TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN

Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden

Untersuchung der elektronischen Oberflächeneigenschaften des stöchiometrischen Supraleiters LiFeAs mittels Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Dresden

vorgelegt von

Ronny Schlegel

geboren am 19.04.1980 in Erlabrunn

2014

Eingereicht am: 29.04.2014
Verteidigt am: 29.09.2014

1. Gutachter: Prof. Dr. Bernd Büchner
2. Gutachter: Prof. Dr. Clemens Laubschat

Die Dissertation wurde in der Zeit von Juli 2010 bis April 2014 im Institut für Festkörperphysik (IFF) des Institutes für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden (IFW) angefertigt.

Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit präsentiert die Ergebnisse einer Rastertunnelmikroskopiestudie an dem stöchiometrischen Supraleiter Lithium-Eisenarsenid (LiFeAs). Topographie- sowie Spektroskopieuntersuchungen an defektfreien Bereichen der Oberfläche zeigen eine Variation der Atompositionen in Abhängigkeit von der Tunnelspannung. Weiterhin wurde die Temperaturabhängigkeit der supraleitenden Energielücke untersucht. Dabei konnte die Signatur einer bosonischen Mode und damit eine Kopplung von Quasiteilchen beobachtet werden. Neben der Untersuchung defektfreier Oberflächen wurden auch Defekte und deren Einfluss auf die supraleitenden Eigenschaften analysiert. Es wurde dabei festgestellt, dass Defekte die supraleitende Energielücke ortsabhängig verändern. Die Defekte lassen sich aufgrund ihrer Symmetrie einer möglichen Gitterposition zuordnen. Eine detaillierte spektroskopische Untersuchung verschiedener Defekte zeigt deren Einfluss auf die Zustandsdichte der supraleitenden Quasiteilchen. Dabei stellt sich heraus, dass As-Defekte die supraleitende Energielücke erheblich beeinflussen. Fe-Defekte zeigen hingegen nur einen geringen Effekt. Für die Bestimmung der Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge ξ_{GL} wurden Messungen im Magnetfeld durchgeführt. Hierfür wird in dieser Arbeit eine geeignete Näherungsfunktion hergeleitet. Die Näherung der differentiellen Leitfähigkeit bei E_{F} in einem Flussschlauch erlaubt die Bestimmung einer Kohärenzlänge von $\xi_{\mathrm{GL}} = 3{,}9\,\mathrm{nm}$. Dies entspricht einem oberen kritischen Feld von 21 Tesla. Neben der Bestimmung von ξ_{GL} wird auch eine Analyse des Flussschlauch-Gitters durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass der Flussschlauch-Gitterabstand dem eines tetragonalen Gitters entspricht. Allerdings zeigt sich für Magnetfelder größer als 6 Tesla eine zunehmende Unordnung des Flussschlauch-Gitters, was auf eine stärker werdende Flussschlauch-Flussschlauch-Wechselwirkung hindeutet.

Abstract

This work presents scanning tunneling microscopy and spectroscopy investigations on the stoichiometric superconductor lithium iron arsenide (LiFeAs). To reveal the electronic properties, measurements on defect-free surfaces as well as near defects have been performed. The former shows a shift of atomic position with respect to the applied bias voltage. Furthermore, temperature dependent spectroscopic measurements indicate the coupling of quasiparticles in the vicinity of the superconducting coherence peaks.
LiFeAs surfaces influenced by atomic defects show a spacial variation of the superconducting gap. The defects can be characterized by their symmetry and thus can be assigned to a position in the atomic lattice. Detailed spectroscopic investigations of defects reveal

their influence on the quasiparticle density of states. In particular, Fe-defects show a small effect on the superconductivity while As-defects strongly disturb the superconducting gap. Measurements in magnetic field have been performed for the determination of the Ginzburg-Landau coherence length ξ_{GL}. For this purpose, a suitable fit-function has been developed in this work. This function allows to fit the differential conductance of a magnetic vortex at E_{F}. The fit results in a coherence length of $\xi_{\mathrm{GL}} = 3{,}9\,\mathrm{nm}$ which corresponds to an upper critical field of 21 Tesla. Besides measurements on a single vortex, investigation on the vortex lattice have been performed. The vortex lattice constant follows thereby the predicted behavior of a trigonal vortex lattice. However, for magnetic fields larger than 6 Tesla an increasing lattice disorder sets in, presumably due to vortex-vortex-interactions.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung **9**

2. Grundlagen **13**

2.1. Funktionsweise der Rastertunnelmikroskopie 13

2.2. Theoretische Grundlagen 14

2.3. Messmethoden 18

2.3.1. Topographie 18

2.3.2. Spektroskopie 19

2.3.3. Lock-In-Technik 22

2.3.4. Spektroskopiekarten 23

2.3.5. Karten differentieller Leitfähigkeit 25

2.4. Experimenteller Aufbau: Eintauch-RTM 27

3. Supraleitung **31**

3.1. Ginzburg-Landau-Theorie 32

3.2. Abrikosov-Flussgitter 35

3.3. ξ_{GL} - Bestimmung mittels RTS 35

3.4. BCS-Theorie 39

3.5. Eliashberg-Theorie 40

3.6. Unkonventionelle Supraleitung 43

3.7. Gebundene Zustände 46

4. Supraleitende Materialien **49**
4.1. Übersicht 49
4.2. Eisenbasierte Supraleiter 52
4.2.1. Struktur und Eigenschaften 52
4.2.2. 111-Material NaFeAs 60
4.2.3. LiFeAs-Eigenschaften und Charakterisierung 61

5. Ergebnisse **73**
5.1. Probenpräparation 73
5.2. Topographiemessungen 74
5.3. Untersuchungen defektfreier Oberflächen 76
5.3.1. Temperaturabhängigkeit 78
5.3.2. Ortsaufgelöste Spektroskopie 81
5.3.3. Lokale Variation der Energielücke 84
5.4. Defektuntersuchungen 87
5.4.1. Topographische Defektbestimmung 87
5.4.2. Ortsaufgelöste Defektspektroskopie 89
5.4.3. Zusammenfassung 98
5.5. Messungen im Magnetfeld 102
5.5.1. Flussschlauch-Spektroskopie 102
5.5.2. Untersuchungen am Flussschlauchgitter 106
5.5.3. Bestimmung der Flussquantisierung 111

6. Zusammenfassung und Ausblick **115**

Anhang **119**

A. Näherung der Extrema in temperaturabhängigen Spektren **119**

B. Winkelabhängige Näherung eines Flussschlauchs **123**

Literaturverzeichnis **127**

Publikationsliste **147**

1 Einleitung

Mit der Entdeckung der Supraleitung im Jahr 1911 durch H. Kamerlingh Onnes [1] wurde erstmals das Phänomen des verschwindenden Widerstands beobachtet. Diese Entdeckung erregte große Aufmerksamkeit, da bis dahin davon ausgegangen wurde, dass alle Materialien einen endlichen Widerstand für $T > 0$ besitzen. Die der Supraleitung zugrunde liegenden Mechanismen sind sehr komplex. 50 Jahre vergingen, bis es J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer gelang, eine mikroskopische Theorie zu entwickeln [2].

Weitere 50 Jahre später hat die Supraleitung den Schritt aus der Grundlagenfoschung vollzogen. Den Anfang machten dabei die Grundlagenforschung mit der Verwendung von Hohlraumresonatoren [3] zur Beschleunigung von geladenen Teilchen und die Messung kleinster Magnetfeldänderungen mittels supraleitender Quanteninterferometer (SQUID[1]) [4]. Ebenfalls von enormer Bedeutung ist die Verwendung supraleitender Spulen für die Erzeugung hoher Magnetfelder [5]. Insbesondere Letzteres ermöglichte durch die Entwicklung der Magnetresonanztomographie (MRT) den Einzug der Supraleitung in die Medizin. Neben der Medizin gewinnt die Supraleitung auch im Energiesektor immer mehr an Bedeutung. Die naheliegendeste Anwendung für die Supraleitung ist dabei die verlustfreie Leitung großer Ströme bei geringem Leitungsquerschnitt [6]. Ein erfolgreiches Testprojekt für einen solchen Stromtransport ist die Stromversorgung von Long Island (NY, USA) [7], wo drei supraleitende Kabel genug Strom für 300.000 Haushalte liefern. Aber auch in anderen Anwendungsbereichen werden supraleitende Materialien erfolgreich eingesetzt. So benutzt man supraleitende Strombegrenzer in Kraftwerken um Leistungsspitzen abzufangen [8]. Ebenfalls erfolgreich verliefen Tests zur Stromerzeugung mittels supraleitender Generatoren [9]. Die Verwendung supraleitender Spulen ermöglicht hier eine bedeutende

[1] SQUID: superconducting quantum interference device

Gewichts- und Platzersparnis. Zusätzlich führt das Fehlen des ohmschen Widerstands in den Generatorspulen zu einer erhöhten Effizienz des Generators.

Das größte Problem bei der Verwendung von Supraleitern ist die Erzeugung der für die Supraleitung benötigten tiefen Temperaturen. So besitzt beispielsweise Nb_3Ge eine Übergangstemperatur von Normal- zur Supraleitung von 22,4 K [10]. Die Erzeugung solch tiefer Temperaturen erfordert einen enormen technischen Aufwand. Ein großer Fortschritt stellte daher die Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleiter dar. Sie ermöglichten erstmals Supraleitung oberhalb von 77 K [11]. Bei dieser Temperatur kann eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff erfolgen, was eine enorme technische Vereinfachung darstellt. Allerdings handelt es sich bei den verwendeten Hochtemperatur-Supraleitern um Kuprat-Verbindungen. Diese sind spröde und somit nur schwer handhabbar. Zudem sind auch nach über 20 Jahren Kuprat-Forschung die genauen Wirkmechanismen, die zur Supraleitung führen, nicht vollständig geklärt.

Als im Jahr 2006 die Eisen-Pniktid-Supraleiter in Erscheinung [12] traten, eröffnete sich die Möglichkeit, die Physik der Hochtemperatur-Supraleiter an einer weiteren Materialgruppe zu untersuchen. Die Besonderheit der Eisen-Pniktid-Supraleiter ist, dass Supraleitung in eisenbasierten Materialien bis dahin nicht für möglich gehalten wurde. Das magnetische Moment des Eisens sollte die Supraleitung eigentlich unterdrücken. Da dies offensichtlich nicht geschieht, stellt sich die Frage nach den Wechselwirkungsmechanismen, die zur Supraleitung in diesen Materialien führen. Mit einer genauen und umfangreichen Untersuchung der Eisen-Pniktid-Supraleiter durch verschiedene Methoden soll diese Frage geklärt werden. Die vorliegende Dissertation bearbeitet dieses Thema.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Eisen-Pniktid-Supraleiter Lithium-Eisen-Arsen (LiFeAs) mittels Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie untersucht.

Am Anfang der Arbeit erfolgt eine grundlegende Einführung in die Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie (Kapitel 2). Die Funktionsweise der Rastertunnelmikroskopie wird kurz und präzise beschrieben. Außerdem werden die benötigten, theoretischen Grundlagen sowie die Messmethoden erläutert. Des Weiteren wird das verwendete Mikroskop vorgestellt.

In Kapitel 3 erfolgt eine Einführung in die Theorie der Supraleitung. Diese umfasst Grundzüge der Ginzburg-Landau-Theorie sowie der BCS-Theorie. Zudem wird die Anwendung der Eliashberg-Theorie auf die BCS-Theorie betrachtet und ein Einblick in die unkonventionellen Supraleiter gegeben. Ein besonderer Schwerpunkt in diesem Kapitel liegt auf dem Verhalten von Supraleitern im Magnetfeld. Dabei wird auf die Ausbildung eines Flussschlauchgitters in Typ-II-Supraleitern eingegangen. Des Weiteren wird eine Methode

zur Bestimmung der Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge mittels Rastertunnelspektroskopie vorgestellt (Abschnitt 3.3).
Weiterhin enthält diese Arbeit einen Überblick über die bisher bekannten, supraleitenden Materialien (Kapitel 4). Verschiedene Materialgruppen werden vorgestellt und deren Eigenschaften aufgeführt. Der Schwerpunkt liegt bei den Eisen-Pniktid-Supraleitern. So wird in Abschnitt 4.2.1 ausführlich auf deren Struktur und Eigenschaften eingegangen und es werden Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den einzelnen Eisen-Pniktid-Materialien aufgezeigt. Anschließend erfolgt eine ausführliche Darstellung des aktuellen Forschungsstandes von LiFeAs, wobei Ergebnisse im Bereich der Rastertunnelmikroskopie in Abschnitt 4.2.3 separat behandelt werden.
Die Messergebnisse werden in Kapitel 5 präsentiert. Dieses unterteilt sich in drei Themengebiete:
In Abschnitt 5.3 werden die Eigenschaften einer defektfreien LiFeAs-Oberfläche untersucht. Dabei wird auf die Temperaturabhängigkeit der supraleitenden Energielücke eingegangen sowie die örtliche Variation der Energielücke in defektfreien Bereichen analysiert.
Das zweite Themengebiet bearbeitet den Einfluss von Defekten auf die Supraleitung. Hierfür wurde die Variation der Energielücke in der Umgebung von Defekten untersucht (Abschnitt 5.3.3). Weiterhin erfolgt in Abschnitt 5.4.2 eine detaillierte spektroskopische Untersuchung von vier verschiedenen Defektarten. Dabei wurde ein besonderes Augenmerk auf den Einfluss der Defekte auf die Supraleitung sowie die Entstehung gebundener Zustände gelegt.
Das letzte Themengebiet umfasst Messungen im Magnetfeld. Durch Anlegen eines Magnetfeldes entsteht in LiFeAs ein Flussschauch-Gitter, das eine Analyse der supraleitenden Eigenschaften ermöglicht. So wird im Abschnitt 5.5.1 anhand der Spektroskopie eines Flussschlauchs die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge bestimmt. Weiterhin erlaubt die Analyse des Flussschauch-Gitters Aussagen über die Wechselwirkung des Magnetfeldes mit dem Supraleiter (Abschnitt 5.5.2). Abschließend wird eine Methode präsentiert, welche die Bestimmung der Feldquantisierung anhand des Flussschlauch-Gitters ermöglicht.
Die Zusammenfassung dieser Arbeit erfolgt in Kapitel 6. Darin werden zudem Schlussfolgerungen aus den Ergebnissen diskutiert und Vorschläge für weitere Messungen unterbreitet.

2 Grundlagen

Mit der Erfindung des Raster-Tunnel-Mikroskops durch Binning und Rohrer [13] begründete sich ein neues Gebiet der Oberflächenphysik. Erstmals war es möglich, die elektronischen Eigenschaften von Oberflächen mit einer subatomaren Auflösung im Realraum zu untersuchen. Danach erfolgte eine ständige Verbesserung der Messapparaturen, so dass mittlerweile Messungen bei sehr tiefen Temperaturen [14] sowie hohen Magnetfeldern [15] möglich sind. Bis zum heutigen Tag hat sich die Rastertunnelmikroskopie zu einer wichtigen Methode in der Oberflächenphysik entwickelt.

In diesem Kapitel sollen die theoretischen sowie experimentellen Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie (RTM)und Rastertunnelspektroskopie (RTS) beschrieben werden.

2.1. Funktionsweise der Rastertunnelmikroskopie

Bei der Rastertunnelmikroskopie wird eine metallische Spitze bis auf einen Abstand d an eine leitfähige Probenoberfläche angenähert. Ist der Abstand gering genug, so überlappen sich die Wellenfunktionen von Probe und Spitze.Ein Tunnelübergang entsteht. Liegt zusätzlich noch eine Spannung U_T zwischen Spitze und Probe an, so fließt in eine Richtung ein Netto-Tunnelstrom I_T. Weiterhin besteht die Möglichkeit, die Spitze mit Hilfe eines piezoelektrischen Antriebs in drei Raumrichtungen über die Oberfläche zu bewegen. Eine schematische Darstellung dieses Vorgangs zeigt Abbildung 2.1. Die daraus erhaltene Abhängigkeit des Tunnelstroms $I_\mathrm{T}(U_\mathrm{T}, \vec{r})$ von Spannung und Ort erlaubt eine detaillierte Aussage über die lokalen elektronischen Eigenschaften der Probenoberfläche.

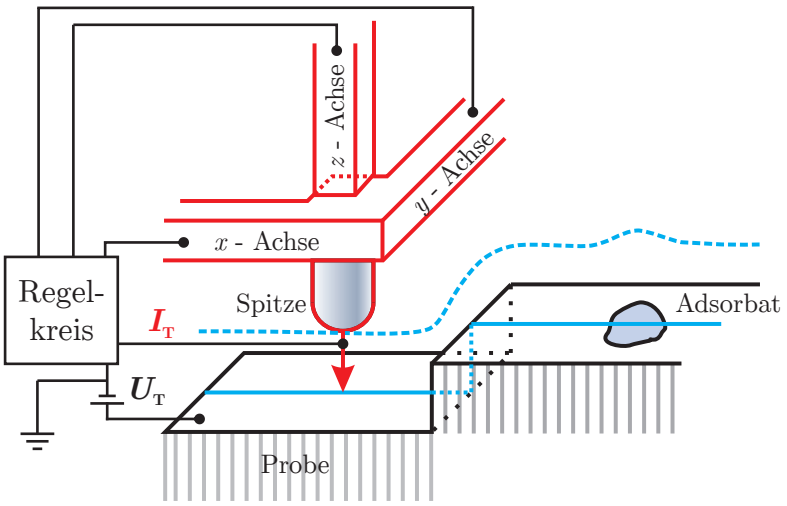

Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskopes nach [13]. Bei ausreichend geringem Abstand zwischen Spitze und Probe und angelegter Spannung U_T fließt ein Tunnelstrom I_T. Mit Hilfe des Regelkreises und der x, y und z-Piezoaktoren ist es möglich, die Spitze bei konstantem Tunnelstrom über die Oberfläche zu bewegen.

2.2. Theoretische Grundlagen

Der in der Rastertunnelmikroskopie verwendete Effekt beruht auf dem Tunneln von Elektronen durch eine Barriere. Dieser Vorgang ist schematisch in Abbildung 2.2 dargestellt. Durch Anlegen einer Spannung U_T werden die Zustandsdichten und damit die Fermi-Niveaus von Spitze ($E_\mathrm{F,t}$) und Probe ($E_\mathrm{F,s}$) zueinander verschoben. Dies ermöglicht es den Elektronen, aus besetzten Zuständen (orangefarbener Bereich) in unbesetzte Zustände zu tunneln.

Dieser Tunnelprozess lässt sich, ausgehend von Fermis Goldener Regel, beschreiben [16]. Sie bestimmt die Übergangsrate Γ eines Systems aus einem Anfangszustand in einen Endzustand, wobei ausschließlich elastische Übergänge betrachtet werden.

Übertragen auf das Tunneln von Elektronen zwischen Spitze und Probe bedeutet dies, dass Γ die Übergangsrate der Elektronen beschreibt. Es ergibt sich eine Übergangsrate von der Spitze (t)[1] zur Probe (s)[2] von

$$\Gamma_{t\to s} = \frac{\omega_{t\to s}}{t} \approx \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle E_s^{(0)} | \hat{H}_T | E_t^{(0)} \rangle \right|^2 \delta(E_s^{(0)} - E_t^{(0)}). \tag{2.1}$$

[1] t: engl. tip
[2] s: engl. sample

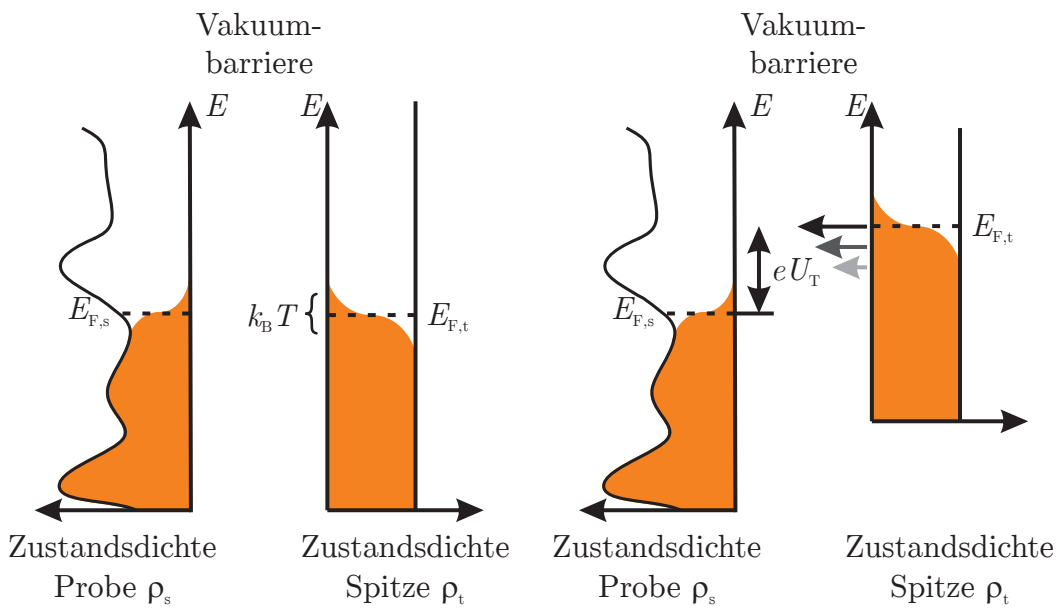

Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung der Zustandsdichten von Spitze und Probe. Links: Zustandsdichten ohne angelegte Spannung. Die Zustandsdichte um E_F wird aufgrund der Temperatur um $3{,}5\,k_\mathrm{B}T$ verbreitert. Rechts: Durch Anlegen der Spannung U_T verschieben sich die Zustandsdichten um die Energie eU_T und es können Elektronen von den besetzten Zustände (orangefarben) der Spitze in die unbesetzten Zuständen der Probe tunneln.

Bei der Übergangsrate werden nur Grundzustände der Spitze ($E_t^{(0)}$) und Grundzustände der Probe ($E_s^{(0)}$) berücksichtigt. $\hat{H}_T$ beschreibt den Transfer-Hamiltonoperator. Für eine übersichtlichere Schreibweise lässt sich das Tunnel-Matrixelement mit

$$M_{t,s} = \langle E_s^{(0)} | \hat{H}_T | E_t^{(0)} \rangle \tag{2.2}$$

definieren.

Fermis Goldene Regel gilt für diskrete Systeme und $T = 0$. Um den Einfluss der Temperatur zu berücksichtigen, ist es notwendig, die Fermi-Funktion

$$f(E) = \frac{1}{\mathrm{e}^{(E-E_\mathrm{F})/k_B T} + 1} \tag{2.3}$$

einzuführen. Die Fermi-Funktion $f(E)$ beschreibt die Energieverbreiterung bei endlichen Temperaturen. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 2.3(a) dargestellt. Für $T = 0$ ist die Fermi-Funktion eine Stufenfunktion bei E_F. Sie besitzt den Wert Eins für Energien kleiner E_F und den Wert Null für Energien größer E_F. Werden endliche Temperaturen betrachtet, so schmiert die Fermi-Funktion aus und es entsteht ein kontinuierlicher Übergang. Die Breite dieses Übergangs hängt von der Höhe der Temperatur ab und lässt sich mit Hilfe der Ableitung

$$\frac{\mathrm{d}f(E)}{\mathrm{d}E} = -\frac{1}{k_\mathrm{B}T}\mathrm{e}^{(E-E_\mathrm{F})/k_BT}\left(\frac{1}{\mathrm{e}^{(E-E_\mathrm{F})/k_BT}+1}\right)^2 \tag{2.4}$$

verdeutlichen (siehe Abbildung 2.3(b)). Für niedrige Temperaturen ergibt die Ableitung einen scharfen Peak. Bei höheren Temperaturen flacht das Peakmaximum ab und die Halbwertsbreite vergrößert sich. Ein gutes Maß für die Halbwertsbreite und damit für die durch die Temperatur verursachte Energieunschärfe ist $\Delta E \approx 3{,}5\, k_\mathrm{B}T$ [17, 18].

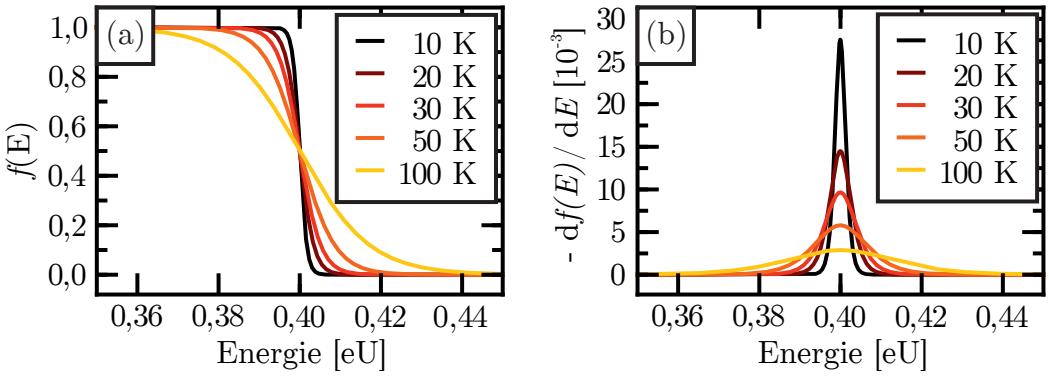

Abbildung 2.3.: Fermi-Verbreiterung für verschiedene Temperaturen. (a) Fermi-Verbreiterung für $E_\mathrm{F} = 0{,}4$ (beliebig gewählt). Für $T = 0$ ist die Fermi-Funktion eine Stufenfunktion. Für $T > 0$ verbreitert sich die Fermi-Funktion. (b) $\mathrm{d}f(E)/\mathrm{d}E$ der Fermi-Funktion in (a). Die Verbreiterung um E_F lässt sich näherungsweise mit der Normalverteilung beschreiben und entspricht einer Energieunschärfe von $\Delta E \approx 3{,}5\, k_\mathrm{B}T$.

Neben endlichen Temperaturen müssen für den Tunnelstrom auch kontinuierliche Zustände berücksichtigt werden. Dies geschieht durch die Einführung der Zustandsdichte $\rho(E)$ [16]. Für den Tunnelstrom ergibt sich mit der Einführung der Zustandsdichte und der Fermi-Funktion

$$I_{t\to s} = e\cdot\Gamma_{t\to s} = -2e\frac{2\pi}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\varepsilon\ |M_{t,s}|^2\,\rho_s(\varepsilon)\rho_t(\varepsilon+eU_\mathrm{T})f_s(\varepsilon)[1-f_t(\varepsilon+eU_\mathrm{T})]. \tag{2.5}$$

Hierbei bezieht sich die Energie ϵ relativ auf die Fermi-Energie ($\epsilon = E - E_\mathrm{F}$) und der Term eU_T beschreibt die durch die angelegte Tunnelspannung verschobene Energie. Die Zustandsdichten der Probe und der Spitze werden durch ρ_s und ρ_t repräsentiert. Der Faktor $-2e$ stammt vom Elektronenspin und der Elektronenladung.

