

Organische Supraleiter

Seminar 'Einführung in die Supraleitung'
Wintersemester 2012/13

Daniel Guterding

18. Januar 2013



Vorhersage organischer SL und deren Realisierung

- 1957 Entwicklung der BCS-Theorie als erste mikroskopische Theorie der Supraleitung
- 1964 schlägt William Little Mechanismus für Supraleitung in organischen Materialien mit $T_c \approx 2200$ K vor
- 1973 erstes molekulares Metall TTF-TCNQ (sog. *Ladungstransfersalz*), aber noch keine Supraleitung
- 1980 erster organischer Supraleiter $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ mit $T_c = 0,9$ K unter leichtem Druck von $p = 12$ kbar
- 1991 erster Fulleren-supraleiter K_3C_{60} mit $T_c = 18$ K
- 2010 erster Kohlenwasserstoffsupraleiter K_3Picen ebenfalls mit $T_c = 18$ K

Mechanismus

- Kernidee ist Nutzung des Isotopeneffekts der BCS-Supraleiter
- Sprungtemperatur hängt mit Kernmasse zusammen:
 $T_c \propto M^{-1/2}$
- verwende statt Gitterschwingungen elektronische Oszillationen
- Sprungtemperatur wächst etwa um Faktor 300 !

Modellsystem

- Kohlenstoffkette mit Doppelbindungen als leitfähiges Grundgerüst (Polyethin)
- polarisierbare Seitengruppen bilden Medium für elektronische Oszillationen
- entlang der Kohlenstoffkette propagierende Elektronen polarisieren Seitengruppe

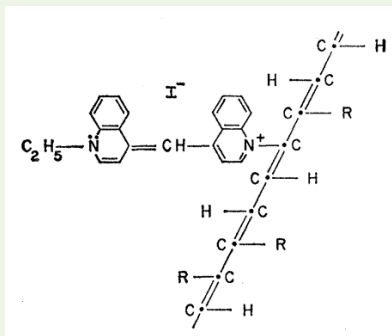


Abbildung: W. Little, Phys. Rev. 134, S. A1416–A1424 (1964)

Wirkung

- vorgeschlagener Mechanismus konnte bis heute nicht experimentell beobachtet werden
- dennoch wichtiger An Schub für physikalische Forschung an organischen Materialien

Charakterisierung

- Kristalle aus organischen Molekülen
- zusammengesetzt aus Elektronendonator und Elektronenakzeptor
- Grundbausteine sind Modifikationen des TTF (Tetrathiafulvalen) als Donor-Moleküle
- elektronische Klassifizierung in Quasi-1D- und Quasi-2D-Materialien möglich
- hohe Sensitivität gegenüber Druck

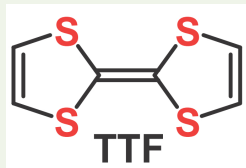


Abbildung: G. Saito und Y. Yoshida, The Chemical Record 11, S. 124-145 (2010)

Quasi-1D-Materialien: Bausteine

- wichtigste Donatoren sind TMTTF (Tetramethyltetrathiafulvalen) und TMTSF (Tetramethyltetraselenfulvalen)
- Akzeptoren müssen Donormoleküle leicht oxidieren können, einfachstes Beispiel: Br
- Verhältnis Donor:Akzeptor in der Regel 2:1, z.B. $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$
- supraleitende Sprungtemperaturen $T_c < 3\text{K}$ abhängig vom Akzeptor

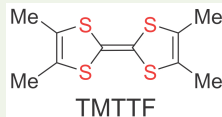


Abbildung: G. Saito und Y. Yoshida, The Chemical Record 11, S. 124-145 (2010)

Quasi-1D-Materialien: Struktur

- Stapel von Donormolekülen (blau)
- π -Orbitale der S- bzw. Se-Atome dehnen sich senkrecht zur Stapelrichtung aus und erzeugen Überlapp zwischen Donormolekülen
- Akzeptormoleküle (rot) wirken isolierend, daher stark anisotrope Leitfähigkeit
- Druck erhöht Dimensionalität

