jedoch stark unterschiedliche Werte berichtet: die Werte für $2\Delta/k_{\mathrm{B}}T_c$

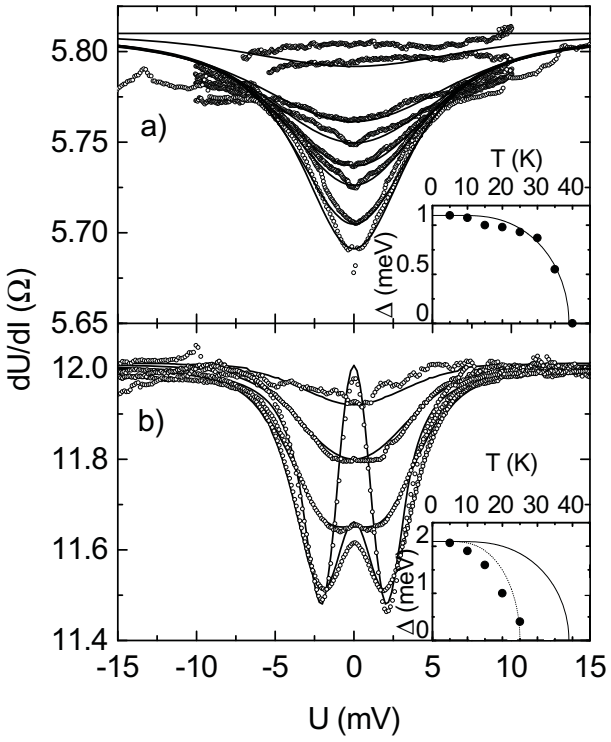

Abbildung 4.5: a) Temperaturabhängigkeit eines Punktkontaktes vom Typ 2 (Kontakt e in Abbildung 4.1). Die Temperaturen betragen in K von oben nach unten: 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5. b) Temperaturabhängigkeit eines Punktkontaktes vom Typ 1 (Kontakt b in Abbildung 4.1). Die Temperaturen betragen in K von oben nach unten: 25, 20, 15, 10, 5. Im jeweiligen Inset ist die aus dem Fit erhaltene Temperaturabhängigkeit der Energielücke zusammen mit dem von der BCS-Theorie erwarteten Verlauf dargestellt.

variieren von 1.2 bis 4.7 und liegen damit in dem Bereich wie hier beobachtet und in Abbildung 4.4 zusammengefasst. Als Ursache dieser starken Streuung sind neben Probeninhomogenitäten eine anisotrope Energielücke oder mehrere Energielücken unterschiedlicher Größe denkbar. Letztere Möglichkeit scheint in MgB_2 tatsächlich realisiert zu sein. Messungen der spezifischen Wärme [61, 62], Photoemissionsspektroskopie [63], Raman-Streuung [64], STM [57] und Punktkontaktspektroskopie [42, 59, 60] geben starke Evidenzen für dieses Szenario.

Modelle, die ein Mehrbandszenario mit unterschiedlichen Energielücken in MgB_2 vorschlagen, existieren seit kurzem [48, 49]. Die Fermi-Fläche von MgB_2 besteht aus zwei unterschiedlichen Teilen: zweidimensionale (2D) zylindrische Flächen und ein dreidimensionales (3D) Röhrennetzwerk. Im saube-

ren Grenzfall, wenn die Kohärenzlänge größer der freien Weglänge ist („clean limit“), wird auf der 2D-Fläche ein Ordnungsparameter mit im Vergleich zur BCS-Theorie leicht erhöhtem $2\Delta/k_{\mathrm{B}}T_c$ vorhergesagt. Auf der 3D-Fläche sollte ein Ordnungsparameter vorhanden sein, der im Vergleich zur 2D-Fläche etwa um den Faktor drei kleiner ist. Im Limes starker Verunreinigungen („dirty limit“) sollte sich *eine* isotrope Energielücke einstellen, deren Größe deutlich reduziert ist. Auch die Temperaturabhängigkeit ist in diesem Fall eine andere: Während sich im sauberen Grenzfall beide Energielücken bei $T_c = 39$ K schließen, wird die isotrope Energielücke stark unterdrückt ($T_c = 22$ K).

Vor diesem Hintergrund sollen nun die im vorigen Abschnitt vorgestellten Messungen diskutiert werden. Das simultane Auftreten von zwei Strukturen unterschiedlicher Breite auch in unseren Spektren gibt zunächst auch hier ein Hinweis darauf, dass möglicherweise zwei Energielücken in MgB_2 existieren. In das oben entworfene Bild passt ebenso, dass a) nicht alle Kontakte zwei Strukturen zeigen und b) die Breite der Spektren mit nur einer Struktur der Breite der kleineren Struktur der Doppelstrukturspektren entspricht. Aus der Fermi-Fläche ergibt sich, dass zwischen Kontakten, die eine Orientierung parallel zu den Ebenen besitzen, und Kontakten mit dazu senkrechter Orientierung ein grundlegender Unterschied bestehen sollte: Parallel zu den Ebenen ist Transport in die 2D- und 3D-Teile der Fermi-Fläche möglich, und eine Doppelstruktur sollte sichtbar sein, da die Energielücke beider Teile der Fermi-Fläche beobachtet werden kann. Senkrecht dazu ist der Transport jedoch auf den 3D-Teil der Fermi-Fläche beschränkt, der die kleinere Energielücke aufweist. Die granulare Struktur der Probe macht es im Experiment möglich, dass Kontakte entlang unterschiedlicher Kristallrichtungen gebildet werden.

Das Auftreten von Strukturen, die sehr gut durch eine isotrope Energielücke (Typ 1) beschrieben werden können und solchen Strukturen, bei denen die Spektren zu breit sind (Typ 2), könnte auch mit dem von Liu *et al.* [49] vorgeschlagenen Modell in Zusammenhang stehen. Typ 1-Kontakte sind demach Kontakte im schmutzigen Grenzfall, für den *eine* isotrope Energielücke vorhergesagt ist. Tatsächlich werden in den Messungen keine Spektren beobachtet, die eine Doppelstruktur zeigen *und* sehr gut mit einem isotropen Ordnungsparameter beschrieben werden können.

Die Temperaturabhängigkeit der Spektren scheint ebenfalls im Einklang mit dieser Interpretation zu stehen.[1] Die Typ 1-Struktur zeigt ein deutlich reduziertes $T_c \approx 25$ K (Abbildung 4.5 b), das in auffälliger Übereinstimmung mit dem für diesen Grenzfall vorhergesagten $T_c = 22$ K steht. Allerdings

[1] Da jedoch nur wenige Temperaturabhängigkeiten untersucht wurden und die Statistik dementsprechend wenig aussagekräftig ist, sollte dieser Aspekt nicht überbewertet werden.

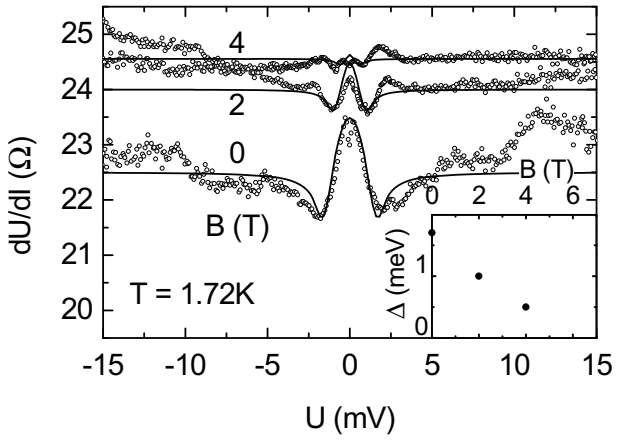

Abbildung 4.6: Magnetfeldabhängigkeit eines Punktkontaktes zusammen mit einem Fit an die kleine Struktur. Das Inset zeigt $\Delta(B)$, das aus dem BTK-Fit an die Daten gewonnen wurde.

beträgt die Größe der Energielücke hierbei nicht wie vorhergesagt etwa das Doppelte der kleinen Lücke, sondern ist vom Wert der kleinen Lücke eigentlich nicht zu unterscheiden. Zusammenfassend ist es aufgrund der kleinen Kohärenzlänge $\xi \leq 5$ nm [65] in MgB_2 durchaus vorstellbar, dass sauberer und schmutziger Grenzfall lokal auf der Oberfläche der granularen Probe realisiert sind [66].

Erste Indizien einer zusätzlichen Anisotropie der kleinen Energielücke geben Tunnelmessungen [55] und auch Kurve c aus Abbildung 4.1. Auch wenn der Einfluss der großen Energielücke in Betracht gezogen wird, wie in dem Fit in Abbildung 4.3 a gezeigt, oder ein endliches Γ angenommen wird, bleibt eine deutliche Verbreiterung der kleinen Struktur gegenüber dem Fit mit einem isotropen Ordnungsparameter festzuhalten. Als möglicher Ausweg bietet sich an, das Spektrum mit einer anisotropen Energielücke zu beschreiben. Dazu müsste eine gewichtete Verteilung verschiedener Werte der Energielücke in den Fit einfliessen. Detailliertere Untersuchungen dieses Aspektes stehen zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch aus.

Die Untersuchung der kleinen Struktur in den Spektren ist auch magnetfeldabhängig durchgeführt worden.[2] Sie zeigen, dass die Struktur mit größer werdendem Feld schwächer wird und bei etwa $B = 6$ T verschwindet, wie in Abbildung 4.6 dargestellt ist. Die kleine Energielücke ist demnach deutlich empfindlicher auf ein äußeres Magnetfeld, als aus Messungen der elektri-

[2]Die kurze Standzeit des ^{4}He-Systems bei tiefen Temperaturen erlaubt nur in zeitlich sehr begrenztem Rahmen Messungen in höheren Magnetfeldern.

schen Widerstands [65, 67] und der Magnetisierung [68] für die Supraleitung in MgB_2 beobachtet. In diesen Experimenten ist ein Magnetfeld deutlich größer als $B = 12$ T notwendig, um die Supraleitung bei der hier gewählten Messtemperatur $T = 1.7$ K zu unterdrücken. Szabo *et al.* berichten von ihren Punktkontaktexperimenten eine noch stärkere Feldabhängigkeit als hier beobachtet [59]. Dort reicht ein Magnetfeld $B = 1$ T aus, um die kleine Energielücke vollständig zu unterdrücken. Dies ist auch in den Messungen der spezifischen Wärme beobachtet worden [62, 69].

Eine Ursache der starken Magnetfeldabhängigkeit könnte in der unterschiedlichen Dimensionalität der an den verschiedenen Energielücken beteiligten Teilen der Fermi-Fläche zu finden sein. Inwieweit eine eventuelle Anisotropie der kleinen Energielücke oder des oberen kritischen Feldes H_{c2} [70] an diesen Phänomenen beteiligt ist, bedarf weiterer Untersuchungen.

Kapitel 5

Messungen an Sr_2RuO_4

Messungen mit der Methode der Punktkontaktspektroskopie wurden an unterschiedlich orientierten Kristalloberflächen durchgeführt. Die Idee dahinter ist zunächst, Aussagen über eine eventuelle Richtungsabhängigkeit des Ordnungsparameters der Supraleitung in Sr_2RuO_4 treffen zu können. Die Angabe der Richtung des Kontaktes und damit der Richtung, in der vorzugsweise der Stromtransport stattfindet, ist makroskopisch zu verstehen. Das heißt, dass die tatsächliche Stromrichtung verschiedener Kontakte mit nominell gleicher Stromrichtung statistisch um die angegebene Richtung streuen können, da die mikroskopischen Verhältnisse im Kontaktbereich eines jeden Kontaktes wegen Oberflächenrauhigkeiten der Probe nicht bekannt sind. So muss durch viele Einzelmessungen ein Bild von der Situation in der jeweiligen Richtung entstehen. Die angegebene Richtung ist parallel zur Oberflächennormalen der Probe. Insgesamt wurden Messungen an über 150 verschiedenen Kontakten durchgeführt.

Wegen des schichtartigen Aufbaus der Kristallstruktur von Sr_2RuO_4 (siehe Abbildung 3.4) ist zunächst die c-Richtung von der Basalebene zu unterscheiden. So werden in Abschnitt 5.1 die Messungen $j||c$ vorgestellt. In Abschnitt 5.2 werden die Messungen $j||ab$ besprochen. Auch die normalleitende Phase von Sr_2RuO_4 zeigt bei den Messungen interessante Eigenschaften, auf die in Abschnitt 5.2.1 eingegangen wird. Abschließend wird in Abschnitt 5.3 die Symmetrie des Ordnungsparameters im Lichte der hier vorgestellten Messungen diskutiert.

5.1 Kontakte mit $j \parallel c$

Punktkontaktmessungen mit Stromrichtung $j||c$ sind an der Probe #5 durchgeführt worden. Eine Orientierung der Probenoberfläche ist in diesem Fall

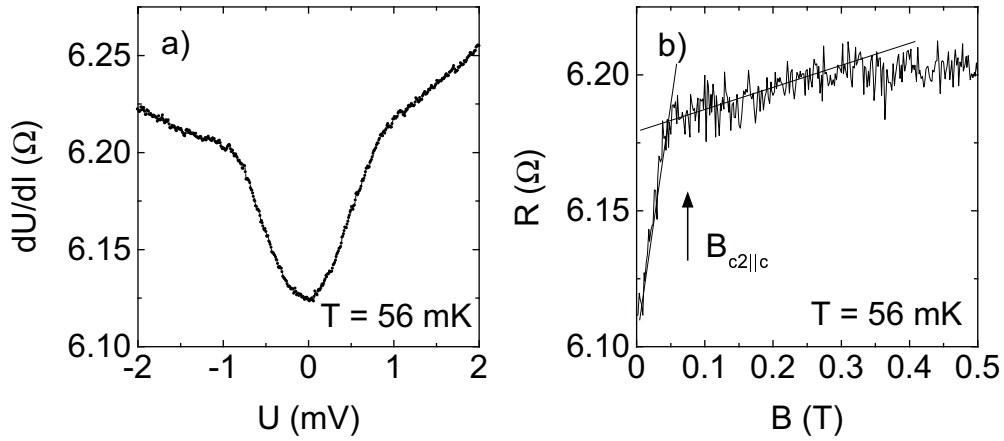

Abbildung 5.1: a) Punktkontaktspektrum für $j||c$ und b) der dazugehörige Magnetowiderstand des Punktkontaktes, der zur Identifikation der Stromrichtung dient. B_{c2} wird aus dem Schnittpunkt der eingezeichneten Geraden bestimmt. Durch Verunreinigungen im Kontaktbereich kann $B_{c2||c}$ vom intrinsischen Wert abweichen. Der Wert von $B_{c2||c}$ für hochreine Einkristalle ist durch den Pfeil angedeutet.

einfach: Wegen der Schichtstruktur ist der Kristall entlang der ab-Ebene leicht zu spalten, und eine c-Achsen-orientierte Oberfläche kann einfach erhalten werden. Wegen der großen Anisotropie des elektrischen Widerstandes senkrecht und parallel zu den Ebenen bei tiefen Temperaturen $\rho_c/\rho_{ab} \approx 1400$ [71] besteht die Schwierigkeit Kontakte zu finden, die auch wirklich die gewünschte Stromrichtung $j||c$ ohne Parallelbeiträge anderer Richtungen aufweisen. Die Identifizierung echter $j||c-$Kontakte gelingt mit der Messung des Magnetowiderstandes des Punktkontaktes, aus dem das obere kritische Feld B_{c2} bestimmt wird, das eine Anisotropie von 20 aufweist [72]: $B_{c2||ab} = 1.5$ T und $B_{c2||c} = 0.075$ T.

Ein Beispiel für ein Spektrum eines Punktkontaktes mit $j||c$ an supraleitendem Sr_2RuO_4 zeigt Abbildung 5.1 zusammen mit dem Magnetowiderstand des Kontaktes. Das gezeigte Spektrum ist typisch für Kontakte mit dieser Stromrichtung: Es ist ein Minimum im differentiellen Widerstand um $U = 0$ zu sehen. Aus der Temperaturabhängigkeit des Spektrums (Abbildung 5.2) wird deutlich, dass die Supraleitung in Sr_2RuO_4 für das Minimum verantwortlich ist: Bei Erhöhung der Temperatur wird die Struktur in Breite und Amplitude reduziert, bis sie schließlich bei T_c verschwindet. Ob die Spektren spektroskopische Informationen liefern, soll nun diskutiert werden. Dazu ist eine Abschätzung des Kontaktdurchmessers aus dem typischen Wi-

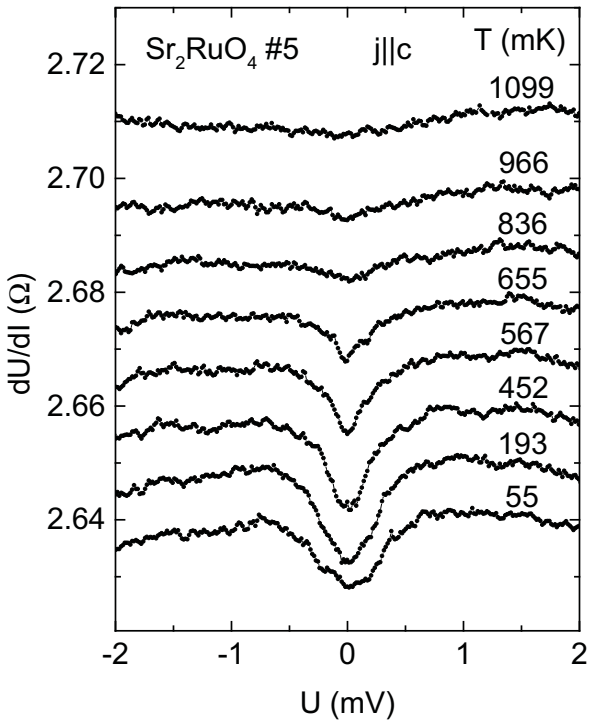

Abbildung 5.2: Temperaturabhängigkeit eines Spektrums in c-Richtung. Die Spektren sind der Übersichtlichkeit halber vertikal gegeneinander verschoben

derstand der Punktkontakte von $R_0 = 1 - 10\ \Omega$ zu machen. Mit dem spezifischen Widerstand in c-Richtung, $\rho_c = 1 - 2$ mΩcm [71], ergibt sich mit der Maxwell-Formel (2.1) ein Kontaktdurchmesser $d \geq 1000$ nm, wenn der Transport ausschliesslich in c-Richtung stattfindet. Die freie Weglänge beträgt $\ell_c = 3$ nm [36], und damit gilt $d \gg \ell$. Die Kontakte sollten also im thermischen Grenzfall sein, in dem das Spektrum keine spektroskopischen Informationen enthält. Ein weiterer Hinweis auf nicht-spektroskopische Effekte ergibt sich aus der Beobachtung, dass die Breite des Minimums in den Spektren von R_0 abhängt: für größere Werte von R_0 beobachtet man tendenziell breitere Strukturen.