Für die Bestimmung des Gesamttunnelstroms muss auch der Strom von der Probe zur Spitze berücksichtigt werden. Der daraus resultierende Gesamttunnelstrom beträgt

$$I_\mathrm{T} = I_{t\to s} + I_{s\leftarrow t} = -2e\frac{2\pi}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\varepsilon\, |M_{t,s}|^2\, \rho_s(\varepsilon)\rho_t(\varepsilon + eU_\mathrm{T})[f_s(\varepsilon) - f_t(\varepsilon + eU_\mathrm{T})]. \quad (2.6)$$

Dieser Ausdruck lässt sich für verschiedene Annahmen vereinfachen.
Die beiden Fermi-Funktionen $[f_s(\varepsilon) - f_t(\varepsilon + eU_\mathrm{T})]$ beschreiben die Energieverbreiterung um E_F und $E_\mathrm{F} + eU_\mathrm{T}$. Betrachtet man nun den Fall tiefer Temperaturen und einer hinreichend großen Tunnelspannung U_T ($\varepsilon \gg 3{,}5\, k_\mathrm{B}T$), so kann die thermische Verbreiterung vernachlässigt werden. Als Folge liefert der Term $[f_s(\varepsilon) - f_t(\varepsilon + eU_\mathrm{T})]$ Null außerhalb des Intervalls $0 < \varepsilon < eU_\mathrm{T}$ und Eins innerhalb. Damit kann das Integral auf den Integrationsbereich $0 < \varepsilon < eU_\mathrm{T}$ reduziert werden und ergibt

$$I_\mathrm{T} \approx -2e\frac{2\pi}{\hbar}\int_{0}^{eU_\mathrm{T}} \mathrm{d}\varepsilon\, |M_{t,s}|^2\, \rho_t(\varepsilon)\rho_s(\varepsilon). \quad (2.7)$$

Das Matrixelement $|M_{t,s}|^2$ wurde von J. Bardeen [19] mit Hilfe der Vielteilchentheorie untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass das Matrixelement von den Wellenfunktionen in der Tunnelbarriere abhängt. Es hat damit bei geringer Tunnelspannung nur einen geringen Einfluss auf den Tunnelstrom und kann ebenfalls vor das Integral gezogen werden:

$$I_\mathrm{T} \approx -2e\frac{2\pi}{\hbar}\, |M_{t,s}|^2 \int_{0}^{eU_\mathrm{T}} \mathrm{d}\varepsilon\, \rho_t(\varepsilon)\rho_s(\varepsilon). \quad (2.8)$$

Die WKB-Näherung[3] [16] beschreibt die konkrete Form des Matrixelements. Es zeigt ein exponentielles Verhalten mit

$$|M_{t,s}|^2 = \mathrm{e}^{-2d\sqrt{2m\phi}/\hbar}. \quad (2.9)$$

Dabei ist d der Abstand zwischen Probe und Spitze, m die Elektronenmasse und ϕ die effektive Austrittsarbeit. Letzteres stellt mit $\phi \approx (\Phi_t + \Phi_s)/2$ eine Kombination der Austrittsarbeit von Spitze Φ_t und Probe Φ_s dar.
Mit der WKB-Näherung ergibt sich daraus ein Tunnelstrom von

$$I_\mathrm{T} \approx -2e\frac{2\pi}{\hbar}\mathrm{e}^{-2d\sqrt{2m\phi}/\hbar} \int_{0}^{eU_\mathrm{T}} \mathrm{d}\varepsilon\, \rho_t(\varepsilon)\rho_s(\varepsilon). \quad (2.10)$$

Der Ausdruck für den Tunnelstrom lässt sich unter Annahme einer konstanten Zustandsdichte der Spitze weiter vereinfachen. In diesem Fall ist ρ_t unabhängig von der angelegten Spannung U_T und kann vor das Integral gezogen werden. Es ergibt sich

[3] WKB-Näherung: Semiklassische Näherung benannt nach Gregor Wentzel, Hendrik Anthony Kramers und Léon Brillouin

$$I_\mathrm{T} \approx -2e\frac{2\pi}{\hbar}\mathrm{e}^{-2d\sqrt{2m\phi}/\hbar}\rho_t(0)\int_0^{eU_\mathrm{T}} \mathrm{d}\varepsilon\, \rho_s(\varepsilon). \tag{2.11}$$

Anhand dieses Ausdrucks lassen sich die folgenden grundlegenden Eigenschaften des Tunnelstroms erkennen: Er ist exponentiell abhängig von der Entfernung zwischen Spitze und Probe. Die Austrittsarbeiten von Spitze und Probe gehen in den Tunnelstrom mit ein, beeinflussen ihn aber nur geringfügig. Die integrierte Zustandsdichte der Probe ist die einzige Größe, die durch U_T beeinflusst wird. Folglich ist es möglich, bei konstantem d Zugang zu ρ_s zu erhalten.
Allerdings bleibt ungeklärt, inwieweit I_T die lokale Zustandsdichte widerspiegelt. Diesem Problem widmet sich das Tersoff-Hamann-Modell [20, 21]. Es zeigt, dass für eine Spitze mit s-Zustand die lokale Zustandsdichte $\rho_s(E, \vec{r})$ mit

$$\rho_s(E, \vec{r}) \equiv \sum_\nu |\Psi_\nu(\vec{r})|^2\, \delta(E_\nu - E) \tag{2.12}$$

beschrieben werden kann. Dabei ist E_ν die Energie der Oberflächenwellenfunktion Ψ_ν. Die lokale Zustandsdichte der Probe $\rho_s(E, \vec{r})$ am Ort $\vec{r}$ ist somit equivalent zur Summe des Betragsquadrats aller Oberflächenwellenfunktionen Ψ_ν am Ort $\vec{r}$.
Chen et al. [22, 23] erweiterte das Tersoff-Hamann-Modell für Spitzen mit d- und p-Zuständen. Dabei stellte sich heraus, dass der Tunnelstrom zum Teil von der Orientierung des Spitzenorbitals abhängt. Für eine ausführliche Beschreibung dieser Orbitalabhängigkeit sei an dieser Stelle auf [24, 25] verwiesen.

2.3. Messmethoden

2.3.1. Topographie

Bei der Rastertunnelmikroskopie wird die Methode des konstanten Tunnelstroms am häufigsten zur Messung der Probentopographie verwendet. Eine schematische Darstellung dieses Vorgangs ist in Abbildung 2.4 gezeigt. Für die Topographiemessung wird eine konstante Tunnelspannung U_T zwischen Spitze und Probe angelegt und der Tunnelstrom I_T gemessen. Bewegt sich die Spitze mit Hilfe der Piezoaktoren über die Oberfläche, so verändert sich der Abstand d und damit auch I_T. Ein Regelkreis korrigiert daraufhin d in z-Richtung bis der ursprüngliche Wert für I_T wiederhergestellt ist. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass aufgrund des konstanten Stroms die Spitze nicht unbeabsichtigt mit der Probe kollidiert und dabei Spitze und Probe beschädigt. Eine Topographie der Form $z(x, y)$ entsteht, wobei z die Oberflächenstruktur darstellt (siehe Gleichung 2.11).

Es bleibt jedoch zu beachten, dass nach Gleichung 2.11 der Tunnelstrom die integrierte Zustandsdichte der Probe beinhaltet und damit die elektronischen Änderungen der Oberfläche wiedergibt.

Dies wird in Abbildung 2.4 anhand eines Defektatoms verdeutlicht. Es besitzt eine geringere integrierte Zustandsdichte, was dazu führt, dass die Spitze an dieser Stelle näher an die Oberfläche geführt werden muss, um den Tunnelstrom konstant zu halten. Folglich erscheint an dieser Position in der Topographiemessung eine Vertiefung, obwohl das atomare Gitter keine Fehlstelle aufweist. Bei der Analyse von RTM-Topographien sollte daher immer berücksichtigt werden, dass zwischen topographischen Änderungen und Änderungen der integrierten Zustandsdichte nicht ohne Weiteres unterschieden werden kann.

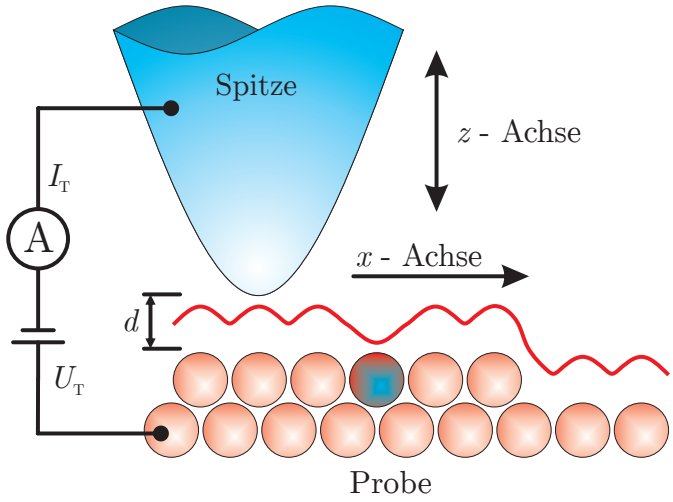

Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung einer Topographiemessung. Bei konstanter Spannung U_T wird der Tunnelstrom I_T gemessen. Bewegt sich die Spitze über die Oberfläche, so verändert sich aufgrund deren Struktur der Abstand d und infolgedessen ändert sich ebenfalls I_T. Ein Regelkreis korrigiert d mit Hilfe eines Aktors in z-Richtung soweit, bis der ursprüngliche Wert von I_T wiederhergestellt ist. Die Topographie wird als Änderung in z-Richtung dargestellt.

2.3.2. Spektroskopie

Eine weitere, wichtige Messmethode ist die Rastertunnelspektroskopie (RTS). Für die Spektroskopie wird die Spitze stabil über einer Stelle der Probenoberfläche positioniert. Bei konstantem z verändert man anschließend U_T und zeichnet den dazugehörigen Tunnelstrom in Form einer $I(U)$-Kurve auf. Wird noch einmal die Gleichung 2.11 für den Tunnelstrom

$$I_\mathrm{T} \propto \mathrm{e}^{-2d\sqrt{2m\phi}/\hbar}\rho_t(0)\int_0^{eU_\mathrm{T}} \mathrm{d}\varepsilon\, \rho_s(\varepsilon)$$

betrachtet, so lässt sich dieser Ausdruck mit den Voraussetzungen d = konstant und ρ_t = konstant zu

$$I_\mathrm{T} \propto \int_0^{eU_\mathrm{T}} \mathrm{d}\varepsilon\, \rho_s(\varepsilon) \tag{2.13}$$

vereinfachen. I_T ist somit nur noch von der integrierten Zustandsdichte der Probe abhängig. Die Differentiation dieses Ausdrucks liefert die differentielle Leitfähigkeit

$$g(U_\mathrm{T}) \equiv \frac{\mathrm{d}I_\mathrm{T}(U_\mathrm{T})}{\mathrm{d}U} \propto \rho_s(eU_\mathrm{T}). \tag{2.14}$$

Demzufolge wird mit Hilfe der RTS die lokale differentielle Leitfähigkeit der Probe gemessen, was den Zugang zur Zustandsdichte ermöglicht.

In Abbildung 2.5 ist als Beispiel ein Nb-Tunnelspektrum bei $T = 380\,\mathrm{mK}$ dargestellt. Die Stromkurve 2.5(a) zeigt um $U_\mathrm{T} = 0\,\mathrm{mV}$ einen konstanten Strom. Wird die $I_\mathrm{T}(U_\mathrm{T})$-Kurve differenziert, so erhält man die differentielle Leitfähigkeit 2.5(b) und damit die Zustandsdichte. Für Niob zeigt sich hier das für einen BCS-Supraleiter typische Tunnelspektrum mit der Energielücke und den Kohärenzpeaks.

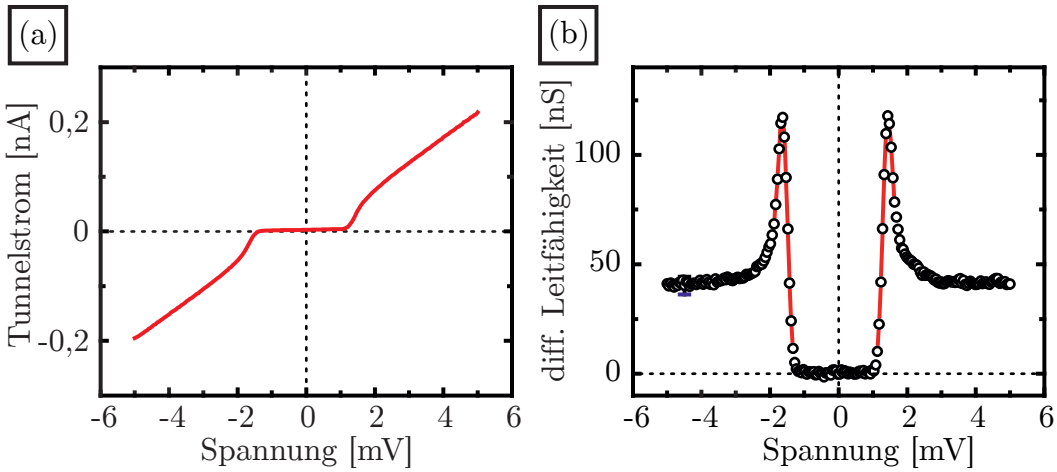

Abbildung 2.5.: Tunnelstrom und differentielle Leitfähigkeit eines Tunnelspektrums an Nb bei 380 mK, gemessen mit einer W-Spitze [18]. (a) Der $I_\mathrm{T}(U_\mathrm{T})$-Verlauf (ohne Messpunkte) zeigt eine Energielücke. (b) Ableitung $\mathrm{d}I_\mathrm{T}/\mathrm{d}U$ des Tunnelstroms in (a). Die Kreise symbolisieren die Messpunkte. Man erkennt deutlich die supraleitende Energielücke mit den Kohärenzpeaks bei -2 mV und 2 mV. Durch die Differentiation des Stromsignals wird der Zugang zur lokalen Zustandsdichte am Ort der Spektroskopie geschaffen.

Allerdings bleibt zu berücksichtigen, dass bei der Herleitung dieser Gleichung einige Näherungen gemacht wurden. Insbesondere die Fermi-Funktion kann nicht zwingend vernachlässigt werden, da die Energieverbreiterung ΔE durch sie beschrieben wird. Der Einfluss der Energieverbreiterung wird bei der Betrachtung der differentiellen Leitfähigkeit anhand der Gleichung 2.6 mit Berücksichtigung der Fermiverbreiterung

$$\frac{\mathrm{d}I_\mathrm{T}(U_\mathrm{T})}{\mathrm{d}U} \propto \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\varepsilon\, \rho_s(\varepsilon) \frac{\mathrm{d}f(\varepsilon + eU_\mathrm{T})}{\mathrm{d}(eU)} \tag{2.15}$$

deutlich. Diese ergibt nach expliziter Berechnung der Ableitung der Fermifunktion den Ausdruck

$$\frac{\mathrm{d}I_\mathrm{T}(U_\mathrm{T})}{\mathrm{d}U} \propto \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\varepsilon\, \rho_s(\varepsilon) \frac{1}{k_\mathrm{B}T} \cdot \mathrm{e}^{\frac{\varepsilon + eU_\mathrm{T}}{k_\mathrm{B}T}} \cdot \frac{1}{\left(\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon + eU_\mathrm{T}}{k_\mathrm{B}T}} + 1\right)^2}. \tag{2.16}$$

Die so dargestellte differentielle Leitfähigkeit beinhaltet eine Faltung der Zustandsdichte der Probe und der Temperaturverbreiterung. Dies hat zur Folge, dass je nach Temperatur die differentielle Leitfähigkeit durch die abgeleitete Fermi-Funktion beeinflusst wird. In Abbildung 2.6 ist dieser Einfluss anhand einer simulierten, supraleitenden Energielücke dargestellt. Darin zeigt sich, dass für niedrige Temperaturen die Kohärenzpeaks sehr scharf aufgelöst werden. Steigt die Temperatur an, so kommt es zu einer Verschmierung der Energielücke und der Kohärenzpeaks. Die Temperatur begrenzt somit die messbaren Details in der differentiellen Leitfähigkeit. Eine Abschätzung der Energieverbreiterung nach [18] liefert $\Delta E \approx 3{,}5\, k_\mathrm{B}T$, was beispielsweise bei 6 K etwa 1,8 meV entspricht.

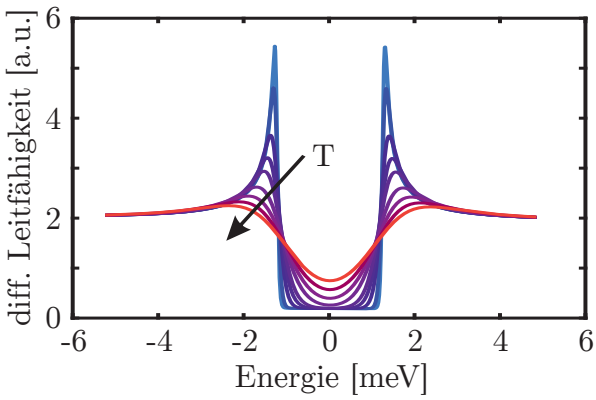

Abbildung 2.6.: Berechnete supraleitende Energielücke $\Delta = 1\,\mathrm{meV}$ mit verschiedenen thermischen Verbreiterungen. Mit zunehmender Temperatur verringert sich die Höhe der Kohärenzpeaks und die Energielücke schmiert aus.

2.3.3. Lock-In-Technik

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, ist es möglich, die lokale Zustandsdichte durch Differenzieren des Tunnelstroms zu erhalten. Diese Methode hat jedoch den Nachteil, dass beim Differenzieren auch das im Signal enthaltene Rauschen differenziert und damit verstärkt dargestellt wird. Dies führt häufig zu einem sehr geringen Signal-Rausch-Verhältnis und erschwert die Dateninterpretation.

Ein alternativer Weg, die differentielle Leitfähigkeit zu erhalten, ist die Verwendung der Lock-In-Technik. Wird der Verlauf einer fiktiven $I(U)$-Kennlinie (siehe Abbildung 2.7) betrachtet, so entspricht die Steigung dieser Kennlinie bei U_T der differentiellen Leitfähigkeit. Moduliert man nun auf U_T ein Sinussignal U_mod, so entsteht als Antwortsignal einen Tunnelstrom, der ebenfalls mit einer Modulation versehen ist. Hierbei ist die Amplitude des Antwortsignals abhängig vom jeweiligen Anstieg der $I(U)$-Kennlinie bei U_T. In Abbildung 2.7 ist dies anhand der beiden Tunnelspannungen $U_\mathrm{T,a}$ und $U_\mathrm{T,b}$ verdeutlicht. Beide Spannungen werden mit dem gleichen Sinussignal moduliert. Aufgrund der unterschiedlichen Anstiege ergeben sich jedoch unterschiedliche Antwortsignale $I_\mathrm{sig,a}$ und $I_\mathrm{sig,b}$.

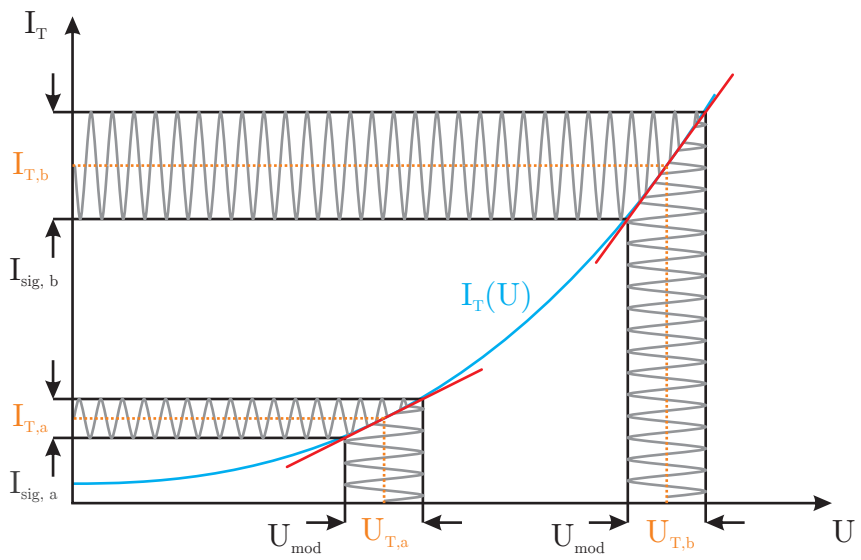

Abbildung 2.7.: Schematische Darstellung des Lock-In-Prinzips. Die Modulationsspannung U_mod wird auf U_T moduliert. In Abhängigkeit des Anstiegs von $I_\mathrm{T}(U)$ entsteht ein Antwortsignal I_sig. Die Amplitude von I_sig repräsentiert den Anstieg von $I_\mathrm{T}(U)$ an der Stelle U_T.

Die Amplitude des Antwortsignals kann mit Hilfe eines phasensensitiven Detektors (PSD) in einen Anstiegswert und somit in die differentielle Leitfähigkeit übersetzt werden. Auf die Erläuterung der Funktionsweise eines PSD sei an dieser Stelle jedoch verzichtet und

auf [26] verwiesen. Der Vorteil der Lock-In-Technik ist das Erreichen eines guten Signal-Rausch-Verhältnisses. Allerdings ergeben sich aufgrund der Methode verschiedene Nachteile. So sollte f_{mod} nicht mit Störfrequenzen übereinstimmen, da sonst die Störung dominiert und das Antwortsignal nicht mehr nur dem Anstieg entspricht. Ebenso sollte f_{mod} nicht mit den Eigenfrequenzen des Systems übereinstimmen, da es im schlimmsten Fall zur Resonanzkatastrophe und zur Zerstörung des Systems kommen kann.
Weiterhin führt die angelegte Modulationsspannung zu einer Verschlechterung der Energieauflösung [27, 28]. Somit ist bei der Betrachtung der Energieauflösung neben der thermischen Verbreiterung ($\Delta E_{\mathrm{therm}} = 3{,}5\, k_{\mathrm{B}}T$) auch die Verbreiterung durch die Modulation ($\Delta E_{\mathrm{mod}} = 2{,}5\, eU_{\mathrm{mod}}$) [27] zu berücksichtigen. Für die resultierende Energieauflösung ergibt sich damit

$$\Delta E = \sqrt{\Delta E_{\mathrm{therm}}^2 + \Delta E_{\mathrm{mod}}^2} = \sqrt{(3{,}5\, k_{\mathrm{B}}T)^2 + (2{,}5\, eU_{\mathrm{mod}})^2}. \tag{2.17}$$

Für die in dieser Arbeit präsentierten Daten wurde eine Modulationsspannung von $U_{\mathrm{mod}}^{rms} = 400\,\mu\mathrm{V}$ verwendet. Geringere Werte für U_{mod} ergaben ein zu geringes Signal-Rausch-Verhältnis. Höhere Werte von U_{mod} führten zu einer Verbreiterung der gemessenen Spektren. Für die gewählte Modulationsspannung $U_{\mathrm{mod}} = 400\,\mu\mathrm{V}$ und einer Temperatur von $T = 6\,\mathrm{K}$ ist nach Gleichung 2.17 eine maximale Energieauflösung von 2,1 mV erreichbar.

2.3.4. Spektroskopiekarten

In den vorherigen Abschnitten wurden mit RTM und RTS die beiden wichtigsten Messmethoden vorgestellt. Mit ihnen ist es möglich, die Topographie und die elektronischen Eigenschaften der Oberfläche zu bestimmen. Spektroskopiekarten kombinieren beide Methoden, indem an jedem Punkt eines vordefinierten Gitters die Topographie und eine Spektroskopiekurve aufgenommen werden.
Die resultierenden Spektroskopiedaten beinhalten den Tunnelstrom $I_{\mathrm{T}}(x, y, U_{\mathrm{T}})$ sowie die differentielle Leitfähigkeit $\frac{\mathrm{d}I_{\mathrm{T}}}{\mathrm{d}U}(x, y, U_{\mathrm{T}})$ und sind in Abbildung 2.8 schematisch gezeigt. Die räumlichen Komponenten x und y und die Spektroskopiekomponente U_{T} lassen sich dabei als 3-dimensionaler Datensatz darstellen. Ein solcher Spektroskopiedatensatz enthält eine Vielzahl an Informationen. So ist es möglich, die $\mathrm{d}I_{\mathrm{T}}(U_{\mathrm{T}})/\mathrm{d}U$-Werte der einzelnen Spannungen von E_{F} bis eU_{T} aufzusummieren. Dies entspricht der Integration aus Gleichung 2.11 und ergibt die Topographie der gemessenen Oberfläche 2.8(b). Weiterhin kann man die differentielle Leitfähigkeit bei einer einzelnen Spannung untersuchen 2.8(c). Es ist ebenfalls möglich, eine einzelne Spektroskopiekurve aus dem Spektroskopiedatensatz zu

extrahieren 2.8(d). Hierbei werden für eine bestimmte x, y-Koordinate alle Werte der differentiellen Leitfähigkeit als Funktion der Spannung aufgetragen ($\frac{\mathrm{d}I_\mathrm{T}}{\mathrm{d}U}(U_\mathrm{T})|_{x,y=\mathrm{const}}$). Zusätzlich können mehrere dieser Spektroskopiekurven entlang einer Linie aufgetragen werden, so dass sich die örtliche Änderung der einzelnen Spektren darstellen ($\frac{\mathrm{d}I_\mathrm{T}}{\mathrm{d}U}(U_\mathrm{T}, x)|_{y=\mathrm{const}}$) lässt. Die Werte der differentiellen Leitfähigkeit werden in unterschiedlichen Farben wiedergegeben (als Beispiel siehe Abbildung 5.13(b)).

Die Messung einer hochauflösenden Spektroskopiekarte ist sehr zeitintensiv. Ausgehend von einer Messzeit von 200 ms pro Datenpunkt und einem Spektrum mit 80 Datenpunkten, benötigt man für ein Spektrum 16 s. Bei einer Spektroskopiekarte mit 128×128 Punkten ergibt das eine Gesamtmesszeit von 72 h. Viele Tieftemperatur-RTM-Anlagen besitzen eine Standzeit von drei bis fünf Tagen [29–31], so dass die Aufnahme einer solchen Spektroskopiekarte oft einen Kompromiss aus Standzeit, Energie- sowie Ortsauflösung darstellt.