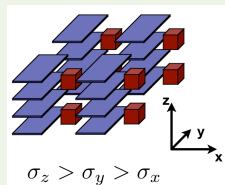


Abbildung: J. Müller, ChemPhysChem 12, S. 1222-1245 (2011)

Supraleitung in Ladungstransfersalzen

Quasi-1D-Materialien: T-p-Phasendiagramm

- $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ und $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ besitzen gemeinsames Phasendiagramm
- chemische Substitution ist äquivalent zu hydrostatischem Druck
- Supraleitung tritt nur mit erhöhter Dimensionalität auf, Peierls-Übergang muss unterdrückt werden

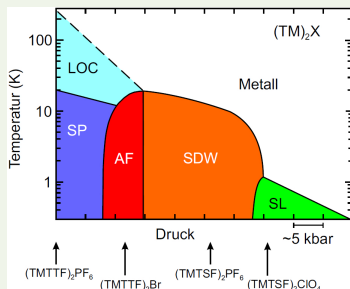


Abbildung: J. Wosnitza, Physikalische Blätter 56, Nr. 4, S. 41 (2000)

Supraleitung in Ladungstransfersalzen

Quasi-1D-Materialien: Peierls-Übergang

- 1D-Metall ist instabil gegenüber Gitterverzerrung
- fasse benachbarte Atome zu Dimer zusammen, Brillouin-Zone halbiert sich, Isolator entsteht
- Energieabsenkung für Elektronen muss Energieverlust durch kleineren Atomabstand überkompensieren
- analoge Argumentation mit Absenkung magnetischer Energie für 1D-Heisenberg-Kette ergibt Spin-Peierls-Zustand

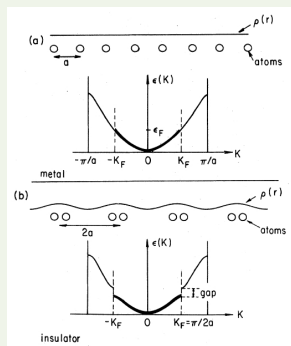


Abbildung: G. Grüner, Rev. Mod. Phys. 60, Nr. 4, S. 1129-1181 (1988)

Supraleitung in Ladungstransfersalzen

Quasi-1D-Materialien: Spindichtewelle

- Peierls-Zustand ist 1D-Spezialfall einer Ladungsdichtewelle
- bei Spindichtewelle sind Ladungsträger zusätzlich nach Spins separiert
- k_F entspricht nicht notwendigerweise einem Abstand auf dem Gitter
- falls doch liegt ein Antiferromagnet vor

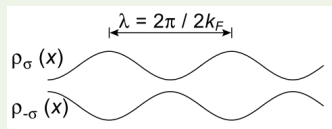
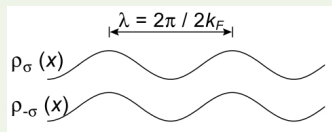


Abbildung: N. Toyota, M. Lang, und J. Müller, Low-Dimensional Molecular Metals (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007)

Quasi-1D-Materialien: Mott-Hubbard-Isolator

- Hubbard-Hamiltonian:

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\sigma} \left(t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \text{h.c.} \right) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

- enthält vermutlich relevante Physik für Hoch- T_c -Supraleiter, mit Erweiterungen auch für organische Supraleiter anwendbar
- t_{ij} sind Elemente der Hüpfmatrix auf dem Gitter
- U ist die Coulombabstoßung auf jedem Gitterplatz
- für große Werte von U/t erfolgt Metall-Isolator-Übergang
- anschaulich: Elektronen spüren gegenseitige Anwesenheit stark und möchten sich daher möglichst gleichmäßig verteilen
- Folge: Leitfähigkeit wird unterdrückt obwohl wegen teilweise gefüllter Bänder ein Metall vorliegen sollte