5.1.1 Diskussion der Messungen im Heizmodell

Da im thermischen Grenzfall davon auszugehen ist, dass Heizeffekte das Spektrum dominieren, soll im Folgenden versucht werden, die Spektren mit einem Heizmodell [25] zu beschreiben. Das Heizmodell erklärt die Spannungsabhängigkeit des Spektrums mit der Temperaturabhängigkeit des Kontakt-

widerstandes $\mathrm{d}U/\mathrm{d}I(T)\,|_{U=0}$: Die kurze freie Weglänge der Elektronen führt zur Dissipation der Elektronenenergie eU im Kontaktbereich und damit spannungsabhängig zu Joulescher Wärme, die den Widerstand des Kontaktes ändert. Diese Wärme wird an die Probe abgeführt. Die Maximaltemperatur im Kontakt ist in einem einfachen Modell durch die Kohlrausch-Relation

$$T_{max}^2 = T_{Bad}^2 + \frac{U^2}{4L}$$

gegeben. T_{Bad} bezeichnet die Basistemperatur der Probe weit weg vom Kontakt und L die experimentelle effektive Lorenzzahl des Kontakts

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T}$$

Falls die Energie- und Impulsabhängigkeit der Relaxationszeit der Mechanismen der thermischen Leitfähigkeit, κ, und der elektrischen Leitfähigkeit, σ, gleich sind, gilt $L = L_0 = 2.45 \cdot 10^{-8}$ $\mathrm{V}^2/\mathrm{K}^2$ (Wiedemann-Franz-Gesetz). Der phononische Beitrag zur Wärmeleitung bei tiefen Temperaturen wird dabei als vernachlässigbar angenommen. Wird eine kugelsymmetrische Wärmeableitung aus der Kontaktregion angenommen, so kann man die Strom-Spannungs-Kennlinie berechnen und daraus durch Differenzieren das Spektrum erhalten. Dabei wird der Widerstand des Punktkontaktes $\rho_{PK}(T)$ über die Kontaktregion integriert, um die Strom-Spannungs-Kennlinie zu erhalten:

$$I(U) \propto U \int_0^1 \frac{dx}{\rho_{PK}(T(x,U))}$$

Die Integrationsvariable x parametrisiert den Radius des Kontaktes. Die Kontaktregion hat in erster Näherung ein Temperaturprofil $T(x,U) = \sqrt{T_{Bad}^2 + \frac{U^2(1-x^2)}{4L(T)}}$. Die effektive Lorenzzahl, die in die Berechnung der effektiven Temperatur eingeht, wird als stark temperaturabhängig angenommen, da der Wärmetransport durch die Elektronen, die zu Cooper-Paaren kondensieren, wegfällt. Die Abnahme der Wärmeleitfähigkeit im supraleitenden Zustand von Sr_2RuO_4 wurde durch bulk-Messungen nachgewiesen [73]. Darüberhinaus nimmt der elektrische Widerstand des Kontakts unterhalb T_c ab. Das Temperaturprofil ist also wegen $L = L(T)$ durch eine implizite Gleichung gegeben. Die in der Rechnung angenommene Temperaturabhängigkeit der Lorenzzahl ist im Inset von Abbildung 5.3 gezeigt: die Lorenzzahl steigt von $L(0) = 0.5\ L_0$ auf $L(T_c) = 2L_0$ und ist danach fast temperaturunabhängig. Dieser Verlauf verbessert gegenüber einer als konstant angenommenen Lorenzzahl den Fit erheblich. Die Temperaturabhängigkeit des Kontaktwiderstandes bis zu $T = 1.1$ K ist für die Rechnung Abbildung 5.2

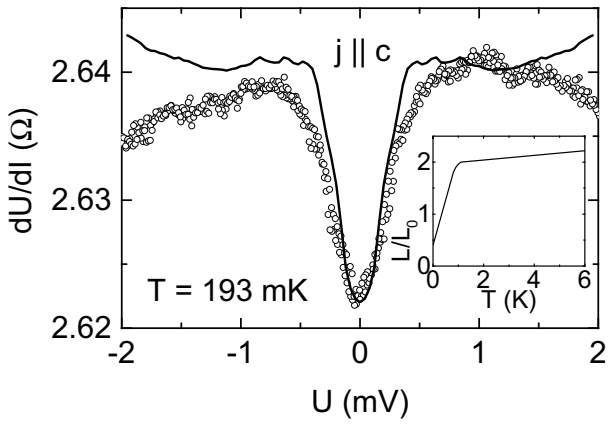

Abbildung 5.3: Vergleich von mit dem Heizmodell berechnetem Punktkontaktspektrum in c-Richtung (Linie) mit der dazugehörigen Messung (○). Das Inset zeigt die Temperaturabhängigkeit der bei der Rechnung verwendeten Lorenzzahl.

entnommen. Es wird natürlich die Temperaturabhängigkeit des Kontaktes verwendet, für den auch ein Spektrum nach dem Heizmodell berechnet wird. Um ein Spektrum bis $|U| = 2$ mV bei tiefen Temperaturen zu berechnen, ist die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit des Kontaktwiderstandes bis etwa $T = 6$ K notwendig. Die Temperaturabhängigkeit des Kontaktwiderstandes im normalleitenden Bereich wird aus der Temperaturabhängigkeit des Bulk-Widerstandes extrapoliert und ist, wie sich bei den Rechnungen herausstellt, für das Spektrum nicht von vorrangiger Bedeutung. Dieser Teil der Temperaturabhängigkeit wirkt sich auf das Spektrum hauptsächlich bei höheren Spannungen aus; die errechnete Form des Minimums im Spektrum wird nur vernachlässigbar beeinflusst.

In Abbildung 5.3 ist das Spektrum eines Punktkontaktes $j \parallel c$ zusammen mit einem nach dem beschriebenen Heizmodell berechneten Spektrum gezeigt. Das berechnete Spektrum ist nicht weiter skaliert worden. Zu erkennen ist, dass sowohl die Tiefe des Minimums als auch die spitze Form durch die Rechnung gut wiedergegeben wird. Die Breite der Struktur ist ebenfalls in guter Übereinstimmung mit der Messung. Die kleinen Schwankungen im berechneten Spektrum bei größeren Spannungen resultieren aus der Streuung der in die Rechnung eingehenden experimentellen Daten, sie sind aber immer noch kleiner als das Messrauschen.

Der Vergleich des Spektrums aus dem Heizmodell mit der Messung legt also genau wie die Abschätzung des Kontaktdurchmessers nahe, dass die beobachteten Spektren von Heizeffekten dominiert sind. Eine spektroskopische

Information über die Energielücke in dieser Richtung kann folglich mit der hier verwendeten Methode nicht erhalten werden.

5.2 Kontakte mit $j \parallel ab$

Messungen an Punktkontakten mit Stromrichtung parallel den ab-Ebenen von Sr_2RuO_4 sind entlang verschiedener kristallographischer Richtungen durchgeführt worden:

- An Probe #5 in [100]-Richtung an einer unbehandelten, wie gewachsenen Oberfläche,
- an Probe #C85B5 in [110]-Richtung an einer erodierten sowie an einer erodierten und polierten Oberfläche,
- an Probe #C85B5 an einer unbehandelten, wie gewachsenen Oberfläche, die eine große Rauhigkeit aufweist, weshalb eine Kristallrichtung nicht näher angegeben werden kann.

Zunächst werden die Spektren bei tiefsten Temperaturen $T < 200$ mK $\ll T_c$ diskutiert. Stabile Spektren und Spektren mit deutlicher Struktur sind nicht bei jedem neuen Kontakt erhalten worden. Die Erfolgsquote liegt bei etwa 20 %. Als Ursache nicht stabiler Spektren sind äußere Vibrationen, die trotz Schwingungsdämpfung auf den Punktkontakt übertragen werden, anzusehen. Für fehlende Strukturen in den Spektren ist eine Oberfläche, die wegen Störungen oder Verunreinigungen in der Kontaktregion keine Supraleitung zeigt, verantwortlich. Die verschiedenen Behandlungen der Oberfläche machen das deutlich: Als besonders schwierig hat sich der Versuch herausgestellt, an der erodierten Oberfläche Spektren zu erhalten. Bessere Ergebnisse, d.h. höhere Erfolgsquote bei der Suche eines neuen Kontaktes, lieferte die nach der Erosion polierte Oberfläche. Die besten Resultate brachten in dieser Hinsicht die unbehandelten Oberflächen.

Von den untersuchten Kontakten sind in dieser Stromrichtung etwa 40 Kontakte in ihren Strukturen so klar, dass sie für die weitere Auswertung herangezogen wurden. Die Form und Breite der beobachteten Strukturen sind im Rahmen der Statistik der Messung unabhängig von den drei oben angegebenen Konfigurationen und werden deswegen im Folgenden zusammen behandelt. Aus den Kontaktwiderständen und aus der durch die Temperaturabhängigkeit des Kontaktwiderstands lokal bestimmten kritischen Temperatur kann geschlossen werden, dass sich die Kontakte im ballistischen Bereich befinden und spektroskopische Information liefern. Ein Wert für die freie Weglänge ℓ in Sr_2RuO_4 kann aus T_c erhalten werden. Denn T_c hängt stark

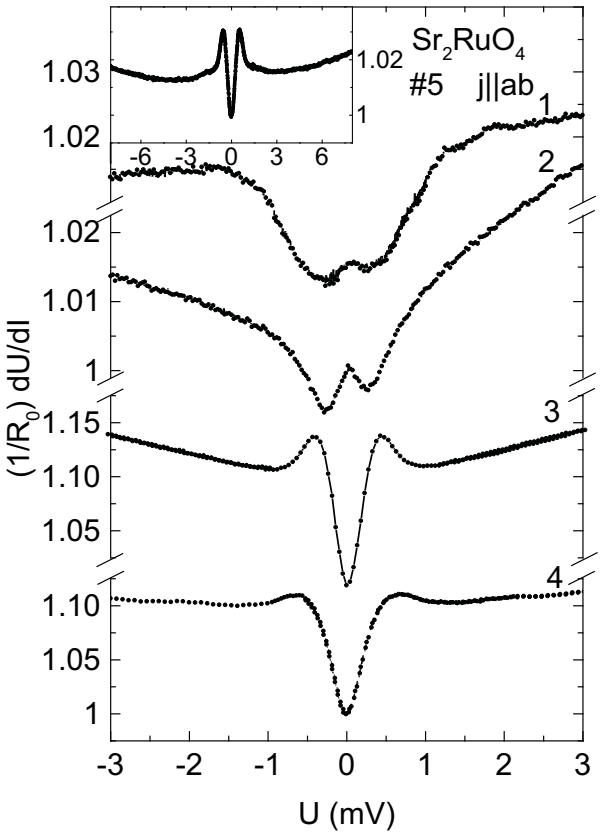

Abbildung 5.4: Normierte Punktkontaktspektren dU/dI vs. U an Kristall #5 bei tiefen Temperaturen $T < 0.2\,\mathrm{K} \ll T_c$. Kurven 1 ($R_0 = 4.4\,\Omega$) und 2 ($5\,\Omega$) zeigen Beispiele für Spektren mit Doppelminimumstruktur, Kurven 3 ($5.3\,\Omega$) und 4 ($3.6\,\Omega$) zeigen Beispiele für Kurven mit Nullpunktsanomalie. Das Inset zeigt ein Spektrum eines Kontaktes mit $R_0 = 7.6\,\Omega$ zu größeren Spannungen.

vom Restwiderstand ρ_0 der Proben ab, der von der Konzentration auch nichtmagnetischer Verunreinigungen beeinflusst wird und aus der sich ℓ berechnen lässt [17]. Mithilfe der generalisierten Abrikosov-Gor'kov-Theorie kann man die Reduktion der kritischen Temperatur in Sr_2RuO_4 auf nichtmagnetische Verunreinigungen eines unkonventionellen Supraleiters zurückführen. Nach der Theorie verschwindet T_c, wenn die Lebensdauerverbreiterung der Energie $\hbar\tau^{-1}$ durch Streuung mit der mittleren Streuzeit τ größer als die Bindungsenergie $k_\mathrm{B}T_c$ wird. Äquivalent dazu wird die freie Weglänge ℓ kleiner als die supraleitende Kohärenzlänge ξ_0.

Als untere Abschätzung für ℓ ergibt sich aus dem resistiv bestimmten T_c für Probe #5 ein Wert von $\ell \approx 200$ nm. Die Punktkontakte an Probe #5 zei-

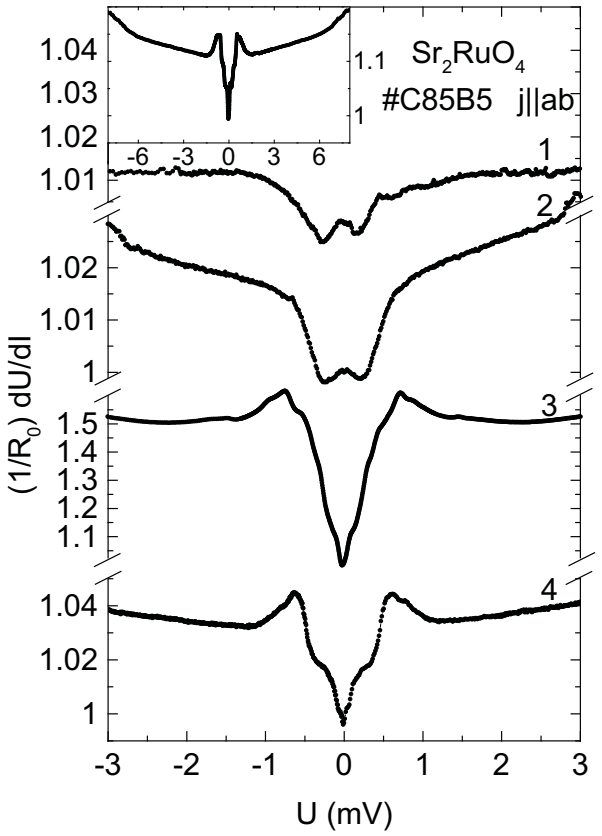

Abbildung 5.5: Normierte Punktkontaktspektren dU/dI vs. U an Kristall #C85B5 bei tiefen Temperaturen $T < 0.1\,\mathrm{K} \ll T_c$. Kurven 1 ($R_0 = 25\,\Omega$) und 2 (4.3 Ω) zeigen Beispiele für Spektren mit Doppelminimumstruktur, Kurven 3 (8.1 Ω) und 4 (3.7 Ω) zeigen Beispiele für Kurven mit Nullpunktsanomalie. Das Inset zeigt ein Spektrum eines Kontaktes mit $R_0 = 8.3\ \Omega$ zu größeren Spannungen.

gen als lokale Sonde aber durch Supraleitung hervorgerufene Strukturen bis zu $T \leq 1.25$ K, was $\ell \approx 700$ nm entspricht. Die Kontakte an Probe #C85B5 zeigen ein noch höheres T_c, besitzen also ein noch größeres ℓ. Für eine obere Abschätzung des Kontaktdurchmessers betrachtet man die Kontakte mit dem kleinsten Widerstand $R_0 = 0.5\ \Omega$. Die Sharvin-Formel (2.2) liefert damit $d \leq 100$ nm. Es gilt also immer $d < \ell$, und die Kontakte befinden sich folglich im ballistischen Grenzfall.

Die beobachteten Spektren sind nahezu symmetrisch um $U = 0$; die Asymmetrie ist in der Regel deutlich kleiner als 1 % des Signals. Die Spektren zeigen eine Minimum-Struktur um $U = 0$ etwa im Bereich von $|U| \leq 2$ mV.

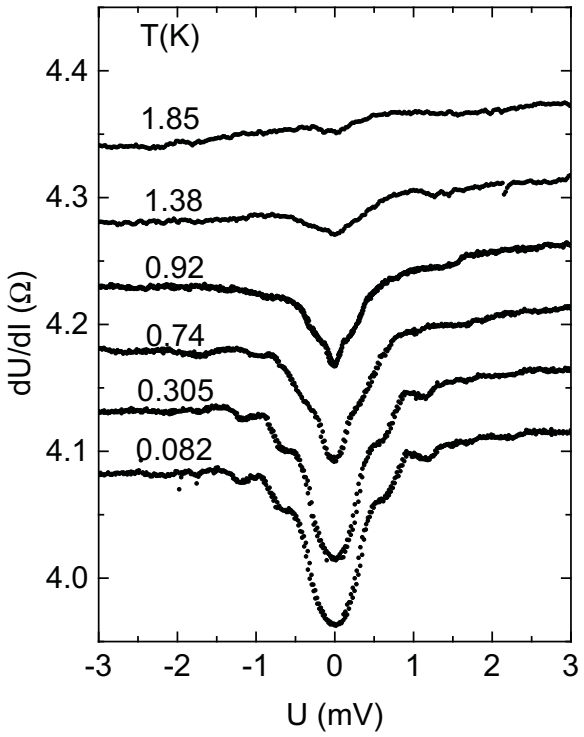

Abbildung 5.6: Temperaturabhängigkeit eines Kontaktes mit einer Nullpunktsanomalie ohne ausgeprägte Schultern an #C85B5. Die Spektren sind der Übersichtlichkeit halber vertikal gegeneinander verschoben.

Zu größeren Spannungen ist das Spektrum meistens ohne weitere Struktur und dU/dI steigt mit zunehmendem U leicht an (siehe dazu die Insets von Abbildungen 5.4 und 5.5). Zwei typische Arten von Spektren können unterschieden werden:

1. Eine Doppelminimumstruktur mit Minima bei $U \approx \pm 0.3$ mV und

2. Ein Einfachminimum bei $U = 0$ mit Schultern bei $U \approx \pm 0.5$ mV. Diese Struktur wird im Folgenden als Nullpunktsanomalie bezeichnet.

Beispiele beider Strukturen sind in den Abbildungen 5.4 und 5.5 für die Doppelminimumstruktur bzw. für die Nullpunktsanomalie gezeigt. Die Nullpunktsanomalie hat bei einigen Kontakten noch eine innere Struktur, wie in Kurve 4 in Abbildung 5.5. Sehr selten tritt ein dritter Typ von Spektren auf, der eine Nullpunktsanomalie ohne ausgeprägte Schultern zeigt, auf den in der Diskussion der Spektren noch weiter eingegangen wird. Ein Beispiel

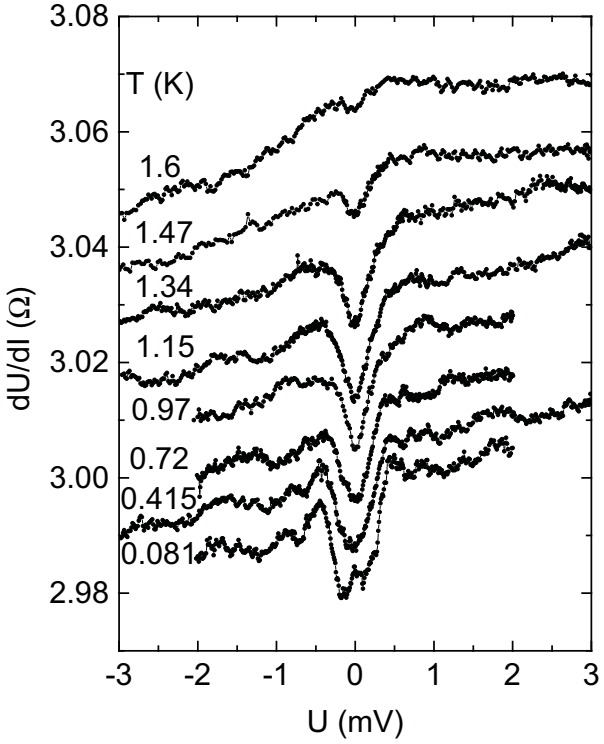

Abbildung 5.7: Temperaturabhängigkeit eines Kontaktes mit einer Doppelminimumstruktur an #C85B5. Die Spektren sind der Übersichtlichkeit halber vertikal gegeneinander verschoben.

eines solchen Kontaktes ist in Abbildung 5.6 gezeigt. Neben diesen Strukturen treten manchmal auch Spektren mit etwa der doppelten Breite auf, die beim Einstellen neuer Kontakte gehäuft nacheinander erscheinen. Hier liegt die Vermutung nahe, dass sich ein Doppelkontakt gebildet hat, weil die Nadel bei Bewegung auf der Probenoberfläche ein Stück aus der Probe herausbrach, das sich dann zwischen Nadel und Probe befindet. Die angelegte Spannung fällt in diesem Fall an zwei Kontakten ab, das gemessene Spektrum wird also breiter. Dabei ist die Art des Kontakts zwischen Probe und herausgebrochenem Probenstück natürlich nicht bekannt. Eine Interpretation dieser Spektren gestaltet sich demzufolge schwierig, und darauf wird im Folgenden verzichtet. Denn aus diesen Spektren sind keine neuen Informationen über die hier untersuchten Normalleiter/Supraleiter-Heterokontakte zu bekommen.

Die Breite der beiden Strukturen die hauptsächlich beobachtet werden ist unabhängig vom Kontaktwiderstand R_0. Dies deutet darauf hin, dass intrinsi-

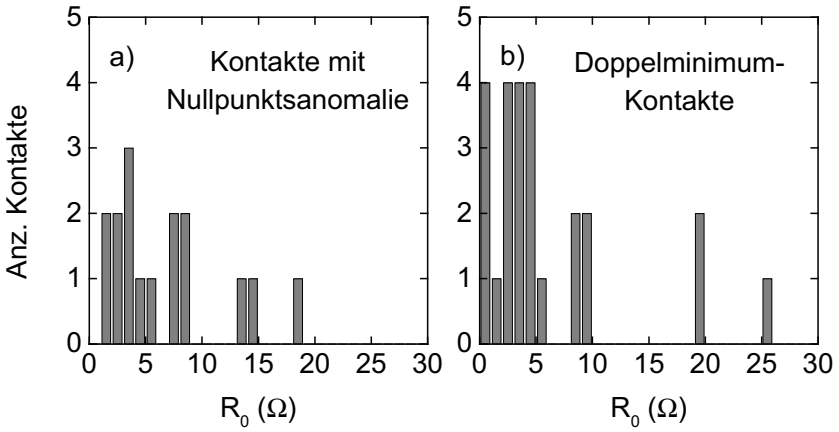

Abbildung 5.8: Verteilung der Kontaktwiderstände untersuchter Sr_2RuO_4-Pt-Punktkontakte mit $j||ab$. a) Spektren mit Einfachminimum-Form. b) Spektren mit Doppelminimum-Form.

sche Eigenschaften der Probe die Spektren bestimmen. Ein wichtiger Hinweis darauf, dass die Supraleitung in Sr_2RuO_4 verantwortlich für die Gestalt der Spektren ist, ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Spektren, wofür Beispiele in Abbildung 5.6 und 5.7 gezeigt sind. Die Strukturen werden bei Erhöhung der Temperatur schwächer und verschwinden in der Nähe von T_c. Bei Probe #5 sind Strukturen teilweise bis $T \approx 1.3$ K zu beobachten, bei Probe #C85B5 bis $T \approx 1.5$ K. Temperaturabhängigkeiten weiterer Kontakte finden sich im Verlauf der Diskussion in Abbildung 5.17 und Abbildung 5.18.