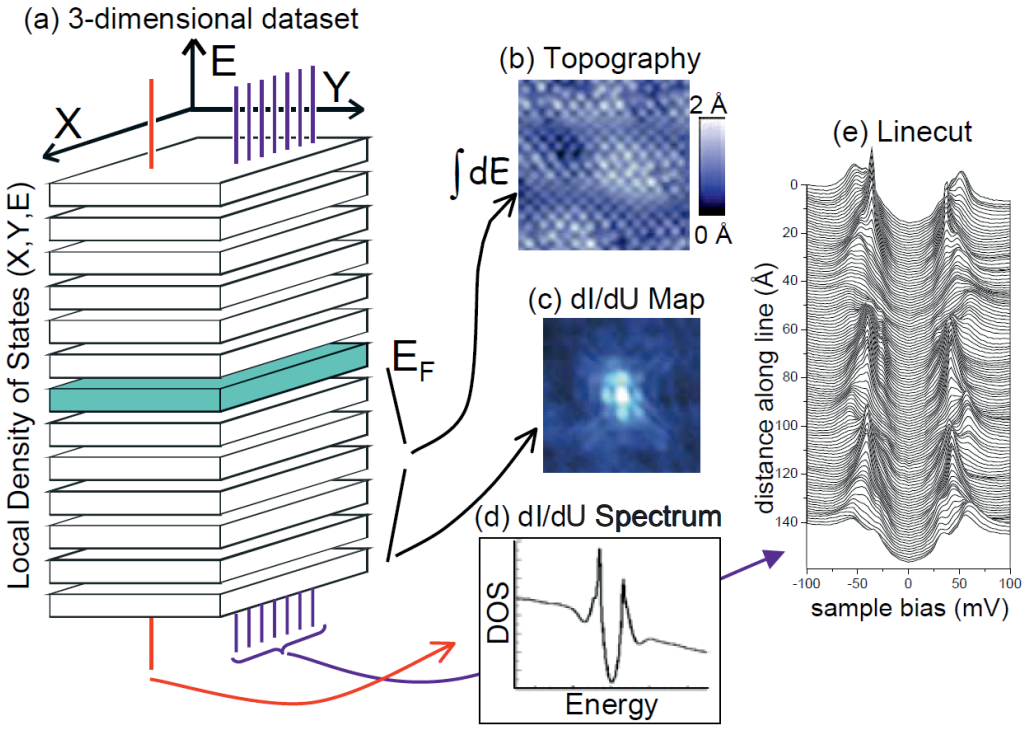

Abbildung 2.8.: Schematische Darstellung einer Spektroskopiekarte anhand der differentiellen Leitfähigkeit. (a) 3-dimensionale Darstellung der differentiellen Leitfähigkeit mit räumlicher (x, y) und spektroskopischer (E) Komponente. (b) Extrahieren der Topographie durch Integration von E_F bis eU_T. (c) Darstellung der lokalen Zustandsdichte für eine Energie $\frac{\mathrm{d}I_\mathrm{T}}{\mathrm{d}U}(x, y)|_{U_\mathrm{T}=\mathrm{const}}$. (d) Einzelnes Spektrum für $\frac{\mathrm{d}I_\mathrm{T}}{\mathrm{d}U}(U_\mathrm{T})|_{x,y=\mathrm{const}}$. (e) Wasserfall-Diagramm der Spektroskopiekurven in x-Richtung $\frac{\mathrm{d}I_\mathrm{T}}{\mathrm{d}U}(U_\mathrm{T}, x)|_{y=\mathrm{const}}$ (Abbildung aus Ref. [32]).

2.3.5. Karten differentieller Leitfähigkeit

Bei Karten differentieller Leitfähigkeit ($\mathrm{d}I_\mathrm{T}/\mathrm{d}U$-Karten) besteht die Möglichkeit, Unterschiede in der differentiellen Leitfähigkeit parallel zu einer Topographiemessung aufzunehmen. Dazu wird während einer Topographie ein Sinussignal auf U_T moduliert. Diese Modulation ermöglicht es, mit Hilfe der Lock-In-Technik die Änderung der differentiellen Leitfähigkeit zu messen (siehe Kapitel 2.3.3). Durch die parallele Aufnahme der Topographie und des Lock-In-Signals entsteht eine $\mathrm{d}I_\mathrm{T}/\mathrm{d}U$-Karte, bei der sich die lokale Änderung der differentiellen Leitfähigkeit der Topographie zuordnen lässt.
Die Frequenz des Sinussignals liegt dabei höher als die Frequenz des Regelkreises für die Spitzenstabilisierung, so dass das Lock-In-Signal den Spitzenabstand nicht beeinflusst.
Der Vorteil dieser Methode ist die Zeitersparnis gegenüber einer Spektroskopiekarte. Während eine Spektroskopiekarte mehrere Tage benötigt, um die differentielle Leitfähigkeit mit hoher Ortsauflösung zu messen, benötigt die selbe Ortsauflösung mit einer $\mathrm{d}I_\mathrm{T}/\mathrm{d}U$-Topographie wenige Stunden. Diese Methode eignet sich beispielsweise zum Visualisieren magnetischer Flussschlauchgitter in Supraleitern (siehe Kapitel 5.5.2), zum Darstellen von Spindomänen in magnetischen Filmen [33] oder zur Darstellung von unterschiedlichen Bedeckungsgraden. Letzteres ist in Abbildung 2.9 anhand einer 1,5 Monolage Eisen auf W(110) dargestellt. In 2.9(c) sind deutlich die Unterschiede in der Zustandsdichte zu erkennen, die durch die unterschiedlichen Monolagen hervorgerufen werden. Allerdings besitzt die Methode der $\mathrm{d}I_\mathrm{T}/\mathrm{d}U$-Karten auch Nachteile. So zeigt die gemessene differentielle Leitfähigkeit lediglich Unterschiede in der Zustandsdichte. Die Bestimmung der absoluten Werte der differentiellen Leitfähigkeit ist nicht möglich. Weiterhin bieten $\mathrm{d}I_\mathrm{T}/\mathrm{d}U$-Karten keine Möglichkeit, die Zustandsdichte bei $U_\mathrm{T} = 0\,\mathrm{V}$ zu messen. Sie erlauben damit keinen Zugang zur Fermi-Energie. Sollten diese Informationen benötigt werden, so muss auf Spektroskopiekarten zurückgegriffen werden.

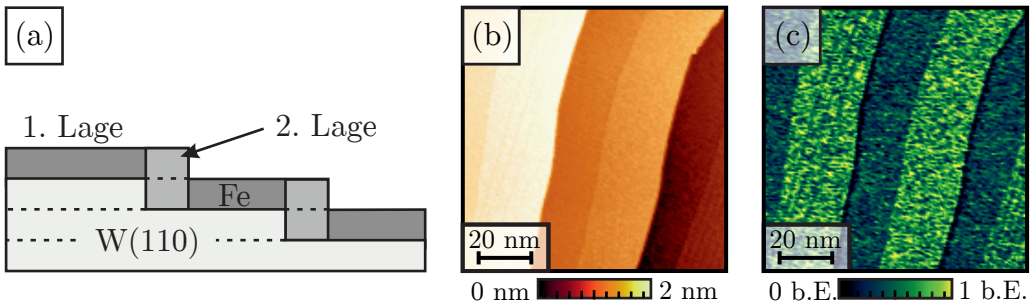

Abbildung 2.9.: dI_T/dU-Karte von 1,5 Monolagen Fe auf W(110). (a) Schematische Darstellung der ersten und zweiten Monolage eines Eisenfilms auf W(110). (b) Topographie der Fe-Schicht ($U_T = -100\,\mathrm{mV}$, $I_T = 300\,\mathrm{pA}$, $T = 30\,\mathrm{K}$). Die zweite Monolage ist in der Topographie kaum zu erkennen. (c) dI_T/dU-Karte zu (a). Aufgrund der unterschiedlichen Zustandsdichten von erster und zweiter Monolage lassen sich diese in der dI_T/dU-Karte deutlich unterscheiden [34].

2.4. Experimenteller Aufbau: Eintauch-RTM

Die in dieser Arbeit präsentierten Daten wurden mit einem im IFW Dresden entwickelten und gebauten Rastertunnelmikroskop (RTM) gemessen. Dieses Mikroskop zeichnet sich durch eine einfaches Konzept aus (siehe Abb. 2.10) und kann in ^{4}He-Transportbehältern oder Magnetfeld-Kryostaten betrieben werden.

Da das verwendete RTM bereits in [1,36] ausführlich beschrieben ist, soll dieser Abschnitt das System nur kurz vorstellen.

Das RTM folgt einem Stab-Design, bei dem auf die übliche UHV[4]-Anlage verzichtet wird. Eine schematische Darstellung des RTM ist in Abbildung 2.10 zu sehen. Der untere Abschnitt besteht aus einem langen, unten geschlossenen Edelstahlrohr 2.10(A) und einem oberen Abschnitt 2.10(B) mit Anschlüssen und einer Drehdurchführung. Das RTM 2.10(E) befindet sich zusammen mit einer thermischen Ankopplung 2.10(D) am unteren Ende von fünf langen Edelstahlkapillaren 2.10(C). Für die Messung wird eine Probe in das RTM eingebaut, das Edelstahlrohr über das RTM geschoben und mit dem oberen Teil verbunden. Anschließend wird die gesamte Anordnung über den Pumpanschluss evakuiert ($p < 5 \cdot 10^{-5}$ mbar) und in ein Magnetfeld-Kryostat oder ein ^{4}He-Transportgefäß eingesetzt. Dabei stellt die thermische Ankopplung die thermische Verbindung zwischen Kältereservoir und RTM her. Die an den Edelstahlkapillaren befestigten Strahlungsschilde schirmen die Wärmestrahlung vom oberen Teil ab und vermeiden somit ein Erwärmen des RTM.

Eine Darstellung des RTM-Aufbaus ist in Abbildung 2.11 zu finden. Das Design der Grobannäherung der Spitze basiert auf Pan [37] und wurde auf die Bedürfnisse der geplanten Messungen angepasst. Für die Temperaturmessung und Stabilisierung sind Temperatursensoren am RTM-Körper 2.11(17) und in der Probenaufnahme 2.11(16) angebracht. Für Temperaturen von 5 K bis 300 K und Magnetfelder bis 12 T besitzen beide Sensoren einen relativen Fehler von $\Delta T/T \lesssim 1\,\%$ [38]. Ein Heizbecher 2.11(6) um den Mikroskopkörper ermöglicht stabile RTM-Messungen zwischen 5 K und 300 K.

Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, ist es notwendig, saubere und reproduzierbare Probenoberflächen zu erzeugen. Hierfür stehen in UHV-Anlagen verschiedene Techniken wie in-situ-Wachstum von Schichten [39, 40] oder Sputter und Ausheilzyklen von metallischen Oberflächen [41] zur Verfügung. Diese Methoden eignen sich jedoch nur für die Präparation von Kristallen, die eine einfache Kristallstruktur aufweisen. Im Fall von komplexeren Verbindungen ist eine solche Präparation nicht möglich. Als sehr effektiv erwies sich für ex-situ synthetisierte Materialien das Spalten der Probe unter Vakuumbedin-

[4]UHV: Ultrahochvakuum

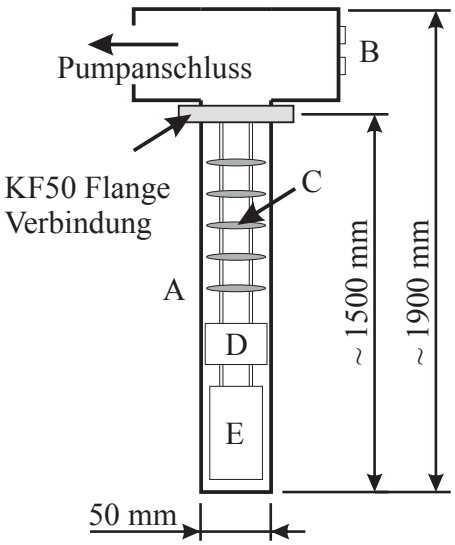

Abbildung 2.10.: Schematische Darstellung des Eintauch-RTM. (A) nach unten geschlossenes Edelstahlrohr, (B) elektrische Durchführungen und Pumpanschluss, (C) Verbindungskapillaren mit Kupferscheiben, (D) thermische Ankopplung an das Außenreservoir, (E) RTM mit Heizbecher. Nachdem die Probe in das RTM eingebaut ist, wird der innere Teil (C-E) in das Edelstahlrohr eingesetzt und das Rohr mit einer KF50-Schelle an dem oberen Teil befestigt.

gungen. Diese Methode wurde mit der Implementierung eines Spaltmechanismus für das Eintauch-RTM gewählt.

Im oberen Teil ist eine Drehdurchführung mit Handrad und einer Winde auf der Vakuumseite 2.11(1) installiert. Durch Drehen des Handrades wird das Spaltseil 2.11(8) auf die Winde aufgewickelt. Das Spaltseil zieht dadurch am Spaltstempel 2.11(9) und dieser spaltet die Probe. Der Spaltstempel wird nach dem Spalten in eine Position gezogen, in der er die Messung nicht behindern kann (dargestellt in Abb. 2.11).

Die Präparation der Probe erfolgt nach folgendem Schema: Die Probe wird auf einem Probenhalter mit leitfähigem Kleber [42] befestigt. Auf die Probe wird zusätzlich ein Spaltstempel aufgesetzt und ebenfalls mit leitfähigem Kleber [42] fixiert. Danach erfolgt das Einsetzen der Probe ins Mikroskop und das Befestigen des Spaltseils am Spaltstempel. Auf dem Spaltstempel wird zusätzlich eine Testprobe (z.B. Gold auf Glimmer) angebracht. Nach dem Einbau wird das RTM-Rohr verschlossen, evakuiert und in einem ^{4}He-Bad zur Basistemperatur abgekühlt. Das Abkühlen erzeugt innerhalb des Edelstahlrohres (Abb. 2.10(A)) ein Kryovakuum, welches mit dem Vakuum in UHV-Anlagen vergleichbar ist [43]. Es entsteht auf diesem Weg eine Messumgebung, die zum einen die Verschmutzung sauberer Probenoberflächen verhindert und zum anderen eine hohe Energieauflösung ($\Delta E \approx 2\,\mathrm{mV}$, siehe Abschnitt 2.3.2) ermöglicht. Nach dem Abkühlen des RTM erfolgt die Annäherung und Charakterisierung der Spitze auf der Testprobe. Zeigt

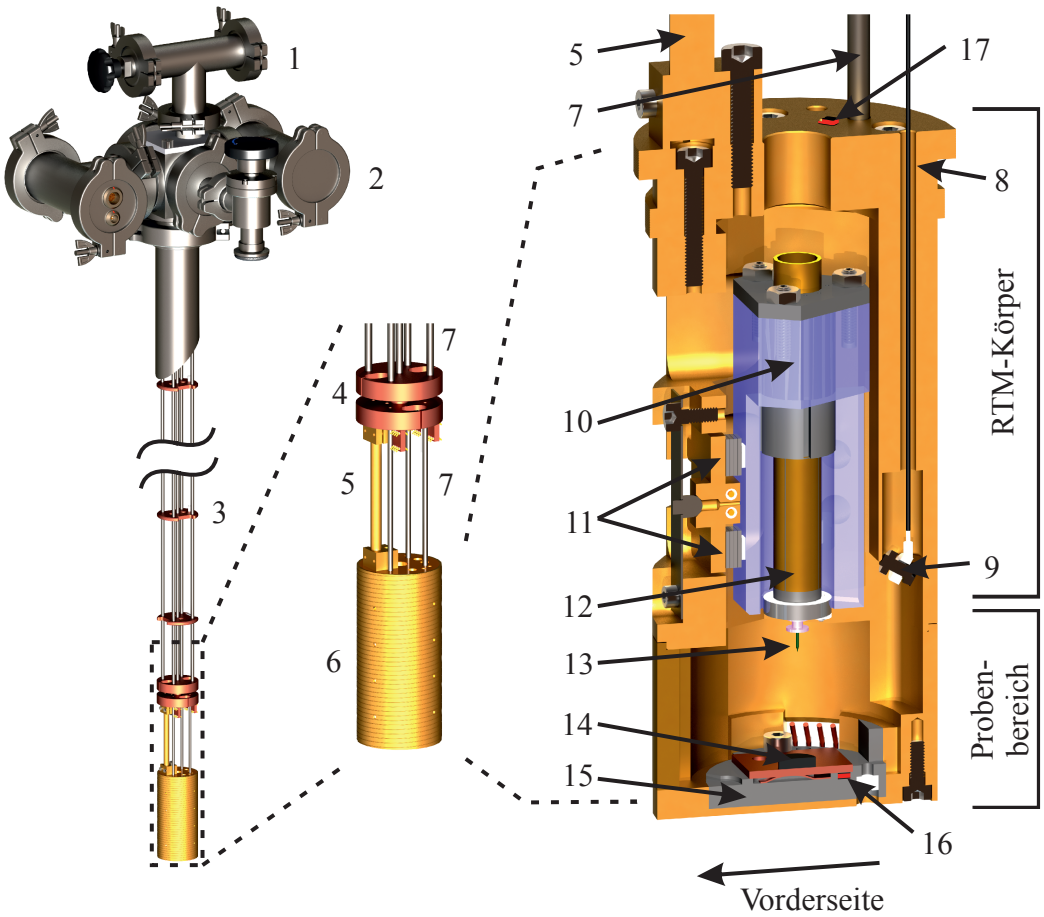

Abbildung 2.11.: Aufbau Eintauch-RTM. Bestandteile: (1) Pumpanschluss, (2) elektrische Durchführungen, (3) Edelstahlkapillaren mit Strahlungsschilden, (4) Thermische Ankopplung zum ^{4}He-Bad, (5) thermische Verbindung, (6) Heizbecher, (7) Edelstahlkapillaren, (8) Spaltseil, (9) Spaltstempel, (10) Saphirprisma, (11) Piezostapel für den Grobantrieb, (12) Röhrenscanner, (13) Spitzenhalter mit Spitze, (14) Probe mit Probenhalter, (15) Probenaufnahme, (16) Temperatursensor Probe, (17) Temperatursensor Mikroskop

die Spitze eine konstante Zustandsdichte auf der Testprobe, so erfolgt das Spalten der Probe durch Drehen des Handrades an der Drehdurchführung (Abb. 2.11(1)).
Schall- und Gebäudeschwingungen stellen ein Problem für RTM-Messungen dar. Sie können den Abstand zwischen Spitze und Probe beeinflussen und sind meist der entscheidende Faktor für die Stabilität des RTM. Um reproduzierbare Messergebnisse zu erzielen, ist es daher notwendig, Schwingungen jeglicher Art am Mikroskopkopf zu verhindern. Für das Eintauch-RTM erfolgt dies über eine hohe Eigenfrequenz des Scanners ($f \approx 4\,\mathrm{kHz}$) und eine niedrige Eigenfrequenz des RTM-Aufbaus. Da das hier präsentierte RTM für den variablen Einsatz konzipiert ist, wurde das Dämpfungssystem dem Einsatz angepasst. So besteht die Dämpfung des Kryostaten / Dewar aus vier passiven Dämpfungsfüßen mit Niveauregulierung, die mit 6 bar Druckluft betrieben werden. Dies führt je nach Gewicht und Geometrie des Kyostaten zu einer Eigenfrequenz von $f \approx 1 - 3\,\mathrm{Hz}$ [44]. Zur Reduktion des Schalleintrages wurde ein mobiler Kasten aus Verbund-Wabenplatten um den gesamten RTM-Aufbau errichtet.

3 Supraleitung

Das Phänomen der Supraleitung wurde im Jahr 1911 von Heike Kammerlingh-Onnes entdeckt. Bei einer Widerstandsmessung an Quecksilber stellte er ein plötzliches Verschwinden des elektrischen Widerstands bei 4,2 Kelvin fest [1]. Dieses unerwartete Verhalten bestätigte sich bei Folgemessungen und stellte eine neue, bis dahin unbekannte elektronische Phase dar.

Eine weitere, sehr überraschende Entdeckung wurde 1933 von Walther Meißner und Robert Ochsenfeld gemacht. Sie stellten fest, dass ein externes Magnetfeld aus einem Supraleiter vollständig verdrängt wird [45].

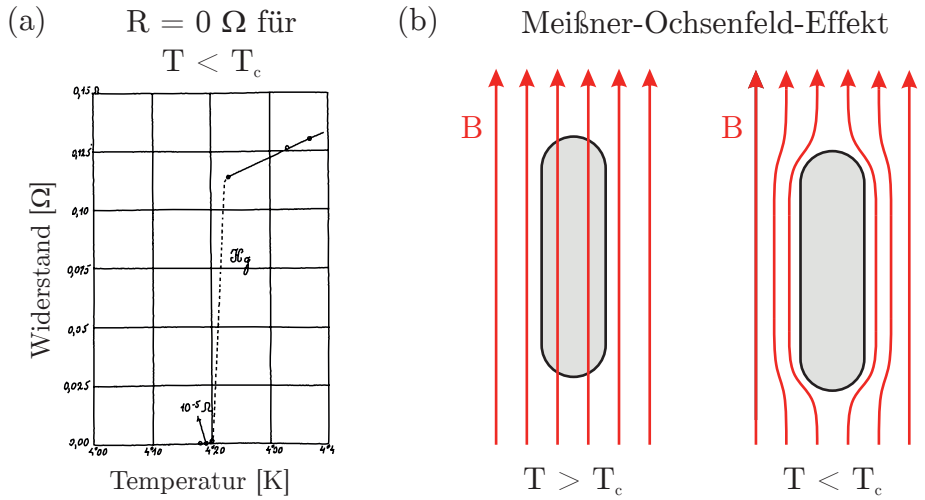

Abbildung 3.1.: Zwei Eigenschaften definieren die Supraleitung: (a) Der elektrische Widerstand muss unterhalb der kritischen Temperatur T_c verschwinden (Originalnotiz von Heike Kammerlingh-Onnes [1]). (b) Ein externes Magnetfeld muss für $H < H_c$ aus dem Material verdrängt werden (entdeckt 1933 durch Meißner und Ochsenfeld [45]).

In den darauffolgenden Jahrzehnten wurden große Anstrengungen unternommen, diese Phänomene theoretisch zu beschreiben. Beachtliche Fortschritte gelangen durch die London-Theorie [46] im Jahr 1935 und die Ginzburg-Landau-Theorie 1950 [47]. Aber erst im Jahr 1957, fast fünfzig Jahre nach der Entdeckung der Supraleitung, gelang es Bardeen, Cooper und Schrieffer, eine allgemeingültige mikroskopische Theorie (BCS-Theorie) aufzustellen [2].

3.1. Ginzburg-Landau-Theorie

Die Ginzburg-Landau-Theorie [47] beschreibt die Supraleitung mit Hilfe eines makroskopischen, thermodynamischen Ansatzes. Ausgehend von einem Phasenübergang zweiter Ordnung lässt sich der Übergang vom normalen in den supraleitenden Zustand nahe T_c mit Hilfe der freien Energie

$$f - f_{n0} = \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*}\left|\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e^*}{c}\vec{A}\right)\psi\right|^2 + \frac{h^2}{8\pi} \tag{3.1}$$

betrachten. Hierbei ist $f - f_{n0}$ die gewonnene Energie, α, β sind Entwicklungskoeffizienten und $\vec{A}$ ist das Vektorpotential. $\psi(\vec{r})$ ist eine komplexe Pseudo-Wellenfunktion, die mit $|\psi(\vec{r})|^2$ die lokale Zustandsdichte der supraleitenden Elektronen beschreibt.
Bei Abwesenheit des Magnetfeldes entfällt der Term $|(\nabla - \vec{A})|^2$ und Gleichung 3.1 vereinfacht sich zu

$$f - f_{n0} = \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 \tag{3.2}$$

mit einer minimalen Energie bei

$$|\psi|^2 = |\psi_\infty|^2 \equiv -\frac{\alpha}{\beta}. \tag{3.3}$$

Dabei beschreibt ψ_∞ die Wellenfunktion der Supraleitung im Inneren des Supraleiters. Dies eingesetzt in Gleichung 3.2, ergibt für die freie Energie

$$f - f_{n0} = -\frac{\alpha^2}{2\beta}. \tag{3.4}$$

Damit der gewählte Ansatz physikalisch sinnvoll ist, muss β positiv sein und α darf nur Werte kleiner gleich Null annehmen. Um die Temperaturabhängigkeit $\alpha(T)$ zu berücksichtigen, wird eine Taylorentwicklung um T_c durchgeführt. Der führende Term ergibt dabei

$$\alpha(t) = \alpha' \left(\frac{T}{T_c} - 1 \right), \ \alpha' > 0. \tag{3.5}$$

Mit Hilfe des Variationsverfahrens lassen sich aus Gleichung 3.1 die Ginzburg-Landau-Differentialgleichungen (GLDG) gewinnen:

$$\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m^*}\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e^*}{c}\vec{A}\right)\psi = 0 \tag{3.6}$$

$$\vec{J} = \frac{e^*\hbar}{2m^*i}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^*c}\psi^*\psi\vec{A} \tag{3.7}$$

Die zweite Gleichung beschreibt den Strom $\vec{J}$. Auf eine genaue Herleitung sei an dieser Stelle verzichtet und auf [48, 49] verwiesen. Wird für den feldfreien Fall die mit $f = \psi/\psi_\infty$ (ψ_∞ ist ψ tief im Inneren des Supraleiters, $\psi_\infty = -\alpha/\beta > 0$) normierte eindimensionale GLDG

$$\frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|}\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}x^2} + f + f^3 = 0 \tag{3.8}$$

betrachtet, so ist in ihr die Definition einer charakteristischen Länge

$$\xi_{GL}(T)^2 = \frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha(T)|} \tag{3.9}$$

möglich. $\xi_{GL}(T)$ wird als Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge bezeichnet und beschreibt die Variation von ψ. Mit ihr und der Londonschen Eindringtiefe $\lambda_L(T)$[1] lässt sich der Ginzburg-Landau-Parameter

$$\kappa = \frac{\lambda_L(T)}{\xi_{GL}(T)} \tag{3.10}$$

definieren. Dieser Parameter beschreibt das Verhältnis der Eindringtiefe des Magnetfeldes H und der Variation der Wellenfunktion ψ. Innerhalb der GL-Theorie ist κ temperaturabhängig und es lassen sich mit seiner Hilfe zwei Szenarien unterscheiden (siehe Abbildung 3.2):

$\kappa \ll 1$: Die Kohärenzlänge ist deutlich größer als die Eindringtiefe. Eine Grenzfläche zwischen einem normal- und supraleitenden Bereich besitzt eine höhere Energie als die homogene supraleitende Phase. Damit entsteht der energetisch günstigste Zustand

[1] $\lambda_L(0) = \sqrt{mc^2/4\pi ne^2}$ beschreibt die Eindringtiefe des Magnetfeldes in den Supraleiter und kann aus den London-Gleichungen hergeleitet werden. Für ausführliche Informationen siehe [48, 49].

durch die vollständige Verdrängung aller Grenzflächen und damit des Magnetfeldes aus dem Supraleiter. Man spricht in diesem Fall von einem Typ-I-Supraleiter.

$\kappa \gg 1$: Die Kohärenzlänge ist deutlich kleiner als die Eindringtiefe. Eine Grenzfläche ist energetisch günstig und damit bilden sich möglichst viele Grenzflächen zwischen Magnetfeld und supraleitender Phase. Man spricht in diesem Fall von einem Typ-II-Supraleiter.

Eine theoretische Betrachtung der Energie liefert einen Vorzeichenwechsel bei $\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}}$. Damit verdrängen alle Supraleiter mit $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$ das Magnetfeld vollständig aus ihrem Inneren.

