

# Tunnelingvisie op ijzerhoudende supergeleiders

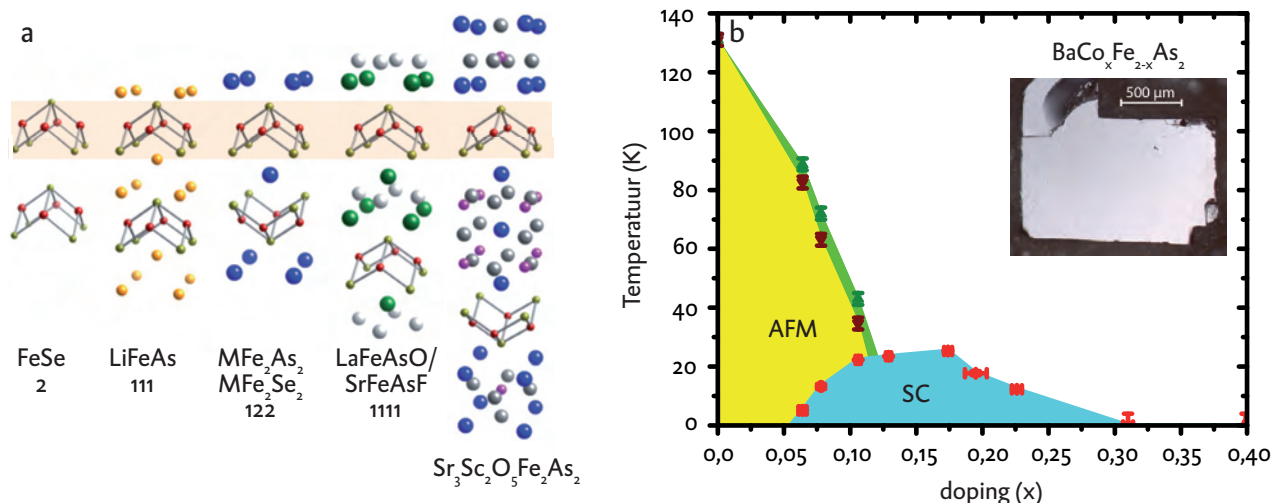
Een van de grote vraagstukken in de hedendaagse fysica is waarom sommige materialen tot bijzonder hoge temperatuur blijven supergeleiden. De recente ontdekking van ijzerhoudende supergeleiders met relatief hoge overgangstemperaturen bracht een nieuwe golf van onderzoek teweeg in de hoop op een doorbraak in dit probleem. Aan de hand van metingen met een scanning tunnelmicroscop wordt een tipje van de sluier opgelicht van wat deze ijzerhoudende supergeleiders in petto hebben. Freek Massee

82

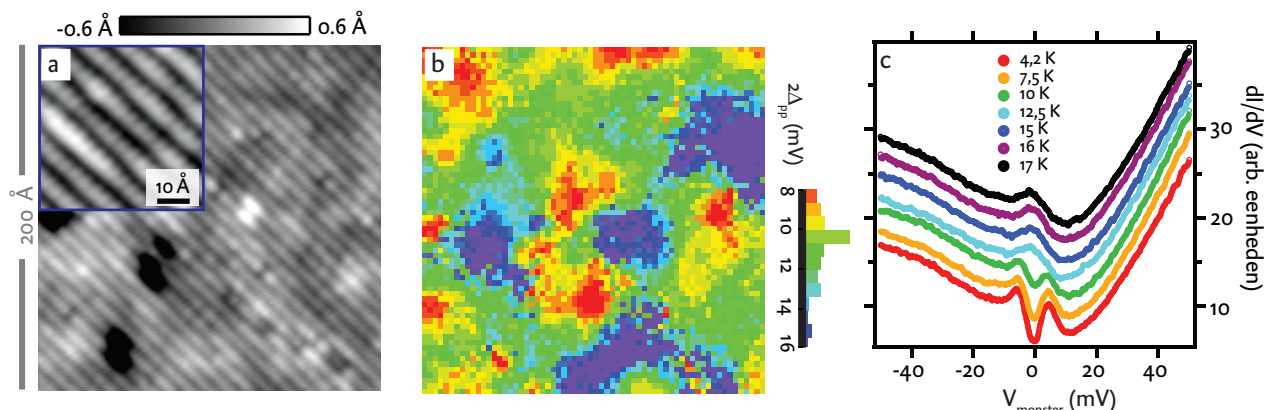
Supergeleiding, de eigenschap om de elektrische weerstand volledig te verliezen en een perfecte diamagneet te worden, is in 2011 honderd jaar geleden ontdekt. Over de jaren zijn talloze materialen gevonden die deze eigenschap vertonen, waar dankbaar gebruik van wordt gemaakt in bijvoorbeeld extreem gevoelige sensoren, de opwekking van grote magneetvelden in MRI-scanners, enzovoorts. De ontdekking in de jaren 1980 van koperoxidematerialen die bij relatief hoge temperatuur nog supergeleidend zijn, deed hopen dat supergeleiding bij kamertemperatuur wellicht mogelijk zou