Die Verteilung der Kontaktwiderstände R_0 beider Kontakttypen zeigt Abbildung 5.8. Die Kontaktwiderstände variieren im Bereich von 0.5-30 Ω. Das Auftreten der beiden verschiedenen Formen ist dabei im Rahmen der Statistik nicht mit bestimmten Kontaktwiderständen korreliert. Die relative Widerstandsänderung in den Strukturen, d.h. die Tiefe des Minimums in den Spektren wird hier als $r = (R_N - R_0)/R_N$ definiert. Dabei symbolisiert $R_N = dU/dI|_{U \gg \Delta}$ den Wert des differentiellen Widerstandes bei großen Spannungen. Die Messungen zeigen, dass r unabhängig von R_0 ist und in den meisten Fällen die Größe einiger Prozent hat. In seltenen Fällen ist r größer als 30 %, siehe Kurve 3 in Abbildung 5.5.

Auffallend ist, dass die Signalgröße nicht von der Orientierung des Kontaktes abhängt. Jedoch besteht ein Zusammenhang zwischen der Art des Kontaktes und der Signalgröße. Die Kontakte, die in den Spektren die Nullpunktsanomalie zeigen, weisen fast durchgängig ein größeres Signal als

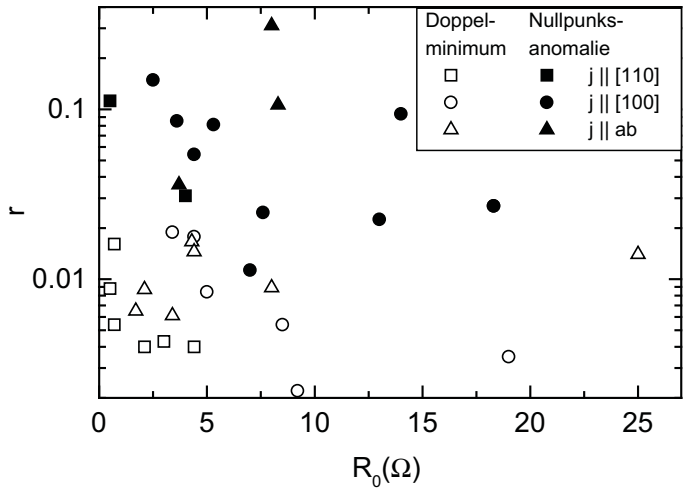

Abbildung 5.9: Signalgröße der Spektren $r = (R_N - R_0)/R_N$ in Abhängigkeit vom Kontaktwiderstand R_0 aufgeschlüsselt nach Kontakttypen und Orientierung der Kontakte.

die Doppelminimumkontakte auf. Die Aufschlüsselung der Signalgröße nach Kontaktart und Kontaktorientierung ist in Abbildung 5.9 zu sehen. Eine Diskussion dieses Zusammenhangs findet in Abschnitt 5.3.5 statt.

Im äußeren Magnetfeld werden die Strukturen in den Spektren in Amplitude und Breite reduziert und verschwinden schließlich je nach Kontakt auf einer Skala $\sim B_{c2}$ des Volumenkristalls. Abbildung 5.10 zeigt Beispiele solcher Magnetfeldabhängigkeiten. Im nächsten Abschnitt werden die Messungen bei größeren Feldern im normalleitenden Zustand oberhalb B_{c2} präsentiert.

5.2.1 Spektren im normalleitenden Zustand

Befindet sich der Punktkontakt bei Temperaturen $T < T_c$ in einem Magnetfeld $B > B_{c2}$, so geht Sr_2RuO_4 in die normalleitende Phase über und ein N/N-Punktkontakt entsteht. Abbildung 5.11 zeigt beispielhaft die Magnetfeldabhängigkeit zweier Spektren. Nach Unterdrückung der Strukturen die auf die Supraleitung zurückzuführen sind erscheint bei noch größeren Feldern für beide Kontakttypen bei fast allen Kontakten ($> 90\,\%$) in dU/dI ein Maximum um $U = 0$. Das Maximum tritt umgekehrt auch nur bei „guten“ Kontakten auf, d.h. wenn im supraleitenden Zustand von Sr_2RuO_4 eine Struktur in den Spektren beobachtet wird. Von daher scheint das Maximum in den Spektren im Feld eine intrinsische Eigenschaft der hier untersuchten

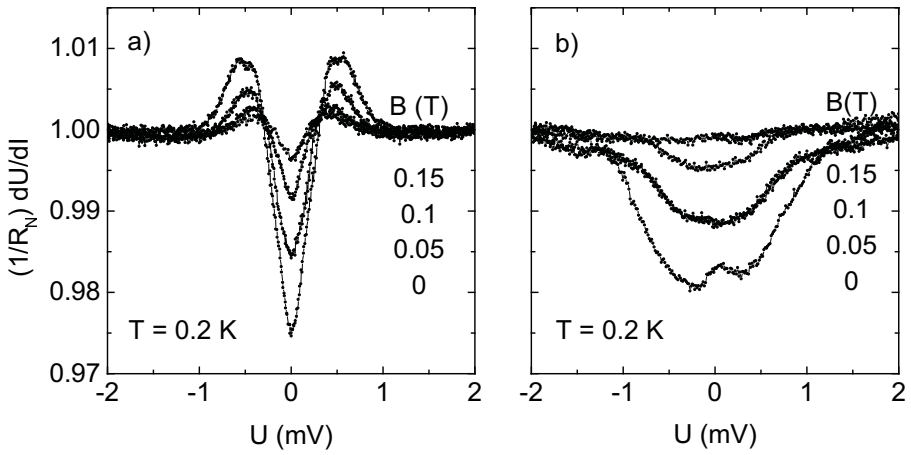

Abbildung 5.10: a) Magnetfeldabhängigkeit eines Kontaktes ($R_0 = 13\ \Omega$) mit Nullpunktsanomalie an Probe #5, auf R_N normiert. b) Magnetfeldabhängigkeit eines Kontaktes ($R_0 = 4.4\ \Omega$) mit Doppelminimumstruktur an Probe #5, auf R_N normiert.

Kontakte zu sein. In einigen Fällen scheint es so, als ob die Ausbildung des Maximums in einem gewissen Feldbereich gleichzeitig mit dem Verschwinden des Minimums in dU/dI einhergeht, wie beispielsweise beim Kontakt in Abbildung 5.11 a zu sehen ist.

Die Breite des Maximums entspricht in etwa der Breite der Struktur, die durch die Supraleitung hervorgerufen wird. Das Maximum bleibt bis zu den höchsten erreichten Feldern von $B = 9$ T bestehen. Dabei nimmt die Größe des Maximums im Feld schnell zu und scheint zu höheren Feldern zu sättigen. Die Breite dieser Struktur bleibt dabei konstant. Eine Korrelation zwischen der Größe des Maximums und dem Parameter r der supraleitenden Struktur wird nicht beobachtet.

Das Auftreten des Maximums im Feld ist nicht nur auf Temperaturen $T < T_c$ beschränkt. Auch in einem Temperaturbereich $T_c < T < T' \approx 3$ K tritt der Peak in den Spektren im Magnetfeld auf. Analog zum Verhalten des Maximums für $T < T_c$ wächst der Peak aus dem Untergrund des Spektrums mit größer werdendem Magnetfeld heraus, wie in Abbildung 5.12 a dargestellt ist. Erhöht man bei konstantem Magnetfeld die Temperatur, so wird das Maximum in der Amplitude reduziert, bis es bei T' verschwindet. Dieses Verhalten ist in Abbildung 5.12 b examplarisch für ein Magnetfeld $B = 2$ T dargestellt. Im Rahmen der Auflösung der Messungen ist T' unabhängig vom Magnetfeld. Das Verschwinden des Maximums mit zunehmen-

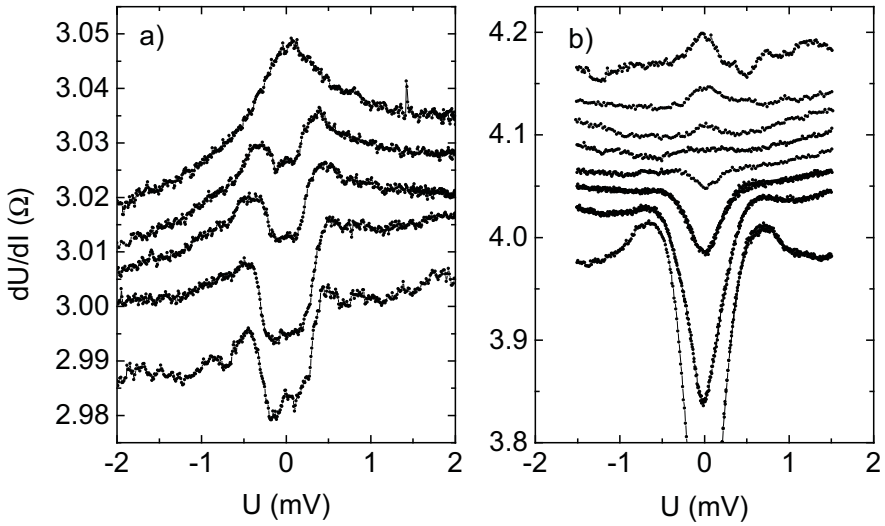

Abbildung 5.11: Magnetfeldabhängigkeit von dU/dI vs. U für $T \ll T_c$. Die Spektren sind der Übersichtlichkeit halber vertikal verschoben. a) Doppelminimumkontakt an #C85B5 bei $T = 0.092$ K. Die Felder in Tesla betragen von unten nach oben 0; 0.5; 1; 1.2; 1.5. b) Nullpunktsanomalie an #5 bei $T = 0.175$ K. Die Felder in Tesla betragen von unten nach oben 0; 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 0.8; 1; 3. Das Spektrum für $B = 0$ ist nicht vollständig abgebildet, um die Strukturen bei größeren Feldern deutlicher darstellen zu können.

der Temperatur ist nicht mit einer thermischen Verschmierung der Struktur zu erklären. Denn die Struktur verschwindet bei Erhöhung der Temperatur schneller als man es nur durch thermische Verschmierung verursacht erwarten würde. Außerdem sollte die Breite der Struktur dabei zunehmen, was hier offensichtlich nicht der Fall ist. Abbildung 5.13 zeigt in einem schematischen B-T-Phasendiagramm die Region, in der das Maximum in den Spektren auftritt.

Als Ursache des Maximums im Feld sind verschiedene Mechanismen denkbar: Eine Erhöhung des differentiellen Widerstandes könnte durch eine verringerte Zustandsdichte an der Fermi-Kante oder durch zusätzliche Streuprozesse erklärt werden. Heizeffekte als Ursache des Maximums können ausgeschlossen werden: Einmal liegen aus der Abschätzung des Kontaktdurchmessers keine Evidenzen für Heizeffekte vor (siehe Anschnitt 5.2), außerdem sollte nach dem Heizmodell die Breite des Maximums zu höheren Temperaturen hin abnehmen, im Widerspruch zur Beobachtung.

Der Ursprung des Maximums sollte wie die Nullpunktsanomalie ein Ober-

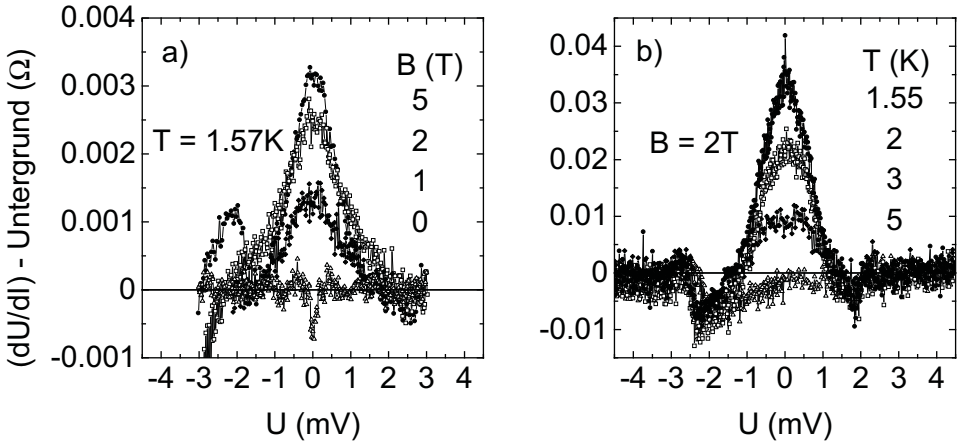

Abbildung 5.12: Auftreten des Peaks in den Spektren außerhalb der supraleitenden Phase auch oberhalb T_c. a) Magnetfeldabhängigkeit des Peaks an einem Kontakt mit $R_0 = 0.5\ \Omega$ nach Abzug eines für alle Kurven gleichen Untergrundes, um das Verhalten des Peaks besser zu veranschaulichen. Im Nullfeld ist um $U = 0$ noch ein kleiner Rest des durch die Supraleitung verursachten Minimums zu erkennen. Die Kurve bei $B = 5$ T zeigt für $U \approx -2$ mV eine weitere Struktur, die auf eine Änderung des Kontaktes während der Messung zurückzuführen ist. b) Temperaturabhängigkeit des Peaks an einem Kontakt mit $R_0 = 6\ \Omega$. Dargestellt ist dU/dI vs. U. Auch hier ist ein Untergrund von den Daten abgezogen.

flächeneffekt sein, da der elektrische Widerstand des Volumenkristalls im Magnetfeld (siehe Abbildung 3.6) keinerlei Anstieg zu tiefen Temperaturen unterhalb T' zeigt. Bei Vorhandensein von magnetischen Verunreinigungen im Kontaktbereich ist bekannt [74], dass der Kondo-Effekt zu einem Maximum im differentiellen Widerstand eines Tunnelkontaktes führen kann, wie es hier beobachtet wird. Im Magnetfeld sollte das Maximum allerdings reduziert werden und eine Aufspaltung $2g\mu_B H$ aufweisen [75]. Gegen einen Kondo-Effekt in unserem Fall spricht hier, dass zum einen das Maximum erst im Magnetfeld auftritt und dabei noch an Stärke gewinnt. Außerdem ist, im Vorgriff auf die Ergebnisse aus Abschnitt 5.3.2, das Maximum unabhängig vom Typ des Kontaktes, d.h. es tritt nicht nur bei Kontakten mit kleiner Transmission auf. Hierbei setzt man natürlich voraus, dass sich der Kontakttyp bei Unterdrückung der Supraleitung nicht ändert.

Die Temperatur T' ist der Übergangstemperatur einer zweiten supraleitenden Phase in Sr_2RuO_4 bei $T_c = 3$ K ähnlich, die bei Vorhandensein von

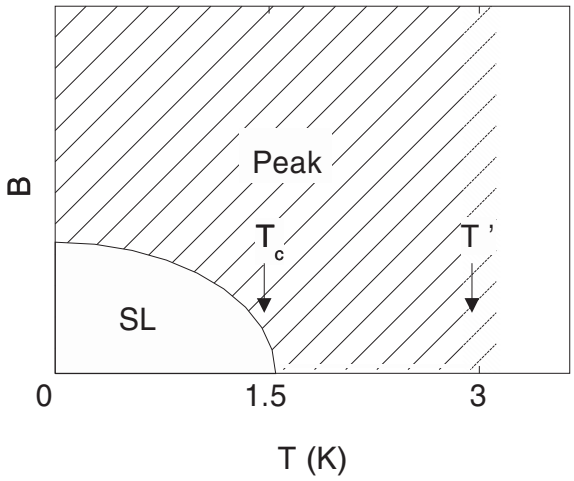

Abbildung 5.13: Schematisches B-T-Phasendiagramm von Sr_2RuO_4. Die mit SL markierte weisse Fläche stellt die supraleitende Phase dar, die gestrichelte Fläche den Bereich, in dem der Peak in dU/dI vs. U beobachtet wird.

Ru-Einschlüssen auftritt [76]. Ein Zusammenhang mit dieser Phase kann allerdings ausgeschlossen werden, da in vorliegender Arbeit kein Hinweis auf Supraleitung bis $T_c = 3$ K bei $B = 0$ in den untersuchten Sr_2RuO_4-Kristallen beobachtet wird.

An c-Achsen orientierten Bruchkontakten mit Kristallen, die die 3-K-Phase aufweisen, ist ebenfalls ein Maximum in dU/dI im Magnetfeld beobachtet worden [77]. Eine Untersuchung der Magnetfeld- und Temperaturabhängigkeit des Maximums ist dort nicht weiter verfolgt worden. Das Maximum wird in dieser Arbeit auf eine isolierende Oberflächenschicht des Sr_2RuO_4 zurückgeführt. Ein ähnliches Bild entwerfen Matzdorf *et al.* durch STM- und LEED-Messungen bei $T = 300$ K an c-Achsen-orientiertem Sr_2RuO_4 [78]. Dort wird eine statische Gitterverzerrung an der Oberfläche beobachtet, die einer Drehung der RuO_6-Oktaeder um die c-Achse um 9° entspricht. Nach theoretischer Modellierung favorisieren die Autoren das Vorliegen eines ferromagnetischen Oberflächenzustands. Ein neuerer Vergleich von Bandstrukturrechnungen mit winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen [79] gibt allerdings keinen Hinweis auf einen magnetischen Oberflächenzustand. Inwieweit dieser Oberflächenzustand für das hier vorliegende Maximum in dU/dI relevant sein könnte, ist noch unklar. Zum einen sind die Verhältnisse an der Oberfläche in unserem Problem nicht zu oben zitierten Arbeiten identisch, da hier Probenoberflächen senkrecht zu den ab-Ebenen

untersucht worden sind. Zweitens wird die Temperaturabhängigkeit des Maximums damit nicht erklärt. Drittens muss nochmals betont werden, dass im normalleitenden Zustand im Nullfeld in den Spektren kein Maximum aufgetreten ist.

Zumindest bleibt festzuhalten, dass die Oberfläche von Sr_2RuO_4 offensichtlich strukturelle Instabilitäten aufweist. Als mögliches Szenario ist demnach unterhalb T' eine Oberflächenschicht mit geringerer Leitfähigkeit denkbar, die aus einer Oberflächenrekonstruktion im Magnetfeld resultiert. Eine magnetfeldinduzierte Oberflächenschicht könnte außerdem niedrigliegende magnetische Anregungen aufweisen, die einen erhöhten differentiellen Widerstand des Punktkontaktes bei kleinen Spannungen verursacht. Eine experimentelle Überprüfung der vorgeschlagenen Szenarien wird sich allerdings schwierig gestalten. Dazu müsste die Detektion eines Signals des (magnetischen) Oberflächenzustandes im äußeren Feld gelingen.

5.3 Diskussion: Die Symmetrie des Ordnungsparameters

Im Verlauf dieses Kapitels wird schnell deutlich werden, dass die Daten, die mithilfe der Punktkontaktspektroskopie gewonnen wurden, mit unkonventioneller Supraleitung in Sr_2RuO_4 erklärt werden können. Zunächst wird eine Übersicht über die experimentellen Ergebnisse zur unkonventionellen Supraleitung in Sr_2RuO_4 gegeben. Dann werden die Punktkontakt-Spektren mit der BCS-Theorie für isotrope s-Wellen-Supraleitung und mit Rechnungen von M. Fogelström im Rahmen eines p-Wellen-Modells verglichen. Es schließt sich eine Diskussion der Bedeutung von Liniennullstellen im Ordnungsparameter für die Ergebnisse aus der Punktkontaktspektroskopie an, besonders im Hinblick auf die beobachtete kleine relative Widerstandsänderung r in den Spektren.

5.3.1 Unkonventionelle Supraleitung in Sr_2RuO_4

Anzeichen für unkonventionelle Supraleitung in Sr_2RuO_4 sind zahlreich vorhanden. Die Supraleitung wird schon durch *nichtmagnetische* Verunreinigungen kleinster Konzentration stark unterdrückt [17]. Messungen der Knight-Shift zeigen keine Änderung der Spinsuszeptibilität unterhalb T_c, was mit dem Vorliegen eines Spin-Triplett-Zustandes interpretiert wird [18]. Das Auftreten eines spontanen Magnetfeldes unterhalb T_c, durch Myonenspinrotation (μSR) detektiert [19], impliziert eine gebrochene Zeitumkehrsymmetrie.