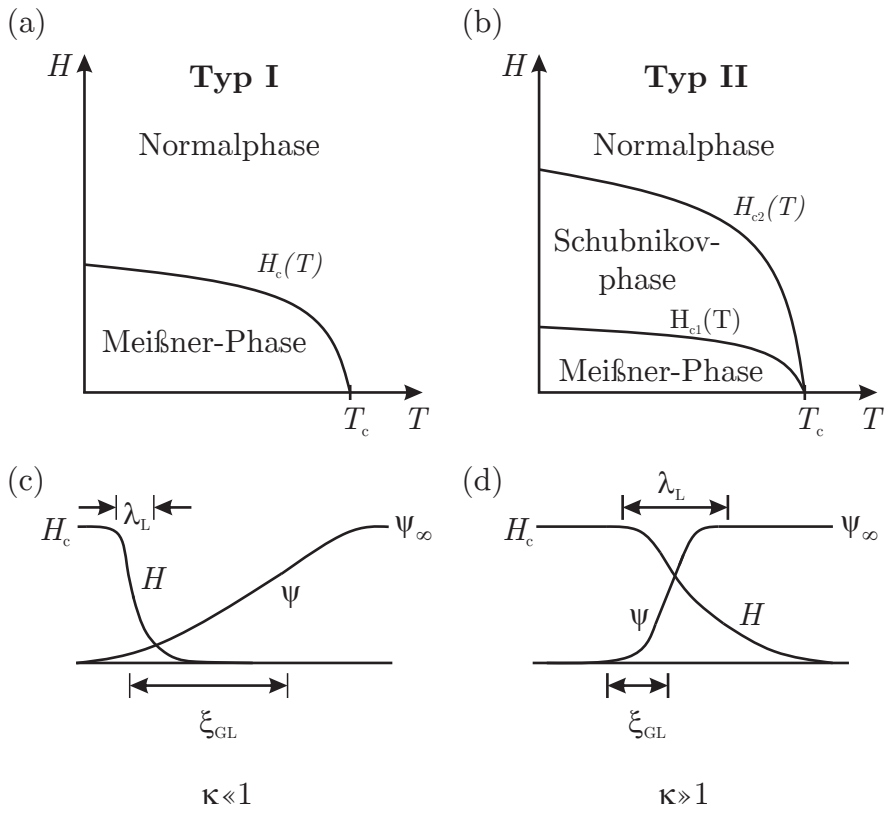

Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung des Phasenüberganges vom supraleitenden in den normalleitenden Bereich mit der Änderung des Magnetfeldes H und der Wellenfunktion ψ. (a) Phasendiagramm für einen Typ-I-Supraleiter. Der Übergang vom normal- in den supraleitenden Zustand erfolgt durch einen Phasenübergang erster Ordnung. Das Magnetfeld wird mit Einsetzen der Supraleitung vollständig aus dem Supraleiter verdrängt. (b) Phasendiagramm für einen Typ-II-Supraleiter. Der Übergang von normal- in die supraleitende Phase erfolgt durch einen Phasenübergang zweiter Ordnung. Das Magnetfeld bleibt in Form von Flussschläuchen im Supraleiter bestehen. Verhalten von ψ und dem Magnetfeld H an einer Grenzfläche mit $\kappa \ll 1$ (c) und mit $\kappa \gg 1$ (d) für Typ-II-Supraleiter. Nach Ref. [48, 49].

Die Lösung der feldabhängigen GLDG ergibt einen Zusammenhang zwischen dem Magnetfeld H und der Kohärenzlänge ξ_{GL} von

$$H_{c2}^{B\|c} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{GL}^2}. \tag{3.11}$$

Dabei ist die Ebene der Kohärenzlänge ξ_{GL} stets senkrecht zum angelegten Feld. In dieser Arbeit gilt $B \parallel c$ und somit $\xi_{GL} \parallel ab$ (soweit nicht anders angegeben). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird daher auf die Indizierung ab und $B \parallel c$ verzichtet.

3.2. Abrikosov-Flussgitter

Wie im vorherigen Abschnitt dargestellt, wird die Energie zwischen supraleitendem und normalleitendem Zustand für $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$ negativ. Somit besitzt der energetisch günstigste Zustand die größte Grenzfläche zwischen Supraleiter und Normalleiter. A. Abrikosov [50] stellte fest, dass der magnetische Fluss in Form von Flusswirbeln oder Flussschläuchen den Supraleiter durchdringt. Dabei trägt jeder Flussschlauch genau ein Flussquant, welches durch supraleitende Ringströme abgeschirmt wird (siehe Abbildung 3.3(a)). Im Zentrum des Flussschlauchs ist das Magnetfeld maximal und es klingt radial und exponentiell mit λ_L ab. Im Gegenzug gilt im Zentrum $|\psi| = 0$, was zu einem normalleitenden Zustand führt. $|\psi|$ ändert sich dabei mit der Kohärenzlänge ξ_{GL}. Die Flussschläuche bilden ein trigonales Gitter (dichteste Packung), wobei der Gitterabstand

$$a_\Delta = \sqrt{\frac{2}{\sqrt{3}}\frac{\Phi_0}{H}} \tag{3.12}$$

beträgt und vom Magnetfeld H abhängig ist. Ein Beispiel für ein solches Gitter ist in Abbildung 3.3(b) gezeigt.

3.3. ξ_{GL} - Bestimmung mittels RTS

ξ_{GL} und λ_L sind Größen, an denen Eigenschaften der Supraleitung ableitbar sind. Sie bestimmen beispielsweise mit κ das Verhalten des Supraleiters im Magnetfeld. Weiterhin korreliert ξ_{GL} (siehe Gleichung 3.11) mit dem oberen kritischen Feld H_{c2}. Eine genaue Bestimmung von ξ_{GL} erlaubt somit Aussagen über das obere kritische Feld. Insbesondere für Hochtemperatur-Supraleiter ist dies von Bedeutung, da ihr H_{c2} sehr hohe Werte annehmen kann (z.B. optimal dotiertes $YBa_2Cu_3O_{7-x}$: $H_{c2}(T = 0) = 250\,\mathrm{T}$ [52]) und daher experimentell nur schwer erreichbar ist.

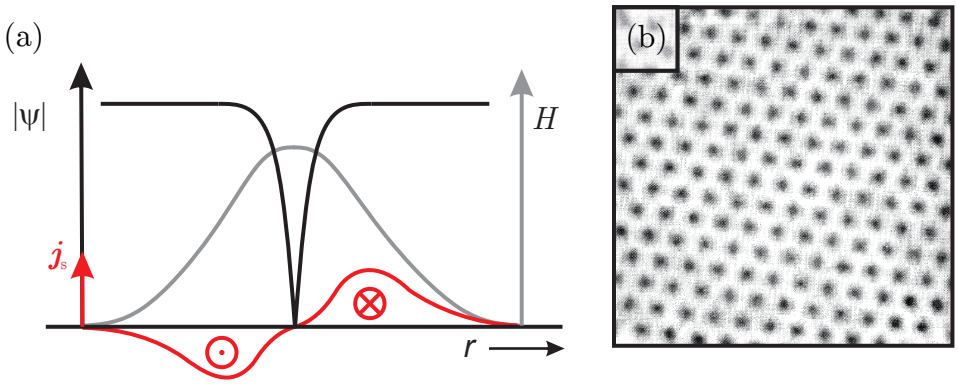

Abbildung 3.3.: Eigenschaften des Abrikosov-Flussgitters. (a) Querschnitt eines Flussschlauchs mit örtlicher Variation des Magnetfeldes H, der Wellenfuktion ψ und der Abschirmstromdichte j_s (nach [49]). (b) Trigonales Flussschlauch-Gitter in $NbSe_2$ (Hess et al. [51])

Eine Bestimmung der Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge ξ_{GL} ist mit Hilfe der RTS im Bereich eines Flussschlauchs möglich. Ein Flussschlauch stellt eine Störung der Supraleitung dar und verursacht dadurch die Streuung von Quasiteilchen. Dies hat die Entstehung von gebundenen Zuständen (siehe Abschnitt 3.7) im Bereich des Flussschlauchs zur Folge [53, 54] und bewirkt eine Änderung der Zustandsdichte. Für eine ausreichend hohe thermische Verbreiterung verschmiert die Struktur der gebundenen Zustände [55] und das Verhalten der Zustandsdichte wird vergleichbar mit dem Verhalten von normalleitenden Elektronen [56]. In diesem Fall kann für die Beschreibung des lokalen Verlaufs der Zustandsdichte die Ginzburg-Landau-Theorie als Ansatz für die Bestimmung der Kohärenzlänge ξ_{GL} verwendet werden.

Die Ginzburg-Landau-Theorie beschreibt das lokale Verhalten der Supraleitung mit Hilfe der supraleitenden Wellenfunktion ψ. Wie bereits in Abbildung 3.3(a) gezeigt, verringert sich die Amplitude von ψ (im Folgenden ψ_{SC} genannt) im Bereich eines Flussschlauchs, wobei im Zentrum des Flussschlauchs $|\psi_{SC}| = 0$ gilt. Das Abklingen von ψ_{SC} hat zur Folge, dass im Inneren des Flussschlauchs der Anteil normalleitender Elektronen zunimmt. Die dazugehörige Wellenfunktion ψ_N dringt somit im Gegenzug in den supraleitenden Bereich ein und klingt dort exponentiell ab. Dieses Verhalten von Normal- und Supraleiter an einer Grenzfläche bezeichnet man als Proximity-Effekt [57].

Das Verhalten der Supraleitung an einer solchen Flussschlauch-Grenzfläche kann durch die Ginzburg-Landau-Theorie beschrieben werden. Ein isolierter Flussschlauch besitzt eine Zylindersymmetrie. Für die Lösung der GLDG in Zylinderkoordinaten kann daher eine supraleitende Wellenfunktion der Form

$$\psi_{SC}(r) = \psi_\infty f(r) e^{i\theta} \tag{3.13}$$

als Ansatz verwendet werden. Hierbei ist ψ_∞ die Wellenfunktion der Supraleitung, $e^{i\theta}$ die Phase und $f(r)$ eine ortsabhängige, radiale Funktion. Dabei repräsentiert $|\psi_{SC}(r)|^2$ die Dichte der supraleitenden Elektronen. Als Ausgangspunkt betrachtet man nun einen isolierten Flussschlauch, beschrieben durch die GLDG:

$$f - f^3 - \xi^2 \left[\left(\frac{1}{r} - \frac{2\pi A}{\Phi_0} \right)^2 f - \frac{1}{r} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \left(r \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}r} \right) \right] = 0. \tag{3.14}$$

Diese Differentialgleichung lässt sich mit Hilfe des gewählten Ansatzes (Gleichung 3.13) näherungsweise mit

$$f(r) \approx \tanh \left(\frac{r}{\xi_{GL}} \right) \tag{3.15}$$

lösen (siehe Ref. [48]). Daraus folgt, dass sich die Änderung der Supraleitung in einem Flussschlauch mit einem tanh-Verhalten beschreiben lässt. Mit Gleichung 3.13 ergibt sich für die Dichte der supraleitenden Elektronen (Betragsquadrat der Wellenfunktion)

$$|\psi_{SC}(r)|^2 = |\psi_\infty|^2 [f(r)]^2 = |\psi_\infty|^2 \tanh^2 \left(\frac{r}{\xi_{GL}} \right). \tag{3.16}$$

Durch den Proximity-Effekt kommt es im Übergangsbereich von Normal- und Supraleiter zu einer Koexistenz von supraleitenden und normalleitenden Elektronenzuständen. Die Zustandsdichte im normalleitenden Bereich kann, wie schon in Kapitel 2.2 gezeigt wurde, durch das Tersoff-Hamann-Modell beschrieben werden. Dabei repräsentiert $\left|\psi^N\right|^2$ die Dichte der normalleitenden Elektronen. Da im zu untersuchenden Bereich jedoch der Proximity-Effekt auftritt, ist es notwendig, das Tersoff-Hamann-Modell für $T = 0$ um einen supraleitenden Term zu erweitern [58]:

$$\rho_s(E, \vec{r}) = \sum_\nu \left|\psi_\nu^N(\vec{r})\right|^2 \delta(E_\nu - E) + \sum_\mu \left|\psi_\mu^{SC}(\vec{r})\right|^2 \delta(E_\mu^{SC} - E). \tag{3.17}$$

Die zweite Summe beinhaltet die supraleitenden Zustände. Aus der BCS-Theorie (siehe Abschnitt 3.4) folgt, dass bei der Supraleitung innerhalb der Energielücke keine Zustände existieren. Dies äußert sich in der Struktur der Energiezustände der supraleitenden Quasiteilchen $E_\mu^{SC} = \sqrt{E_\mu^2 + \Delta^2}$.

Im Folgenden soll nur die Zustandsdichte bei der Fermi-Energie $E_\mathrm{F} = E = 0$ betrachtet werden. Für die Zustandsdichte erhält man bei E_F:

$$\rho_s(E_\mathrm{F},\vec{r}) = \sum_\nu \left|\psi_\nu^N(\vec{r})\right|^2 \delta(E_\nu) + \sum_\mu \left|\psi_\mu^{SC}(\vec{r})\right|^2 \delta(E_\mu^{SC}) \tag{3.18}$$

Der erste Term wird bestimmt durch die Dichte der normalleitenden Elektronen $\left|\psi_{E_\mathrm{F}}^N(\vec{r})\right|^2$. Im zweiten Term wird durch $E_\mu^{SC} = \sqrt{E_\mu^2 + \Delta^2} > 0$ die Bedingung der Delta-Funktion für kein μ erfüllt und der gesamte Term ist Null. Daraus resultiert das Ergebnis für die Zustandsdichte an der Fermi-Energie

$$\rho_s(E_\mathrm{F},\vec{r}) = \sum_\nu \left|\psi_\nu^N(\vec{r})\right|^2 \delta(E_\nu) \propto \left|\psi_N(E_\mathrm{F},\vec{r})\right|^2 . \tag{3.19}$$

Dies entspricht der ursprünglichen Gleichung des Tersoff-Hamann-Modells bei E_F. Das heißt, dass trotz Supraleitung nur die normalleitenden Elektronen zur Zustandsdichte bei E_F beitragen [58]. Mit der RTS ist es somit nicht möglich, die supraleitende Wellenfunktion direkt zu messen.

Dennoch kann über die Gesamtteilchendichte eine Aussage über die supraleitende Wellenfunktion getroffen werden. Das Gesamtsystem besitzt eine fest vorgegebene, konstante Anzahl an Leitungselektronen, von denen ein Teil durch die Supraleitung gepaart ist. Die Gesamtzahl der Elektronen ist durch E_F festgelegt. Aus dem Volumen und der Teilchenzahl lässt sich eine Gesamtwellenfunktion $\psi_{ges}(E_\mathrm{F},\vec{r})$ und damit eine alle Elektronen repräsentierende Gesamtteilchendichte $|\psi_{ges}(E_\mathrm{F},\vec{r})|^2$ definieren [58]. Die Gesamtteilchendichte entspricht im normalleitenden Zustand der Dichte der normalleitenden Elektronen $|\psi_N(E_\mathrm{F},\vec{r})|^2$. Geht nun das Gesamtsystem in den supraleitenden Zustand über, so verringert sich die Dichte der normalleitenden Elektronen und die Dichte der supraleitenden Elektronen erhöht sich. Die Gesamtanzahl der Elektronen und damit $|\psi_{ges}(E_\mathrm{F},\vec{r})|^2$ bleibt jedoch konstant. Daraus folgt, dass die Gesamtteilchendichte mit

$$|\psi_{ges}(\vec{r})|^2 = |\psi_N(\vec{r})|^2 + |\psi_{SC}(\vec{r})|^2 \tag{3.20}$$

beschrieben werden kann. Angewendet auf das Tersoff-Hamann-Modell (Gleichung 3.19), ergibt dies eine normalleitende Zustandsdichte von

$$\rho_s(E_\mathrm{F},\vec{r}) \propto |\psi_N(\vec{r})|^2 = |\psi_{ges}(\vec{r})|^2 - |\psi_{SC}(\vec{r})|^2. \tag{3.21}$$

Durch Einsetzen von Gleichung 3.16 erhält man die lokale radiale Veränderung der Zustandsdichte an einem Flussschlauch von

$$\rho_s(E_\mathrm{F},r) \propto |\psi_{ges}(r)|^2 - |\psi_\infty|^2[f(r)]^2 \tag{3.22}$$

und damit die differentielle Leitfähigkeit

$$\left.\frac{\mathrm{d}I(r,U)}{\mathrm{d}U}\right|_{U=0\mathrm{V}} \propto \rho_s(E_\mathrm{F},r) \propto |\psi_{ges}(r)|^2 - |\psi_\infty|^2 \tanh^2\left(\frac{r}{\xi_{GL}}\right). \tag{3.23}$$

Für die experimentelle Auswertung folgt daraus, dass das lokale Verhalten der differentiellen Leitfähigkeit mit einer Funktion der Form

$$\left.\frac{\mathrm{d}I(r,U)}{\mathrm{d}U}\right|_{U=0\mathrm{V}} \propto A - B\tanh^2\left(\frac{r}{\xi_{GL}}\right) \tag{3.24}$$

genähert werden kann. Die Parameter A, B und ξ_{GL} werden dem jeweiligen Verlauf der gemessenen differentiellen Leitfähigkeit angepasst, wobei jedoch nur ξ_{GL} von Relevanz ist. Die Messung der lokalen Änderung der differentiellen Leitfähigkeit in einem Flussschlauch bei E_F erlaubt somit die Bestimmung der Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge ξ_{GL} und ermöglicht den Zugang zu einer der fundamentalen Größen der Supraleitung.
Es sei allerdings angemerkt, dass der verwendete Ansatz über die Ginzburg-Landau-Theorie nur eine phänomenologische Beschreibung der differentiellen Leitfähigkeit zulässt. Eine genaue Beschreibung von quantenmechanischen Phänomenen wie gebundenen Zuständen ist mit diesem Ansatz nicht möglich. Für eine ausreichend hohe thermische Verbreiterung ist die hier hergeleitete Näherung aber konsistent mit der quantenmechanischen Beschreibung (siehe [55, 56]).

3.4. BCS-Theorie

Die Grundidee der BCS-Theorie [59] besteht darin, dass sich Elektronen (Fermionen) über eine Phononen-Wechselwirkung zu Paaren zusammenschließen.
Dies lässt sich mit einer effektiven Elektron-Elektron-Wechselwirkung

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{k}\sigma} \varepsilon_{\vec{k}} n_{\vec{k}\sigma} + \sum_{\vec{k}\vec{k}'} V_{\vec{k}\vec{k}'} c^*_{\vec{k}\uparrow} c^*_{-\vec{k}\downarrow} c_{-\vec{k}'\downarrow} c_{\vec{k}'\uparrow} \tag{3.25}$$

beschreiben. Dabei ist die erste Summe der Teilchenzahloperator. Die zweite Summe beschreibt die Paarung für Elektronen mit $(\vec{k}\uparrow, -\vec{k}\downarrow)$ und dem Wechselwirkungspotential $V_{\vec{k}\vec{k}'}$.
Die Lösung des Eigenwertproblems von $\mathcal{H}$ (siehe [48]) ergibt eine Energielücke $\Delta_{\vec{k}}$, die durch selbstkonsistentes Lösen der Gleichung

$$\Delta_{\vec{k}} = -\frac{1}{2}\sum_{\vec{k}'} \frac{\Delta'_{\vec{k}}}{(\Delta^2_{\vec{k}'} + \xi^2_{\vec{k}'})^{1/2}} V_{\vec{k}\vec{k}'} \tag{3.26}$$

bestimmt wird. $\xi_{\vec{k}}$ ist die Energie relativ zur Fermi-Energie ($\xi_{\vec{k}} = \varepsilon_k - E_\mathrm{F}$). Im Rahmen eines Modells für die Elektron-Phonon-Wechselwirkung (z.B. Fröhlich-Modell [60]) zeigt sich, dass Gleichung 3.26 durch

$$\Delta_{\vec{k}} = \begin{cases} \Delta, & \text{für } |\xi_{\vec{k}}| \leq \hbar\omega_c \\ 0, & \text{für } |\xi_{\vec{k}}| \geq \hbar\omega_c \end{cases} \tag{3.27}$$

gelöst wird. Die BCS-Theorie liefert somit eine $\vec{k}$-unabhängige Energielücke. Die Paarung selbst ist begrenzt auf einen kleinen Bereich um die Fermi-Energie und wird durch die Debye-Frequenz ω_c der Phononen bestimmt.
Die Ausbildung einer solchen Energielücke hat Auswirkungen auf die supraleitende Zustandsdichte $N_s(E)$. Es folgt für die normierte Zustandsdichte bei $T = 0\,\mathrm{K}$:

$$\frac{N_s(E)}{N(0)} = \begin{cases} \frac{E}{(E^2-\Delta^2)^{1/2}}, & \text{für } E > \Delta \\ 0, & \text{für } E < \Delta. \end{cases} \tag{3.28}$$

Innerhalb der Energielücke ($E < \Delta$) wird die Zustandsdichte der Leitungselektronen verdrängt und alle Elektronenpaare sind in einem makroskopischen Grundzustand kondensiert. Außerhalb der Energielücke kommt es dadurch zu einer Erhöhung der Zustandsdichte in Form von sogenannten Kohärenzpeaks.
In Abbildung 3.4 ist eine solche Energielücke für endliche Temperaturen gezeigt, wobei die Kohärenzpeaks aufgrund der Temperatur verbreitert sind. Für Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur T_c existiert keine supraleitende Energielücke und die Zustandsdichte ist konstant.
Die Paarung der Elektronen zu ($\vec{k}\uparrow$, $-\vec{k}\downarrow$) in einem makroskopischen Grundzustand hat weitreichende Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften des Supraleiters. Durch die Paarung der Elektronen ist es nicht möglich, ein Elektron des Paares zu streuen, ohne die Paarung zu brechen. Daher müssen beide Elektronen gleichzeitig gestreut werden. Dies ist nur möglich, wenn beide Streuvektoren entgegengesetzte Vorzeichen haben ($\vec{p}$, $-\vec{p}$). Bei einem solchen Streuprozess bleibt aber der Gesamtimpuls des Paares erhalten und Streuverluste, die einen elektrischen Widerstand verursachen, treten nicht auf.

3.5. Eliashberg-Theorie

Die BCS-Theorie ist eine allgemeingültige Theorie, die von einer schwachen Elektron-Phonon-Wechselwirkung ausgeht und das Verhalten der supraleitenden Energielücke beschreibt. Allerdings berücksichtigt sie weder Kristalleigenschaften noch Phononendispersion. Vergleiche von experimentellen Beobachtungen mit der BCS-Theorie zeigen, dass

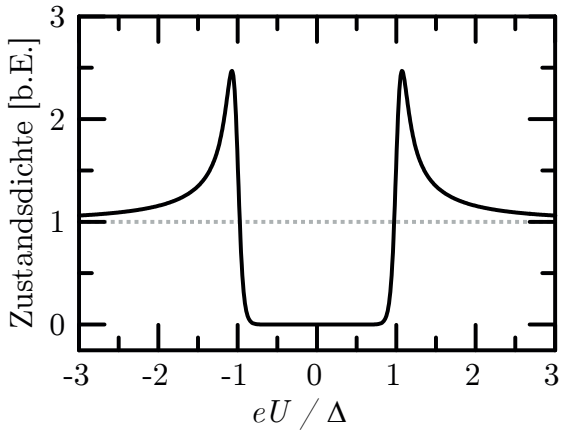

Abbildung 3.4.: Berechnete normierte Zustandsdichte mit BCS-Energielücke $\Delta = 1\,\mathrm{K}$ bei $T = 50\,\mathrm{mK}$. Zu erkennen ist die symmetrische Energielücke um die Fermi-Energie ($eU = 0$). Die graue, gepunktete Linie beschreibt die Zustandsdichte im normalleitenden Zustand. Die Breite der Kohärenzpeaks ist abhängig von der thermischen Verbreiterung. Je niedriger die Temperatur, desto schärfer die Kohärenzpeaks.

sich mit ihr die supraleitenden Eigenschaften von Materialien qualitativ beschreiben lassen. Allerdings trifft die Annahme einer schwachen Wechselwirkung für viele Materialien nicht zu, was zu einer Abweichung von BCS-Theorie und experimentellen Ergebnissen führt [61].

Aus diesem Grund wird eine Theorie benötigt, die über das BCS-Model hinaus gültig ist. Eine solche Theorie lieferte Eliashberg [62]. Im Gegensatz zur BCS-Theorie berücksichtigt die Eliashberg-Theorie explizit die Zustandsdichte der Gitterschwingungen und die Elektron-Phonon-Wechselwirkung.

Eine starke Elektron-Phonon-Wechselwirkung beeinflusst die supraleitende Zustandsdichte erheblich. Wie im Übersichtsartikel von Scalapino et al. [63] ausführlich dargestellt ist, führt ein Maximum (ω_0) in der phononischen Zustandsdichte $F(\omega)$ (Abbildung 3.5(a)) durch die phononische Wechselwirkung zu einer Veränderung der elektronischen Zustandsdichte $N_T(\omega)$. Dies äußert sich in einer Erhöhung und Verringerung um $\omega_0 + \Delta_0$ (Abb. 3.5(b)). Wie gut die Eliashberg-Theorie die experimentellen Daten wiedergeben kann, ist in Abbildung 3.5(c) anhand des Spektrums von Blei gezeigt. Darin sind die BCS-Energielücke als Strich-Linie und die experimentellen Daten als Punkt-Strich-Linie dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die experimentellen Daten erheblich von den durch die BCS-Theorie vorhergesagten Verhalten abweichen. Wird die Eliashberg-Theorie verwendet um die starke Wechselwirkung zu berücksichtigen (durchgehende Linie), so ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Berechnung zu erkennen [63].

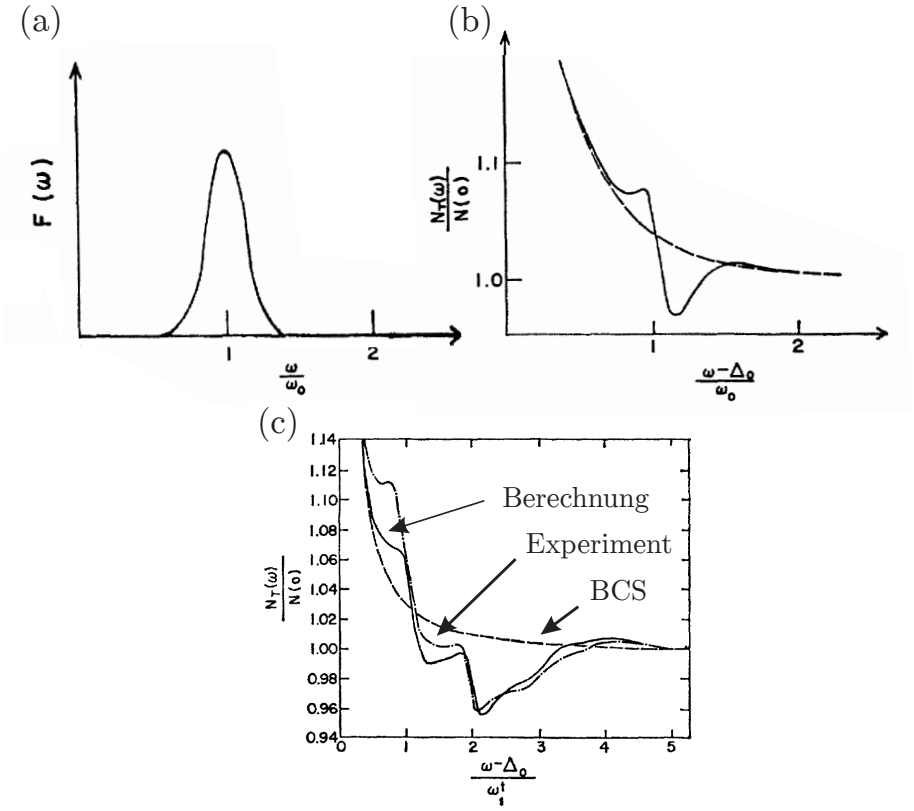

Abbildung 3.5.: Anwendung der Eliashberg-Theorie auf ein BCS-Tunnelspektrum. (a) Phononische Zustandsdichte ($F(\omega)$). Als Beispiel für die Berücksichtigung der starken Wechselwirkung dient in ($F(\omega)$) eine phononische Mode mit der Eigenfrequenz ω_0. (b) Diese phononische Mode verursacht eine Änderung in der BCS-Zustandsdichte (gestrichelte Linie), wobei sie sich um $\omega_0 - \Delta_0$ erhöht beziehungsweise verringert (durchgehende Linie). (c) Experimentelle und berechnete Zustandsdichte $N_T(\omega)$ von Blei. Die BCS-Theorie (gestrichelte Linie) beschreibt nur den ungefähren Verlauf des Spektrums. Die Berechnung des Spektrums mit Hilfe der Eliashberg-Theorie (durchgehende Linie) zeigt hingegen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (Punkt-Strich-Linie) Ref. [63]

Mit der BCS-Theorie und der Eliashberg-Theorie stehen zwei wichtige Modelle zur Verfügung, die es prinzipiell ermöglichen, die Zustandsdichte von Supraleitern qualitativ und quantitativ zu beschreiben. Dabei überzeugt vor allem die Genauigkeit, mit der die berechneten und experimentellen Tunnelspektren übereinstimmen [64].