zijn. Opvallend is dat het mechanisme van de supergeleiding in deze koperoxiden na tientallen jaren nog steeds niet goed begrepen is. Begin 2008 ontdekte een Japanse onderzoeksgroep een nieuwe supergeleider met een relatief hoge overgangstemperatuur [1]. Dit nieuwe materiaal bevat ook nog eens ijzer, een element dat normaal gesproken dodelijk is voor de supergeleiding. Wellicht is dit materiaal de sleutel tot het begrip van supergeleiding bij hoge temperatuur en de ontwikkeling van stoffen met nog hogere overgangstemperaturen. Binnen korte tijd werd over de

hele wereld gezocht naar varianten op deze supergeleider. Tot nu toe heeft deze zoektocht geleid tot vijf groepen van verwante materialen, met een hoogste overgangstemperatuur van 55 K [2]. Alle groepen ijzerhoudende supergeleiders hebben een gelaagde structuur met lagen ijzer en arseen (een element uit de pnictogen-groep, vanwaar de gangbare naam ijzerpnictiden voor deze materialen) of ijzer en seleen (ook wel ijzer-chalcogenide genoemd), zie figuur 1a. Net als de koperoxiden moeten de ijzerhoudende supergeleiders gedoteerd worden om supergeleidend te worden. Bijvoor-



**Figuur 1** a) Kristalstructuren van de verschillende groepen ijzerhoudende supergeleiders (naar [2]). b) Fasediagram van BaCo<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>As<sub>2</sub> met in de inzet een voorbeeld van een kristal.



**Figuur 2** a) Atomair opgeloste  $(2 \times 1)a_0$ -structuur van  $\text{BaCo}_x\text{Fe}_{2-x}\text{As}_2$ . De afzonderlijke atomen zijn goed te zien in de inzet. b) De ruimtelijke verdeling van de piek-piekafstand in de tunnelspectra gemeten bij 4,2 K op hetzelfde gebied. De kloof verdwijnt bij de overgangstemperatuur zoals te zien is in c): het is daadwerkelijk de supergeleidende energiekloof.

beeld in de zogenoemde  $122$ -groep (genoemd naar de verhouding van elementen Ba, Fe en As) kunnen kobaltatomen de plaats innemen van Fe-atomen. Met stijgende Co-concentratie zal de overgangstemperatuur eerst toenemen en daarna weer dalen, zoals is weergegeven in het fasediagram in figuur 1b. Karakteristiek voor de ijzerhoudende supergeleiders is dat kobalt niet de enige bruikbare dotering is, maar dat er talloze andere mogelijkheden zijn, zoals nikkel als vervanging voor ijzer, fosfor voor arseen, kalium voor barium, enzovoorts.