Mit Kleinwinkel-Neutronenstreuung sind Form und Orientierung des Vortexgitters [80, 81] gemessen worden, die Hinweise auf einen zweikomponentigen Ordnungsparameter geben. Experimente an Josephson-Kontakten [82] zeigen eine ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit des kritischen Stroms.

Mit welchem Ordnungsparameter der Spin-Triplett-Zustand beschrieben werden kann, ist damit noch nicht geklärt. Weitere Hinweise kommen insbesondere aus den Temperaturabhängigkeiten verschiedener Größen: Erste Messungen der spezifischen Wärme nach der Entdeckung der Supraleitung in Sr_2RuO_4 zeigten eine Restzustandsdichte in der supraleitenden Phase, die etwa der halben Zustandsdichte des normalleitenden Zustandes entspricht [83]. Ein nichtunitärer Ordnungsparameter (der Form $\mathbf{d}(\mathbf{k}) = (\hat{x} + i\hat{y})(k_x + ik_y)$) wurde daraufhin postuliert, der nur für Elektronen einer Spinrichtung eine Energielücke aufweist, d.h. eine Hälfte der Elektronen bleibt ungepaart [84, 85, 86]. Nach neueren Messungen ist aber eine Restzustandsdichte im supraleitenden Zustand nur ein Artefakt unreiner Kristalle gewesen und keine intrinsische Eigenschaft von Sr_2RuO_4. Neue Messungen der spezifischen Wärme [87] sowie der nuklearen Quadrupolresonanz (NQR) [88] geben keine Evidenz für eine Restzustandsdichte. Trotzdem besteht auch bei Kristallen mit hohem $T_c/T_{c0} > 0.9$, so wie die in dieser Arbeit untersuchten, die Möglichkeit, dass die Energielücke durch nichtmagnetische Verunreinigungen sehr geringer Konzentration aufgefüllt wird. Eine residuelle Zustandsdichte von etwa 40% ist so für obiges Verhältnis nach einem Modell von Miyake *et al.* zu erreichen [89]. Für die Punktkontaktspektroskopie ergibt sich so ein Mechanismus, ein kleines r zu erhalten. Zustände innerhalb der Energielücke reduzieren die Wahrscheinlichkeit für Andreev-Reflexion, da ein weiterer Transmissionskanal durch den Punktkontakt angeboten wird.

Die Messungen der spezifischen Wärme und die NQR-Messungen geben noch weitere Hinweise zur Topologie des Ordnungsparameters. Erstere sind mit einer isotropen Energielücke nicht verträglich [87] und die ^{101}Ru-NQR-Messungen zeigen bei tiefen Temperaturen mit einer Spin-Gitter-Relaxationsrate $T^{-1} \propto T^3$ [88] einen nicht-exponentiellen Verlauf, der auf eine Liniennullstelle des Ordnungsparameters hinweist. Die thermische Leitfähigkeit zeigt mit $\kappa(T) \propto T^2$ [90, 91] ebenso Evidenzen für eine Liniennullstelle wie die Eindringtiefe ($\Delta\lambda \propto T^2$) [92] und die Ultraschalldämpfung [93]. Die Implikationen für die Punktkontaktspektroskopie, die aus dem Vorliegen einer Liniennullstelle resultieren, werden in Abschnitt 5.3.5 besprochen.

5.3.2 Modellierung der Punktkontakt-Spektren

Aus dem Auftreten der zwei Typen von Spektren können Rückschlüsse auf die Symmetrie des Ordnungsparameters der Supraleitung gezogen werden. Zunächst zur Doppelminimumstruktur: Sie wird sowohl für N/S-Kontakte an konventionellen Supraleitern (siehe Abschnitt 2.1.1) als auch für N/S-Kontakte an unkonventionellen Supraleitern [94] wegen Andreev-Reflexion an der N/S-Grenzfläche für Kontakte niedriger Transmission erwartet. Für letzteren Fall muss das Paarpotential $\Delta(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ an der Grenzfläche selbstkonsistent berechnet werden, da die Oberfläche selbst auch paarbrechend wirken kann. Obwohl es starke Hinweise auf das Vorliegen von unkonventioneller, Spin-Triplett-Supraleitung in Sr_2RuO_4 gibt, soll hier zuerst versucht werden, die Spektren mit einem konventionellen isotropen s-Wellen-Supraleiter zu beschreiben, um zu zeigen, dass damit keine konsistente Beschreibung der Daten gelingt.

Vergleich mit der BTK-Theorie

In Abbildung 5.14 werden experimentelle Spektren mit einem Fit nach der BTK-Theorie für einen isotropen Ordnungsparameter verglichen. Das Doppelminimum wird durch die BTK-Theorie gut wiedergegeben, die Energielücke beträgt $\Delta \approx 0.3$ meV und die Kontakte werden durch einen Barriereparameter Z vernünftiger Größe beschrieben. Für Spannungen $U < \Delta$ steigt dU/dI deutlich langsamer an, d.h. die Spektren sind deutlich breiter als von der Theorie vorhergesagt. Da r kleiner als der theoretische Wert $r = 0.5$ ist, müssen die theoretischen Spektren zusätzlich noch skaliert werden. Die Spektren, die eine Nullpunktsanomalie zeigen, sind dagegen in keiner Weise mit einem konventionellen Ordnungsparameter vereinbar (siehe dazu auch Abbildung 2.1).

Neben der Supraleitung gibt es weitere mögliche Ursachen für ein Minimum im differentiellen Widerstand. Kondo-Streuung an magnetischen Verunreinigungen in einem Tunnelkontakt führt ebenfalls zu einem Minimum in dU/dI [74]. Wegen der Temperaturabhängigkeit der Nullpunktsanomalie erscheint diese Möglichkeit eher unwahrscheinlich. Da die Strukturen bei T_c verschwinden, müsste die Energieskala der magnetischen Streuung zufällig mit der der Supraleitung übereinstimmen. Weiterhin ist die Breite der Spektren unabhängig vom Kontaktdurchmesser, im Gegensatz zu den Beobachtungen von Kondo-Streuung in Punktkontakten [75], die eine deutliche Abhängigkeit der Breite der Struktur vom Kontaktdurchmesser zeigen. Zudem fehlt eine Aufspaltung der Nullpunktsanomalie im Magnetfeld, wie sie bei Kondo-Streuung durch die Zeeman-Aufspaltung erwartet und beobachtet [95] wird.

Die Anomalie verschwindet vielmehr im Magnetfeld sehr schnell (siehe auch Abbildung 5.10). Auf die Magnetfeldabhängigkeit der Spektren wird in Abschnitt 5.3.4 noch weiter eingegangen.

Für die Nullpunktsanomalie in den Spektren scheint vielmehr die unkonventionelle Supraleitung in Sr_2RuO_4 verantwortlich zu sein. Seit einigen Jahren existieren Arbeiten, in denen für Sr_2RuO_4 Punktkontaktspektren von N/S-Kontakten unter Annahme verschiedener unkonventioneller Ordnungsparameter berechnet wurden [96, 97]:

$$\begin{aligned} \mathbf{d}(\mathbf{k}) &\sim \mathbf{z}(k_x + ik_y) && (A) \\ \mathbf{d}(\mathbf{k}) &\sim \mathbf{x}k_x + \mathbf{y}k_y && (B) \\ \mathbf{d}(\mathbf{k}) &\sim (\mathbf{x} + i\mathbf{y})(k_x - ik_y) && (C) \end{aligned}$$

Diese drei Ordnungsparameter A, B und C haben p-Wellen-Symmetrie und sind in den drei suprafluiden Phasen A, B und A_1 des ^{3}He realisiert. Sie werden auch als mögliche Ordnungsparameter-Kandidaten für Sr_2RuO_4 angesehen. Insbesondere Variante A wurde schon früh aufgrund der Gemeinsamkeiten des Systems mit ^{3}He vorgeschlagen [98, 99]. Sowohl ^{3}He [100] als auch Sr_2RuO_4 sind Fermi-Flüssigkeiten mit um den Faktor 8 erhöhter Spinsuszeptibilität. Der Ferromagnetismus in $SrRuO_3$ [101], eine dreidimensionale Tochtersubstanz von Sr_2RuO_4, wurde als weiterer Hinweis für Spin-Triplett-Supraleitung in Sr_2RuO_4 angesehen.

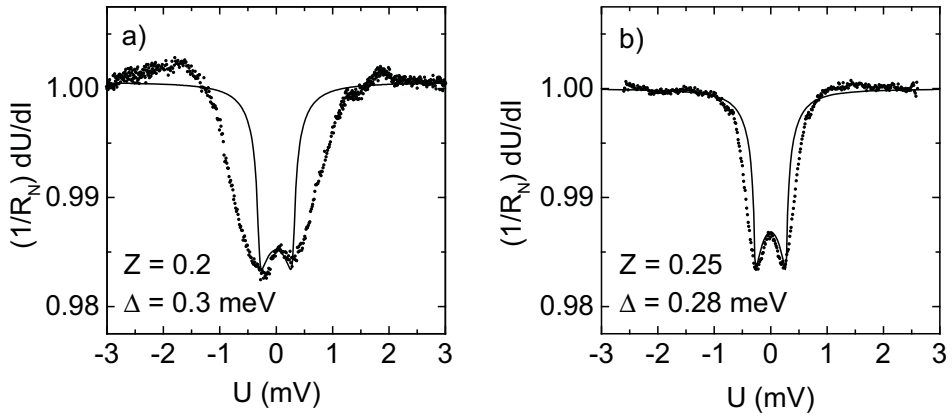

Abbildung 5.14: Vergleich von normierter Messung (Punkte) und BKT-Theorie (Linie) mit den angegebenen Parametern für a) einen Punktkontakt mit #5 ($R_0 = 4.3\ \Omega$), b) einen Kontakt mit #C85B5 ($R_0 = 4.3\ \Omega$). Dieses Spektrum ist von allen Messungen dasjenige, das sich am besten mit einem Fit nach der BTK-Theorie verträgt.

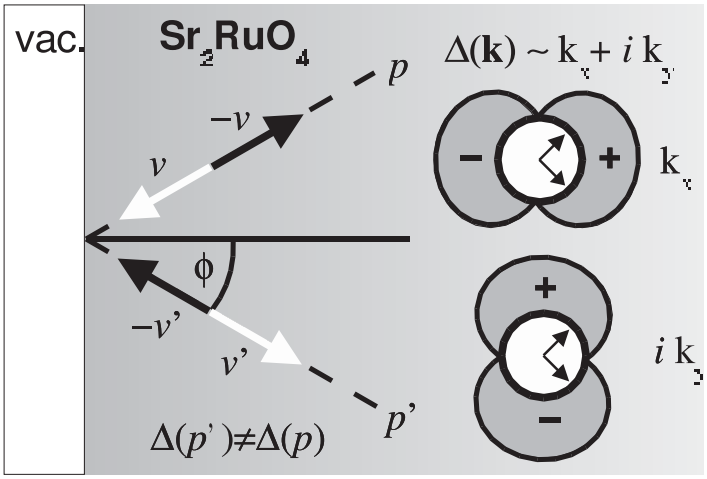

Abbildung 5.15: Schematische Darstellung des gebundenen Oberflächenzustands in Sr_2RuO_4. Links schematische Darstellung der Trajektorien der Quasiteilchen, rechts schematische Darstellung der Symmetrie der Komponenten des Ordnungsparameters A im Impulsraum, der auch für die Modellierung der Punktkontaktspektren von M. Fogelström verwendet worden ist. Quasiteilchen mit Impuls p und Geschwindigkeit v besitzen nach der Reflexion an der Oberfläche den Impuls p' und die Geschwindigkeit v'. Das an der Oberfläche reflektierte Quasiteilchen wird am Potentialwall des Ordnungsparameters Andreev-reflektiert $(-v')$. Die Interferenz der elektronenartigen und lochartigen Quasiteilchen führt zu einem Andreev-gebundenen Oberflächenzustand.

Das zentrale Resultat der Rechnungen ist, dass abhängig von der Transmission des Kontaktes zwei Typen von Spektren auftreten: Für hohe Transmission eine Miniumstruktur und für niedrige Transmission eine Nullpunktsanomalie. Die Beobachtung zweier verschiedener Punktkontaktspektren gibt also starke Evidenz für einen Spin-Triplett-Ordnungsparameter.

Das Auftreten der Nullpunktsanomalie in den Spektren ist auf einen Andreev-gebundenen Oberflächenzustand zurückzuführen: Die Oberfläche des unkonventionellen Supraleiters wirkt paarbrechend, so dass die Komponente des Ordnungsparameters senkrecht zur Oberfläche an der Oberfläche verschwindet [102]. Dies macht das Vorhandensein von Quasiteilchen an der Oberfläche möglich. Werden Quasiteilchen an der Kristalloberfläche von $\mathbf{k}_\mathrm{F}$ nach $\mathbf{k}'_\mathrm{F}$ reflektiert, so wirkt die Änderung des Ordnungsparameters entlang der Trajektorie als Potentialwall. Dabei gilt $\mathbf{d}(\mathbf{k}_\mathrm{F}) \neq \mathbf{d}(\mathbf{k}'_\mathrm{F})$, siehe Abbildung 5.15 rechts. Dies führt zur Andreev-Reflexion der Quasiteilchen. Die konstruktive Interferenz der elektronenartigen und lochartigen Quasiteilchen

resultiert in einem Andreev-gebundenen Oberflächenzustand, wie in Abbildung 5.15 links angedeutet ist. Ändert sich bei der Reflexion zusätzlich das Vorzeichen des Ordnungsparameters, wird der Effekt noch verstärkt [103]. Qualitativ sind sich die theoretischen Spektren der drei Ordnungsparameter A, B und C ähnlich, eine Unterscheidung zwischen den verschiedenen Ordnungsparametern ist schwierig. Um quantitative Vergleiche zwischen Theorie und Experiment zu ziehen, ist eine Rechnung notwendig, die über die obengenannten Arbeiten, die mit einem BTK-Modell winkelintegrierte Spektren berechnen, hinausgeht.

Vergleich mit p-Wellen-Modell

Für den Tunnel-Grenzfall ist der Transport durch Oberflächenzustände von Hochtemperatursupraleitern mit einem Ordnungsparameter mit $d(+is)$-Symmetrie schon betrachtet worden [103]. Hier sollen die an Sr_2RuO_4 experimentell erhaltenen Spektren mit Rechnungen verglichen werden, die den p-Wellen-Ordnungsparameter $\mathbf{d}(\mathbf{k}) \sim \mathbf{z}(k_x + ik_y)$ zugrunde legen. Dieser Ordnungsparameter mit isotroper Energielücke beinhaltet keine Nullstellen, da zum damaligen Zeitpunkt noch keine Hinweise auf Liniennullstellen (siehe Abschnitt 5.3.1) vorlagen. Für die grundlegenden Mechanismen, die zur Ausbildung der Nullpunktsanomalie in den Spektren führen, ist jedoch eine Liniennullstelle in diesem Fall nicht relevant, da auch der betrachtete Ordnungsparameter einen Vorzeichenwechsel aufweist. Die Orientierung des Kristallgitters relativ zur Oberfläche ist dabei innerhalb der ab-Ebene in diesem Fall nicht von Bedeutung, da sich die Phase des Ordnungsparameters $\mathbf{d}(\mathbf{k}) \sim \mathbf{z}(k_x + ik_y) \propto \exp(i\phi)$ stetig ändert. Die Rechnungen stammen von M. Fogelström, der den Transport durch einen Punktkontakt berechnet hat [104]. Sein Vorgehen soll hier kurz skizziert werden:

Ausgangspunkt ist die quasiklassische Theorie der Supraleitung. Sie macht sich zunutze, dass die wichtige Längenskala der Supraleitung (Kohärenzlänge ξ_0) viel größer als die Fermi-Wellenlänge λ_F ist. Mit der Eilenberger-Gleichung [105] wird eine Transportgleichung für die quasiklassische Greensche Funktion geliefert.

Dem Modell ist eine zylindrische Fermi-Fläche zugrundegelegt, d.h. $\mathbf{v}_\mathrm{F}(\hat{\mathbf{p}}_\mathrm{F}) = v_\mathrm{F}\hat{\mathbf{p}}_\mathrm{F}$. Da T_c gegenüber der Fermi-Temperatur und der Paramagnonen-Temperatur klein ist, $T_c/T_\mathrm{F} \sim 10^{-4}$ [36] bzw. $T_c/T_P \sim 10^{-2}$ [106], erscheint die Verwendung einer quasiklassischen Theorie mit schwacher Kopplung [107] gerechtfertigt. Hierbei ist vorausgesetzt, dass die Supraleitung durch Cooper-Paarung über magnetische Anregungen („Paramagnonen“) entsteht. Die Reduktion vom optimalen T_{c0} wird durch homogen verteilte nichtmagnetische Verunreinigungen beschrieben [17], die die

freie Weglänge der Quasiteilchen auf $\ell = 15\xi_0$ limitiert. Die Streuung an der Oberfläche wird durch eine Randbedingung beschrieben, die mit einem Rauhigkeitsparameter die Oberflächenqualität parametrisiert [108]. Das Berechnen der Spektren ist in zwei Schritte unterteilt: Zuerst wird der Oberflächenzustand bestimmt und dann der Transport durch den Oberflächenzustand mit einer Randbedingung beschrieben [28]. Die Transmissionswahrscheinlichkeit wird mit einem phänomenologischen Akzeptanzkegel $\mathcal{D}(\phi) = \mathcal{D}_0 \exp(-\lambda \sin^2 \phi)$ im Impulsraum modelliert, der die Transmission auf Einfallswinkel $\phi \leq \arcsin \lambda^{-1/2}$ zur Kontaktnormalen beschränkt. $\mathcal{D}_0$ ist die Transmissionswahrscheinlichkeit entlang der Kontaktnormalen. Aus der Greenschen Funktion kann die Stromdichte und daraus der differentielle Leitwert berechnet werden.

Aus den Rechnungen ergibt sich, dass Transport durch den Kontakt vom Oberflächenzustand dominiert wird, wenn die Transmission des Kontaktes klein und der Transport auf kleine Einfallswinkel ϕ beschränkt ist [102]. Das spektrale Gewicht w_b des Oberflächenzustands ist gemäß $w_b \propto |\Delta| \cos \phi$ winkelabhängig. Zusätzlich weist der Oberflächenzustand eine winkelabhängige Dispersion $\epsilon_b(\phi) \propto \Delta \sin \phi$ auf. Für senkrechten Einfall beträgt die Phasendifferenz des Ordnungsparameters, die die Quasiteilchen bei Reflexion erfahren, π und der Oberflächenzustand hat seine energetische Position bei $\xi_k = 0$. Für endlichen Einfallswinkel ändert sich die Phasendifferenz und der Oberflächenzustand wird energetisch verschoben, so dass die genannte Dispersion $\epsilon_b(\phi)$ zustandekommt. Der Realteil des Ordnungsparameters $\Re\{\Delta(\mathbf{k})\} = \Re\{\mathbf{z}(k_x + ik_y)\} \propto \cos \phi$ ist dabei dem spektralen Gewicht des Oberflächenzustandes proportional und der Imaginärteil $\Im\{\Delta(\mathbf{k})\} \propto \sin \phi$ der Dispersion, siehe Abbildung 5.15 rechts. Die winkelaufgelöste Zustandsdichte an der Oberfläche ist in Abbildung 5.16 gezeigt.