3.6. Unkonventionelle Supraleitung

Wie bereits in Kapitel 3.4 erläutert wurde, beschreibt die BCS-Theorie die Wechselwirkung der Elektronen über eine phononische Kopplung. Die dabei verwendete, $\vec{k}$-unabhängige Energielücke beschreibt die Supraleitung in einfachen Metallen sehr gut. Mit der Entdeckung der Kuprate und der Schweren-Fermionen-Systeme wurde jedoch klar, dass eine homogene Energielücke nicht zwangsläufig vorliegen muss. Um ein besseres Verständnis für Form der Energielücke zu bekommen, ist es hilfreich, die Paarwellenfunktion

$$\Psi(\vec{k}, \sigma_1, \sigma_2) = \phi(\vec{k})\, \chi(\sigma_1, \sigma_2) \tag{3.29}$$

zu betrachten. $\Psi(\vec{k}, \sigma_1, \sigma_2)$ setzt sich aus einem Orbitalterm $\phi(\vec{k})$ und einem Spinterm zusammen. Letzterer gibt die Spinrichtung der gepaarten Elektronen an. $\phi(\vec{k})$ beschreibt den Drehimpuls (l) des Elektronenpaares. Für die Supraleitung gilt die Forderung, dass die Paarwellenfunktion antisymmetrisch sein muss:

$$\Psi(\vec{k}, \sigma_1, \sigma_2) = -\Psi(-\vec{k}, \sigma_2, \sigma_1) \tag{3.30}$$

Aus dieser Forderung lassen sich zwei mögliche Fälle für die Parität der Paarwellenfunktion ableiten:

$$\begin{aligned} &\phi(\vec{k}) = \phi(-\vec{k}), \quad \chi(\sigma_1, \sigma_2) = -\chi(\sigma_2, \sigma_1), \quad l = 0, 2, 4, ..., \quad S = 0 \\ &\phi(\vec{k}) = -\phi(-\vec{k}), \quad \chi(\sigma_1, \sigma_2) = \chi(\sigma_2, \sigma_1), \quad l = 1, 3, 5, ..., \quad S = 1. \end{aligned} \tag{3.31}$$

Die Unterscheidung der beiden Fälle ist mit Hilfe der Parität des Drehimpulses möglich. Dabei ergibt sich für Elektronen mit einer Spin-Singulett-Paarung ($\uparrow\downarrow$) eine gerade Parität ($l = 0, 2, 4, ...$) und bei einer Spin-Triplett-Paarung eine ungerade Parität ($l = 1, 3, 5, ...$) [65]. In Analogie zur Atomphysik wird auch bei der Supraleitung der $l = 0$-Zustand als s-Wellenfunktion oder kurz s-Welle bezeichnet. Ebenfalls gebräuchlich hierfür ist der Begriff Ordnungsparameter.

Mit Hilfe des Ordnungsparameters lassen sich Aussagen über die Struktur der supraleitenden Energielücke treffen. So ist im Falle der s-Welle die Energielücke isotrop entlang

eines Bandes im k-Raum verteilt (siehe Abbildung 3.6(a)). Das sich daraus ergebende Tunnelspektrum zeigt die typische Form eines BCS-Supraleiters (siehe Abbildung 3.4). BCS-Supraleiter werden auch als *konventionelle* Supraleiter bezeichnet, allerdings ist diese Definition nicht zwingend und kann je nach gewählter Literatur abweichen (z.B. [48,66]). Die Bezeichnung *unkonventioneller* Supraleiter beinhaltet alle Supraleiter, die einen Drehimpuls $l > 0$ besitzen. Betrachtet man beispielsweise eine Elektron-Elektron-Wechselwirkung, die für kurze Abstände repulsiv und für große Abstände attraktiv ist (z.B. magnetische Austauschwechselwirkung), so ist die s-Welle nicht mehr der energetisch günstigste Zustand. Es stellt sich eine d-Welle ($l = 2$) mit Nullstellen in der Energielücke ein (Abb. 3.6(b)). Ein solches Verhalten zeigen die Kuprat-Supraleiter [67]. Bei ihnen beeinflusst die durch Dotierung eingebrachte Ladung die magnetische Wechslwirkung und formt ein einzelnes Band. Dieses Band bildet die supraleitende Energielücke aus, deren Größe entsprechend einer d-Wellensymmetrie entlang der Fermi-Fläche variiert. Daraus folgt, dass im Tunnelspektrum die supraleitende Energielücke eine v-förmige Struktur besitzt [67,68]. Eine Unterscheidung zwischen s- und d-Wellen-Supraleiter ist daher mit Hilfe von Tunnelexperimenten möglich. Einen Überblick liefern die Übersichtsartikel [68,69].
Ein weiteres Beispiel für Supraleitung ist die auf zwei Bändern beruhende s-Welle (Abb. 3.6(c)). Die Supraleitung basiert hier auf dem Elektron-Phonon-Mechanismus mit Spin-Singulett-Paarung und ist damit konventionell. Nachgewiesen ist diese Art der Supraleitung in MgB_2 [70–72].
Eine weitere mögliche Symmetrie des supraleitenden Ordnungsparameters ist die $s_{\pm}$-Welle (Abb. 3.6(d)). Hierbei sind wie bei der Zwei-Band-s-Welle zwei Bänder beteiligt, allerdings wechselt das Vorzeichen des Ordnungsparameters zwischen den Bändern. Dies deutet, wie bereits bei der d-Welle, auf eine magnetische Wechselwirkung zwischen den Elektronen hin. Eine solche Wechselwirkung wird auch im Bezug auf die Eisen-Pniktid-Supraleiter diskutiert [73, 74].
Die bisher vorgestellten Wellenfunktionen besitzen alle einen Spin-Singulett-Paarungszustand. Es kann sich aber auch ein Spin-Triplett-Paarungszustand (p-Welle) einstellen. Dieser Paarungszustand wurde bisher nur an Sr_2RuO_4 [75] nachgewiesen. Er wird jedoch auch für den eisenbasierten Supraleiter LiFeAs diskutiert [2,5]. Die Mechanismen der Spin-Triplett-Supraleitung sind sehr komplex und sollen hier nicht näher aufgeführt werden. Für ausführliche Informationen sei auf die Übersichtsartikel [78–80] verwiesen.

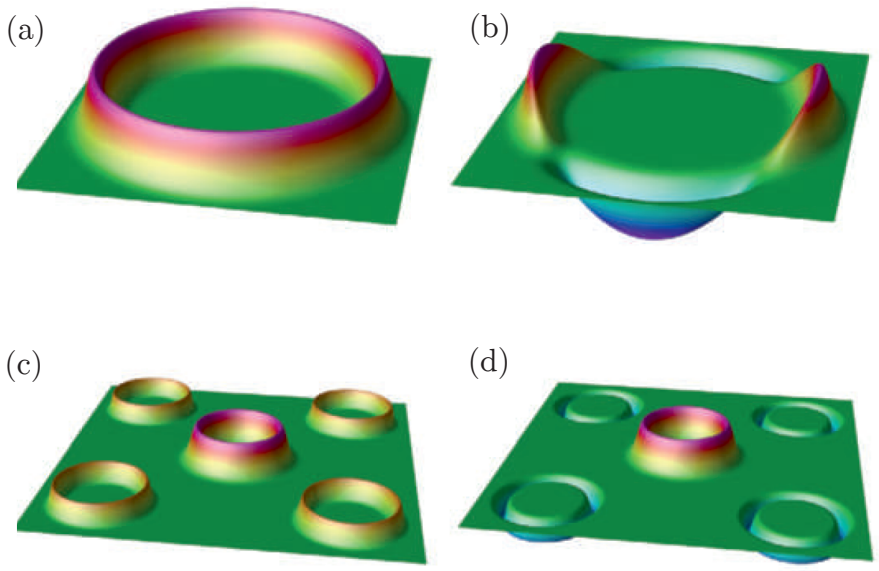

Abbildung 3.6.: Schematische Darstellung der unterschiedlichen supraleitenden Ordnungsparameter im k-Raum. (a) Konventioneller Supraleiter / s-Welle: Vorzeichen und Amplitude des Ordnungsparameters sind konstant. (b) d-Welle: Der Ordnungsparameter ändert im k-Raum Vorzeichen und Amplitude. (c) Zwei-Band-s-Welle: Es tragen zwei Bänder mit dem gleichen Vorzeichen zur Supraleitung bei. (d) $s_{\pm}$-Welle: Die zwei Bänder der Supraleitung tragen unterschiedliche Vorzeichen. [66]

3.7. Gebundene Zustände

Es existiert kein Kristall ohne Defekte. Diese können in Form von Grenzflächen, Körnern, Versetzungen, Fehlstellen oder Verunreinigungen auftreten. Jeder dieser Defekte verursacht eine Störung des Kristallgitters und häufig eine Störung der elektronischen und magnetischen Eigenschaften. Einzelne Defektatome, die zum Beispiel eine andere elektronische oder magnetische Konfiguration als die umgebenden Atome besitzen, erzeugen ein Coulomb- oder magnetisches Streupotential. Um das Streupotential bildet sich ein Abschirmpotential aus, dessen Stärke von den Eigenschaften des Streupotentials und der umgebenden Atome abhängt. Die Kombination aus Defektart und Kristalleigenschaften bestimmt somit den Einfluss des Defektatoms auf die elektronischen und magnetischen Eigenschaften des Kristalls (siehe Übersichtsartikel Balatsky et al. [81]). Ein Beispiel für den Einfluss von Defektatomen in Kristallen ist der Kondo-Effekt [82–85].

Für die Untersuchung des Einflusses von Defektatomen an der Probenoberfläche ist die RTM/RTS gut geeignet. Durch topographische und spektroskopische Messungen im Bereich des Defektatoms lassen sich dessen Einfluss und Reichweite auf die elektronischen Eigenschaften des umgebenden Kristallgitters bestimmen [86].

Ein Beispiel hierfür zeigt Yazdani et al. [87] mit der Messung von Mangan-, Gadolinium- und Silber-Defektatomen auf einer Nb(110)-Oberfläche. Das magnetische Moment der aufgebrachten Atome verändert die supraleitende Energielücke des Niob. Für Mn ist diese Änderung anhand der supraleitenden Energielücke in Abbildung 3.7(a) gezeigt. Um einen besseren Eindruck von der Änderung zu erhalten, wird die Differenz zwischen den Mn- und Nb(110)-Spektren dargestellt (Abb. 3.7(b)). Dabei zeigt sich, dass am Ort des Mn-Atoms eine erhöhte Zustandsdichte existiert. Eine solchen Erhöhung wird auch als *gebundener Zustand* bezeichnet. Der gebundene Zustand ist zudem abhängig von der Art des Defektatoms. Das gezeigte Mn-Atom bildet einen asymmetrischen, gebundenen Zustand mit einem Maximum bei negativer Spannung aus. Ein Gd-Atom (nicht gezeigt) hingegen verursacht ein Maximum bei positiver Spannung. Dass der gebundene Zustand durch magnetische Wechselwirkungen verursacht wird, zeigen die Spektren an einem Ag-Atom (Abb. 3.7(c)). Bei diesem bildet sich kein gebundener Zustand aus und die Supraleitung bleibt unbeeinflusst.

Die Entstehung eines gebundenen Zustandes setzt jedoch nicht zwangsläufig ein magnetisches Defektatom voraus. So zeigen Messungen an $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$, dass auch unmagnetische Störstellen einen gebundenen Zustand erzeugen können [88, 89].

Eine Gegenüberstellung von Streupotenzialen und Ordnungsparametern ist in Tabelle 3.1 dargestellt. Es zeigt sich, dass nichtmagnetische Defekte die Elektronenpaare in s-Wellen-

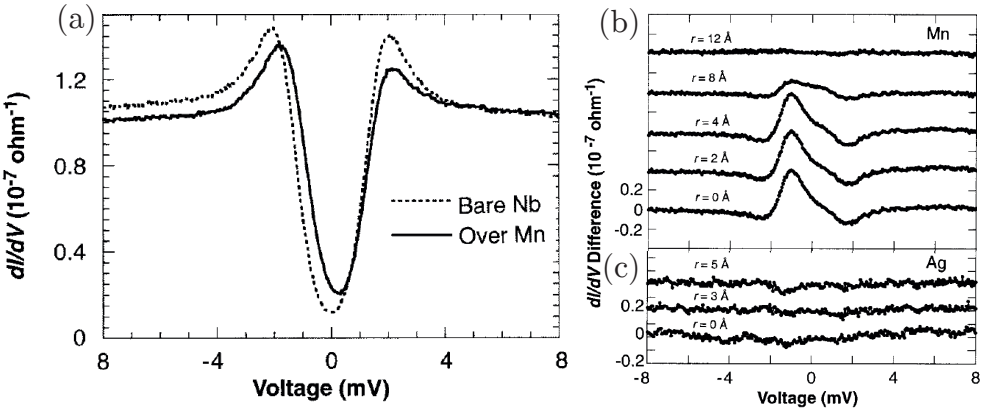

Abbildung 3.7.: Gebundener Zustand eines Mn-Atoms auf einer Nb(110)-Oberfläche. (a) Vergleich eines supraleitenden Spektrums einer reinen Nb(110)-Oberfläche mit einem adsobierten Mn-Atom. (b) Ortsabhängige Differenzspektren eines adsobierten Mn-Atoms. An der Atomposition ist die Ausbildung eines gebundenen Zustandes zu erkennen. (c) Differenzspektren eines adsobierten Ag-Atoms. Da das Ag-Atom kein magnetisches Moment besitzt, bleibt das supraleitende Spektrum unbeeinflusst.

Supraleitern nicht brechen können. Dies ist auf die Abschirmung des Defektpotenzials durch den Festkörper zurückzuführen und wurde durch P. W. Anderson [90] theoretisch begründet. Dieser Fall ist allerdings die Ausnahme. Bei allen anderen Fällen von Defektstreuung (magnetisch und nichtmagnetisch) wird die Supraleitung gestört. Dabei sind die Wirkmechanismen allerdings verschiedenartiger Natur und hängen von den jeweiligen theoretischen Modellen ab.

Tabelle 3.1.: Einfluss des Defektpotentials auf die Supraleitung. Die Tabelle zeigt die Störung der Supraleitung für unterschiedliche Kombinationen von supraleitenden Ordnungsparametern und Streupotenzialen (+: Streuung, −: keine Streuung). Coulomb-Streuung in s-Welle Supraleiter ist aufgrund des Anderson-Theorems nicht möglich. Für alle anderen Fälle stören magnetische sowie nichtmagnetische Defekte die Supraleitung. [81]

	s-Welle	d-Welle	p-Welle
Coulomb-Streuung	−	+	+
Magnetische Streuung	+	+	+

Um einen Defekt anderer Art handelt es sich bei Flussschläuchen in einem Typ-II-Supraleiter. Hierbei bildet die räumliche Änderung der supraleitenden Zustandsdichte im Flussschlauch ein Störpotential, welches als Streuzentrum für Quasiteilchen dient. Bei der Streuung interferieren die Quasiteilchen. Es bildet sich ein gebundener Zustand aus, der

die Supraleitung behindert [55,56,91]. Über die Zustandsdichte lässt sich dies mittels RTS messen (siehe Abbildung 3.8). Es zeigt sich dabei, dass für höhere Temperaturen die Interferenz durch die thermische Verbreiterung verschmiert wird und die innere Struktur der Interferenz verschwindet. Bei tiefen Temperaturen lassen sich jedoch Interferenzmaxima am Rand des Flussschlauchs erkennen [92,93].

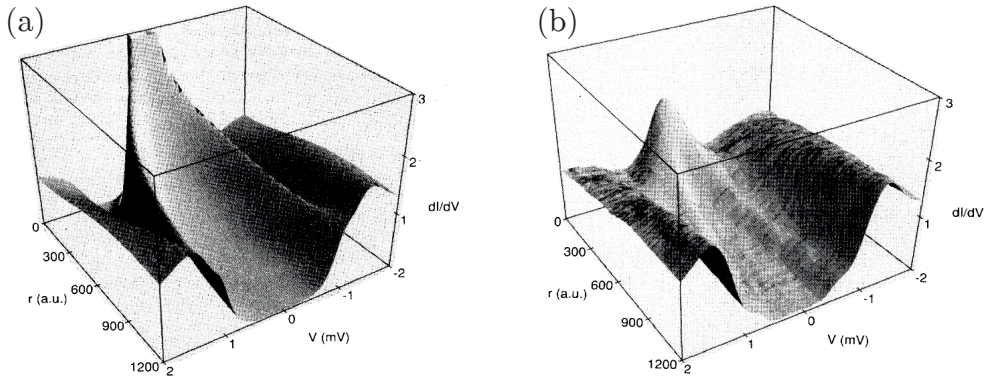

Abbildung 3.8.: Berechnete (a) und gemessene (b) Zustandsdichte eines Flussschlauchs als Funktion der Tunnelspannung und des Abstandes vom Flussschlauch-Zentrum [56].

4 Supraleitende Materialien

4.1. Übersicht

Im Laufe des letzten Jahrhunderts wurden tausende von supraleitenden Materialien entdeckt [49]. Im Rahmen dieser Arbeit ist es aufgrund ihrer Anzahl nicht möglich, auf alle im Detail einzugehen. Dieses Kapitel soll vielmehr einen Überblick geben, welche wichtigen Materialgruppen existieren und deren wichtigste Eigenschaften aufzeigen.

Die Supraleitung wurde an reinem Quecksilber entdeckt. Deshalb bietet sich ein genauer Blick in das Periodensystem an. Supraleitung ist keine seltene Eigenschaft von Elementen, jedoch werden manche nur unter hohem Druck und bei sehr tiefen Temperaturen supraleitend [94]. Die höchste Übergangstemperatur und das höchste kritische Feld besitzt Niob mit $T_c = 9{,}2\,\mathrm{K}$ und $B_c = 0{,}192\,\mathrm{T}$ [95]. Für das prinzipielle Verständnis der Supraleitung waren diese Materialien unerlässlich, da sie die einfachsten Kristallstrukturen besitzen. Es handelt sich zudem bei fast allen elementaren Supraleitern um konventionelle Typ-I-Supraleiter [96,97], welche mit der BCS-Theorie beschrieben werden können (siehe Kapitel 3).

Eine für die Anwendung relevante Gruppe stellen die supraleitenden Legierungen dar. Hierbei handelt es sich zum größten Teil um konventionelle Typ-II-Supraleiter. Ihre Eigenschaft ein Aprikosov-Gitter auszubilden (siehe Kapitel 3.2), ermöglicht eine höhere Übergangstemperatur T_c und ein höheres kritisches Feld B_{c2} als bei elementaren Supraleitern. Insbesondere Nioblegierungen wie Nb_3Ge besitzen ein hohes T_c [94] und B_{c2} (z.B.

Nb_3Ge [98]: $T_c = 23{,}2\,K$ und $B_C = 38\,T$). Damit eigenen sie sich besonders für technische Anwendungen wie supraleitende Spulen.

1979 wurde anhand von $CeCu_2Si_2$ mit den Schweren-Fermionen-Systemen eine neue Gruppe von Supraleitern entdeckt [99]. Bei $CeCu_2Si_2$ handelt es sich um eine intermetallische Verbindung, deren effektive Elektronenmasse hundert bis tausend Mal größer ist als die des freien Elektrons [100]. Die Besonderheit bei diesem Material liegt im Entstehen der Supraleitung. Es handelt sich dabei nicht um die klassische Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Vielmehr führt eine magnetische Wechselwirkung zur Elektronenpaarung [101, 102]. Diese Erkenntnis widersprach zur damaligen Zeit dem Bild der Supraleitung und regte neue Denkanstöße über ihre Ursachen und Wechselwirkungen an.

Im Laufe der letzten Jahrzehnte wurde Supraleitung in den unterschiedlichsten Systemen entdeckt. So zeigen Metall-Hydrid-Verbindungen [103] wie PdCu-H [104] eine Übergangstemperatur von bis zu 16,6 K, wobei das T_c in diesen Systemen stark von der verwendeten Wasserstoffkonzentration abhängig ist.
Eine sehr überraschende Entdeckung war die Supraleitung in Magnesiumdiborid (MgB_2) [105]. Dieser konventionelle Typ-II-Supraleiter [70] ist der erste, bei dem zwei supraleitende Energielücken [71] gefunden wurden. Die Ursache hierfür liegt in der Bandstruktur des Materials, bei der Elektronen aus zwei unterschiedlichen Energiebändern zur Supraleitung beitragen. Für dieses Material wurde ein T_c von 39 K gemessen.
Eine weitere Gruppe sind organische Supraleiter. Der erste organische Supraleiter wurde 1980 entdeckt [106]. Für die Erreichung der supraleitenden Phase musste die organische Verbindung jedoch unter Druck gesetzt werden. Im Laufe der darauffolgenden Jahre wurden auf dem Gebiet der organischen Supraleiter erhebliche Fortschritte erzielt. Beispielsweise präsentierte 1991 Saito et al. [107] Messungen an dem Molekül BEDT-TTF, wobei dieses ein T_c von 11,7 K zeigte. Ebenfalls supraleitend wird Kalium-dotiertes Picene. In diesem System ist bei geeigneter Dotierung ein T_c von bis zu 18 K möglich [108]. Besonders viel Aufmerksamkeit erhielten ab 1991 die metalldotierten Fullerene, auch Fulleride genannt. Durch die Dotierung von Alkalimetallen in das Fullerenegitter konnte bei K_3C_{60} und Cs_3C_{60} ein T_c von 18 K [109] und 38 K [110, 111] erreicht werden. Für einen tieferen Einblick in das weitläufige Gebiet der organischen Supraleiter sei an dieser Stelle auf die Dissertation von F. Roth [112] verwiesen.

Den wohl spektakulärsten Erfolg erzielten J. Georg Bednorz und K. Alexander Müller mit der Entdeckung der Kuprat-Supraleiter [113]. Kuprate sind in ihrer stöchiometrischen Form antiferromagnetische Mott-Isolatoren [114]. Durch Dotierung lassen sie sich jedoch

in eine metallische Phase bringen, die bei tiefen Temperaturen Supraleitung zeigt. Die Übergangstemperatur kann dabei sehr hoch sein. So zeigt optimal dotiertes $YBa_2Cu_3O_{7+\delta}$ (YBCO) ein T_c von 93 K [115]. Durch die Dotierung werden für die Supraleitung zusätzliche Ladungsträger in den CuO-Schichten zur Verfügung gestellt. Die Supraleitung selbst wird durch Elektronen-Paare hervorgerufen, was von Gough et al. [116] durch Messung einer Flussquantisierung von $h/2e$ gezeigt wurde.

Es ist allerdings noch nicht vollständig geklärt, welcher Wechselwirkungsmechanismus für die Supraleitung ausschlaggebend ist. So gibt es aufgrund der antiferromagnetischen Ordnung starke Hinweise auf eine Elektronenpaarung durch magnetische Fluktuationen [117–119]. Dies wird auch durch elastische Neutronenstreuung [120, 121] und NMR[1] [122, 123] bestätigt.

Die Rolle der Phononen für die Supraleitung in den Kupraten ist allerdings noch nicht vollständig geklärt. So geben Widerstandsmessungen [124] wenige Hinweise auf eine Phonon-Wechselwirkung nahe der Fermi-Fläche. Zusätzlich zeigt das Phononenspektrum [125] einen geringe Veränderung im Bereich der Supraleitung. Auch der mit ARPES[2] untersuchte Isotopeneffekt [126] zeigt keine Hinweise auf eine Rolle der Phononen in der Supraleitung [127].

Im Gegensatz dazu gibt es jedoch auch experimentelle Hinweise auf einen wesentlichen Einfluss der Phonon-Elektron-Wechselwirkung. So zeigt beispielsweise der Isotopeneffekt einen Einfluss auf die Übergangstemperatur [128]. Weiterhin wird auch das Fehlen eines Quasiteilchen-Peaks in stark unterdotierten $Ca_{2-x}Na_xCuO_2Cl_2$ [129] sowie der dotierungsabhängige magnetische Übergang in der frequenzabhängigen Leitfähigkeit [130, 131] einer starken Phonon-Elektron-Wechselwirkung zugeordnet. Auch ARPES [132] und RTM/RTS-Messungen [133] wurden in diese Richtung interpretiert.

Allerdings lässt fast jedes experimentelle Ergebnis Spielraum bezüglich einer Interpretation für oder gegen eine wichtige Rolle der Phononen. So kann beispielsweise der Isotopeneffekt auf die Übergangstemperatur auch mit dem Einfluss der Pseudolücke erklärt werden [134]. Weiterhin lässt die Interpretation von ARPES-Messungen neben Phonon-Wechselwirkungen auch magnetische Fluktuationen zu [135–137].

Die Frage nach dem supraleitenden Ordnungsparameter gilt hingegen als geklärt. DC-SQUID-Messungen [138] und Trikristall-Experimente [69] an YBCO zeigen eindeutig, dass die supraleitende Energielücke eine $d_{x^2-y^2}$-Symmetrie aufweist [139]. Die d-Symmetrie spiegelt sich auch in der RTS in Form einer V-förmigen Energielücke wider.