Quasi-1D-Materialien: Supraleitende Phase

- starke Typ-2-Supraleiter, GL-Parameter $\kappa \approx 500$
- senkrecht zu Akzeptorschicht GL-Kohärenzlänge von $\xi \approx 2,5$ nm, parallel bis zu 70 nm
- London-Eindringtiefe bis zu $\lambda \approx 40$ μ m
- kritische Felder stark anisotrop, maximale Unterdrückung der SL senkrecht zu Akzeptoren

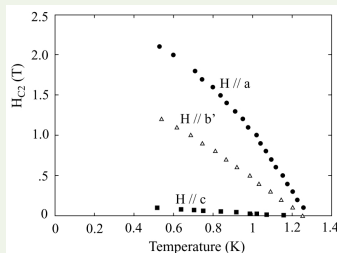


Abbildung: $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$
aus N. Toyota, M. Lang, und J. Müller, Low-Dimensional Molecular Metals (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007)

Quasi-2D-Materialien: Bausteine

- wichtigster Donor ist BEDT-TTF (Bisethyldithio-tetrathiafulvalen), abgekürzt ET
- Donor-Akzeptor-Verhältnis 2:1
- bisher mehr als 65 Supraleiter durch Variation der Akzeptoren
- Substitution von ^1H durch ^2H ermöglicht Feineinstellung von T_c
- höchste supraleitende Sprungtemperatur unter Normaldruck: $T_c = 12,3\text{ K}$ ($\kappa\text{-(d}_8\text{-ET)}_2\text{Cu(CN)[N(CN)}_2\text{]}$)
- unter Druck: $T_c = 14,2\text{ K}$ bei $p = 8,2\text{ GPa}$ ($\beta'\text{-(ET)}_2\text{ICl}_2$)

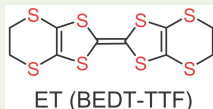


Abbildung: G. Saito und Y. Yoshida, The Chemical Record 11, S. 124-145 (2010)

Quasi-2D-Materialien: Struktur

- mit α , β , κ , etc. wird relative Anordnung der Donoren bezeichnet
- κ -Struktur bringt interessante Materialien hervor: Supraleiter mit $T_c > 10$ K, aber auch Magnete ohne Ordnung ('Spin-Liquid')

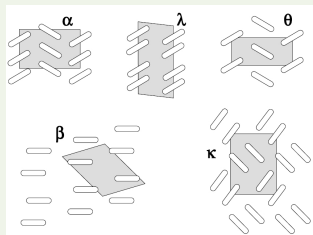


Abbildung: N. Toyota, M. Lang, und J. Müller, Low-Dimensional Molecular Metals (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007)

Quasi-2D-Materialien: Struktur

- Donor- und Akzeptormoleküle sind in Lagen angeordnet
- Lagen von Akzeptormolekülen (rot) wirken isolierend
- hohe Leitfähigkeit in der Ebene der Donormoleküle (blau)
- ET-Moleküle sind flach bis auf Ethylgruppen an den Enden

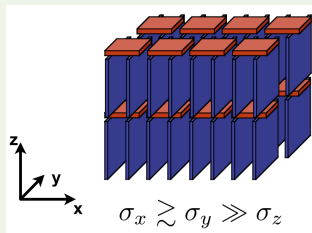


Abbildung: J. Müller,
ChemPhysChem 12, S.
1222-1245 (2011)

Supraleitung in Ladungstransfersalzen

Quasi-2D-Materialien: T-p-Phasendiagramm

- gemeinsames Phasendiagramm für κ -(ET)₂X-Familie
- $p \approx 300$ bar genügt für Isolator-Supraleiter-Übergang