Die berechneten Spektren lassen sich mit den experimentellen Resultaten in gute Übereinstimmung bringen [109]. Die Nullpunktsanomalie kann durch einen Kontakt, der mit einer kleinen Transmission ($\mathcal{D}_0 = 0.001$) und einem kleinen Einfallswinkel ($\lambda = 24 \sim \phi = 12°$) beschrieben wird, erklärt werden. Die unterste Kurve in Abbildung 5.17 zeigt einen Fit an die Daten bei tiefsten Temperaturen. Neben der zufriedenstellenden Erklärung der Form des Spektrums liefert der Fit auch einen Wert für die Energielücke Δ_0. Sie ist mit der Position der Außenflanke der Schultern verbunden, wenn das Spektrum zu größeren Spannungen hin flach wird. Die Position dieses Punktes ist beim Fit eine robuste Größe, d.h. sie hängt nicht von den Details ab, mit dem der Kontakt beschrieben wird. Es ergibt sich ein Wert für die Energielücke von

$$2\Delta_0 = 2.2 \text{ meV}.$$

Die Doppelminimumstrukturen lassen sich mit diesem Modell durch Kontak-

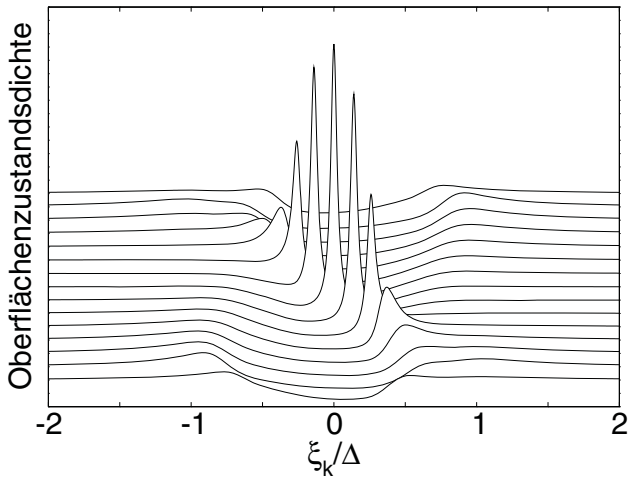

Abbildung 5.16: Elektronische Oberflächenzustandsdichte von Sr_2RuO_4 in Abhängigkeit des Einfallswinkels ϕ im Impulsraum (siehe Abbildung 5.15) von $\phi = -\pi/2$ (oben) bis $\phi = \pi/2$ (unten). Bei senkrechtem Einfall ist der Oberflächenzustand bei $\xi_k = 0$ lokalisiert (mittlere Kurve). Der Andreev-gebundene Zustand ist wegen der endlichen Lebensdauer der Quasiteilchen durch nichtmagnetische Verunreinigungen verbreitert.

te hoher Transmission ($\mathcal{D}_0 = 0.999$) und großem Öffnungswinkel ($\lambda = 1 \sim \phi = 90°$) beschreiben. In Abbildung 5.18 zeigt die unterste Kurve einen Fit bei tiefsten Temperaturen. Zu betonen ist, dass sowohl Spektren mit Doppelminimumstruktur als auch solche mit Nullpunktsanomalie mit dem *selben* Wert für Δ_0 beschrieben werden können. Insgesamt lassen sich mit dem Modell die Daten also in ein konsistentes Bild bringen. Auch die Werte der Fitparameter sind in sich konsistent: Ist ein Kontakt im Tunnel-Grenzfall, weist also eine Barriere auf, dann sollte der Transport stark gerichtet sein und damit der Akzeptanzkegel stark eingeschränkt. Für einen guten metallischen Kontakt ist der Transport von Nadel zu Probe richtungsmäßig nicht beschränkt und ein großer Akzeptanzkegel ist zu erwarten. Die Transmissionswahrscheinlichkeiten sind hier zwar mit den extremen Werten $\mathcal{D}_0 \approx 1$ und $\mathcal{D}_0 \approx 0$ angegeben, ähnlich gute Fits lassen sich allerdings auch mit $\mathcal{D}_0 \approx 0.9$ bzw. 0.1 erzielen [110].

Der auf T_c normierte Wert der Energielücke, wie er aus dem Fit erhalten wurde, beträgt $2\Delta_0/k_\mathrm{F}T_c \approx 17$. Das entspricht etwa dem fünffachen dessen, was für einen konventionellen Supraleiter mit schwacher Kopplung erwartet wird ($2\Delta_0/k_\mathrm{F}T_c \approx 3.5$). Die deutliche Abweichung gibt einen weiteren Hinweis auf die unkonventionelle Natur des Kopplungsmechanismus der Supraleitung in diesem System. Mögliche Erklärungen für einen solch hohen

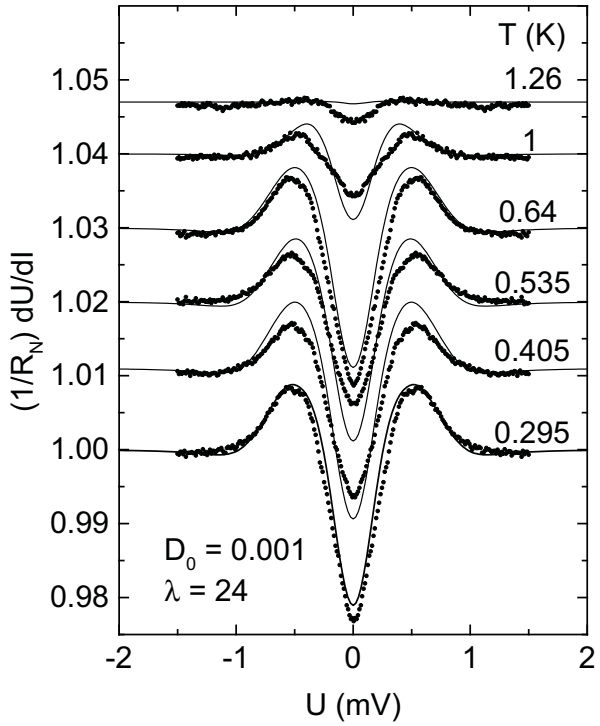

Abbildung 5.17: Vergleich von Punktkontaktspektren aus Theorie und Experiment für einen Kontakt mit Nullpunktsanomalie ($R_0 = 13\ \Omega$) bei verschiedenen Temperaturen. Die Spektren sind der Übersichtlichkeit halber vertikal verschoben.

Wert werden in Abschnitt 5.3.6 angedeutet.

Kontakte, die mit einer mittleren Transmission beschrieben werden können, werden sehr selten beobachtet. Ein Beispiel für ein solches Spektrum und dessen Temperaturabhängigkeit ist in Abbildung 5.6 gezeigt. Der Kontakt zeigt ein Einfachminimum um $U = 0$, aber ohne die Schultern bei höheren Spannungen. Stattdessen ist eine leicht wellige Struktur zu sehen, die im Modell mit einem mittleren Öffnungswinkel modelliert werden kann [110]. Somit kann die Theorie das Auftreten der verschiedenen Formen in den Spektren qualitativ konsistent erklären.

Temperaturabhängigkeit

Nicht nur die Spektren bei tiefen Temperaturen lassen sich mit dem Modell beschreiben, sondern auch die Temperaturabhängigkeit der Spektren bis zum Verschwinden der Strukturen bei T_c, wie in den Abbildungen 5.17

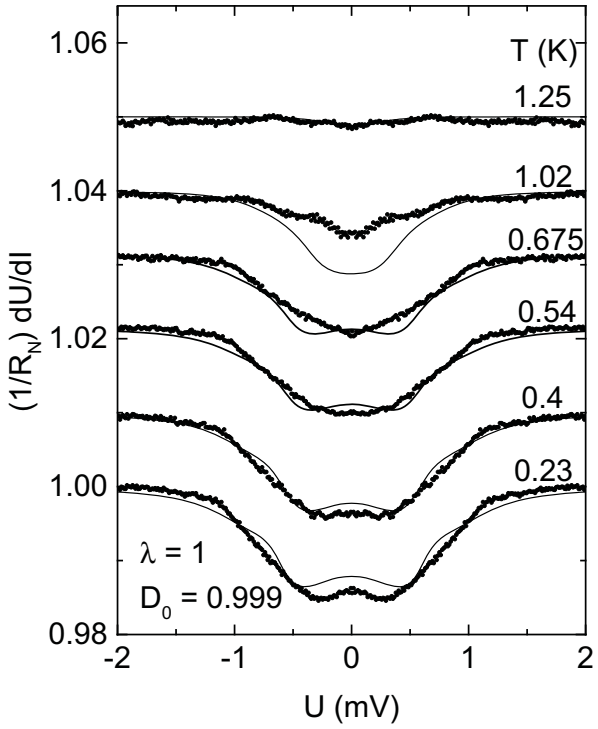

Abbildung 5.18: Vergleich von Punktkontaktspektren aus Theorie und Experiment für einen Doppelminimumkontakt ($R_0 = 4.4\ \Omega$) bei verschiedenen Temperaturen. Die Spektren sind der Übersichtlichkeit halber vertikal verschoben.

und 5.18 gezeigt ist. Für den Fit wurde eine Temperaturabhängigkeit der Energielücke angenommen, wie man sie für einen (leicht) verunreinigten p-Wellen-Supraleiter erwartet. Der Kontakt in Abbildung 5.18 zeigt dabei den selben Kontakt, für den in Abbildung 5.14 a ein Fit mit dem BTK-Modell gemacht worden ist. Die Temperaturabhängigkeit der Energielücke ist in Abbildung 5.19 gezeigt. Die eingezeichneten Symbole entsprechen den Temperaturwerten der Spektren aus Abbildung 5.17 und 5.18 und illustrieren die schon dort beobachtete konsistente Beschreibung. Zusätzlich wurde mit dem BTK-Modell versucht, die Temperaturabhängigkeit des Doppelminimumkontaktes zu erklären [111]. Für einen metallischen Kontakt ist der Strom I_{exc}, der durch die Andreev-Reflexion zusätzlich fließt, unter Annahme eines isotropen s-Wellen-Ordnungsparameters proportional zu Δ_0 [27]. Dieser Strom ist der Fläche F proportional, die von der dynamischen Leitfähigkeit im su-

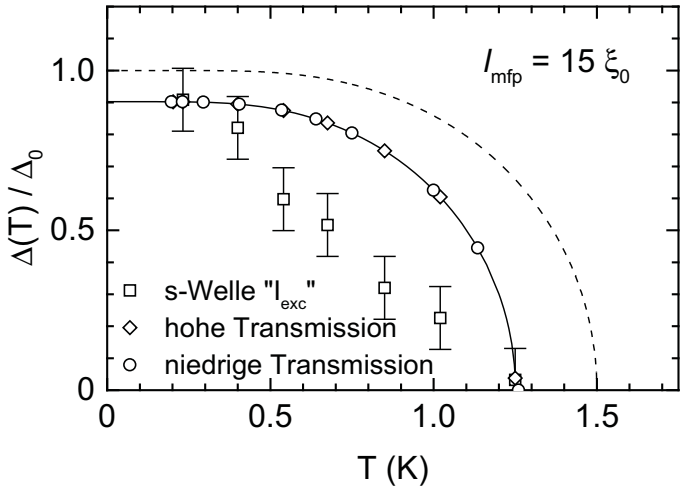

Abbildung 5.19: Temperaturabhängigkeit der Energielücke nach den Fits aus Abbildung 5.17 für den Doppelminimumkontakt (◇) und Abbildung 5.18 für die Nullpunktsanomalie (○). Die gestrichelte Linie entspricht der Temperaturabhängigkeit eines ungestörten p-Wellen-Supraleiters und die durchgezogene Linie entspricht der Temperaturabhängigkeit des durch Verunreinigungen modifizieren Supraleiters mit $\ell = 15\xi_0$. Ebenso gezeigt ist die Analyse des Doppelminimumkontaktes mit einem s-Wellen-Modell (□).

praleitenden und normalleitenden Zustand eingeschlossen wird, d.h.

$$F = \int dI/dV|_S(T)\ dV - \int dI/dV|_N\ dV\ =\ I_{exc}\ \sim\ \Delta(T).$$

Auch diese Analyse zeigt das Versagen, mit einem konventionellen s-Wellen Ordnungsparameter die Supraleitung beschreiben zu wollen, denn die so extrahierte Temperaturabhängigkeit der Energielücke folgt nicht dem von der BCS-Theorie vorhergesagten Verlauf. Wie aus Abbildung 5.19 zu entnehmen ist, verschwindet die Energielücke schneller als erwartet. Hier sei nochmals betont, dass sich die Spektren mit der Nullpunktsanomalie nicht mit einem s-Wellen-Ordnungsparameter erklären lassen; daher ist auch keine Auswertung von I_{exc} möglich.

5.3.3 d-Welle?

Das Auftreten der Nullpunktsanomalie in den Spektren ist auch für Ordnungsparameter anderer Symmetrie zu erwarten, die richtungsabhängig

einen Vorzeichenwechsel des Ordnungsparameters aufweisen. Insbesondere beim Hochtemperatursupraleiter $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, für den ein d-Wellen-Ordnungsparameter realisiert scheint, sind Nullpunktsanomalien beobachtet worden [112, 113, 114, 115, 116]. Das Auftreten der Nullpunktsanomalie ist für den d-Wellen-Fall aber abhängig von der Orientierung der Kristalloberfläche: für [110]-orientierte Oberflächen wird eine Nullpunktsanomalie erwartet, in [100]-Richtung aber nicht. Bei Reflexionen an der [110]-Oberfläche beträgt der Phasensprung im Ordnungsparameter immer π, d.h. der Oberflächenzustand ist energetisch immer bei $\xi_{\mathbf{k}} = 0$ lokalisiert. In [100]-Richtung tritt keine Nullpunktsanomalie auf, da in dieser Konfiguration kein Vorzeichenwechsel des Ordnungsparameters stattfindet. Für diese Richtung wird im Tunnelfall eine Erhöhung von dU/dI um $U = 0$ erwartet. Eine derartige Abhängigkeit von der Oberflächenorientierung ist in den Messungen an Sr_2RuO_4 nicht beobachtet worden. Insbesondere tritt die Nullpunktsanomalie auch in [100]-Richtung auf. Allerdings ist für mikroskopisch rauhe Oberflächen gezeigt worden, dass auch für den d-Wellen-Fall in [100]-Richtung gebundene Andreev-Zustände mit ähnlichem spektralen Gewicht wie in [110]-Richtung auftreten können [103]. Da die Oberflächen der Sr_2RuO_4-Proben Rauhigkeiten aufweisen, lässt sich mit den bisher vorgestellten Messungen ein d-Wellen-Ordnungsparameter nicht endgültig ausschließen.

Weitere Unterschiede zwischen den p- und d-Wellen-Szenarien bestehen im Verhalten der Oberflächenzustände bei Anlegen eines Magnetfeldes. Deswegen wird im nächsten Abschnitt die Magnetfeldabhängigkeit der Spektren in kleinen Feldern diskutiert.

5.3.4 Spektren im Magnetfeld, $B < B_c$

Hier werden die Messungen in Feldern bis zum thermodynamischen kritischen Feld B_c behandelt, da man bis zu diesen Feldern für d- bzw. p-Wellen Ordnungsparameter eine unterschiedliche Magnetfeldabhängigkeit der Spektren im Bereich niedriger Transmission erwartet. Die Messungen bei größeren Feldern im normalleitenden Zustand oberhalb B_{c2} wurden in Abschnitt 5.2.1 präsentiert.

Abbildung 5.10 zeigt Beispiele solcher Magnetfeldabhängigkeiten für beide untersuchten Proben. Aus den Messungen wird deutlich, dass die Nullpunktsanomalie in kleinen Feldern in Amplitude und Breite reduziert wird.

Das im Magnetfeld beobachtete Verhalten steht qualitativ im Einklang mit der Erwartung, die man für einen p-Wellen-Ordnungsparameter hat. Ein d-Wellen-Supraleiter sollte hingegen eine Aufspaltung der Nullpunktsanomalie im Magnetfeld, $\delta(B)$, aufweisen [103]. Entscheidender Mechanismus ist dabei die energetische Veschiebung der gebundenen Oberflächen-

zustände in Abhängigkeit vom einwirkenden Magnetfeld, und zwar sowohl für p-Wellen- wie auch für d-Wellen-Symmetrie, wie im Folgenden dargelegt wird: Der Oberflächenzustand koppelt über die Abschirmströme im Supraleiter an das Magnetfeld. Quasiteilchen mit einer Bewegungskomponente parallel (antiparallel) zu den Abschirmströmen werden so zu höheren (niedrigeren) Energien verschoben [103]. Die Größe der Verschiebung ist bei uniformem Suprastrom durch den Doppler-Term $\mathbf{v}_\mathrm{F} \cdot \mathbf{p}_s$ gegeben, wobei $\mathbf{p}_s = (\hbar/2)\nabla\varphi - (e/c)\mathbf{A}(\mathbf{r})$ der kanonische Impuls des Kondensats ist. Die maximale Verschiebung von der Größe der Energielücke Δ erfahren Quasiteilchen, die sich parallel zur Oberfläche bewegen. Die Verschiebung wird

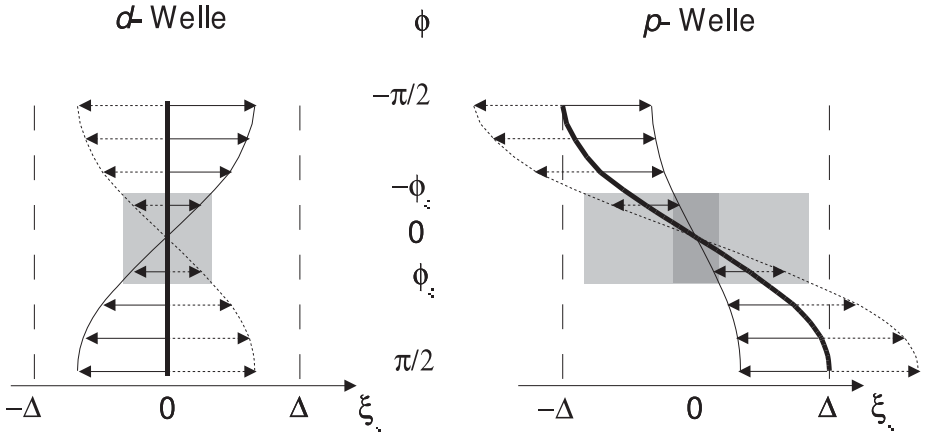

Abbildung 5.20: Schematische Darstellung der Verschiebung des Andreev-gebundenen Oberflächenzustandes bei Vorhandensein eines Magnetfeldes parallel zur Oberfläche. Die Darstellung ist winkelaufgelöst, analog Abbildung 5.16. Die dicke Linie gibt die Position des Oberflächenzustandes bei $B = 0$ an. Die punktierte Linie zeigt die Position des Oberflächenzustandes bei festem Feld $0 < B < B_c$. Die durchgezogene Linie gibt die Position bei Feldumkehr an. Die Pfeile zeigen entsprechend die Verschiebung des Zustandes an. Die maximale beobachtbare Verschiebung der Zustände wird durch den Winkel des Akzeptanzkegels, ϕ_c, bestimmt. Der Bereich, in dem der Oberflächenzustand für das Punktkontakt-Spektrum relevant ist, ist durch die dunkle Fläche markiert. Der maximal beobachtbare Winkel drückt sich in vertikalen Ausdehnung der Fläche aus, die maximal beobachtbare Verschiebung des Oberflächenzustands durch die horizontale Ausdehnung. Im p-Wellen-Fall ist bei Feldumkehr eine unterschiedliche Verschiebung des Oberflächenzustandes zu erwarten (kleineres dunkleres Rechteck). Zustände, die über die Energielücke (gestrichelte Linie) hinaus verschoben werden, treten in das Kontinuum der besetzten Zustände ein.

durch die Oberflächenströme, die bei B_c den kritischen Strom erreichen, begrenzt. Quasiteilchen, die einen Winkel ϕ zwischen Oberflächennormalen und Trajektorie einschließen, werden gemäß $\Delta(B/B_c)\sin\phi$ verschoben. Da der Transport durch den Kontakt von einem Akzeptanzkegel mit Öffnungswinkel ϕ_c begrenzt wird, ergibt sich, dass die beobachtbare Aufspaltung der Nullpunktsanomalie im Experiment durch $\delta(B) = \Delta(B/B_c)\sin\phi_c$ gegeben ist. Mit $B_c \approx 50$ mT und $\Delta = 1.1$ mV ergibt sich mit einem typischen Wert des Abschneideparameters des Akzeptanzkegels $\lambda \approx 12$ eine Aufspaltung $\delta(B_c) \approx 0.2$ mV. Im d-Wellen-Fall liegt im Nullfeld keine winkelabhängige Dispersion des Oberflächenzustands vor, und so müsste eine Aufspaltung dieser Größe im Feld in den Daten zumindest als Verbreiterung der Struktur sichtbar sein, was aber nicht beobachtet wird (vgl. Abbildung 5.10 a). Unter diesem Gesichtspunkt scheint die Supraleitung in Sr_2RuO_4 nicht mit einem d-Wellen Ordnungsparameter vereinbar.