[1] NMR: Kernspinresonanz
[2] ARPES: Winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie

4.2. Eisenbasierte Supraleiter

Mit der Entdeckung der Kuprate und der Schweren-Fermionen-Systeme wurde gezeigt, dass geschichtete Systeme mit einer magnetischen Ordnung durchaus Supraleitung entwickeln können. Des Weiteren zeigt die Symmetrie der Energielücke in den Kupraten kein klassisches isotropes Verhalten. Beides führte zu neuen Denkansätzen in der Supraleitungsforschung. Allerdings wurde es nicht für möglich gehalten, dass Eisen-basierte Verbindungen eine supraleitende Phase entwickeln könnten. Das starke magnetische Moment des Eisens, so wurde zumindest angenommen, sollte die Supraleitung unterdrücken. Wie falsch diese Annahme war, zeigte sich mit der Messung von Supraleitung in $LaFePO_{1-x}F_x$ [12] ($T_C = 5\,K$) und $LaFeAsO_{1-x}F_x$ [140] ($T_C = 26\,K$). Durch die Entdeckung dieser Gruppe von eisenbasierten Supraleitern wurde ein neues und bis zum jetzigen Zeitpunkt noch junges Gebiet der Supraleitungsforschung eröffnet. Binnen kürzester Zeit war es möglich, die Übergangstemperatur der sogenannten Eisen-Pniktid-Verbindungen zu erhöhen. So berichtete Takahashi et al. [141] von einer Übergangstemperatur $T_c = 43\,K$ bei unter Druck gesetzten $LaFeAsO_{1-x}F_x$-Verbindungen. Durch Substitution von La mit seltenen Erden können Übergangstemperaturen von bis zu 56,3 K erreicht werden [142]. Allerdings sei hierbei erwähnt, dass nicht alle Eisen-Pniktid-Verbindungen ein solches Verhalten aufweisen. So zeigte Takeshita et al. [143], dass das supraleitende $NdFeAsO_{0,6}$ unter Druck sein T_c verringert.
In den folgenden Abschnitten soll eine Übersicht über die Struktur und die Eigenschaften der Eisen-Pniktid-Supraleiter gegeben werden. Die Verbindung LiFeAs wird aufgrund ihrer Relevanz für diese Arbeit in einem gesonderten Kapitel betrachtet.

4.2.1. Struktur und Eigenschaften

Die Struktur der Eisen-Pniktid/Chalkogenid-Supraleiter besteht aus einem Eisengitter FeA, wobei A ein Element der Stickstoffgruppe (z.B. As, P) oder der Chalkogene (z.B. Te, Se) sein kann. In der Projektion auf die *ab*-Ebene bilden beide Elemente quadratische Gitter (siehe Abbildung 4.1), bei denen die primitive Einheitszelle von A größer ist als die des Eisens. Beide Einheitszellen sind um 45° zueinander gedreht. Die wichtigsten Familien der Eisenpniktide sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Bezeichnung der einzelnen Verbindung ergibt sich aus deren stöchiometrischer Zusammensetzung. So wird FeTe als 11-Verbindung und $BaFe_2As_2$ als 122-Verbindung bezeichnet. Entsprechend der Kristallstruktur ergibt sich daraus 111-LiFeAs und 1111-LaFeAsO. Die Komplexität der Verbindungen hängt im Wesentlichen von den Schichten zwischen den FeA-Schichten ab. Im Falle des LaFeAsO besteht diese aus Lanthanoxid.

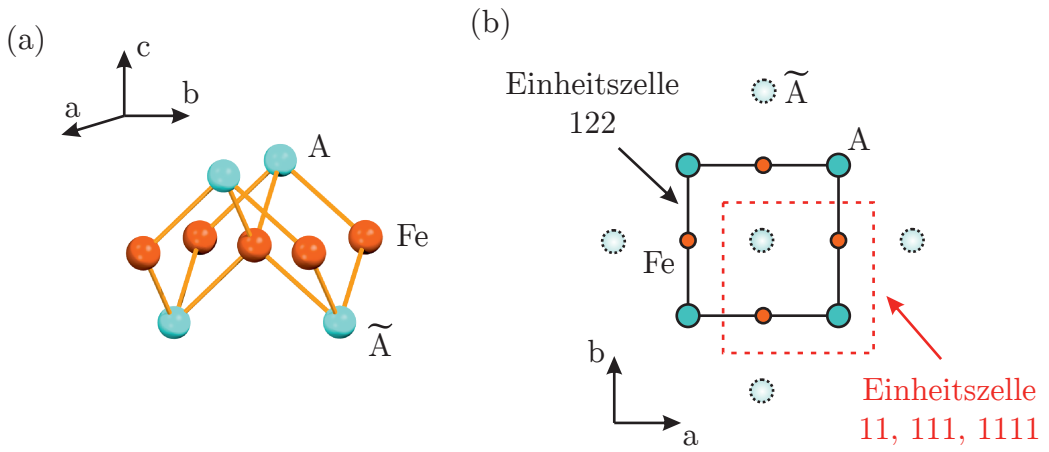

Abbildung 4.1.: Eisen-Pniktide/Chalkogenideschicht (Fe-A) Gitterstruktur. (a) Gitterstruktur der Pniktide/Chalkogenidatomen oberhalb (A) und unterhalb (Ã) der Eisenatome (Fe). (b) Die Gitterstruktur projiziert auf die *ab*-Ebene. Jedes Eisenatom (Fe) besitzt vier Nachbaratome, von denen sich zwei oberhalb (A) und zwei unterhalb (Ã, helle Kreise mit gestricheltem Rand) der Eisenschicht befinden. Die daraus resultierende Anisotropie zwingt das Eisenatom in eine (meist verzerrte) tetragonale Gitteranordnung. Die Struktur gilt für alle Konfigurationen 11, 111, 1111, 122. Für den 122 Typ ist die primitive Elementarzelle um $\left(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}\right)$ verschoben.

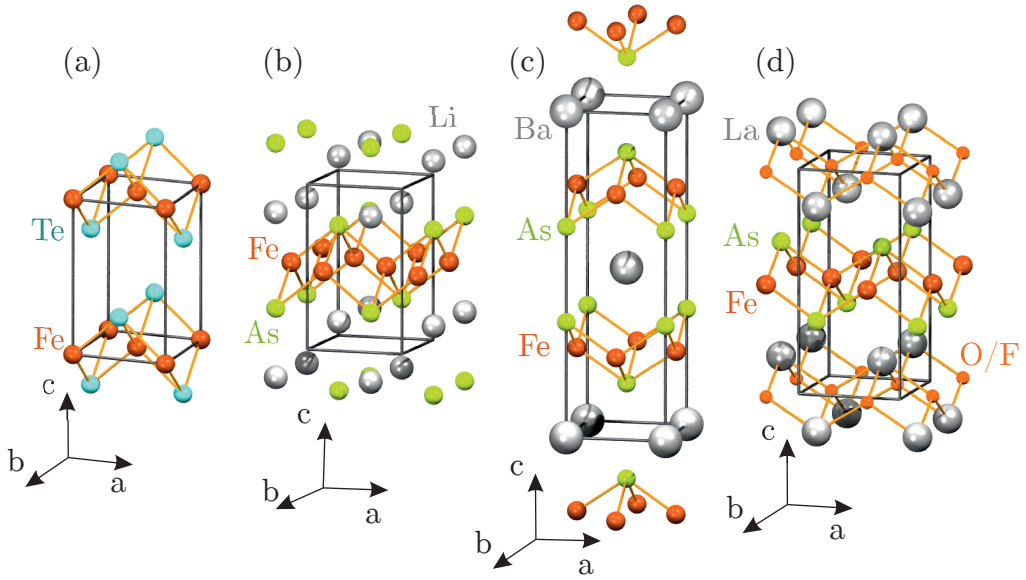

Abbildung 4.2.: Kristallstrukturen von (a) 11-FeTe, (b) 111-LiFeAs, (c) 122-$BaFe_2As_2$, (d) 1111-$LaFeAsO_{1-x}F_x$. Jede Materialgruppe besitzt ein quadratisches Eisengitter, welches um 45° zum As/Se-Gitter gedreht ist. Für (b) und (c) bilden die Alkali/Erdalkalimetalle eine Zwischenschicht zwischen den FeAs-Schichten. Im Falle von (d) besteht die Zwischenschicht aus LaO. Die Einheitszelle ist durch schwarze Linien verdeutlicht. Für die konkreten Gitterkonstanten sei auf Tabelle A6-A9 in [144] verwiesen.

Einen Überblick über die elektronischen Eigenschaften der Pniktide geben die Phasendiagramme in Abbildung 4.3. Die darin gezeigten Phasendiagramme ((a) $LaFeAsO_{1-x}F_x$, (b) $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$) zeigen eine Vielzahl von Gemeinsamkeiten und sind repräsentativ für die Eisen-Pniktid-Supraleiter. Alle Eisen-Pniktid-Supraleiter sind Metalle und besitzen eine tetragonale Kristallstruktur [144–148] sowie eine paramagnetische Ordnung bei Raumtemperatur. In undotierten Systemen erfolgt beim Abkühlen ein struktureller Übergang bei T_S von einem tetragonalen zu einem orthorhombischen Kristallgitter (siehe Tabellen im Anhang von [144]). Zusätzlich erfolgt ein magnetischer Übergang bei T_N, bei dem die paramagnetische Phase in eine antiferromagnetische Phase übergeht. Werden die Systeme mit Löchern oder Elektronen dotiert, führt dies zum Erreichen der supraleitenden Phase. Die Phasendiagramme zeigen eine gewisse Vergleichbarkeit mit den Kupraten. Auch diese besitzen einen strukturellen sowie einen magnetischen Phasenübergang und zeigen erst bei geeigneter Dotierung Supraleitung [149]. Allerdings handelt es sich bei den Kupraten um Isolatoren und nicht um Metalle wie im Fall der Eisen-Pniktid-Supraleiter. Von besonderem Interesse ist der Übergangsbereich zwischen antiferromagnetischer Ordnung (AFM, SDW) und Supraleitung. Für diesen Bereich wurde an verschiedenen Systemen gezeigt, dass eine Koexistenz beider Phasen vorliegen kann [150–154].

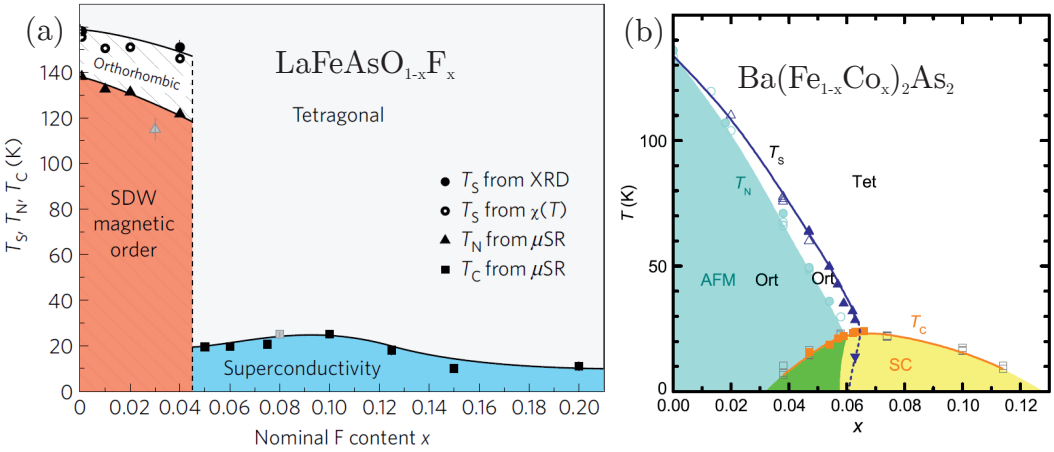

Abbildung 4.3.: Phasendiagramme für verschiedene Eisen-Pniktid-Verbindungen: (a) $LaFeAsO_{1-x}F_x$ [155]; (b) $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ [156]; Beide Phasendiagramme zeigen einen strukturellen sowie einen elektronischen Phasenübergang. Für undotierte Systeme ist keine Supraleitung beobachtbar. Sie setzt erst bei zunehmender Elektron- beziehungsweise Lochdotierung ein.

Um den Zusammenhang zwischen Supraleitung und antiferromagnetischer Ordnung zu verstehen, ist es nötig, die Bandstruktur der Eisen-Pniktid-Supraleiter zu betrachten (Abbildung 4.4). Sie besteht aus drei Lochbändern am Γ-Punkt und zwei Elektron-Bändern am M-Punkt. Die Position dieser Bänder ist bei allen Eisen-Pniktid-Supraleitern ver-

gleichbar, allerdings variiert die Form und Lage der Bänder bezüglich des Ferminiveaus bei den unterschiedlichen Materialien und mit der Dotierung [83, 157–161]. Mittels LDA-Berechnungen[3] [160,162,163] lässt sich ihre Struktur und der Verlauf nachvollziehen, wobei jedoch eine Renormierung nötig ist (Abbildung 4.4(c,d)).

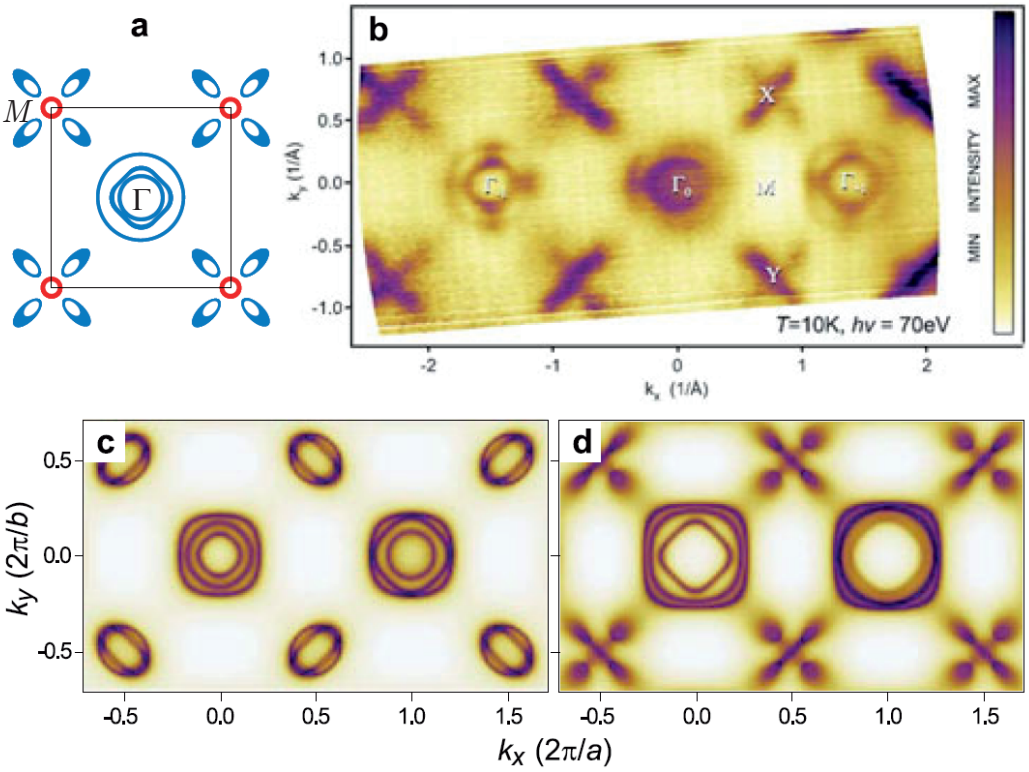

Abbildung 4.4.: ARPES-Messung und LDA-Berechnung von $BaFe_2As_2$ [164]. (a) Schematische Darstellung der Fermi-Fläche von optimal dotiertem $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ basierend auf ARPES-Messungen in (b). Schnitte durch die berechnete und renormierte Bandstruktur von $BaFe_2As_2$ bei -30 mV (c) und -76 mV (d).

Aufgrund der Form der einzelnen Bänder an der Fermi-Fläche ergeben sich für die Eisenpniktid-Supraleiter verschiedene Möglichkeiten der Elektronenstreuung. In Abbildung 4.5(a) ist dies anhand eines 4-Band-Modells dargestellt [165]. Das Modell besteht aus zwei Lochbändern (α_1, α_2) am Γ-Punkt sowie zwei Elektronbändern (β_1, β_2) am M-Punkt. Aufgrund der annähernd gleichen Radien der Bänder ergibt sich eine verstärkte Interband-Streuung zwischen den α- und β-Bändern (blauer Pfeil, $\mathbf{Q}_{\mathrm{AFM}}$). Eine solche Topologie der Fermi-Fläche wird auch als Nesting bezeichnet. Zusätzlich ist aber auch Intraband-Streuung möglich (grüner Pfeil, $\mathbf{Q}_{\mathrm{SDW}}$). Dies kann zu einer elektrischen oder exzitonischen Instabilität [166] und damit zu einer Spin-Dichtewelle [167] führen. Beide Streuungen spiegeln sich im Realteils der berechneten Suszeptibilität in 4.5(b) wider. Es

[3]LDA: Lokale Dichtenäherung

ist deutlich erkennbar, dass bei einer guten Übereinstimmung der Radien der Bänder eine erhöhte Suszeptibilität am M-Punkt durch Interband-Streuung auftritt. Der Intraband-Streuvektor $\mathbf{Q}_{\mathrm{SDW}}$ äußert sich durch einen breiten Peak bei dem entsprechenden Streuvektor $\mathbf{q}$. Die magnetischen Wechselwirkungen stehen in Konkurrenz zur Supraleitung und dominieren das Verhalten der Eisen-Pniktid-Supraleiter im undotierten Fall. Wird jedoch ein Eisen-Pniktid-Supraleiter dotiert, so verändert sich die Form der Bänder [163] und damit auch die Interband- und Intraband-Streuung. Im supraleitenden Bereich ist die Streuung stark reduziert.
Es konnte aber mit Hilfe von Neutronen-Streuexperimenten [168–170] gezeigt werden, dass magnetische Fluktuationen eine prominente Rolle für die Supraleitung spielen [163]. Es stellt sich aber an dieser Stelle die Frage, wie genau die magnetischen Fluktuationen die Supraleitung beeinflussen. In der klassischen BCS-Theorie (siehe Kapitel 3.4) wird die Supraleitung durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung ermöglicht. Das damit verbundene Wechselwirkungspotential $V_{\vec{k}\vec{k}'}$ (siehe Gleichung 3.25) ist für eine repulsive Wechselwirkung wie antiferromagnetische Fluktuationen ($\vec{k}\vec{k}' = (\pi, \pi)$) positiv, was nach Gleichung 3.26 zu einer negativen Energielücke führt. Um dennoch eine positive Energielücke zu erhalten, ist ein Vorzeichenwechsel in der Funktion der Energielücke $\Delta_{\vec{k}}$ notwendig. Bekanntestes Beispiel für eine solche repulsive Wechselwirkung sind die Kuprat-Supraleiter mit der Ausbildung einer d-Welle. Für die Eisen-Pniktid-Supraleiter ist ein Vorzeichenwechsel der Energielücke in Loch- und Elektronenbändern vorstellbar. In diesem Fall würden $\mathbf{Q}_{\mathrm{AFM}}$-Fluktuationen zu einer $s_{\pm}$-Wellensymmetrie führen. Allerdings ist auch Intraband-Streuung und ein Vorzeichenwechsel in der Fermi-Fläche eines Bandes denkbar.

11-Materialien

Die einfachste Gruppe der eisenbasierten Supraleiter sind die 11-Materialien. Sie bestehen aus einer Fe(Se, Te, S)-Schichtverbindung (siehe Abbildung 4.2(a)). Diese Materialien waren schon seit Jahrzehnten Gegenstand der Forschung, jedoch verstärkte sich die Aufmerksamkeit in ihre Richtung mit der Entdeckung der Supraleitung in den Eisen-Pniktid-Verbindungen [171]. Durch das Fehlen einer ionischen Zwischenschicht eignen sich die 11-Verbindungen besonders gut für oberflächensensitive Untersuchungen wie RTM/RTS oder ARPES.
Allerdings ergeben sich große Probleme bei der Herstellung von $\mathrm{Fe_{1+y}Se_xTe_{1-x}}$ Kristallen [172, 173]. Die einzelnen Komponenten neigen zur Phasenseparation [174, 175], wodurch eine reproduzierbare Herstellung und Analyse der Kristalle erschwert wird.
Diese Phasenseparation zeigt sich auch in verschiedenen RTM/RTS-Messungen [176–179] und ist anhand von $\mathrm{Fe_{1,05}Se_{0,15}Te_{0,85}}$ in Abbildung 4.6 dargestellt [179]. Die Topographie

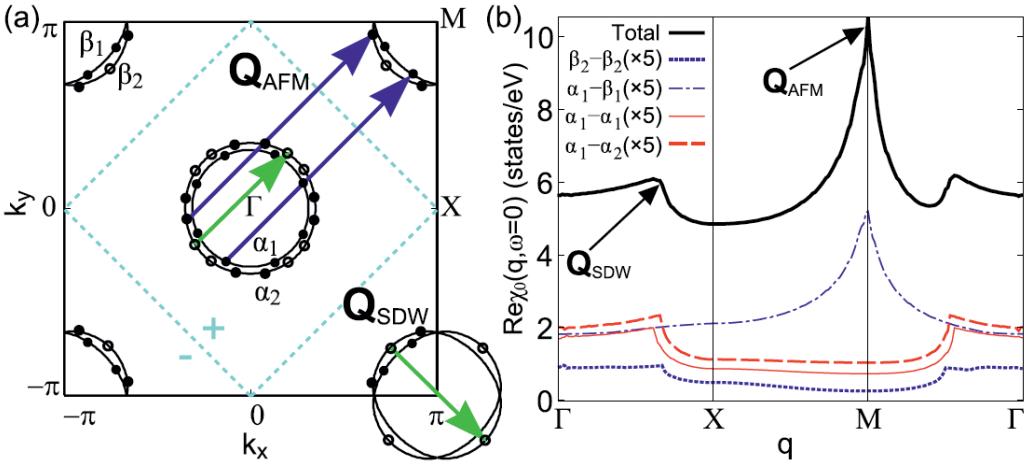

Abbildung 4.5.: (a) Fermi-Fläche für LaFeAsO berechnet mit einem effektiven 4-Band-Modell (aus [165]). α/β bezeichnet Loch-/Elektronbänder. Die Pfeile geben die wichtigsten Streuvektoren an (blauer Pfeil: Interband-Streuung $\mathbf{Q}_{\mathrm{AFM}}$, grüner Pfeil: Intraband-Streuung $\mathbf{Q}_{\mathrm{SDW}}$). (b) Berechneter Realteil der Spin-Suszeptibilität entlang der Hauptsymmetrierichtung der gefalteten Brillouin-Zone. Die schwarze Linie beschreibt die Gesamt-Suszeptibilität (Für nähere Erläuterung siehe [165]).

in 4.6(a) weist helle und dunkle Bereiche auf, die auf Stöchiometrie und Phasenseparation zurückzuführen sind. Helle, einzelne Atome auf der Oberfläche wurden einem Eisenüberschuss zugeordnet. Das gemittelte Tunnelspektrum bei 4,2 K in 4.6(b) zeigt eine deutliche Asymmetrie mit einer hohen Zustandsdichte bei negativer Spannung. Diese wird durch die 3*d*-Orbitale des Eisens verursacht und lässt sich mit Hilfe von Bandstrukturberechnungen [180–182] gut nachvollziehen. Die supraleitende Energielücke von $Fe_{1,05}Se_{0,15}Te_{0,85}$ ist in 4.6(c) gezeigt. Sie lässt sich nur unzureichend mit einer homogenen Energielücke (*s*-Welle) beschreiben.

RTM- und RTS-Messungen an Fe(Se, Fe) wurden von Hanaguri et al. [73] durchgeführt. Die dabei beobachteten Topographien zeigen ebenfalls eine Phasenseparation. Die bei 400 mK gemessenen Tunnelspektren zeigten eine vollständig geöffnete Energielücke, was gegen eine *d*-Wellenfunktion spricht.

Um das Problem der Phasenseparation zu umgehen, verwendet Song et al. [184, 185] die Methode der Molekular-Strahl-Epitaxie zur Herstellung von FeSe-Filmen. Mit einer optimierten Substrattemperatur war es möglich, den Anteil der Defekte auf 1:70000 zu reduzieren. Spektroskopische Messungen in Abhängigkeit der Anzahl der Schichten führen zu dem Ergebnis, dass bereits zwei Schichten zu einem supraleitenden Zustand führen. Mit acht Schichten wurde ein $T_c = 7{,}8$ K erreicht. Die RTS-Untersuchung eines 30 Einheitszellen dicken Films ergab bei 400 mK eine V-förmige Energielücke, was auf eine *d*-Wellenfunktion hindeutet [185].

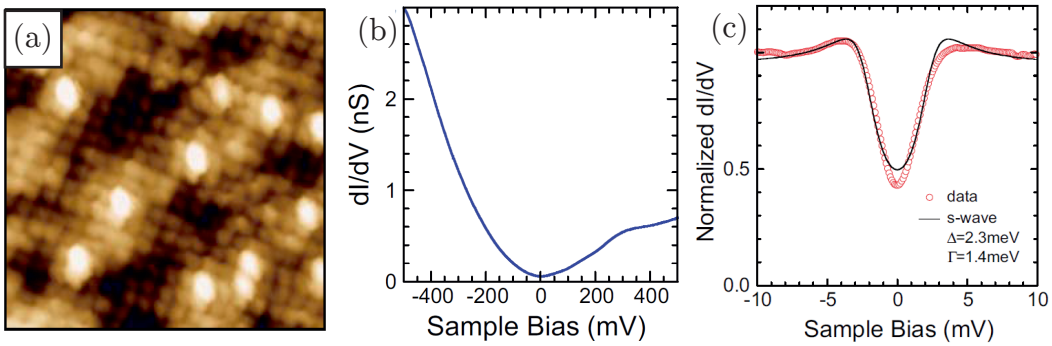

Abbildung 4.6.: Topographie und Spektroskopiemessung auf $Fe_{1,05}Se_{0,15}Te_{0,85}$ [179]. (a) Atomar aufgelöste Topographie (6,8 nm ×6,8 nm) mit vermutlichem Eisenüberschuss (helle Punkte). (b) Gemitteltes Spektrum von -500 mV bis 500mV bei 4,2 K. Es ist deutlich eine stark erhöhte Zustandsdichte bei negativer Spannung zu erkennen. (d) Gemitteltes und normiertes supraleitendes Spektrum bei 4,2 K mit Dynes-Fit für *s*-Wellensymmetrie der Energielücke (schwarze Linie) [183]

1111-Materialien

Nach der Entdeckung der Pniktid-Supraleiter erhielten die 1111-Verbindungen viel Aufmerksamkeit. Die Anwesenheit der Metall-Oxid-Schicht erlaubt eine vielfältige Dotierung der FeAs-Schicht. So war es möglich, binnen kürzester Zeit mit $Gd_{1-x}Th_xFeAsO$ und $SmFeAsO_{0,85}$ eine Übergangstemperatur von 56 K [142] beziehungsweise 55 K [186] zu erreichen. Allerdings standen für die ersten Messungen nur polykristalline Proben mit einer Kristallgröße von einigen 100 μm zur Verfügung [187, 188], was RTM-Messungen [189, 190] erschwerte. Ende 2009 gelang es jedoch mit Hilfe der NaAs-Flussmethode, größere Kristalle herzustellen [191, 192].