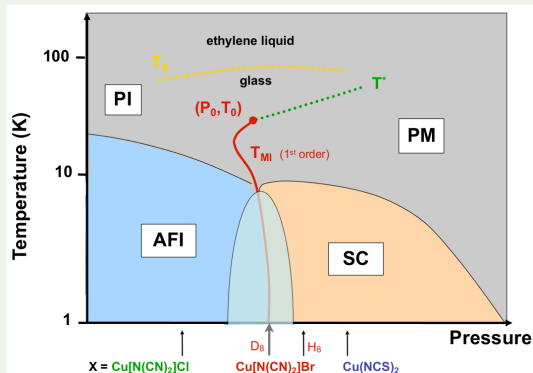


Abbildung: J. Müller, ChemPhysChem 12, S. 1222-1245 (2011)

Quasi-2D-Materialien: Supraleitende Phase

- starke Typ-2-Supraleiter, Ginsburg-Landau-Parameter κ zwischen 10 und 300
- Kohärenzlängen senkrecht zu Donorlagen (0,3 bis 0,7 nm) deutlich kleiner als deren Abstand (1,5 nm)
- interner Josephson-Effekt, nachgewiesen durch Resonanz von Mikrowellenstrahlung
- starke Anisotropie in den kritischen Feldern
- Symmetrie des Ordnungsparameters auf s- oder d-Wellensymmetrie eingeschränkt (Spin-Singlet)
- Isotopeneffekt für Ersetzung von C- und S-Atomen

Fullerene

- Supraleitung entsteht erst durch Dotierung mit K, Cs oder Rb zu A_3C_{60}
- bisher BCS-artige Supraleitung angenommen, u.A. wegen Isotopeneffekt
- Cs_3C_{60} kann in fcc- und bcc-Struktur synthetisiert werden
- beide Strukturen zeigen unter Druck Supraleitung mit $T_c = 35$ K bzw. 38 K
- bei Normaldruck und tiefen Temperaturen sind beide Strukturen Mott-Hubbard-Isolatoren

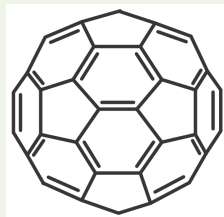


Abbildung: G. Saito und Y. Yoshida, *The Chemical Record* 11, S. 124-145 (2010)

Picen

- Supraleitung durch Dotierung mit K oder Rb
- erste Experimente zeigen Metall-Supraleiter-Übergang bei Normaldruck
- supraleitender Volumenanteil $< 15\%$
- kürzlich Hinweise auf Mott-Isolator für ganzzahlige Dotierungen $x = 1, 2, 3$ in K_x Picen
- noch zu wenige experimentelle Daten

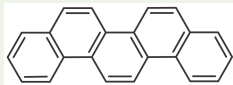















Abbildung: G. Saito und Y. Yoshida, *The Chemical Record* 11, S. 124-145 (2010)

-  N. Toyota, M. Lang und J. Müller, Low-Dimensional Molecular Metals (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007)
-  J. Müller, ChemPhysChem 12, S. 1222-1245 (2011)
-  G. Saito und Y. Yoshida, The Chemical Record 11, S. 124-145 (2010)
-  W. Little, Phys. Rev. 134, S. A1416–A1424 (1964)
-  G. Grüner, Rev. Mod. Phys. 60, Nr. 4, S. 1129-1181 (1988)
-  J. Wosnitza, Physikalische Blätter 56, Nr. 4, S. 41 (2000)
-  S. Blundell, Magnetism in Condensed Matter (Oxford University Press, 2010)
-  Y. Iwasa, Nature 466, S. 191f (2010)

-  A. Ganin et al., Nature 466, S. 221-225 (2010)
-  M. Rosseinsky und K. Prassides, Nature 464, S. 39-41 (2010)
-  R. Mitsuhashi et al., Nature 464, S. 76-79 (2010)
-  A. Ruff et al., <http://arxiv.org/abs/1210.4065>
-  B. Powell und R. McKenzie, Rep. Prog. Phys. 74, S. 1-60 (2011)