Für einen p-Wellen-Ordnungsparameter berechnet sich die Doppler-Verschiebung der gebundenen Zustände analog. Der Unterschied besteht darin, dass die Zustände schon eine winkelabhängige Dispersion $\epsilon_b(\phi)$ aufweisen. In summa ändert sich die Breite des Spektrums kaum, nur die Größe der Anomalie wird im Feld beeinflusst. Abbildung 5.20 zeigt schematisch die Verschiebung der Oberflächenzustände im Magnetfeld für Ordnungsparameter mit $d_{x^2-y^2}$- und p_{x+iy}-Symmetrie. Für den Fall der p-Welle ist eine Asymmetrie der Spektren in Bezug auf Feldumkehr zu erwarten. Die gebundenen Zustände werden für eine Feldrichtung zusammen und für Feldumkehr auseinander geschoben. Die Zuordnung hängt von der aktuell am Kontakt realisierten Chiralität des Ordnungsparameters, also p_{x+iy} oder p_{x-iy}, ab. Diese Asymmetrie ist aber in Sr_2RuO_4 schwer zu identifizieren. Wegen des kleinen Ginzburg-Landau-Verhältnisses ($\kappa = \lambda/\xi \approx 3$) sind Vortices an der Probenoberfläche in der Umgebung des Punktkontaktes nicht ausgeschlossen, die die Oberflächenströme modifizieren können und so den Effekt überdecken. Messungen in der Meissner-Phase, die dieses Problem umgehen würden, sind wegen der kleinen Feldskala ($B_{c1} = 1$ mT) sinnlos, da in diesem Feldbereich die erwartete Aufspaltung zu klein wäre.

5.3.5 Einfluss der Liniennullstellen

Nachdem im Verlauf dieses Kapitels die Punktkontaktmessungen und ein Modell zur Beschreibung derselben dargestellt wurden, soll im Folgenden auf die Symmetrie des Ordnungsparameters eingegangen werden, deren endgültige Bestimmung noch aussteht. Seit der Entdeckung der Supraleitung in Sr_2RuO_4 ist durch experimentelle Hinweise und theoretische Betrachtungen eine Vielzahl von Darstellungen eines Ordnungsparameters vorgeschlagen

worden (siehe Abschnitt 5.3.1 und 5.3.2). Das Augenmerk hier soll auf den Implikationen liegen, die verschiedene Ordnungsparameter im Hinblick auf Punktkontaktmessungen an Sr_2RuO_4 haben könnten. Insbesondere werden dabei mögliche Ursachen für das kleine r der Spektren (siehe Abbildung 5.9) diskutiert. Liniennullstellen bieten die Möglichkeit niederenergetischer Anregungen, da entlang bestimmter Richtungen die Energielücke des Supraleiters verschwindet. Eine normalleitende Parallelleitfähigkeit durch den Punktkontakt resultiert in diesem Fall. Dies reduziert die Wahrscheinlichkeit für Andreev-Reflexion und verringert somit r.

Das bisherige Bild eines Ordnungsparameters der Form $\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \mathbf{z}(k_x + ik_y)$ mit isotroper Energielücke muss nach experimentellen Evidenzen für Liniennullstellen modifiziert werden. Eine Liniennullstelle ist Bestandteil der Topologie verschiedener Ordnungsparameter. Die Erweiterung des bisher erfolgreichen p-Wellen-Modells um eine Funktion gerader Parität $g(\mathbf{k})$ ist vorgeschlagen worden, die zu einem Ordnungsparameter mit f-Wellen-Symmetrie führt: $\mathbf{d_f}(\mathbf{k}) = \mathbf{z}(k_x + ik_y)g(\mathbf{k})$. Dabei wird die Funktion $g(\mathbf{k})$ so gewählt, dass sie Nullstellen enthält, also z.B. k_xk_y oder $(k_x^2 - k_y^2)$ [117, 118, 119]. Das Vorliegen derartiger vertikaler Nullstellen wird aber durch die Anisotropie der thermischen Leitfähigkeit in der *ab*-Ebene infrage gestellt [90, 91]. Eine horizontale Liniennullstelle ist dagegen mit den Daten vereinbar.

Das postulierte Vorliegen von horizontalen Nullstellen in Sr_2RuO_4 ist mit den hier vorliegenden Daten ebenfalls besser vereinbar als vertikale Nullstellen. Vertikale Nullstellen führen zu einer vierzähligen Symmetrie innerhalb der Ebenen und sollten sich so in einer deutlichen Anisotropie des Signals in der Basalebene mit vierzähliger Symmetrie bemerkbar machen. Insbesondere sollten sich also die Spektren in der [100]- und [110]-Richtung unterscheiden lassen, was nicht beobachtet wird. Für horizontale Nullstellen hingegen ist natürlich keine Anisotropie in den Spektren zu erwarten. Allerdings kann auch ohne Vorhandensein von Nullstellen die vierzählige Symmetrie des Kristallgitters eine Variation von $|\mathbf{d}(\mathbf{k})|$ innerhalb der Basalebene mit vierzähliger Symmetrie implizieren. Dass dieser Effekt nicht beobachtet wird, kann durch zusätzliche Effekte wie Verunreinigungen, die lokal Einfluß auf den Ordnungsparameter ausüben, oder auch durch eine kleine Anisotropie zwanglos erklärt werden. Die Anisotropie in der *ab*-Ebene, die in der thermischen Leitfähigkeit beobachtet wird, ist beispielsweise auch klein. So beträgt der Unterschied zwischen der [100]- und der [110]-Richtung bei $T \approx 0.5$ K weniger als 10 % [91].

Wie sind nun die hier vorgestellten Punktkontaktmessungen mit Liniennullstellen vereinbar, da doch das zur Erklärung der Punktkontaktmessungen herangezogene Modell einen Ordnungsparameter ohne Nullstellen verwendet? Zunächst ist generell festzuhalten, dass das Vorliegen eines gebundenen Ober-

flächenzustandes, der für die Erklärung der Messungen hier essentiell wichtig ist, durch die Modifikation von $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ nicht tangiert wird. Weiterhin sind Linienennullstellen im Ordnungsparameter mit dem, im Vergleich zum Modell mit isotroper Energielücke, kleineren r in den Daten durchaus verträglich. Auch für den Schwer-Fermion-Supraleiter UPt_3 zeigen die Punktkontaktspektren ein r in der Größe einiger Prozent [120]. Rechnungen zeigen eine deutliche Verringerung von r und der Breite der Strukturen in Richtung der Nullstellen des Ordnungsparametes [121], können jedoch die absolute Größe nicht ganz erklären.

Berücksichtigung der realen Fermi-Fläche

Eine genauere Diskussion der Situation benötigt eine realistischere Beschreibung der Verhältnisse in Sr_2RuO_4, indem das effektive Einbandmodell durch ein Mehrbandszenario ersetzt wird, das der tatsächlichen Fermi-Fläche Rechnung trägt. Die erste Frage, die sich in Bezug auf diese Arbeit stellt, ist, welche Teile der Fermi-Fläche zum Transport durch einen Punktkontakt beitragen. Danach wird die Relevanz der Multibandstruktur für die Punktkontaktmessungen diskutiert.

Um die am Transport beteiligten Teile der Fermi-Fläche zu ermitteln, trägt man am besten, wie in Abbildung 5.21 geschehen, die Fermi-Flächen von Sr_2RuO_4 gegenüber der Fermi-Fläche der Gegenelektrode auf[1]. Da beim Durchqueren der Grenzfläche der Fermi-Impuls parallel zur Kontaktfläche, $p_{F||}$, eine Erhaltungsgröße ist, kann man mit einer geometrischen Konstruktion für eine gegebene Einfallsrichtung die Bereiche der Fermi-Fläche ermitteln, die zum Transport beitragen. Für Sr_2RuO_4 ist die Orientierung der Fermi-Fläche relativ zur Oberfläche eindeutig, da die Messungen an einer orientierten Probenoberfläche durchgeführt wurden[2]. Für die Platin-Nadel kann eine Orientierung nicht angegeben werden, sie wird hier aber auch nicht unbedingt benötigt. Wichtig ist nur, welche Fermi-Impulse parallel zur Oberfläche in Pt zu Verfügung stehen. Da die Fermi-Fläche von Pt relativ isotrop ist, kann eine typische Richtung zur Diskussion herausgegriffen werden. Aus der Zeichnung ist ersichtlich, dass die β- und die γ-Fläche in jeder Orientierung des Kontaktes in gleichem Maße zum Transport beitragen. Bei der α-Fläche hingegen zeigen sich Unterschiede: Sie ist bei kleinen Einfallswinkeln nur für Kontakte in [110]-Richtung zu erreichen. Da die Spektren ein isotropes Verhalten innerhalb der ab-Ebene zeigen, scheint die α-Fläche bezüglich der Supraleitung nicht sonderlich wichtig zu sein.

[1] Das ist natürlich nur eine vereinfachte Darstellung der tatsächlichen, nicht bekannten, mikroskopischen Situation mithilfe der Volumeneigenschaften der Kristalle.

[2] Siehe dazu die Bemerkungen zu Beginn dieses Kapitels.

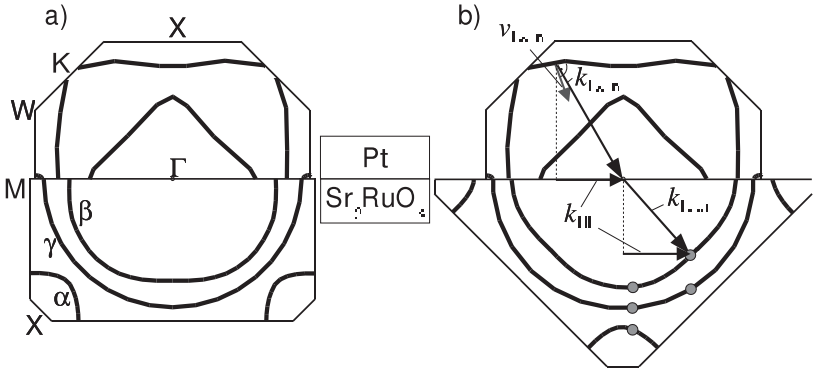

Abbildung 5.21: a) Gegenübergestellt sind die Schnitte der Fermi-Flächen in der ersten Brillouinzone mit der Ebene $k_z = 0$ von Platin (oberer Teil) und Sr_2RuO_4 (unterer Teil) für eine Kontaktkonfiguration, die $j \parallel [100]$ entspricht. Die Nomenklatur der Teile der Fermi-Fläche von Sr_2RuO_4 ist angegeben, ebenso Symmetriepunkte der Brillouinzone. b) Situation für eine $j \parallel [110]$-Konfiguration. Eingetragen ist für eine Richtung des Fermi-Geschwingigkeitsvektors in Pt ($\mathbf{v}_F \perp$ Fermi-Fläche) ein entsprechender Fermi-Impulsvektor in Pt. Die Regionen der Fermi-Fläche von Sr_2RuO_4, die für die angegebene Richtung von $\mathbf{v}_F$ am Transportprozeß beteiligt sind, sind durch Kreise markiert. Die Konstruktion der Positionen dieser Punkte geschieht mittels des beim Durchqueren der Grenzfläche konstanten Fermi-Impuls parallel zur Kontaktfläche.

Die unterschiedlichen Teile der Fermi-Fläche spielen offensichtlich auch verschiedene Rollen beim Zustandekommen der Supraleitung: Zuerst scheint die Supraleitung in der γ-Fläche einzusetzen, wie ^{17}O-NMR Messungen nahelegen [122]. Auf dieser Fläche sind ferromagnetische Spinkorrelationen beobachtet worden, die mit abnehmender Temperatur bis zum Erreichen des Fermi-Flüssigkeitsbereiches bei $T_{FL} \approx 25$ K anwachsen. Da sich die γ-Fläche aus Elektronen der Ru-$4d_{xy}$-Orbitale zusammensetzt, die α- und β-Flächen hingegen durch Elektronen der $4d_{yz,xz}$-Orbitale gebildet werden [123, 124], lassen sich die Beiträge der verschiedenen Flächen in der Spin-Suszeptibilität aufgrund der unterschiedlichen Paritätseigenschaften identifizieren. Das bedeutet aber noch nicht, dass damit auch der Kopplungsmechanismus der Spin-Triplett-Supraleitung aufgedeckt ist, gibt doch die inelastische Neutronenstreuung Hinweise auf inkommensurable Spinfluktuationen [125] mit $\mathbf{q}_0 = (\pm 0.6\pi/a, \pm 0.6\pi/a, 0)$, die eine dynamische Nestingeigenschaft der Fermi-Fläche reflektieren. Wie die Supraleitung auf der α- und β-Fläche zustandekommt, ist Gegenstand aktueller Diskussion [126, 127, 128]. Da-

bei wird auch die Möglichkeit diskutiert, dass der Ordnungsparameter auf den verschiedenen Fermi-Flächen durch unterschiedliche $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ beschrieben wird, die eine horizontale Nullstelle des Ordnungsparameters nur auf dem für die Supraleitung passiven Teil der Fermi-Fläche vorsieht. Das aktive γ-Band kann hingegen eine vollständige Energielücke ausbilden. Der Ordnungsparameter dieses Bandes, $\mathbf{d}(\mathbf{k}) = (\sin k_x + i \sin k_y)$, weist eine vierzählige Symmetrie in der Ebene auf. Die Kopplung zwischen den Bändern wird über einen interband-Proximity-Effekt [127] ermöglicht, oder über die entsprechende Wahl der Kopplungskonstanten für die verschiedenen Bänder [128] postuliert. Damit wird erreicht, dass der Übergang in die supraleitende Phase auf allen Bändern bei derselben Temperatur stattfindet, im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen, die nur einen Phasenübergang registrieren.

Dieses Szenario ist nun insbesondere auch für die Interpretation der Punktkontaktdaten attraktiv: Die voll ausgebildete Energielücke auf der γ-Fläche führt zu dem beobachteten gebundenen Oberflächenzustand, der in jeder Kontaktorientierung beobachtet werden kann. Die Liniennullstelle auf den anderen Flächen bewirkt eine Reduktion des Signals in den Spektren, eventuell im Zusammenspiel mit Verunreinigungen.

Im Rahmen dieses Szenarios mit horizontalen Nullstellen könnte zusätzlich erklärt werden, warum das Signal der Spektren (siehe Abbildung 5.9) für Kontakte hoher Transmission kleiner ist als für Kontakte niedriger Transmission. Dazu ist beim Konzept des Öffnungswinkels im Impulsraum zur Beschreibung des Punktkontaktes aus Abschnitt 5.3.2 in k_z-Richtung die Struktur des Ordnungsparameters zu berücksichtigen, die in Abbildung 5.22 schematisch dargestellt ist. Für kleine Öffnungswinkel trägt bei der Fermi-Fläche von Sr_2RuO_4 nur der zentrale Teil zum Transport bei, der auf der Höhe des Γ-Punktes liegt. Insbesondere die Bereiche der β-Fläche mit Liniennullstelle sind bei einem solchen Kontakt passiv. Bei einem Kontakt mit größerem Öfnungswinkel werden auch die Bereiche in denen sich die Liniennullstellen befinden relevant, und r sollte reduziert werden, da nun niedrigliegende Anregungen für den Transport zur Verfügung stehen. Tatsächlich werden die Spektren mit großem r, die nach dem Modell an einem Kontakt niedriger Transmission erhalten wurden, auch durch einen kleinen Öffnungswinkel beschrieben. Die Spektren mit kleinem Signal hingegen, die nach dem Modell an einem Kontakt hoher Transmission erhalten wurden, werden durch einen großen Öffnungswinkel beschrieben (vgl. Abbildung 5.9). Dieses Bild ist konsistent mit einer Abschätzung des Öffnungswinkels, unter der die Liniennullstelle beobachtet werden sollte. Legt man eine einfache $\cos(k_z c/2)$-Periodizität des Ordnungsparameters in der Brillouinzone zugrunde [127], so sollte die Liniennullstelle unter einem Winkel $\approx 9°$ auftreten. Der Öffnungswinkel der Kontakte niedriger Transmission, der aus dem Abschnei-

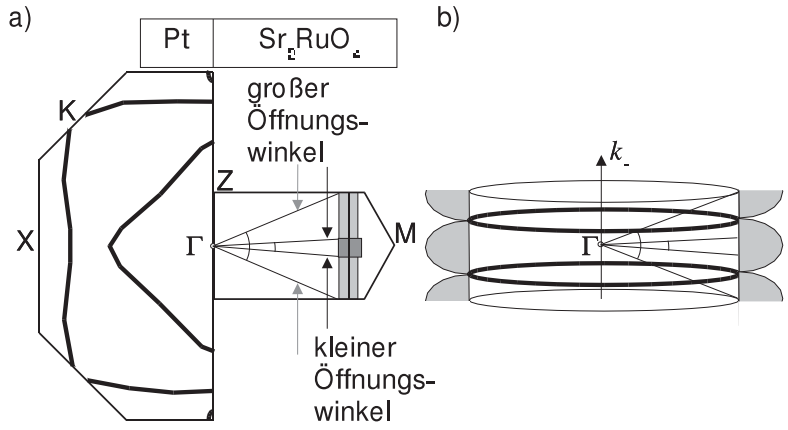

Abbildung 5.22: a) Gegenüberstellung der Brillouinzonen und Fermi-Flächen von Platin und Sr_2RuO_4 in einer Aufsicht parallel zur c-Achse von Sr_2RuO_4. Der Bereich der Fermi-Fläche, der an einem Kontakt mit großem Öffnungswinkel beteiligt ist, ist durch das hellgraue Rechteck markiert. Der entsprechende Bereich für einen Kontakt mit kleinem Öffnungswinkel ist durch das dunkelgraue Rechteck markiert. b) Schematische Darstellung der β-Fläche von Sr_2RuO_4. Der postulierte Ordnungsparameter auf dieser Fläche ist durch den grauen Bereich angedeutet. Die dicken schwarzen Linien stellen die horizontalen Liniennullstellen des Ordnungsparametes auf der Fermi-Fläche dar. Die relevanten Bereiche auf der Fermi-Fläche für einen Kontakt mit großem bzw. kleinen Öffnungswinkel sind angedeutet.

deparameter λ ermittelt werden kann, beträgt $\approx 12°$. Die obige qualitative Argumentation über die Signalstärke der verschiedenen Kontakte soll durch Rechnungen unterstützt werden, die die Liniennullstelle mit berücksichtigen und momentan in Vorbereitung sind [129].

5.3.6 Anmerkungen zum Δ/T_c-Verhältnis

Mit den im vorigen Abschnitt angestellten Betrachtungen ist die Größe r der Spektren diskutiert worden. Ein weiterer, letzter Punkt steht nun noch zur Diskussion aus: Das aus den Spektren extrahierte ungewöhnlich große Δ/T_c-Verhältnis, das dem fünffachen des Wertes für schwach koppelnde Supraleiter entspricht. Darüber konnte mit obigen Überlegungen keine Aussage gewonnen werden. Hier müssen mikroskopische Modelle des Mechanismus der Supraleitung in Sr_2RuO_4 weitergehende Erkenntnisse liefern. Die Diskussion solcher Mechanismen für Sr_2RuO_4 kann allerdings nicht Ziel dieser

Arbeit sein. Der Vollständigkeit halber soll hier allerdings noch Erwähnung finden, dass für den Fall der HTSL Erklärungsversuche unternommen wurden, ein ebenfalls erhöhtes Δ/T_c-Verhältnis (für die meisten Substanzen etwa das Doppelte des BCS-Wertes) zu erklären:

- Basierend auf einem zweidimensionalen Hubbard-Modell finden Monthoux und Scalapino [130] einen supraleitenden Ordnungsparameter mit $d_{x^2-y^2}$-Symmetrie. Unterhalb T_c wird das spektrale Gewicht niedrigliegender Anregungen reduziert, und der Austausch von Spin- und Ladungsfluktuationen führt zu Selbstenergie-Rückkopplungseffekten, die das Δ/T_c-Verhältnis stark ansteigen lassen. Ein Wert für $2\Delta_0/k_\mathrm{B}T_c \approx 10$ wird berichtet.

- Der Ordnungsparameter könnte stark anisotrop, d.h. für bestimmte Richtungen im **k**-Raum stark erhöht, in den anderen Richtungen dagegen reduziert sein. Im Rahmen einer Theorie schwacher Kopplung ist ein großes Δ/T_c-Verhältnis allerdings schwierig zu erklären [131]. In Bezug auf Sr_2RuO_4 ist eine starke Variation des Ordnungsparameters innerhalb der Basalebene aufgrund der experimentellen Situation auszuschließen. Mehrbandeffekte, bei denen der Ordnungsparameter auf einem Band stark erhöht und auf dem anderen Band entsprechend reduziert ist, finden ebenfalls keine experimentelle Bestätigung, da nur eine Energielücke beobachtet wird. Allerdings ist eine Modulation des Ordnungsparameters in k_z-Richtung einschließlich eines Vorzeichenwechsels durchaus denkbar, wie im Verlauf dieses Kapitels im Zusammenhang mit der Möglichkeit horizontaler Liniennullstellen diskutiert worden ist. Ob damit das beobachtete große Verhältnis zu erklären ist, müssen numerische Modelle in der Zukunft zeigen.