Fasano et al. [193] war es zwar nicht möglich, atomar aufgelöste Topographien an $SmFeAsO_{0,8}F_{0,2}$ zu erhalten, aber es gelangen reproduzierbare Spektroskopiemessungen (siehe Abb. 4.7). Die Topographie (a) zeigt eine lokale Variation der Höhe im Nanometerbereich. Spektren, die auf einer solchen Oberfläche aufgenommen wurden, zeigen ein asymmetrisches Spektrum mit einer hohen Zustandsdichte bei besetzten (occupied) Zuständen (4.7(b)). Die supraleitende Energielücke in 4.7(c) variiert trotz der Mittelung über mehrere hundert Spektren. Der Versuch, aus der Form der Spektren auf den supraleitenden Ordnungsparameter zu schließen, ergab jedoch keine eindeutige Aussage.

Die 1111-Verbindungen erweisen sich hinsichtlich Oberflächenuntersuchungen als recht problematisch. So zeigen beispielsweise ARPES-Messungen unterschiedliche Oberflächenzustände in den Fermi-Flächen gespaltener LaFePO [194] und LaFeAsO-Kristallen [160]. Eine ARPES-Studie von Liu et al. [161] fand ein zusätzliches Lochband am Gammapunkt, welches einem Oberflächenzustand zugeschrieben wurde. Das Problem bei den

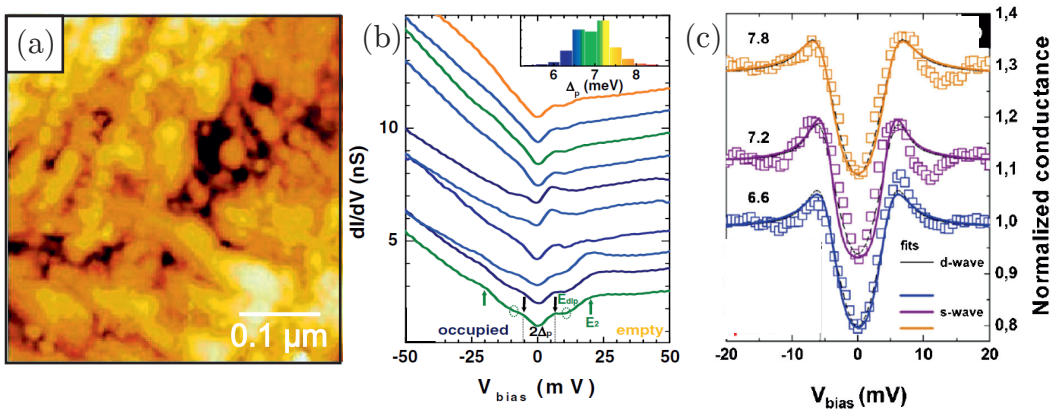

Abbildung 4.7.: RTM/RTS an $SmFeAsO_{0,8}F_{0,2}$ [193]. (a) Topographie (ca. 400 nm× 400 nm) mit einer lokalen Variation der Höhe im Nanometerbereich. (b) Spektren für verschiedene Positionen auf der Probenoberfläche, gemessen bei 4,2 K. Eine Variation der Spektren in Abhängigkeit vom Ort ist erkennbar. (c) Gemittelte und normierte Spektren (Quadrate) im Bereich von -20 mV bis 20 mV. Die Näherungen für *s*- und *d*-Welle liefern keine eindeutige Aussage.

1111-Verbindungen ist, dass beim Spalten die ionische Bindung zwischen der Oxidschicht und der FeAs-Schicht gebrochen wird und somit zwei geladene/ionische Oberflächen entstehen.

Zur Neutralisation der Oberflächenladung [195] kann eine elektronische oder strukturelle Oberflächenrekonstruktion stattfinden [196], die eine Veränderung der Oberflächen-Ladungsdichte in Form von Oberflächenzuständen zur Folge hat. Dass LaFeAsO solche Oberflächenzustände aufweist, wurde ebenfalls durch theoretische Berechnungen von Eschrig et al. [197] bestätigt. Zhou et al. [198] liefert den experimentellen Beweis für die Oberflächenzustände mittels RTM/RTS. Dabei zeigt sich, dass FeAs- beziehungsweise LaO-Oberflächen einen charakteristischen Oberflächenzustand bei 100 mV und -200 mV aufweisen.

122-Materialien

Die 122-Materialien besitzen wie die 1111-Materialien eine ionische Zwischenschicht. Allerdings handelt es sich hier um eine Schicht aus Erdalkalimetallen (siehe Abbildung 4.2(c)), so dass sich eine Struktur AFe_2As_2 ergibt (A = Ce, Sr, Ba) [148].

Bereits kurz nach ihrer Entdeckung gelang es, große Einkristalle herzustellen [199] und somit war es bereits frühzeitig möglich, RTM/RTS-Untersuchungen durchzuführen.

Die 122-Materialien eignen sich prinzipiell für RTM/RTS-Untersuchungen. Allerdings treten auch bei ihnen Oberflächenrekonstruktionen auf. Beispiele für solche Oberflächenrekonstruktionen auf 122-Oberflächen lassen sich in Abbildung 4.8(a,b) sowie in [200–202]

finden. Eine spektroskopische Untersuchung (Abbildung 4.8(c)) an der in Abbildung 4.8(b) gezeigten Oberfläche weist eine Variation in der Breite der Energielücke in Abhängigkeit des Spektroskopieortes auf. Vergleichbare RTS-Messungen sind in [203–205] aufgeführt. Einen Überblick über RTM/RTS an 122-Materialien sowie eine detaillierte Diskussion der auftretenden Oberflächenzustände ist im Übersichtsartikel von J. E. Hoffman [206] zu finden.

Es lässt sich abschließend feststellen, dass 122- und 1111-Materialien aufgrund ihres Spaltverhaltens für oberflächensensitive Messungen weniger gut geeignet sind. Ihre Oberflächenrekonstruktion macht die Interpretation der Daten schwierig und es ist nicht sicher, inwieweit die Oberflächeneigenschaften die Festkörpereigenschaften widerspiegeln.

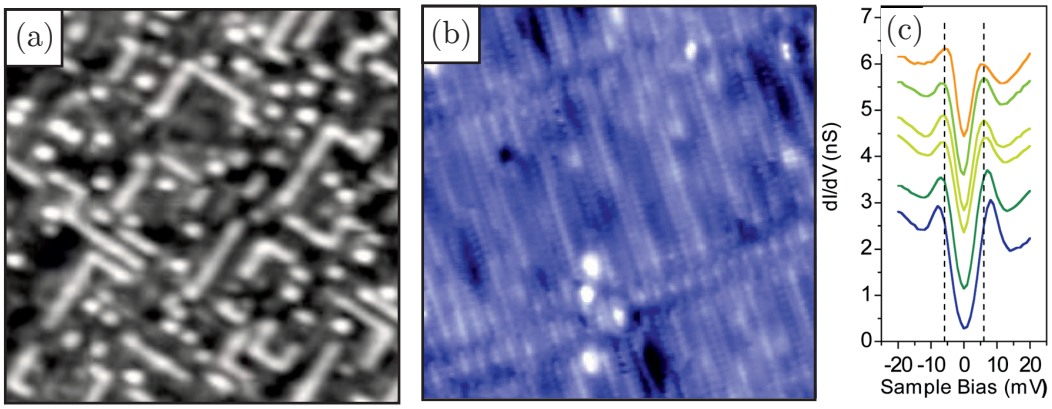

Abbildung 4.8.: RTM/RTS-Untersuchungen an $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. (a) Topographie (20 nm × 20 nm) von $Ba(Fe_{1,86}Co_{0,14})_2As_2$ mit Oberflächenrekonstruktion [176]. (b) Topographie (20 nm × 20 nm) von $Ba(Fe_{1,8}Co_{0,2})_2As_2$ mit Oberflächenrekonstruktion [207]. Diese Oberflächenrekonstruktion unterscheidet sich deutlich von der in (a). (c) Variation der supraleitenden Energielücke auf der rekonstruierten $Ba(Fe_{1,8}Co_{0,2})_2As_2$-Oberfläche in (b) gemessen bei 6,25 K [207].

4.2.2. 111-Material NaFeAs

NaFeAs besitzt ähnliche Eigenschaften wie die 122-Verbindungen. Ein Vergleich des NaFeAs-Phasendiagramms (Abb. 4.9) mit dem von $BaFe_2As_2$ (Abb. 4.3) ergibt viele Gemeinsamkeiten. So zeigt NaFeAs auch einen strukturellen Übergang von tetragonal zu orthorhombisch [208] sowie einen magnetischen Übergang von paramagnetisch zur Spin-Dichtewelle (SDW). Des Weiteren existiert, wie auch schon in Ba-122, ein Bereich der Koexistenz von magnetischer Ordnung und Supraleitung (AF + SC). Der Unterschied zwischen beiden Systemen besteht in der Position des supraleitenden Bereichs (SC). In NaFeAs tritt der Bereich der Koexistenz (AF +SC) bereits im undotierten System auf [209]. Die höchste Übergangstemperatur existiert bei einer Dotierung von $x \approx 0{,}02$

auf und ist damit geringer als in den bisher präsentierten Eisen-Pniktid-Supraleitern (vergleiche Phasendiagramme in Abbildung 4.3).

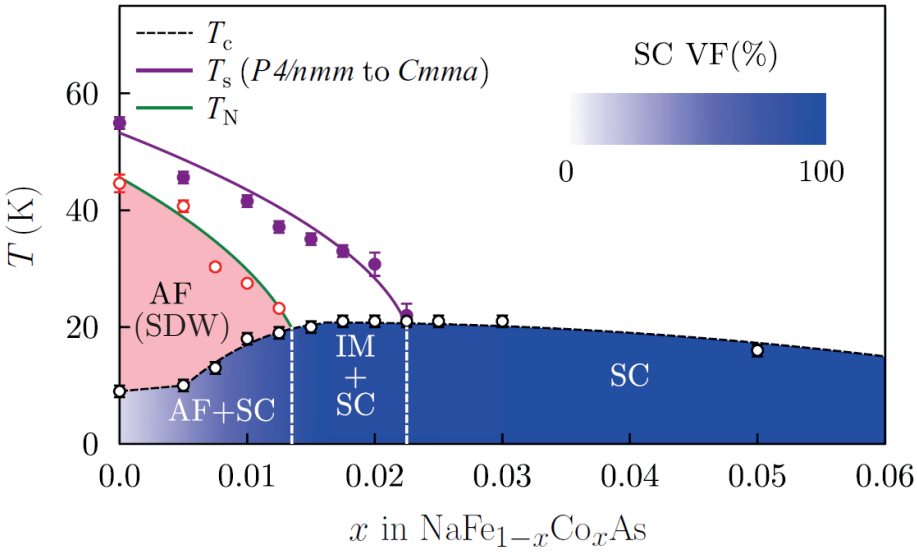

Abbildung 4.9.: NaFeAs-Phasendiagramm [208]. Das Phasendiagramm ist vergleichbar mit dem der 122-Verbindungen. Es zeigt jedoch Hinweise der Koexistenz von magnetischer Phase und Supraleitung (AF+SC) im undotierten Bereich.

Der Vorteil der 111-Materialien gegenüber 122 und 1111 ist die zweifache Schicht aus Alkali-Atomen zwischen den FeAs-Schichten (siehe Abbildung 4.2). Beim Spalten teilt sich diese zweifache Schicht gleichmäßig auf beide Oberflächen auf. Diese sind dadurch vollständig mit einer Schicht aus Alkalimetall-Atomen bedeckt und dadurch ladungsneutral. Es kommt somit auch nicht zu einer Oberflächenrekonstruktion, was in verschiedenen RTM/RTS-Studien bestätigt wird [210–212].
Ein Beispiel einer NaFeAs-Oberfläche zeigt Abbildung 4.10. In (a) ist eine atomar aufgelöste Oberfläche von $Na(Fe_{0,975}Co_{0,025})As$ gezeigt. Man erkennt darin gut den Einfluss der dotierten Cobaltatome. Dieser äußert sich durch eine erhöhte Topographie mit einer lokalen Ausdehnung von 3×2 Gitterkonstanten. Die Spektroskopie der supraleitenden Energielücke (schwarze Quadrate) in Abbildung 4.10(b) zeigt eine Asymmetrie der Kohärenzpeaks sowie des normalleitenden Spektrums (blaue Kreise). Dabei ist die Asymmetrie des normalleitenden Spektrums invertiert zur Asymmetrie in den 11- und 1111-Materialien.

4.2.3. LiFeAs-Eigenschaften und Charakterisierung

Bereits kurz nach der Entdeckung der ersten Eisenpniktid-Supraleiter gelang es, LiFeAs herzustellen [146]. Allerdings dauerte es einige Zeit bis es möglich war, Einkristalle von mehreren Quadratmillimetern Größe wachsen zu lassen [213].

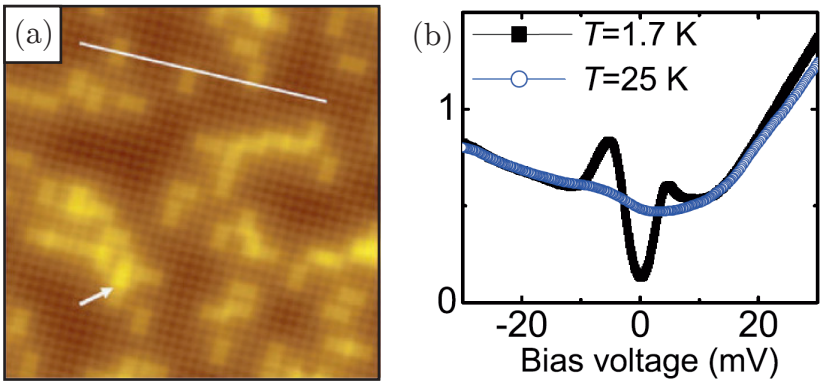

Abbildung 4.10.: RTM/RTS an $Na(Fe_{0,975}Co_{0,025})As$. (a) Atomare Topographie ($14\,nm \times 14\,nm$) mit Co-Defekten (helle Rechtecke) [210]. (b) Spektroskopie aus (a) an einer Stelle weit entfernt von Co-Defekten (schwarzes Quadrat: Supraleitender Zustand, blauer Kreis: normalleitender Zustand).

LiFeAs hat ein für die Eisenpniktide sehr ungewöhnliches Phasendiagramm (siehe Abbildung 4.11). So besitzt es bereits im undotierten Zustand die höchste Übergangstemperatur. Durch Dotierung verringert sich die Übergangstemperatur, wobei dies bei Loch- und Elektronendotierung unterschiedlich schnell geschieht. Außerhalb des supraleitenden Bereichs (SC) existieren Bereiche mit eingefrorenen Spinzuständen, ferromagnetischen und antiferromagnetischen Fluktuationen sowie Paramagnetismus. Es ist jedoch kein struktureller Phasenübergang wie in anderen Eisen-Pniktid-Supraleitern zu beobachten [214].

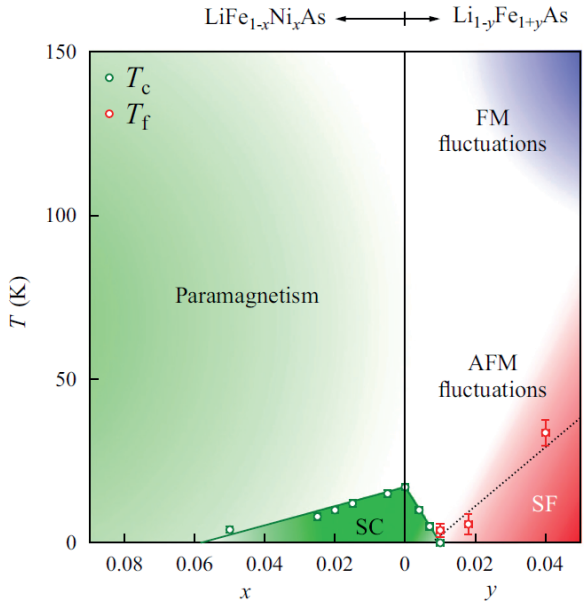

Abbildung 4.11.: Phasendiagramm von LiFeAs [215]. Für das undotierte System treten keine magnetischen Fluktuationen auf. Ebenso konnte für keine Dotierung ein struktureller Phasenübergang beobachtet werden.

Die Gitterstruktur ist in Abbildung 4.12 dargestellt. Die Einheitszelle ist tetragonal mit $a = b = 3{,}78\,\text{Å}$ und $c = 6{,}3\,\text{Å}$ [146, 147, 213]. Eine Projektion der Kristallstruktur auf die ab-Ebene (Abb. 4.12(b)) ergibt eine gemeinsame Gitterkonstante von $a = 3{,}78\,\text{Å}$ für Li und As. Das projizierte Fe-Gitter ist um 45° zum Li-Gitter gedreht und zeigt eine Gitterkonstante von $a_{\text{Fe}} = 2{,}67\,\text{Å}$.
Wie in 4.12(a) zu erkennen ist, liegt jeweils eine Li-Schicht oberhalb und unterhalb der FeAs-Schicht. Zwei benachbarte Li-Schichten sind schwach zueinander gebunden. Wird ein solcher Kristall gespalten, so geschieht dies zwischen zwei benachbarten Li-Schichten [216]. Dadurch werden die Li-Atome gleichmäßig verteilt und es entstehen zwei ladungsneutrale Oberflächen. Weiterhin treten bei LiFeAs keine Oberflächenzustände auf [216], so dass bei der Analyse mit oberflächensensitiven Methoden die Festkörpereigenschaften untersucht werden können.
Die Übergangstemperatur beträgt 17 K [146, 213, 217], wobei dieser Wert von der Qualität der LiFeAs-Kristalle abhängt. So zeigen Imai et al. [217] Messungen an drei unterschiedlichen Kistallen mit Übergangstemperaturen von 17,0 K, 16,3 K und 15,6 K. Ebenso weisen Baek et al. [218] darauf hin, dass bereits geringe Abweichungen in der Stöchiometrie der Kristalle großen Einfluss auf deren Eigenschaften haben können.

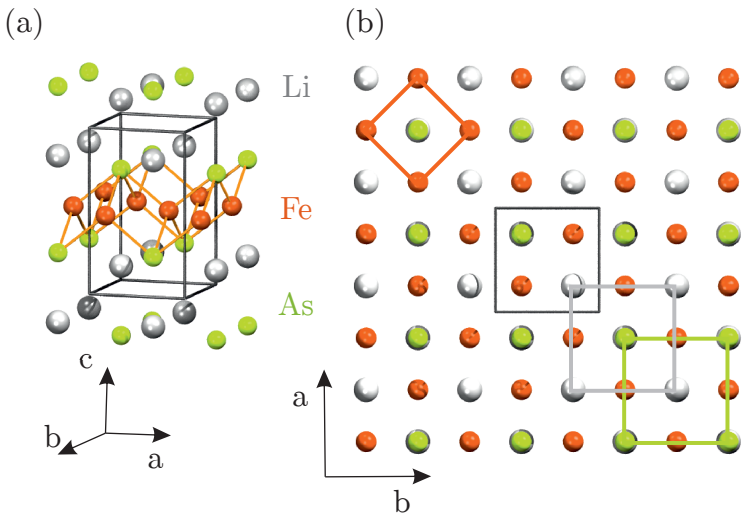

Abbildung 4.12.: (a) Isometrische Darstellung der LiFeAs Kristallstruktur. (b) Gitterstruktur projiziert auf die *ab*-Ebene. Das Li- und As-Gitter besitzen mit $a = 3{,}78\,\text{Å}$ die gleiche Gitterkonstante wie die Einheitszelle (schwarzes Quadrat). Die Gitterkonstante des Fe-Gitters beträgt $a_{\text{Fe}} = 2{,}67\,\text{Å}$ [144].

Die Bestimmung der Bandstruktur ist ein wichtiger Schritt zum Verständnis der Supraleitung in LiFeAs. Allerdings ist die Fermi-Fläche bei der vorliegenden Kristallstruktur komplex. LiFeAs ist ein Multi-Band-System und demzufolge müssen alle Elektronen- und Lochbänder einbezogen werden. Die Anordnung der As-Atome oberhalb und unterhalb des

Eisens verkompliziert die Einheitszelle. So erzeugt das alternierende As-Gitter eine Einheitszelle, die doppelt so groß ist wie das einfache Fe-Gitter (siehe Abbildung 4.13(a)). Die dazugehörige, doppelte Fe-Brillouinzone (BZ) ist damit nur halb so groß wie die BZ des einfachen Fe-Gitters. Man spricht hierbei auch von einer *Faltung* der BZ. In Abbildung 4.13(b,c) ist dieser Vorgang schematisch für eine Faltung in Richtung des M-Punktes (π, π) dargestellt. Als Ergebnis der Faltung entsteht eine neue BZ mit $\tilde{M}$ als neuen M-Punkt [219].

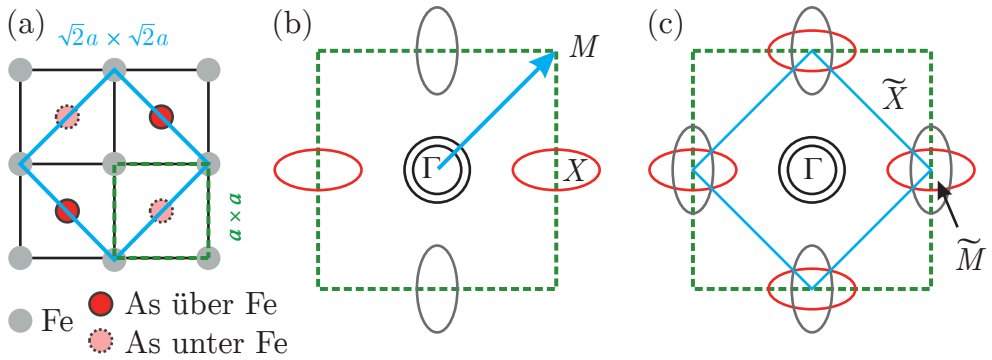

Abbildung 4.13.: Fermi-Fläche in LiFeAs. (a) schematische Gitterstruktur des LiFeAs-Gitters mit As über- und unterhalb der Fe-Ebene. Das gestrichelte, grüne und durchgezogene, blaue Quadrat zeigen die erste und zweite Fe-Einheitszelle. (b) Schematische Fermi-Fläche (2D) der ersten Fe-Brillouin-Zone. Die Grenzen werden durch das gestrichelte grüne Quadrat gekennzeichnet. Der blaue Pfeil zeigt die Faltung in Richtung (π, π) an. (c) Fermi-Fläche der gefalteten Brillouin-Zone. Die neue Grenze der Zone ist durch das blaue Quadrat gekennzeichnet [219].

Die durch die Faltung entstandene Fermi-Fläche konnte durch ARPES-Messungen [74, 213, 220–222] bestätigt werden (als Beispiel siehe Abbildung 4.14). Darin zeigt sich, dass die Fermi-Fläche aus vier Bändern besteht.

Am Γ-Punkt sind zwei Lochbänder zu erkennen (4.14(c)). Das innere Lochband reicht nahe an das Fermi-Niveau heran, ohne es jedoch zu erreichen [74]. Das äußere Lochband schneidet das Fermi-Niveau knapp und erzeugt so eine hohe Zustandsdichte am Γ-Punkt. Weiterhin existiert ein weitläufiges Lochband mit dem Zentrum am Γ-Punkt, welches das Fermi-Niveau schneidet. Ebenfalls sind zwei leicht zueinander verschobene Elektronenbänder am M-Punkt erkennbar. Diese entsprechen den durch die Faltung der BZ entstandenen Bändern (siehe Abb. 4.13(c)).

Die experimentellen Ergebnisse der ARPES-Messungen konnten durch LDA mit Renormierung [162, 223] und LDA + DMFT-Berechnungen[4] [180] bestätigt und nachvollzogen werden. Dabei stellte sich heraus, dass aufgrund der unterschiedlichen Ausdeh-

[4] LDA: Lokale Dichtenäherung, DMFT: Dynamische Molekularfeldtheorie

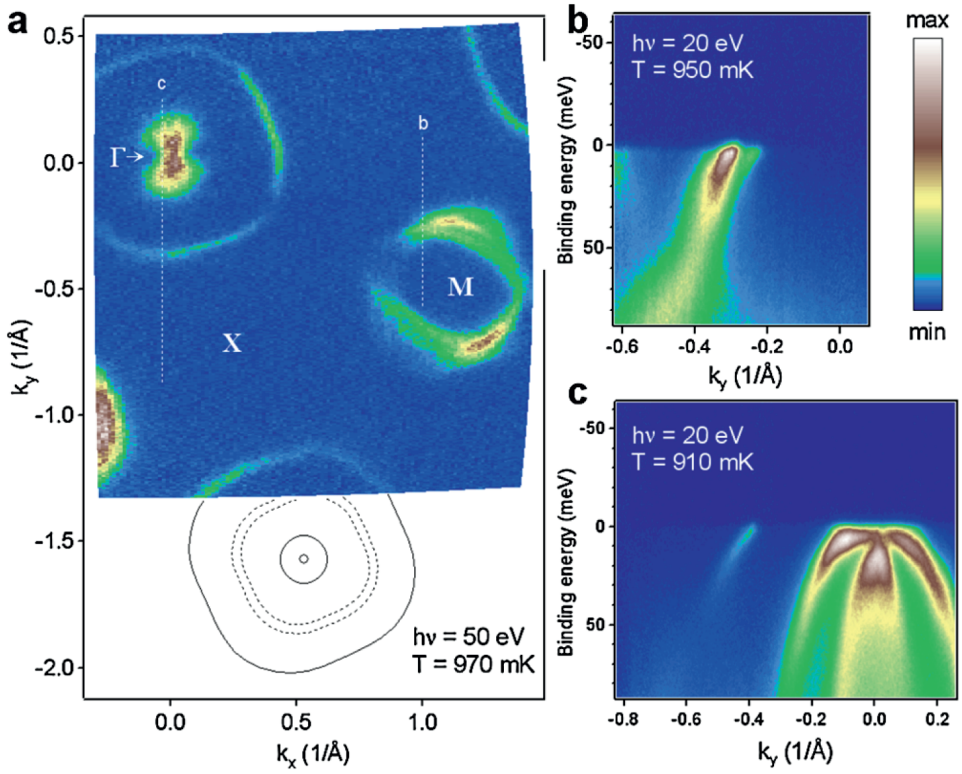

Abbildung 4.14.: Fermi-Fläche und Dispersion der Energiebänder [220]. (a) Über 5 meV integrierte Impulsverteilung nahe des Fermi-Niveaus. Die durchgängigen Linien im unteren Teil zeigen die Größe der Fermi-Flächen am Γ-Punkt, die gestrichelten Linien die Größe der Fermi-Flächen am M-Punkt. Nesting ist aufgrund der unterschiedlichen Durchmesser der Fermi-Flächen unwahrscheinlich. (b) Schnitt entlang des M-Punkts. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Bänder das Fermi-Niveau schneiden. (c) Schnitt durch die beiden Lochbänder am Γ-Punkt. Die zwei Lochbänder am Γ-Punkt. Das innere Lochband endet nahe dem Fermi-Niveau, ohne es zu erreichen. Das äußere Lochband erreicht das Fermi-Niveau und erzeugt dadurch eine hohe Zustandsdichte am Γ-Punkt.

nung der einzelnen Bänder Nesting höchst unwahrscheinlich ist. Des Weiteren ergaben Berechnungen auf der Grundlage der ARPES-Daten eine starke Phononen-Elektron-Wechselwirkung [224], die durch die hohe Zustandsdichte am Γ-Punkt verstärkt wird. Spin-Fluktuationen als Kopplungmechanismus können allerdings nicht ausgeschlossen werden [224].