Hand in hand met de zoektocht naar nieuwe Fe-As-supergeleiders begon ook een intensieve theoretische en experimentele inspanning om het mechanisme van supergeleiding in deze materialen te verklaren – onder meer door de gelijkenissen en verschillen met de cupraten vast te stellen. In Nederland ontstond een door FOM ondersteunde samenwerking tussen experiment in Amsterdam en theorie in Leiden (Jeroen van den Brink, nu bij IFW Dresden). De in Amsterdam uitgevoerde metingen van de elektronische structuur van  $\text{BaCo}_x\text{Fe}_{2-x}\text{As}_2$  met scanning tunnellingmicroscopie (STM) en scanning tunnelspectroscopie (STS) worden hier beschreven. In het verleden hebben STM en STS sterk bijgedragen aan het begrip van hoge-temperatuursupergeleiding in de koperoxiden. Voorwaarde hiervoor is een gedegen kennis van de oppervlaktestructuur: wat precies is de aard van de toplaag van een monster? De kennis van het oppervlak maakt het mogelijk om belangrijke metingen uit te voeren van de supergeleidende energiekloof als functie van de locatie op het oppervlak en van de temperatuur.

### Het oppervlak

De buitengewoon hoge resolutie van een scanning tunnellingmicroscop maakt het mogelijk een schoon oppervlak op atomaire schaal in kaart te brengen. Om een schoon oppervlak van complexe kristalstructuren als  $\text{BaCo}_x\text{Fe}_{2-x}\text{As}_2$  te krijgen, dient een monster eerst opengebroukt te worden; dit proces wordt klieven genoemd. Gelaagde materialen klieven tussen de twee vlakken die het zwakst met elkaar gebonden zijn. In de ijzerpniciden zijn de ijzer- en arseenvlakken sterk gebonden en dus blijft voor de  $122$ -materialen een breuk tussen de arseen- en bariumlaag of in de bariumlaag over. De vraag is nu welke van deze twee mogelijkheden er daadwerkelijk plaatsvindt en hoe het zo verkregen oppervlak zich manifesteert: trekt het zich niets aan van de plotselinge breuk of reconstrueert het zich?

Het blijkt dat er een grote variatie zit in de oppervlaktestructuur na klieven [3], waarbij een hoofdrol weggelegd is voor combinaties van een regelmatig ‘schaakbordpatroon’ met atoomaafstanden van  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})a_0$  en een gestreept  $(2 \times 1)a_0$  patroon (zie figuur 2a), waar  $a_0$  de roosterparameter van de barium- en arseenlagen is. Deze structuren worden gevormd, doordat de bij het klieven gesplitste bariumlaag over de twee nieuw verkregen oppervlakken verdeeld wordt. Deze conclusie wordt ondersteund door data verkregen via lage-energie-elektronendiffractie (LEED), waarmee de volledige structuur van de bovenste paar lagen is bepaald. Uit deze data volgt ook dat de eerste As- en Fe-lagen licht vervormd zijn ten opzichte van de lagen in de bulk [4].

### Nanoschaalvariaties in de supergeleidende energiekloof

De volgende stap is de studie van de elektronische eigenschappen van de supergeleider. De karakteristieke signatuur van een supergeleider is de zogeheten energiekloof,  $2\Delta$  (zie kader Tunnelen in een supergeleider). Dit is de energie die nodig is om een elektron uit een Cooperpaar te verwijderen. In een tunnelexperiment wordt de afstand tussen de coherentiepieken bij positieve en negatieve energie,  $2\Delta_{pp}$ , genomen als maat voor deze kloof. Door spectra over een groot gebied te nemen kan de ruimtelijke verdeling van de energiekloof bekeken worden. Voor zuivere conventionele supergeleiders – die zich door de Bardeen-Cooper-Schrieffertheorie laten beschrijven – is de energiekloof onafhankelijk van de positie op het oppervlak. Zoals figuur 2b toont, is dit niet het geval op de ijzerhoudende supergeleider. Sterker nog, de kloof kan bijna een factor twee verschillen over slechts enkele nanometers af-

**Freek Massee (1983)** studeerde natuurkunde aan de UvA. In 2011 promoveerde hij er op zijn onderzoek met scanning tunnellingmicroscopie naar de eigenschappen van ijzerhoudende supergeleiders en kolossale weerstandsmanganieten, onder supervisie van promotoren Jeroen Goedkoop en Mark Golden. Na zijn promotie heeft hij een halfjarig FOM-valorisatieproject op de UvA gedaan in samenwerking met ASML. Sinds 2012 is hij postdoc in Cornell in de groep van J. C. Séamus Davis.