- In den letzten zwei Punkten wurden Ansätze behandelt, die sich auf den Term im Hamilton-Operator beziehen, der die Wechselwirkung beschreibt. Ein weiterer Erklärungsversuch betrachtet einen Mechanismus, der ein hohes Δ/T_c-Verhältnis durch die Reduktion von T_c mittels temperaturabhängiger Streumechanismen erklärt. Die Idee dahinter ist, dass bei endlichen Temperaturen durch Elektron-Boson-Streuung Elektronen zwischen Teilen der Fermi-Fläche mit unterschiedlichem Vorzeichen des Ordnungsparameters gestreut werden und die Supraleitung zerstören [132]. Im Limit $T \to 0$ sind die bosonischen Streupartner abwesend und die Supraleitung wird nicht beeinträchtigt. Im Fall der HTSL finden sich im relevanten Energiebereich um 100 K natürlicherweise Phononen als Streupartner.

Für Sr_2RuO_4 existiert bis jetzt noch kein Modell, das das hier beobachtete große Δ/T_c-Verhältnis erklärt. Ob eine der genannten Möglichkeiten auf Sr_2RuO_4 zu übertragen ist, müssen theoretische Modelle in der Zukunft zeigen. Von experimenteller Seite sind weitergehende Informationen über die richtungsabhängige Größe der Energielücke wünschenswert.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Energielücke von Supraleitern mit der Methode der Punktkontaktspektroskopie. Ziel der Experimente ist es, Informationen über die Struktur der Energielücke zu gewinnen, um so Aussagen über die Symmetrie des Ordnungsparameters der Supraleitung zu erhalten. Die Symmetrie des Ordnungsparameters ist ein wichtiger Aspekt, wenn man den Mechanismus der zum Zustandekommen der Supraleitung führt verstehen möchte.

Untersucht wurden Normalleiter/Supraleiter-Punktkontakte bei Temperaturen, die viel kleiner als die kritische Temperatur der Supraleitung T_c sind. Die Punktkontakte wurden im Inneren der Mischungskammer eines ^{3}He/^{4}He-Mischungskryostaten bzw. im Inneren der ^{4}He-Verdampfereinheit eines ^{4}He-Badkryostaten mit Pt als Gegenelektrode hergestellt und konnten von außen über eine Mechanik verändert werden. An den Punktkontakten wurde der differentielle Widerstand dU/dI als Funktion der am Kontakt anliegenden Spannung U gemessen. Der Mechanismus der Andreev-Reflexion an der Normalleiter/Supraleiter-Grenzfläche liefert in den gemessenen Spektren bei Energien kleiner der Energielücke Δ des Supraleiters eine charakteristische Reduktion des differentiellen Widerstandes, aus der Information über die Energielücke und den Kontakt gewonnen werden kann. Untersucht wurde eine keramische Probe des Supraleiters MgB_2 ($T_c = 39$ K) und zwei Einkristalle des Supraleiters Sr_2RuO_4 ($T_c = 1.5$ K).

Im Fall des MgB_2 zeigt sich, dass die Breite der in den Spektren beobachteten Struktur von Kontakt zu Kontakt variiert. Eine genauere Analyse ergibt, dass sich die Werte der aus den Spektren extrahierten Energielücke bei 1.7 meV und 7 meV häufen. Teilweise wurden Spektren mit Signaturen, die zwei Energielücken entsprechen, beobachtet. Dies kann zunächst als Anzeichen für eine stark anisotrope Energielücke oder für das Vorliegen zweier Energielücken gewertet werden. Im Rahmen dieser Arbeit ist das

Verhalten der kleineren Struktur in den Spektren, die dem kleinen Wert der Energielücke entsprechen, näher untersucht worden. Ein Vergleich mit der Blonder-Tinkham-Klapwijk-Theorie zeigt, dass ein Teil der gemessenen Strukturen zu breit ist, um sie mit einem isotropen Ordnungsparameter zu erklären. Dies ist der Fall, wenn in den Spektren eine Signatur der Supraleitung bis zum Volumen-T_c beobachtet wird. Hingegen ist das Spektrum gut mit einem isotropen Ordnungsparameter beschreibbar, wenn das T_c des Punktkontaktes im Vergleich zum Volumenwert unterdrückt ist.

Eine Interpretation der Daten ist im Rahmen eines Zweibandmodells [12] möglich. Demnach sollten auf den unterschiedlichen Teilen der Fermi-Fläche verschiedene Energielücken bestehen: Auf dem zweidimensionalen Teil der Fermi-Fläche eine im Vergleich zum BCS-Wert leicht vergrößerte Energielücke und auf dem dreidimensionalen Teil der Fermi-Fläche eine deutlich reduzierte Energielücke. Auch die Temperaturabhängigkeit der Energielücke ist mit diesem Modell verständlich. Im dirty limit wird *eine* isotrope Energielücke mit kleinerem T_c vorhergesagt. Dieser Fall wird mit den Spektren identifiziert, die sich gut mit der BTK-Theorie beschreiben lassen und ein reduziertes T_c zeigen. Anzeichen für eine Anisotropie der kleineren Energielücke ergeben sich aus der Tatsache, dass die Kontakte, die mit dem sauberen Grenzfall des Zweibandmodells in Verbindung gebracht werden, sich nicht mit einer isotropen Energielücke im BTK-Modell beschreiben lassen. Wegen der granularen Struktur der Probe ist es denkbar, dass auf derselben Probe lokal sauberer und schmutziger Grenzfall realisiert ist und so verschiedene Kontakte unterschiedliches Verhalten aufweisen.

Für Sr_2RuO_4 sind Messungen entlang verschiedener Kristallrichtungen durchgeführt worden. Entlang der c-Achse von Sr_2RuO_4 ist über die Energielücke keine Aussage möglich, da Heizeffekte die Spektren dominieren. Innerhalb der Basalebene von Sr_2RuO_4 wird keine Anisotropie beobachtet, d.h. konkret: Die Messungen entlang der [100]- und [110]-Richtung lassen sich nicht unterscheiden. Beobachtet werden zwei Typen von Spektren: Spektren, die eine Doppelminimumstruktur aufweisen und solche mit einer Nullpunktsanomalie. Aus der Temperaturabhängigkeit der Strukturen in den Spektren ergibt sich, dass die Supraleitung für das Zustandekommen der Strukturen verantwortlich ist. Die Strukturen werden bei Erhöhung der Temperatur reduziert und verschwinden schließlich bei T_c. Aus dem Auftreten der Nullpunktsanomalie ist eine Aussage über die Struktur des Ordnungsparameters möglich. Zunächst kann eine solche Struktur nicht mit einer s-Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters erklärt werden. Es kann auf einen Ordnungsparameter geschlossen werden, der einen Vorzeichenwechsel auf der Fermi-Fläche besitzt. In diesem Fall führt die Interferenz von an der Oberfläche reflektierten elektron- und lochartigen Quasiteilchen zu einem gebun-

denen Oberflächenzustand, der in den Messungen beobachtet werden kann. Durch einen Vergleich der Messungen mit Rechnungen von M. Fogelström, die von einem p-Wellen-Ordnungsparameter $\mathbf{d}(\mathbf{k}) \sim \mathbf{z}(k_x + ik_y)$ ausgehen, können die Daten zufriedenstellend interpretiert werden: In diesem Modell werden die Doppelminimumspektren durch Kontakte mit hoher Transparenz beschrieben, während die Spektren die eine Nullpunktsanomalie aufweisen durch Kontakte niedriger Transparenz beschrieben werden. Aus dem Vergleich von Theorie und Experiment kann weiterhin eine Energielücke in Sr_2RuO_4 extrahiert werden, deren Größe für beide Typen von Spektren übereinstimmt und den Wert $2\Delta_0 = 2.2\,\mathrm{meV}$ besitzt. Ebenso ist mit dieser Theorie die Temperaturabhängigkeit der Spektren bis zum Verschwinden der Strukturen bei T_c gut zu beschreiben.

Evidenzen für eine weitere Struktur des Ordnungsparameters ergeben sich aus der relativen Größe der Strukturen in den Spektren. Sie ist im Vergleich zu der Erwartung, die man an einen konventionellen Supraleiter hat, deutlich reduziert. Zusätzlich ist die relative Größe des Signals der Kontakte mit Doppelminimumstruktur systematisch kleiner als bei Kontakten mit Nullpunktsanomalie. Als Erklärung könnten energetisch niedrigliegende Anregungen auf Teilen der Fermi-Fläche dienen, die in den Transportprozess durch den Punktkontakt miteinbezogen werden. Dieser Beitrag entspricht einer Parallelleitfähigkeit eines normalleitenden Kontaktes und könnte von horizontal verlaufenden linienförmigen Nullstellen des Ordnungsparameters stammen, für die noch weitere unabhängige experimentelle Indizien aus anderen Experimenten vorliegen. Mit dieser Vorstellung ist qualitativ auch ein kleineres Signal in den Doppelminimumspektren im Vergleich zu den Kontakten mit Nullpunktsanomalie zu verstehen, da der Einfluss der Liniennullstellen auf den Transport je nach Kontakttyp mehr oder weniger groß ist.

In der Zukunft können für MgB_2 neue Erkenntnisse über die Struktur des Ordnungsparameters der Supraleitung erwartet werden. Sobald genügend große Einkristalle zur Verfügung stehen, können Experimente durchgeführt werden, die richtungsabhängige Aussagen über die Größe der Energielücke erlauben.

Im Gegensatz zu vielen anderen Systemen ist für Sr_2RuO_4 in Zukunft kaum Verbesserung der experimentellen Situation, in diesem Fall Belege für unkonventionelle Supraleitung, durch verbesserte Probenqualität zu erwarten: Die neueren Kristalle kommen dem intrinsischen Wert für T_c [17] schon sehr nahe. So ist auf neue Experimente zu hoffen. Insbesondere mit Josephsonkontakten könnten phasensensitive Informationen gewonnen werden, die weiteren Aufschluss über die Struktur des Ordnungsparameters geben und helfen, die Supraleitung in Sr_2RuO_4 weiter zu enträtseln.

Literaturverzeichnis

[1] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Theory of Superconductivity*, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).

[2] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, H. Schäfer, *Superconductivity in the Presence of strong Pauli Paramagnetism: $CeCu_2Si_2$*, Phys. Rev. Lett. **43**, 1892 (1979).

[3] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).

[4] G. R. Steward, Z. Fisk, J. O. Willis, J. L. Smith, *Possibility of Coexistence of Bulk Superconductivity and Spin Fluctuations in UPt_3*, Phys. Rev. Lett. **52**, 679 (1984).

[5] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, H. R. Ott, *Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system*, Nature **363**, 56 (1993).

[6] D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *Superconductivity in a synthetic organic conductor $(TMTSF)_2PF_6$*, J. Phys. Lett. **41**, L95 (1980).

[7] S. S. Saxena, P. Agarwal, K. Ahilan, F. M. Grosche, R. K. W. Haselwimmer, M. J. Steiner, E. Pugh, I. R. Walker, S. R. Julian, P. Monthoux, G. G. Lonzarich, A. Huxley, I. Sheikin, D. Braithwaite, J. Flouquet, *Superconductivity on the border of itinerant-electron ferromagnetism in UGe_2*, Nature **406**, 587 (2000).

[8] C. Pfleiderer, M. Uhlarz, S. M. Hayden, R. Vollmer, H. v. Löhneysen, N. R. Bernhoeft, G. G. Lonzarich, *Coexistence of superconductivity and ferromagnetism in the d-band metal $ZrZn_2$*, Nature **412**, 58 (2001); erratum, *ibid* **412**, 660 (2001).

[9] D. J. V. Harlingen, *Phase-sensitive tests of the symmetry of the pairing state in the high-temperature superconductors–Evidence for $d_{x^2-y^2}$ symmetry*, Rev. Mod. Phys. **67**, 515 (1995).

[10] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Superconductivity at 18 K in potassium-doped C_{60}*, Nature **350**, 600 (1991).

[11] J. H. Schön, C. Kloc, B. Batlogg, *High-Temperature Superconductivity in Lattice-Expanded C_{60}*, Science **293**, 2432 (2001).

[12] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Superconductivity at 39 K in magnesium diboride*, Nature **410**, 63 (2001).

[13] R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, R. Farrow, L. W. R. Jr., A. E. White, K. Short, W. F. Peck, T. Komethani, *Superconductivity near 30 K without copper: the $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ perovskite*, Nature **332**, 814 (1998).

[14] W. L. McMillan, *Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors*, Phys. Rev. **167**, 331 (1968).

[15] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, *Superconductivity in a layered perovskite without copper*, Nature **372**, 532 (1994).

[16] Y. Maeno, S. Ikeda, in *High-T_c Superconductivity 1996: Ten Years after the Discovery*, edited by E. Kaldis et al. (Kluwer Academic Publishers, the Netherlands, 1997), 221.

[17] A. P. Mackenzie, R. K. W. Haselwimmer, *Extemely strong dependence of Superconductivity on Disorder in Sr_2RuO_4*, Phys. Rev. Lett. **80**, 161 (1998).

[18] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z. Q. Mao, Y. Mori, Y. Maeno, *Spin-triplet superconductivity in Sr_2RuO_4 identified by ^{17}O Knight shift*, Nature **396**, 658 (1998).

[19] G. M. Luke, Y. Fundamoto, K. M. Kojima, M. I. Larkin, J. Merrin, B. Nachumi, Y. J. Uemura, Y. Maeno, Z. Q. Mao, Y. Mori, H. Nakamura, M. Sigist, *Time-reversal symmetry-breaking superconductivity in Sr_2RuO_4*, Nature **394**, 558 (1998).

[20] I. K. Yanson, *Non-linear effects in electrical conductivity of point contacts and electron-phonon interaction in normal metals*, Sov. Phys. JETP **39**, 506 (1974).

[21] K. S. Ralls, R. A. Buhrmann, R. C. Tiberio, *Fabrication of thin-film metal nanobridges*, Appl. Phys. Lett. **55**, 2459 (1989).

[22] C. J. Muller, J. M. Ruitenbeek, L. J. de Jongh, *Experimental observation of the transition from weak link to tunnel junction*, Physica C **191**, 485 (1992).

[23] P. N. Chubov, I. K. Yanson, A. I. Akimenko, *Electron-phonon interaction in aluminium microcontacts*, Sov. J. Low Temp. **8**, 32 (1982).

[24] A. G. M. Jansen, F. M. Mueller, P. Wyder, *Direct measurement of electron-phonon coupling $\alpha^2F(\omega)$ using point contacts: Noble metals*, Phys. Rev. B **16**, 1325 (1977).

[25] I. O. Kulik, *Ballistic and nonballistic regimes in point-contact spectroscopy*, Sov. J. Low Temp. Phys. **18**, 302 (1992).

[26] G. Deutscher, *Coherence and single-particle excitations in the high-temperature superconductors*, Nature **397**, 410 (1999).

[27] G. E. Blonder, M. Tinkham, T. M. Klapwijk, *Transition from metallic to tunneling regimes in superconducting microconstrictions: Excess current, charge imbalance, and supercurrent conversion*, Phys. Rev. B **25**, 4515 (1982).

[28] A. V. Zaitsev, *Quasiclassical equations of the theory of superconductivity for contiguous metals and the properties of constricted microcontacts*, JETP **59**, 1015 (1984).

[29] A. F. Andreev, Zh. Eksp. Theor. Fiz. **46**, 1823 (1964).

[30] M. Sigrist, K. Ueda, *Phenomenological theory of unconventional superconductivity*, Rev. Mod. Phys. **63**, 239 (1991).

[31] G. Goll, *Punktkontakt-Spektroskopie am Schwer-Fermion-Supraleiter UPt_3*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1993.

[32] G. Frossati, *Obtaining ultralow temperatures by dilution of ^3He into ^4He*, J. Phys. **39**, C6 (1978).

[33] M. Jones, R. Marsh, *The preparation and structure of magnesium diboride, MgB_2*, J. Am. Chem. Soc. **76**, 1434 (1954).

[34] F. Laube, G. Goll, J. Hagel, H. v. Löhneysen, D. Ernst, T. Wolf, *Superconducting energy gap distribution of MgB_2 investigated by point-contact spectroscopy*, Europhys. Lett. **56**, 296 (2001).

[35] Y. Maeno, S. Nishizaki, Z. Q. Mao, *Experimental Evidence for Spin-Triplet Superconductivity in Sr_2RuO_4*, J. Superconductivity **12**, 535 (1999).

[36] A. P. Mackenzie, S. R. Julian, A. J. Diver, G. J. McMullan, G. G. Lonzarich, Y. Maeno, S. Nishizaki, T. Fujita, *Quantum Oscillations in the Layered Perovskite Superconductor Sr_2RuO_4*, Phys. Rev. Lett. **76**, 3786 (1996).

[37] F. Lichtenberg, A. Catana, J. Mannhart, D. G. Schlom, *Sr_2RuO_4: A metallic substrate for the epitaxial growth of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$*, Appl. Phys. Lett. **60**, 1138 (1992).

[38] Y. Maeno, persönliche Mitteilung.

[39] R. C. Dynes, V. Narayanamuri, J. P. Garno, *Direct Measurement of Quasiparticle-Lifetime Broadening in a Strong-Coupled Superconductor*, Phys. Rev. Lett. **41**, 1509 (1978).

[40] S. L. Bud'ko, G. Lapertot, C. Petrovic, C. E. Cunningham, N. Anderson, P. C. Canfield, *Boron Isotope Effect in Superconducting MgB_2*, Phys. Rev. Lett. **86**, 1877 (2001).

[41] D. G. Hinks, H. Claus, J. D. Jorgensen, *The complex nature of superconductivity in MgB_2 as revealed by the reduced total isotope effect*, Nature **411**, 457 (2001).

[42] N. L. Bobrov, P. N. Chubov, Y. G. Naidyuk, L. V. Tyutrina, I. K. Yanson, W. N. Kang, H.-J. Kim, E.-M-Choi, S.-I. Lee, *Superconducting gap and electron-phonon interactions in MgB_2 thin films studied by point contacts*, cont-mat/0110006 (2001).

[43] H. Kotegawa, K. Ishida, Y. Kiatoka, T. Muranaka, J. Akimitsu, *Evidence for Strong-Coupling s-Wave Superconductivity in MgB_2: ^{11}B NMR Study*, Phys. Rev. Lett. **87**, 127001 (2001).

[44] R. K. Kremer, B. J. Gibson, K. Ahn, *Heat Capacity of MgB_2: Evidence for Moderately Strong Coupling Behaviour*, cond-mat/0102432 (2001).

[45] J. Kortus, I. I. Mazin, K. D. Belashenko, V. P. Antropov, L. L. Boyer, *Superconductivity of Metallic Boron in MgB_2*, Phys. Rev. Lett. **86**, 4656 (2001).

[46] K.-P. Bohnen, R. Heid, B. Renker, *Phonon Dispersion and Electron-Phonon Coupling in MgB_2 and AlB_2*, Phys. Rev. Lett. **86**, 5771 (2001).

[47] Y. Kong, O. V. Doglov, O. Jespen, O. K. Andersen, *Electron-phonon interaction in the normal and superconducting states of MgB_2*, Phys. Rev. B **64**, 020501(R) (2001).

[48] S. V. Shulga, S.-L. Drechsler, H. Eschrig, H. Rosner, W. Pickett, *The upper critical field problem in MgB_2*, cond-mat/0103154 (2001).

[49] A. Y. Liu, I. I. Mazin, J. Kortus, *Beyond Eliashberg Superconductivity in MgB_2: Anharmonicity, Two-Phonon Scattering, and Multiple Gaps*, Phys. Rev. Lett. **87**, 087005 (2001).

[50] Y. Bugoslavsky, G. K. Perkins, X. Qi, L. F. Coheb, A. D. Caplin, *Vortex dynamics in superconducting MgB_2 and prospects for applications*, Nature **410**, 563 (2001).

[51] G. Rubio-Bollinger, H. Suderow, S. Vieira, *Tunneling Spectroscopy in Small Grains of Superconducting MgB_2*, Phys. Rev. Lett. **86**, 5582 (2001).

[52] G. Karapetrov, M. Iavarone, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, D. G. Hinks, *Scanning Tunneling Spectroscopy in MgB_2*, Phys. Rev. Lett. **86**, 4374 (2001).

[53] A. Sharoni, I. Felner, O. Millo, *Tunneling spectroscopy and magnetization measurements of the superconducting properties of MgB_2*, Phys. Rev. B **63**, 220508(R) (2001).

[54] H. Schmidt, J. F. Zasadzinski, K. E. Gray, D. G. Hinks, *Energy Gap from Tunneling and Metallic Sharvin Contacts onto MgB_2: Evidence for a Weakened Surface Layer*, cond-mat/0102389 (2001).

[55] C.-T. Chen, P. Seneor, N.-C. Yeh, R. P. Vasquez, C. U. Jung, M.-S. Park, H.-J. Kim, W. N. Kang, S.-I. Lee, *Spectroscopic Evidence for Anisotropic S-Wave Pairing Symmetry in MgB_2*, cond-mat/0104285 (2001).