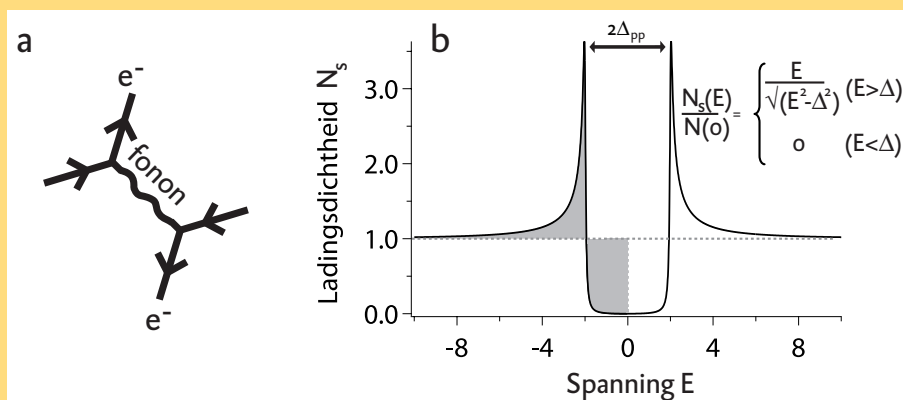


f.massee@cornell.edu

## Tunnelen in een supergeleider

Supergeleiders zijn bijzonder omdat de elektronen zogeheten Cooperparen vormen, en zodoende ongevoelig worden voor lichte verstoringen, bijvoorbeeld botsingen met atomen. Voor conventionele supergeleiders die door de Bardeen-Cooper-Schrieffertheorie worden beschreven, komt deze aantrekkende interactie tot stand door bemiddeling van roostertrillingen (fononen). Figuur 3a geeft dit proces, waar een fonon wordt uitgewisseld door twee elektronen, schematisch weer. In onconventionele supergeleiders komt de aantrekkende interactie tussen elektronen door iets anders dan fononen tot stand, bijvoorbeeld door spinfluctuaties. Omdat de supergeleidende toestand een lagere energie heeft, zal het energie kosten om deze paren vervolgens weer uit elkaar te halen. In een STM-experiment, waar afzonderlijke elektronen door het vacuüm

van de supergeleider naar de naald tunnelen, is er dus een eindige energie nodig om een tunnelstroom tot stand te brengen. Dit heeft een karakteristiek tunnelspectrum voor spectroscopie op supergeleiders tot gevolg, zoals in figuur 3b is weergegeven. Waar de ladingsdichtheid ( $N_s$ ) in de niet-supergeleidende toestand constant is als functie van energie, zullen door paarvorming de toestanden van het Fermi-niveau weg worden geschoven. Het energievverschil tussen de zo ontstane twee pieken in het spectrum is de bindingsenergie van het Cooperpaar,  $2\Delta$ .



**Figuur 3** a) Paarvorming door interactie met het rooster leidt tot pieken bij  $\pm\Delta_{pp}$  in het tunnelspectrum (b).

stand. Interessant om op te merken is dat de variatie in energiekloof niet direct gecorreleerd is met de atomaire structuur van het oppervlak. Dit lijkt erop te wijzen dat het oppervlak weinig invloed heeft op de meting. De vraag is nu hoe er zo een grote variatie in energiekloof kan zijn op afstanden die amper groter zijn dan de coherentielengte van de supergeleider.

### Pseudogap?

Een vergelijkbare ruimtelijke variatie in energiekloof is gezien in de cupraten. Daar, echter, bleek de kloof niet alleen de supergeleidende energiekloof te zijn, maar een andere, zogeheten pseudogap. Over de precieze relatie tussen de pseudogap en supergeleiding in de cupraten wordt nog intensief gediscussieerd [5]. In ieder geval staat vast dat deze pseudogap niet verdwijnt bij de overgangstemperatuur, maar in sommige gevallen tot ver daarboven aanwezig is. De aangewezen test om te kijken of de kloof – of sommige waarden daarvan – in de ijzerhoudende supergeleiders ook een pseudogap is of de supergeleidende energiekloof, is de temperatuurafhankelijkheid van de kloof experimenteel te bepalen.