[56] A. Plencenik, Š. Beňačka, P. Kúš, *Superconducting parameters of MgB_2 obtained on MgB_2/Ag and MgB_2/In junctions*, cond-mat/0104038 (2001).

[57] F. Giubileo, D. Roditchev, W. Sacks, R. Lamy, D. X. Thanh, J. Klein, *Two Gap State Density in MgB_2: A True Bulk Property or A Proximity Effect?*, Phys. Rev. Lett. **87**, 177008 (2001).

[58] A. Kohen, G. Deutscher, *Symmetry and temperature dependence of the order parameter in MgB_2 from point contact measurements*, Phys. Rev. B **64**, 060506(R) (2001).

[59] P. Szabó, P. Samuely, J. Kačmačíc, T. Klein, J. Marcus, D. Furchart, S. Miraglia, C. Marcenat, A. G. M. Jansen, *Evidence for Two Superconducting Energy Gaps in MgB_2 by Point-Contact Spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **87**, 137005 (2001).

[60] Y. G. Naidyuk, I. K. Yanson, L. V. Tyutrina, N. L. Bobrov, P. N. Chubov, W. N. Kang, H.-J. Kim, E.-M. Choi, S.-I. Lee, *Superconducting energy gap distribution in c-axis oriented MgB_2 thin film from point contact study*, cond-mat/0112452 (2001).

[61] Y. Wang, T. Plackowski, A. Junod, *Specific heat in the superconducting and normal state (2-300 K, 0-16 T), and magnetic susceptibility of the 38 K superconductor MgB_2: evidence for a multicomponent gap*, Physica C **355**, 179 (2001).

[62] F. Bouquet, R. A. Fisher, N. E. Phillips, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, *Specific Heat of $Mg^{11}B_2$: Evidence for a Second Energy Gap*, Phys. Rev. Lett. **87**, 047001 (2001).

[63] S. Tsuda, T. Yokoya, T. Kiss, Y. Takano, K. Kitou, H. Ihara, S. Shin, *Direct evidence for a multiple superconducting gap in MgB_2 from high-resolution photoemission spectroscopy*, cond-mat/0104489 (2001).

[64] X. K. Chen, M. J. Konstantinović, J. C. Irvin, D. D. Lawrie, J. P. Franck, *Evidence for Two Superconducting Gaps in MgB_2*, Phys. Rev. Lett. **87**, 157002 (2001).

[65] D. K. Finnemore, J. E. Ostenson, S. L. Bud'ko, G. Lapertot, P. C. Canfield, *Thermodynamic and Transport Properties of Superconducting $Mg^{10}B_2$*, Phys. Rev. Lett. **86**, 2420 (2001).

[66] F. Giubileo, D. Roditchev, W. Sacks, R. Lamy, J. Klein, *Strong Coupling and Double Gap Density of States in Superconducting MgB_2*, cond-mat/0105146 (2001).

[67] S. L. Bud'ko, C. Petrovic, G. Lapertot, C. E. Cunningham, P. C. Canfield, M.-H. Jung, A. H. Lacerda, *Magnetoresistivity and $H_{c2}(T)$ in MgB_2*, Phys. Rev. B **63**, 220503(R) (2001).

[68] D. C. Larbalestier, L. D. Cooley, M. O. Rikel, A. A. Polyanskii, J. Jiang, S. Patnaik, X. Y. Cai, D. M. Feldmann, A. Gurevich, A. A. Squitieri, M. T. Naus, C. B. Eom, E. E. Heilstrom, R. J. Cava, K. A. Regan, N. Rogado, M. Hayward, T. He, J. S. Slusky, P. Khalifah, K. Inumaru, M. Haas, *Strongly linked current flow in polycristalline forms of the superconductor MgB_2*, Nature **410**, 186 (2001).

[69] H. D. Yang, J.-Y. Lin, H. H. Li, F. H. Hsu, C. J. Liu, S.-C. Li, R.-C. Yu, C.-Q. Jin, *Order Parameter of MgB_2: A Fully Gapped Superconductor*, Phys. Rev. Lett. **87**, 167003 (2001).

[70] F. Simon, A. Jánossy, T. Fehér, F. Murányi, S. Garaj, L. Forró, C. Petrovic, S. L. Buk'ko, G. Lapertot, V. G. Kogan, P. C. Canfield, *Anisotropy of Superconducting MgB_2 as Seen in Electron Spin Resonance and Magnetization Data*, Phys. Rev. Lett. **87**, 047002 (2001).

[71] N. E. Hussey, A. P. Mackenzie, J. R. Cooper, Y. Maeno, S. Nishizaki, T. Fujita, *Normal–state Magnetoresistance of Sr_2RuO_4*, Phys. Rev. B **57**, 5505 (1998).

[72] T. Akima, S. NishiZaki, Y. Maeno, *Intrinsic superconducting parameters of Sr_2RuO_4*, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 694 (1999).

[73] H. Suderow, J. P. Brison, J. Flouquet, A. Tyler, Y. Maeno, *Very Low Temperature Thermal Conductivity in the Layered Perovskite Superconductor Sr_2RuO_4*, J. Phys. Cond. Matt. **10**, L597 (1998).

[74] E. L. Wolf, *Principles of Electron Tunneling Spectroscopy* (Oxford University Press, New York, 1985).

[75] I. K. Yanson, V. Fisun, R. Hesper, A. V. Khotkevich, J. M. Krans, J. A. Mydosh, J. M. van Ruitenbeek, *Size Dependence of Kondo Scattering in Point Contacts*, Phys. Rev. Lett. **74**, 302 (1995).

[76] Y. Maeno, T. Ando, Y. Mori, E. Ohmichi, S. Ikeda, S. Nishizaki, S. Nakatsuji, *Enhancement of superconductivity of Sr_2RuO_4 to 3 K by embedded metallic micodomains*, Phys. Rev. Lett. **81**, 3765 (1998).

[77] Z. Q. Mao, K. D. Nelson, R. Jin, Y. Liu, Y. Maeno, *Observation of Andreev Surface Bound States in the 3-K Phase region of Sr_2RuO_4*, Phys. Rev. Lett. **87**, 037003 (2001).

[78] H. Matsui, Y. Yoshida, A. Mukai, R. Settai, Y. Onuki, H. Takei, N. Kimura, H. Aoki, N. Toyota, *Ultrasonic studies of the spin-triplet order parameter and the collective mode in Sr_2RuO_4*, Phys. Rev. B **63**, 060505(R) (2001).

[79] K. M. Shen, A. Damascelli, D. H. Lu, N. P. Armitage, F. Ronning, D. L. Feng, C. Kim, Z.-X. Shen, D. J. Singh, I. I. Mazin, S. Nakatsuji, Z. Q. Mao, Y. Maeno, T. Kimura, Y. Tokura, *Surface electronic structure of Sr_2RuO_4*, Phys. Rev. B **64**, 180502(R) (2001).

[80] T. M. Risemann, P. G. Kealey, E. M. Forgan, A. P. Mackenzie, L. M. Galvin, A. W. Tyler, S. L. Lee, C. Ager, D. M. Paul, C. M. Aegeter, R. Cubitt, Z. Q. Mao, T. Akima, Y. Maeno, *Observation of a sqare flux-line lattice in the unconventional superconductor Sr_2RuO_4*, Nature **396**, 242 (1998); correction, *ibid* **404**, 629 (2000).

[81] P. G. Kealey, T. M. Riseman, E. M. Forgan, L. M. Galvin, A. P. Mackenzie, S. L. Lee, D. M. Paul, R. Cubitt, D. F. Agterberg, R. Heeb, Z. Q. Mao, Y. Maeno, *A reconstruction from small-angle neutron scattering measurements of the real space magnetci field distribution in the mixed state of Sr_2RuO_4*, Phys. Rev. Lett. **84**, 6094 (2000).

[82] R. Jin, Y. Zadorozhny, Y. Liu, D. G. Schlom, Y. Mori, Y. Maeno, *Observation of anomalous temperature dependence of the critical current in Pb/ Sr_2RuO_4/Pb junctions*, Phys. Rev. B **59**, 4433 (1999).

[83] S. Nishizaki, Y. Maeno, S. Farner, S. Ikeda, T. Fujita, *Evidence for unconventional superconductivity of Sr_2RuO_4 from specific heat measurements*, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 560 (1998).

[84] T. Ohmi, K. Machida, *Nonunitary superconducting state in UPt_3*, Phys. Rev. Lett. **71**, 625 (1993).

[85] K. Machida, M. Ozaki, T. Ohmi, *Odd-Parity Pairing Superconductivity under Tetragonal Symmetry -Possible Application to Sr_2RuO_4-*, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 3720 (1996).

[86] M. Sigrist, M. E. Zhitomirski, *Pairing Symmetry of the Superconductor Sr_2RuO_4*, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 3452 (1996).

[87] S. NishiZaki, Y. Maeno, Z. Q. Mao, *Changes in the Superconducting state of Sr_2RuO_4 under Magnetic Fields Probed by Specific Heat*, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 572 (2000).

[88] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, Z. Q. Mao, Y. Mori, Y. Maeno, *Anisotropic Superconducting Gap in the Spin-Triplet Superconductor Sr_2RuO_4: Evidence from a Ru-NQR Study*, Phys. Rev. Lett. **84**, 5387 (2000).

[89] K. Miyake, O. Narikiyo, *Model for unconventional superconductivity of Sr_2RuO_4: Effect of impurity scattering on time-reversal breaking triplet pairing with a tiny gap*, Phys. Rev. Lett. **83**, 1423 (1999).

[90] M. A. Tanatar, M. Suzuki, S. Nagai, Z. Q. Mao, Y. Maeno, T. Isiguro, *Anisotropy of Magnetothermal Conductivity in Sr_2RuO_4*, Phys. Rev. Lett. **86**, 2649 (2001).

[91] K. Izawa, H. Takahashi, H. Yamaguchi, Y. Matsuda, M. Suzuki, T. Sasaki, T. Fukase, Y. Yoshida, R. Settai, Y. Onuki, *Superconducting Gap Structure of Spin-Triplet Superconductor Sr_2RuO_4 studied by Thermal Conductivity*, Phys. Rev. Lett. **86**, 2653 (2001).

[92] I. Bondale, B. D. Yanoff, M. B. Salamon, D. J. V. Harlingen, E. M. E. Chia, Z. Q. Mao, Y. Maeno, *Temperature Dependence of the Penetration Depth in Sr_2RuO_4: Evidence for Nodes in the Gap Function*, Phys. Rev. Lett. **85**, 4775 (2000).

[93] C. Lupien, W. A. MacFarlane, C. Proust, L. Taillefer, Z. Q. Mao, Y. Maeno, *Nodal Structure of the Superconducting Gap in Sr_2RuO_4 by Ultrasound Attenuation*, cond-mat/0101319 (2001).

[94] C. Bruder, *Andreev scattering in anisotropic superconductors*, Phys. Rev. B **41**, 4017 (1990).

[95] L. Y. L. Shen, J. M. Rowell, *Zero-Bias Tunneling Anomalies-Temperature, Voltage, and Magnetic Field Dependence*, Phys. Rev. **165**, 566 (1968).

[96] C. Honerkamp, M. Sigrist, *Andreev Reflection in Unitary and Non-Unitary Triplet States*, J. Low Temp. Phys. **111**, 895 (1998).

[97] M. Yamashiro, Y. Tanaka, S. Kashiwaya, *Theory of tunneling spectroscopy in superconducting Sr_2RuO_4*, Phys. Rev. B **56**, 7874 (1997).

[98] T. M. Rice, M. Sigrist, *Sr_2RuO_4: an electric analogue of ^3He?*, J. Phys.: Condens. Matter **7**, L643 (1995).

[99] G. Basakaran, *Why is Sr_2RuO_4 not a high T_c superconductor? Electron correlation, Hund's coupling and p-wave instability*, Physica B **223 & 224**, 490 (1996).

[100] A. L. Leggett, *A theoretical description of the new phases of liquid ^3He*, Rev. Mod. Phys. **47**, 331 (1975).

[101] T. C. Gibb, R. Greatrex, N. N. Greenwood, D. C. Puxley, K. G. Snowdon, *A study of the magnetic superexchange interactions in the solid-solution series $Ca_xSr_{1-x}RuO_3$ by ruthenium-99 Mössbauer spectroscopy*, J. Solid State Chem. **11**, 17 (1974).

[102] L. J. Buchholtz, G. Zwicknagl, *Identification of p-wave superconductors*, Phys. Rev. B **23**, 5788 (1981).

[103] M. Fogelström, D. Rainer, J. A. Sauls, *Tunneling into Current-Carrying Surface States of High-T_c Superconductors*, Phys. Rev. Lett. **79**, 281 (1997).

[104] M. Fogelström, F. Laube, G. Goll, H. v. Löhneysen, F. Lichtenberg, *Probing superconductivity in Sr_2RuO_4 by point-contact spectroscopy*, Physica B **284-288**, 537 (2000).

[105] G. Eilenberger, *Transformation of Gorkov's Equation for Type II Superconductors into Transport-Like Equations*, Z. Phys. **214**, 195 (1968).

[106] I. I. Mazin, D. J. Singh, *Ferromacnetic spin fluctuation induced superconductivity in Sr_2RuO_4*, Phys. Rev. Lett. **79**, 733 (1997).

[107] J. W. Serene, D. Rainer, *The quasiclassical approach to superfluid ^3He*, Phys. Rep. **101**, 221 (1983).

[108] Y. N. Ovchinnikov, *Critical current of thin films for diffusive reflection from the wall*, JETP **29**, 853 (1969).

[109] F. Laube, G. Goll, H. v. Löhneysen, M. Fogelström, F. Lichtenberg, *Spin-triplet superconductivity in Sr_2RuO_4 probed by Andreev reflection*, Phys. Rev. Lett. **84**, 1595 (2000).

[110] M. Fogelström, persönliche Mitteilung.

[111] F. Laube, G. Goll, H. v. Löhneysen, F. Lichtenberg, *Point-Contact Spectroscopy on Sr_2RuO_4*, J. Low Temp. Phys. **117**, 1575 (1999).

[112] J. Lesueur, L. H. Greene, W. L. Feldmann, A. Inam, *Zero bias anomalies in $YBa_2Cu_3O_7$ tunnel junctions*, Physica C **191**, 325 (1992).

[113] L. Alff, H. Takashima, S. Kashiwaya, N. Terada, H. Ihara, *Spatially continuous zero-bias conductance peak on (110) $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ surfaces*, Phys. Rev. B **55**, R14757 (1997).

[114] M. Covington, M. Aprili, E. Paraoanu, L. H. Greene, F. Xu, J. Zhu, C. A. Mirkin, *Observation of Surface-Induced Broken Time-Reversal Symmetry in $YBa_2Cu_3O_7$ Tunnel Junctions*, Phys. Rev. Lett. **79**, 277 (1997).

[115] J. Y. T. Wei, N.-C. Yeh, D. F. Garrigus, M. Strasik, *Diretional Tunneling and Andreev Reflection on $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Single Crystals: Predominance of d-Wave Pairing Symmetry Verified with the Generalized Blonder, Tinkham, and Klapwijk Theory*, Phys. Rev. Lett. **81**, 2542 (1998).

[116] M. Aprili, E. Badica, L. H. Greene, *Doppler shift of the Andreev Bound States at the YBCO Surface*, Phys. Rev. Lett. **83**, 4630 (1999).

[117] Y. Hasegawa, K. Machida, M. Ozaki, *Spin-Triplet Superconductivity with Line Nodes in Sr_2RuO_4*, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 336 (2000).

[118] M. J. Graf, A. V. Balatsky, *Identifying the pairing symmetry in the Sr_2RuO_4 superconductor*, Phys. Rev. B **62**, 9697 (2000).

[119] T. Dahm, H. Won, K. Maki, *Models of Superconductivity in Sr_2RuO_4*, cond-mat/0006301 (2000).

[120] G. Goll, H. v. Löhneysen, I. K. Yanson, L. Taillefer, *Anisotropy of Point-Contact Spectra in the Heavy-Fermion Superconductor UPt_3*, Phys. Rev. Lett. **70**, 2008 (1993).

[121] G. Goll, C. Bruder, H. v. Löhneysen, *Andreev scattering in the anisotropic heavy-fermion superconductor UPt_3*, Phys. Rev. B **52**, 6801 (1995).

[122] T. Imai, A. W. Hunt, K. R. Thurber, F. C. Chou, *^{17}O NMR evidence for orbital dependent ferromagnetic correlations in Sr_2RuO_4*, Phys. Rev. Lett. **81**, 3006 (1998).

[123] T. Oguchi, *Electronic band structure of the superconductor Sr_2RuO_4*, Phys. Rev. B **51**, 1385 (1995).

[124] D. J. Singh, *Relationship of Sr_2RuO_4 to the superconducting layered cuprates*, Phys. rev. B **52**, 1358 (1995).

[125] Y. Sidis, M. Braden, P. Bourgers, B. Hennion, S. Nishizaki, Y. Maeno, Y. Mori, *Evidence for incommensurate spin fluctuations in Sr_2RuO_4*, Phys. Rev. Lett. **83**, 3320 (1999).

[126] D. F. Agterberg, T. M. Rice, M. Sigrist, *Orbital dependent superconductivity in Sr_2RuO_4*, Phys. Rev. Lett. **78**, 3374 (1997).

[127] M. E. Zhitomirsky, T. M. Rice, *Interband Proximity Effect and Nodes of Superconducting Gap in Sr_2RuO_4*, Phys. Rev. Lett. **87**, 057001 (2001).

[128] J. F. Annett, G. Litak, B. L. Györffy, K. I. Wysokinski, *Interlayer Coupling and p-wave Pairing in Strontium Ruthenate*, cond-mat/0109023 (2001).

[129] M. Eschrig, M. Fogelström, persönliche Mitteilung.

[130] P. Monthoux, D. J. Scalapino, *Self-Consisten $d_{x^2-y^2}$ Pairing in a Two-Dimensionl Hubbard Model*, Phys. Rev. Lett. **72**, 1874 (1994).

[131] R. Combescot, *The gap maximum of anisotropic superconductors*, Europhys. Lett. **43**, 701 (1998).

[132] R. Combescot, X. Leyronas, *A simple theory for high Δ/T_c ratio in d-wave superconductors*, cond-mat/0006296 (2000).

Danksagung

Es ist mir eine Freude mich an dieser Stelle bei den Personen zu bedanken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. H. v. Löhneysen für die Möglichkeit zu dieser Arbeit danken. Das mir entgegengebrachte Vertrauen in meine Arbeit und das stete Interesse am „Stand der Dinge“ haben mich immer motiviert.

Prof. Dr. I. K. Yanson danke ich dafür, dass er freundlicherweise das Korreferat übernommen hat.

Dr. G. Goll möchte ich ganz herzlich danken für die vielfältige und wertvolle Unterstützung, die ich von ihm im Laufe dieser Arbeit erfahren habe. Von Tipps und Hilfen auf experimentellem Gebiet über viele Diskussionen bis zur Durchsicht des Manuskripts gab es keinen Bereich, wo ich nicht von ihm profitieren konnte.

Bei Dr. M. Fogelström bedanke ich mich für die Diskussionen und geduldige Beantwortung der Fragen, die mein Verständnis von Punktkontakten an unkonventionellen Supraleitern entscheidend prägten. Ebenso ein Dankeschön an Dr. M. Eschrig, mit dem ich in der Schlussphase der Arbeit diskutieren konnte.

Für die Bereitstellung der Proben möchte ich mich bei Prof. Y. Maeno, Dr. F. Lichtenberg und Dr. T. Wolf bedanken.

Die mechanische Werkstatt unter Leitung von Herrn R. Dehm hat durch tatkräftige Unterstützung und oftmals schnelle Hilfe zum Gelingen der Arbeit beigetragen. Die Versorgung des Experiments mit flüssigem Helium funktionierte dank E. Bieringer immer reibungslos.

Andreas Faißt und Ralf Vollmer waren bei Computerproblemen immer gerne und schnell mit Lösungen bei der Hand, danke auch dafür.

Die Unterstützung von allen Seiten und das gute Arbeitsklima in der Gruppe gaben ein Umfeld in dem ich sehr gerne gearbeitet habe. Für die gemeinsame Zeit innerhalb und außerhalb des Labors danke ich Michael Burst, Andreas Faißt, Dr. Ralf Häußler, Ralf Haueisen, Frank Obermair, Maya Schöck, Dr. Oliver Stockert, Marc Uhlarz, Ralf Vollmer und den vielen anderen.

Diese Arbeit wurde von der DFG im Rahmen des Graduiertenkollegs „Anwendungen der Supraleitung“ finanziell unterstützt.