### Temperatuurafhankelijkheid

De standaard monstertemperatuur in onze STM is 4,2 K, ver onder de supergeleidende overgangstemperatuur (14-22 K, afhankelijk van de kobaltconcentratie). Na eerst bij lage temperatuur een ruimtelijke map van de energiekloof te hebben gemaakt, hebben we spectrale mappen op exact hetzelfde gebied gemeten voor toenemende temperatuur tot boven de overgangstemperatuur. Zodoende is voor energiekloofen van alle grootten (binnen het door ons gemeten energiebereik) de temperatuurevolutie bepaald. Het blijkt dat alle kloofen op of rond de bulk overgangstemperatuur verdwenen zijn (zie figuur 2c): het zijn dus allemaal daadwerkelijk supergeleidende kloofen en geen pseudogaps. Nu de variatie in  $2\Delta_{pp}$  in de tunnelspectra daadwerkelijk een variatie van de supergeleidende energiekloof blijkt te zijn, blijft de vraag waar deze vandaan komt. Zoals gezegd is een kleine hoeveelheid van de ijzeratomen door kobaltatomen vervangen om het materiaal supergeleidend te krijgen. In normale supergeleiders kan een kleine hoeveelheid onzuiverheden de supergeleiding behoorlijk dwarszit-

ten: een paar procent magnetische onzuiverheden in niobium onderdrukt de supergeleiding. Het is derhalve uiterst verrassend dat de relatief grote concentraties onzuiverheden in de ijzerhoudende supergeleiders de supergeleiding niet onderdrukken – ze zijn zelfs nodig om supergeleiding te krijgen. Mogelijkerwijs zijn het ook deze onzuiverheden die door verstrooiingsprocessen of juist toegenomen paarvorminginteractie de variatie in de supergeleidende energiekloof veroorzaken. Met concentratieafhankelijke studies en door gebruik te maken van verschillende elementen als ‘extra’ atomen, bijvoorbeeld ook door arseen door fosfor en ijzer door ruthenium te vervangen, proberen we hier nu meer inzicht in te krijgen. Samenvattend, in de drie jaar dat de ijzerhoudende supergeleiders zijn ontdekt, hebben we veel geleerd. Ten eerste begrijpen we hoe het oppervlak van deze materialen zich gedraagt. Daardoor is de weg gebaad voor een correcte interpretatie van oppervlak-tegevoelige studies als scanning tunnellingmicroscopie en -spectroscopie, en hoekopgeloste foto-emissie. Hiermee is vervolgens onder meer de superge-

## Multiband supergeleiding

Al snel na de ontdekking van de ijzerhoudende supergeleiders stond vast dat er zich meerdere banden aan het Fermi-niveau bevinden. In principe kunnen al deze banden met zichzelf en/of onderling supergeleidende paarvorminginteractie hebben, maar er kunnen ook banden zijn die hieraan niet meedoen. Uit hoekopgeloste foto-emissiemetingen blijkt dat waarschijnlijk alle banden paarvorming vertonen, maar dat er twee verschillende energiekloven zijn voor de verschillende banden. Een extreem lokale techniek als STM/S zal over al deze banden middelen met een bepaald (a priori onbekend) gewicht voor elke band. In onze metingen lijken we voornamelijk gevoelig te zijn voor de grote energiekloof, terwijl bijvoorbeeld optische spectroscopie gevoeliger is voor de kleinere. Het

samenspel tussen de verschillende banden met verschillende energiekloven kan behoorlijk ingewikkeld worden, met verstrooiingsprocessen tussen de banden onderling (*interband scattering*), maar ook verstrooiing binnen een enkele band (*intraband scattering*). Daarbij komt ook nog eens dat het teken van de ordeparameter van de verschillende banden hoogstwaarschijnlijk verschilt, waardoor magnetische en niet-magnetische onzuiverheden een ander effect hebben op de verschillende verstrooiingsprocessen. Hoe dit zich vervolgens uit op uiterst lokale schaal rondom een enkele onzuiverheid en of deze processen de grote ruimtelijke variatie in de energiekloof kunnen verklaren, onderzoeken we momenteel.

leidende energiekloof op ruimtelijk atomaire schaal opgelost. De geobserveerde variatie in deze kloof – die aan de hand van temperatuurafhankelijke metingen daadwerkelijk de supergeleidende kloof bleek te zijn – lijkt een zeer lokaal effect van de dopingatomen die nodig zijn om supergeleiding tot stand te brengen. Dit verschijnsel zal zeker meer inzicht in het mechanisme van supergeleiding in deze materia-

len verschaffen. Door deze zeer lokale tunneldata te combineren met theoretische berekeningen, hoekopgeloste foto-emissie- en optische reflectiedata van dezelfde kristallen, wordt momenteel geprobeerd een allesomvattende theorie voor supergeleiding in deze materialen te construeren.

### Referenties

1 Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano en

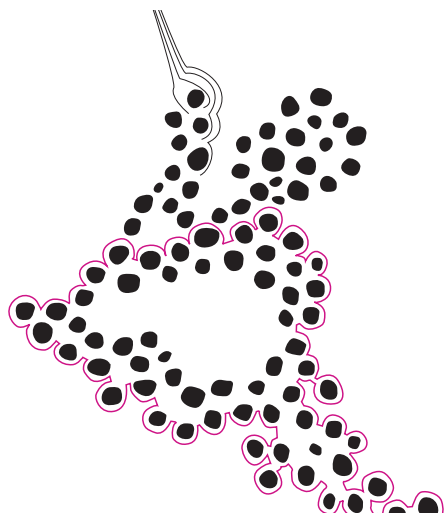
H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3296.

2 J. Paglione en R. L. Greene, *Nature Physics* **6** (2010) 645.

3 F. Massee, S. de Jong, Y. Huang, J. Kaas, E. van Heumen, J. B. Goedkoop en M. S. Golden, *Phys. Rev. B* **80** (2009) 140507(R).

4 E. van Heumen, J. Vuorinen, K. Koepf, F. Massee, Y. Huang, M. Shi, J. Klei, J. B. Goedkoop, M. Lindroos, J. van den Brink en M. S. Golden, *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011) 027002.

5 D. van der Marel en M. S. Golden, *Nature Physics* **7** (2011) 377.



The University of Twente. We stand for life sciences and technology. High tech and human touch. Education and research that matter. New technology which drives change, innovation and progress in society. With 9.300 students and 3.300 employees, the University of Twente is the only campus university in the Netherlands; divided over six faculties we provide more than fifty educational programmes. The University of Twente has a strong focus on personal development and talented researchers are given scope for carrying out pioneering research.

## TENURE TRACK POSITION IN APPLICATIONS OF NOVEL ELECTRONIC MATERIALS

As part of our Interfaces and Correlated Electron Systems research cluster (ICE) - embedded in the MESA+ Institute for Nanotechnology and the Faculty of Science and Technology - you will lead an independent research effort in areas that complement and enhance the cluster's existing activities, especially oriented towards novel applications of electronic materials. Possible research directions of interest are new inorganic materials and devices for energy harvesting, novel concepts for low-power information processing, and sensitive sensing devices.

We are looking for candidates with an outstanding research track record in advanced materials research, compelling ideas for application-oriented research based on novel materials and/or devices, affinity with the fundamental physics of electronic/magnetic materials and devices, the ability to communicate effectively and inspire students and co-workers, and the aptitude and drive to conduct exploratory, pioneering research.

More information? Please visit [www.utwente.nl/tnw/ice](http://www.utwente.nl/tnw/ice) or contact Prof. Hans Hilgenkamp, [h.hilgenkamp@utwente.nl](mailto:h.hilgenkamp@utwente.nl), tel. +31 53 489 28 06. Applications, including a CV, a research plan and contact information for 3 or more references, should be uploaded via [www.utwente.nl/vacatures/en](http://www.utwente.nl/vacatures/en). For more information about a tenure track please visit: [www.utwente.nl/hr/en/tenuretrack](http://www.utwente.nl/hr/en/tenuretrack).

UNIVERSITY OF TWENTE.

[WWW.UTWENTE.NL/VACANCIES](http://WWW.UTWENTE.NL/VACANCIES)