Um zu klären, welcher Kopplungsmechanismus der Supraleitung zugrundeliegt, wurde inelastische Neutronenstreuung an LiFeAs durchgeführt. So zeigt sich bei den Ergebnissen von Qureshi et al. [225] (siehe Abbildung 4.15), dass im Gegensatz zu $BaFe_2As_2$ kein magnetischer Streuvektor bei (0,5 ; 0,5) existiert. Es treten lediglich zwei schwache inkommensurable Peaks um (0,5 ; 0,5) auf (siehe 4.15(b,c)). Somit stellt sich die Frage, inwieweit antiferromagnetische Fluktuationen in LiFeAs eine ähnlich starke Rolle spielen wie in den anderen Vertretern der Eisen-Pniktid-Supraleiter (siehe Abschnitt 4.2.1). Für $BaFe_2As_2$ beispielsweise weist die hohe Intensität bei (0,5 ; 0,5) auf Nesting und die Ausbildung einer antiferromagnetischen Ordnung hin [166, 167]. Da bei LiFeAs die Intensität bei (0,5 ; 0,5) sehr gering ausfällt, lässt sich schlussfolgern, dass in LiFeAs kein Nesting vorliegt und somit keine SDW beobachtbar ist. Dies wird durch Berechnungen basierend auf ARPES-Daten durch Knolle et al. [226] bestätigt. Die Berechnungen zeigen, dass die inkommensurablen Peaks in den Daten von Qureshi et al. [225] durch Elektronstreuung zwischen den Elektronenbändern am M-Punkt und dem großen Lochband um den Γ-Punkt hervorgerufen werden.

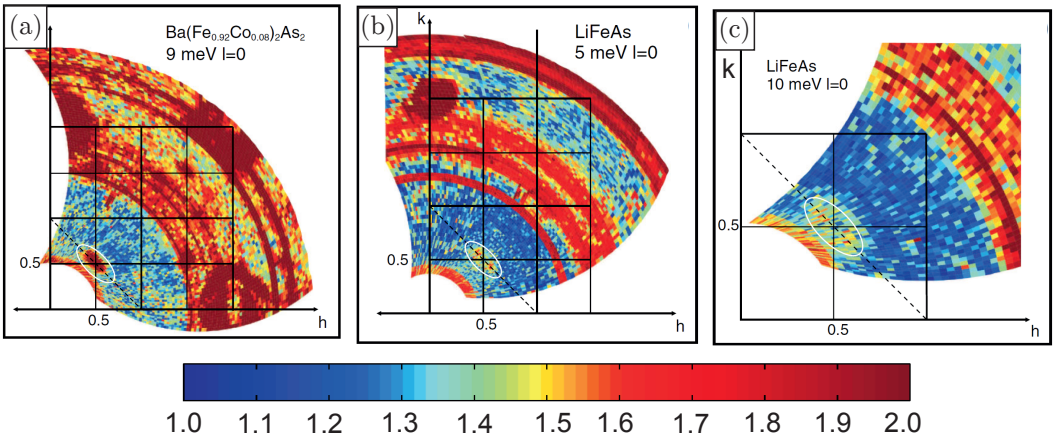

Abbildung 4.15.: Intensitätsverteilung der Neutronenstreuung [225]. (a) Streuung an optimal dotierten $Ba(Fe_{0,92}Co_{0,08})_2As_2$ im supraleitenden Zustand. Es ist deutlich eine magnetische Mode bei (0,5 ; 0,5) zu erkennen. (b,c) Streuintensität gemessen an LiFeAs bei $T = 2\,\mathrm{K}$. Es sind zwei schwache inkommensurable Peaks um (0,5 ; 0,5) zu erkennen.

Diese Erkenntnis steht jedoch im Gegensatz zu Taylor et al. [227]. Die darin gezeigten Daten aus inelastischer Neutronenstreuung an Polykristallen weisen auf Spinfluktuationen in supraleitenden LiFeAs hin.

Eine weitere Besonderheit von LiFeAs ist die Ausbildung von zwei supraleitenden Energielücken bei tiefen Temperaturen [93, 217, 220, 228, 229]. Dies ist vergleichbar mit MgB_2 und zeigt den Multibandcharakter von LiFeAs. Bei $T_c \approx 17\,K$ öffnet sich die erste Energielücke am Γ-Punkt. Die zweite Energielücke beginnt sich bei $T_c \approx 2\,K$ [93, 229] zu öffnen und wird durch das große Lochband um den Γ-Punkt verursacht [74].

Weiterhin zeigt die Energielücke des großen Lochbandes eine Anisotropie [74, 221, 230]. Die Ursache für diese Anisotropie ist noch nicht vollständig geklärt. So schlussfolgern Borisenko et al. [74], dass die Anisotropie durch Fluktuationen der d-Orbitale des Eisens hervorgerufen wird. Im Gegensatz hierzu machen Huang et al. [230] eine starke Kopplung für die Anisotropie verantwortlich.

Zusammenfassend lässt sich eine generelle Aussage über die magnetische Wechselwirkung in LiFeAs treffen. So zeigt ARPES (Abbildung 4.14), dass die Elektron- und Lochbänder am Fermi-Niveau eine unterschiedliche Größe besitzen. Dies deutet auf die Abwesenheit von Nesting hin. Diese Schlussfolgerung konnte mit Hilfe von inelastischer Neutronenstreuung bestätigt werden (Abbildung 4.15). Sie zeigen für LiFeAs keinen ausgeprägten Streuvektor. Zu dem gleichen Ergebnis führen auch mittels RTM/RTS durchgeführte QPI-Messungen[5]. Sie zeigen ebenfalls keine Signatur einer solchen Streuung [5, 222, 231, 231].

Die Schlussfolgerung daraus ist, dass Nesting und die damit verbundene antiferromagnetische Wechselwirkung in LiFeAs eine untergeordnete Rolle spielen. Allerdings bleibt noch die Relevanz der magnetischen Fluktuationen zu klären.

Eine ebenfalls noch offene Frage ist das ungewöhnliche Dotierungsverhalten von LiFeAs. So gibt es Hinweise darauf, dass bereits geringe Änderungen in der Stöchiometrie die Eigenschaften von LiFeAs ändern können [217, 218]. Dies wird auch im Phasendiagramm in Abbildung 4.11 deutlich. Es zeigt, dass für LiFeAs bereits bei einem geringen Li-Überschuss die Supraleitung zusammenbricht. In diesem Zusammenhang stellt sich auch die Frage nach dem Einfluss der Defekte in LiFeAs und inwieweit magnetische Defekte die Supraleitung beeinflussen.

Ebenfalls ungeklärt ist die Frage nach dem supraleitenden Ordnungsparameter. Aufgrund der magnetischen Fluktuationen wird eine $s_{\pm}$-Symmetrie vermutet [222], allerdings weisen STS-QPI-Messungen auch auf p-Symmetrie hin [5]. Ebenfalls wird ein Ordnungsparameter der Form $s + is$ diskutiert [232].

[5] QPI: Quasiteilchen-Interferenz

Die zum Teil konträren Messergebnisse und Interpretationen machen LiFeAs zu einem interessanten, wenn auch nicht einfach zu verstehenden Vertreter der Eisen-Pniktid-Supraleiter. Als stöchiometrischer Hochtemperatur-Supraleiter besitzt LiFeAs eine Sonderstellung bei der Klärung der supraleitenden Mechanismen.

RTM/RTS-Messungen an LiFeAs

Die erste RTM/RTS-Veröffentlichung zu LiFeAs, in der Topographie- und Spektroskopiemessungen gezeigt werden, erfolgte durch Hänke et al. [5]. Weiterhin wird darin ausführlich die beobachtete Quasiteilchen-Interferenz analysiert. Weitere RTS-Untersuchungen von Quasiteilchen-Interferenz in LifeAs erfolgen durch Chi et al. [222] und Allan et al. [231]. Chi et al. [229] untersuchte die Temperaturabhängigkeit von defektfreien LiFeAs-Oberflächen, wobei die gemessenen Spektren bei $T = 2\,\mathrm{K}$ zwei Energielücken zeigen. Für die Bestimmung der Energielücke wurde eine erweiterte Dynes-Formel [183] den gemessenen Spektren angepasst. Für ein Modell mit zwei isotropen Energielücken erhalten Chi et al. $\Delta_1 = (5{,}33 \pm 0{,}10)\,\mathrm{meV}$ und $\Delta_2 = (2{,}5 \pm 0{,}15)\,\mathrm{meV}$. Weiterhin wurde die örtliche Verteilung der Supraleitung untersucht. Dabei betrug die mittlere Energielücke $\overline{\Delta} = 6{,}07\,\mathrm{meV}$ und einer Standardabweichung von $\sigma_\Delta = 0{,}08\,\mathrm{meV}$. Hanaguri et al. [93] untersuchten ebenfalls die Temperaturabhängigkeit. Bei der spektroskopischen Untersuchung einer defektfreien LiFeAs-Oberfläche wurden dabei zwei supraleitende Energielücken von $\Delta_1 = 6{,}0\,\mathrm{meV}$ und $\Delta_2 = 2{,}9\,\mathrm{meV}$ bestimmt (halber Abstand der Kohärenzpeak-Maxima). Beide Energielücken öffnen sich vollständig bei $T_\mathrm{c} \approx 1\,\mathrm{K}$ und besitzen im Bereich von -1,1 mV bis 1,1 mV eine differentielle Leitfähigkeit von 0 nS. Ein solches Verhalten schließt einen Ordnungsparameter mit d-Wellensymmetrie für die supraleitende Energielücke aus. Grothe et al. [233] führten Defektuntersuchungen an LiFeAs-Oberflächen durch (siehe Abbildung 4.16). Dabei fanden sich sowohl Defekte, die die Kristallsymmetrie erhalten (Fe-D_2-1) als auch Defekte, die die Kristallsymmetrie brechen (As-D_1, Li-D_1, Fe-C_2). Der Fe-D_2-1 Defekt (4.16(f), Notation nach Schönfließ [234]) zeigt eine erhöhte Zustandsdichte zwischen 0 meV und 5 meV. Dieser gebundene Zustand tritt in ähnlicher Form auch bei den untersuchten As-D_1, Li-D_1 und Fe-C_2-Defekten auf. Zusätzlich ist auch eine energieabhängige Änderung der lokalen Ausdehnung der Zustandsdichte zu erkennen. So zeigt Abbildung 4.16(h) eine größere, durch den Defekt beeinflusste, lokale Ausdehnung der Zustandsdichte als es die Topographie in 4.16(g) vermuten lässt. Dies wird auch durch Spektroskopiemessungen an As-D_1, Li-D_1 und Fe-C_2-Defekten bestätigt.
Eine ausführliche, magnetfeldabhängige Messung an LiFeAs präsentierten Hanaguri et al. [93]. Die lokal aufgelöste Spektroskopie an einem isolierten Flussschlauch in Abbildung 4.17(a-d) zeigt einen gebundenen Zustand bei -1 mV 4.17(a). Dieser ist ebenfalls im

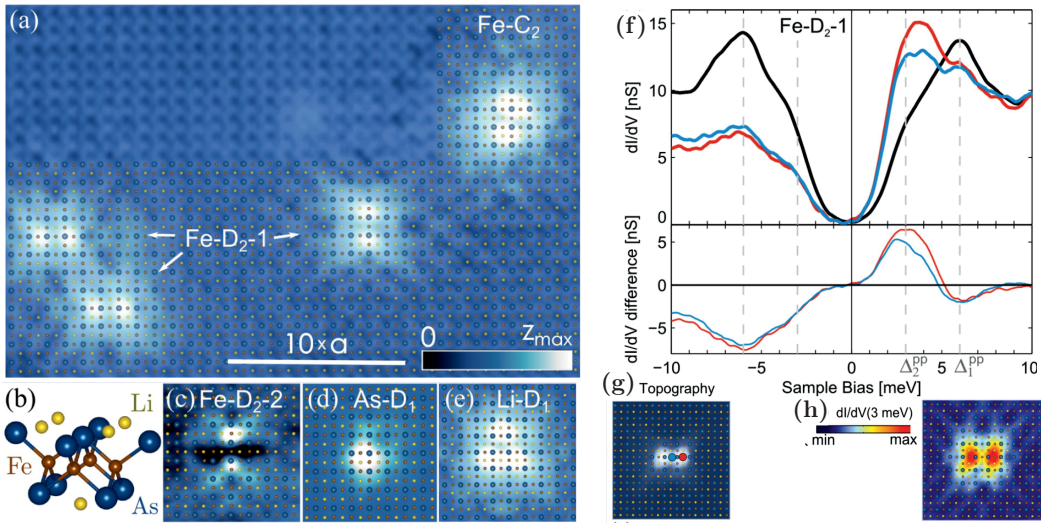

Abbildung 4.16.: Topographie und Spektroskopie an LiFeAs-Defekten [233]. (a) Übersichtstopographie mit drei Fe-D_2-1 Defekten und einem Fe-C_2 Defekt auf einer LiFeAs-Oberfläche. (b) LiFeAs-Gitterstruktur. (c-e) Topographien weiterer Defekte. (f) Fe-D_2-1 Defektspektren: schwarz: defektfreies, gemitteltes Spektrum, gemessen 2 nm entfernt vom Defekt; rot, blau: gemittelte Spektren, gemessen im Zentrum des Defekts. Der untere Teil zeigt die Defektspektren nach Abzug des defektfreien Spektrums. Der gemessene Defekt zeigt einen gebundenen Zustand zwischen 0 meV und 5 meV. (g) Topographie des Fe-D_2-1 Defekts; (h) $\mathrm{d}I/\mathrm{d}U$-Karte eines Fe-D_2-1 Defekts bei 3 meV

lokalen Verlauf der Spektroskopie 4.17(b) zu erkennen und zeigt Oszillationen nahe des Flussschlauch-Zentrums [56, 204, 235]. Weiterhin zeigt die lokale Ausdehnung des Flussschlauchs bei E_F eine Vierfachsymmetrie 4.17(c). Bei Temperaturen über 5 K verringert sich diese Vierfachsymmetrie jedoch aufgrund der thermischen Verbreiterung. Der Flussschlauch geht in eine kreisförmige Form über 4.17(d). Das Flussschlauch-Gitter selbst hat eine trigonale Struktur 4.17(e) mit geringer langreichweitiger Ordnung. Dies wird besonders in der FFT 4.17(f) deutlich. Die Ringe in der FFT deuten auf einen konstanten Abstand zwischen den einzelnen Flussschläuchen hin. Es existiert jedoch kein geordnetes Flussschlauch-Gitter, was durch das Fehlen der Bragg-Peaks in der FFT deutlich wird.

In 4.17(g) ist eine Delaunay-Analyse [236] gezeigt. Dargestellt sind die Verbindungslinien zwischen den Flussschläuchen und die Anzahl der nächsten Nachbarn, wobei Knotenpunkte mit weniger/mehr als sechs Nachbarn mit einem blauen Dreieck/roten Viereck markiert sind. Die Dichte der Flussschlauch-Gitterdefekte steigt mit zunehmendem Feld und geht von paarweisen Defekten, über Domänenbildung zur chaotischen Defektanordnung über.

Die bisher präsentierten RTM/RTS-Messungen an LiFeAs zeigen ein konsistentes Bild bezüglich Topographie und Spektroskopie. Dies ist durchaus erstaunlich, da in NMR- und

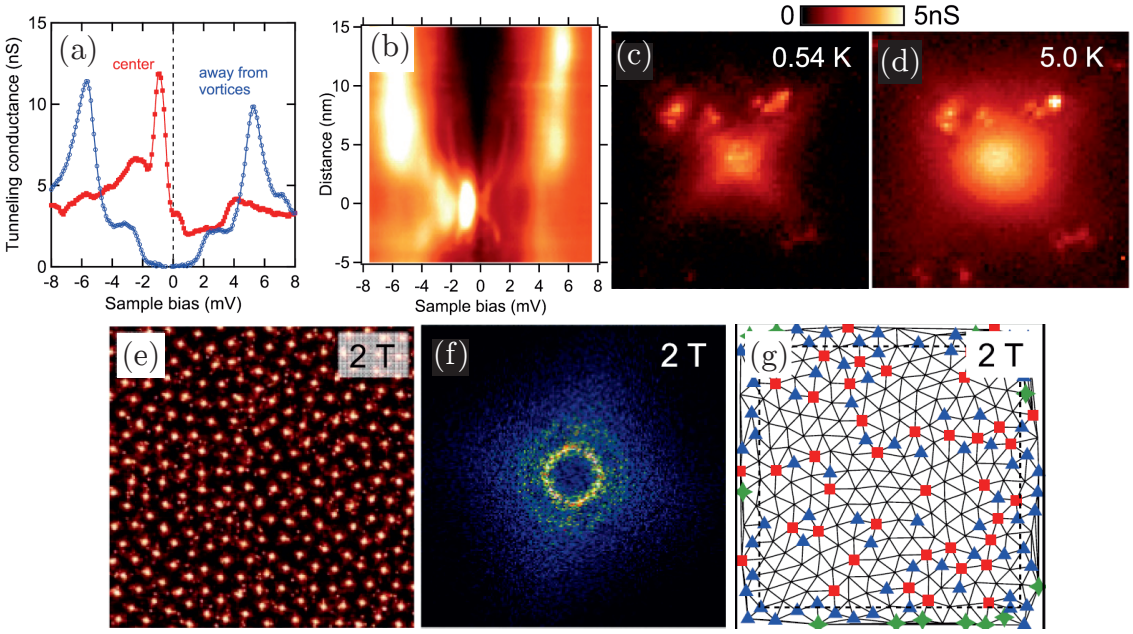

Abbildung 4.17.: LiFeAs-Messungen im Magnetfeld aus [93]. (a) Punktspektroskopie im Zentrum eines Flussschlauchs und weit davon entfernt ($T = 540\,\mathrm{mK}$). In der Flussschlauch-Spektroskopie ist deutlich ein gebundener Zustand bei -1 mV zu erkennen. (b) Lokal aufgelöste Flussschlauch-Spektroskopie ($T = 540\,\mathrm{mK}$). Mit zunehmendem Abstand vom Flussschlauch-Zentrum sind Oszillationen in der Zustandsdichte erkennbar. (c) $\mathrm{d}I/\mathrm{d}U$ eines Flussschlauchs bei E_F und $T = 540\,\mathrm{mK}$. Es ist deutlich eine Vierfachsymmetrie des Flussschlauchs erkennbar. (d) $\mathrm{d}I/\mathrm{d}U$ eines Flussschlauchs bei E_F und 5 K. Es ist keine Vierfachsymmetrie zu erkennen. (e) Flussschlauch-Gitter (500 nm × 500 nm); (f) Fourier-Transformation von (e); (g) Delaunay-Analyse von (e); Anzahl der Nachbarn: 5 - blaues Dreieck, 6 - keine Markierung, 7 - rotes Viereck, andere - grüner Stern.

NQR-Messungen [218] sowie in oberflächensensitiven Widerstandsmessungen [217] eine Variation der Probeneigenschaften beobachtet werden kann (siehe Kapitel 4.2.3).
Dass diese Variation auch in der RTM/RTS-Messungen auftritt, lässt sich durch Daten von D. Baumann [18] belegen. Seine Messungen an nominell stöchiometrischen LiFeAs zeigen Defekte (siehe Abb. 4.18), die von denen in [93, 229, 233] abweichen. Spektroskopische Untersuchungen lassen bei 300 mK eine verbreiterte Energielücke mit $\Delta = 4{,}5\,\mathrm{meV}$ erkennen. Es gibt allerdings kein Anzeichen einer zweiten Energielücke. Im Gegensatz dazu beobachtete Hanaguri et al. [93] bei 540 mK zwei ausgeprägte Energielücken.
Dies und die variierenden Probeneigenschaften in [217, 218] legen nahe, dass bereits kleinste Änderungen der Stöchiometrie die Eigenschaften von LiFeAs verändern können. Einen Hinweis auf die Ursache hierfür könnten die beobachteten Defekte liefern. Die Art der Defekte, ihre lokale Ausdehnung und ihre Häufigkeit geben möglicherweise Aufschluss über ihren Einfluss auf die Supraleitung.

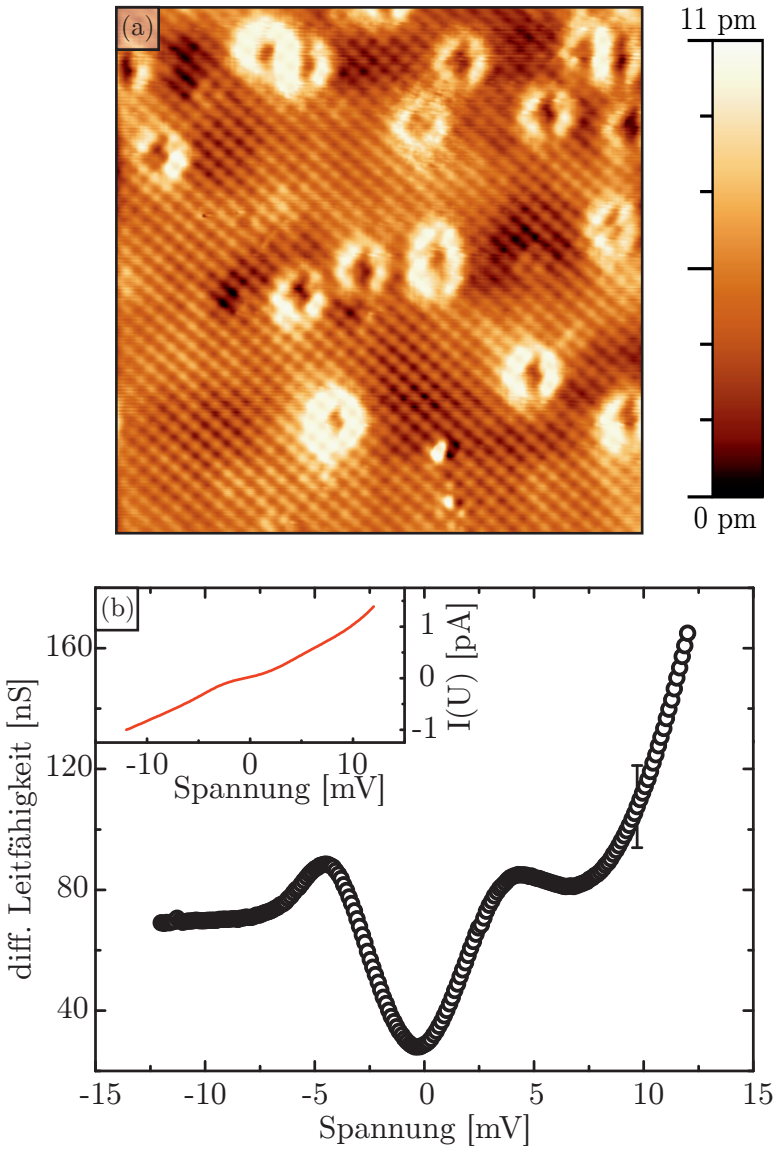

Abbildung 4.18.: Topographie und Spektroskopie einer LiFeAs-Oberfläche. (a) Topographie ($14\,\mathrm{nm} \times 14\,\mathrm{nm}$, $U_\mathrm{T} = -5\,\mathrm{mV}$, $I_\mathrm{T} = 1{,}2\,\mathrm{nA}$, $T = 5{,}8\,\mathrm{K}$) mit Defekten. (b) Mittelwert aus 8×8 Spektren einer LiFeAs-Oberfläche bei $T \approx 300\,\mathrm{mK}$. Das Spektrum zeigt selbst bei 300 mK keine zweite Energielücke. Inset: Mittelwert der $I(U)$-Kennlinie (8×8 Punkte, Stabilisierung: $U_\mathrm{T,stab} = -12\,\mathrm{mV}$, $I_\mathrm{T,stab} = 1\,\mathrm{nA}$) [18].

5 Ergebnisse

5.1. Probenpräparation

Die untersuchte LiFeAs-Probe (Batch SE2913) wurde im IFW Dresden durch das Schmelzfluss-Verfahren [213] hergestellt und durch Messung der Suszeptibilität eine Übergangstemperatur von 16,5 K bestimmt [237].

Da Lithium reaktiv gegenüber Sauerstoff ist, wurde die Probe in einem luftdicht verschlossenen und mit Argon gefülltem Transportbehälter befördert. Die Probenpräparation erfolgte in einem mit Argon gefülltem Handschuhkasten[1]. Darin wurde die Probe mit einem leitfähigen Klebstoff [42] auf einen Probenhalter geklebt. Zusätzlich wurde mit dem gleichen Kleber ein Spaltstempel auf der Oberseite der Probe befestigt und der Klebstoff bei 100°C für eine Stunde ausgehärtet. Anschließend erfolgte eine Spaltung der Probe, wobei die Spaltflächen eine metallisch glänzende Oberfläche zeigten. Daraufhin wurde ein neuer Spaltstempel angebracht und wie zuvor beschrieben befestigt.

Die Messung wurde mit dem in Kapitel 2.4 beschriebenen Rastertunnelmikroskop durchgeführt. Versuche, die Probe in dem Handschuhkasten einzubauen, schlugen aus bisher unbekannten Gründen fehl, so dass ein Probeneinbau ohne Schutzatmosphäre favorisiert wurde. Der Einbau dauerte ca. 30 Minuten. In dieser Zeit erfolgt zwar eine Oxidation der Probenoberfläche, allerdings diffundiert der Sauerstoff offenbar nicht weit genug in den Kristall, um diesen im Inneren signifikant zu verändern. Frühere RTM-Messungen haben gezeigt, dass LiFeAs-Proben 30 Minuten an Luft überstehen und nach dem Spalten eine für LiFeAs typische, metallisch glänzende Oberfläche zeigen. Nach dem Einbau der Probe wurde das Mikroskop unverzüglich geschlossen und bis zu einem Druck von

[1] Reinheit des Handschuhkastens: $O_2 < 2$ ppm, $H_2O < 2$ ppm

$p < 5 \cdot 10^{-5}$ mbar evakuiert. Anschließend erfolgte das Einkühlen des Mikroskops zu einer Basistemperatur von 4,9 K. Die Probe wurde bei dieser Temperatur gespalten.

5.2. Topographiemessungen

Nach dem Spalten wurden Übersichtstopographiemessungen durchgeführt (siehe Abbildung 5.1). Sie zeigen eine sehr flache LiFeAs-Oberfläche ohne Stufenkanten (a). Auf der gesamten Oberfläche befinden sich zufällig verteilte Defekte. Diese sind meist an ihrer lokalen Ausdehnung von mehreren Gitterkonstanten und ihrer erhöhten Topographie zu erkennen.

Eine höher aufgelöste Topographie ist in 5.1(b) dargestellt. Sie zeigt einen Oberflächenausschnitt von 25 nm × 25 nm mit den am häufigsten vorkommenden Defekten. Zwischen den Defekten befinden sich jedoch auch defektfreie Bereiche von mehr als 5 nm × 5 nm. Ein erster Vergleich der hier gemessenen Defekte mit bereits veröffentlichten Daten [18,93,229,231,233] zeigt eine gute Übereinstimmung in Form und Größe der Defekte. Für eine genauere Defektanalyse sei hier auf das Kapitel 5.4 verwiesen.

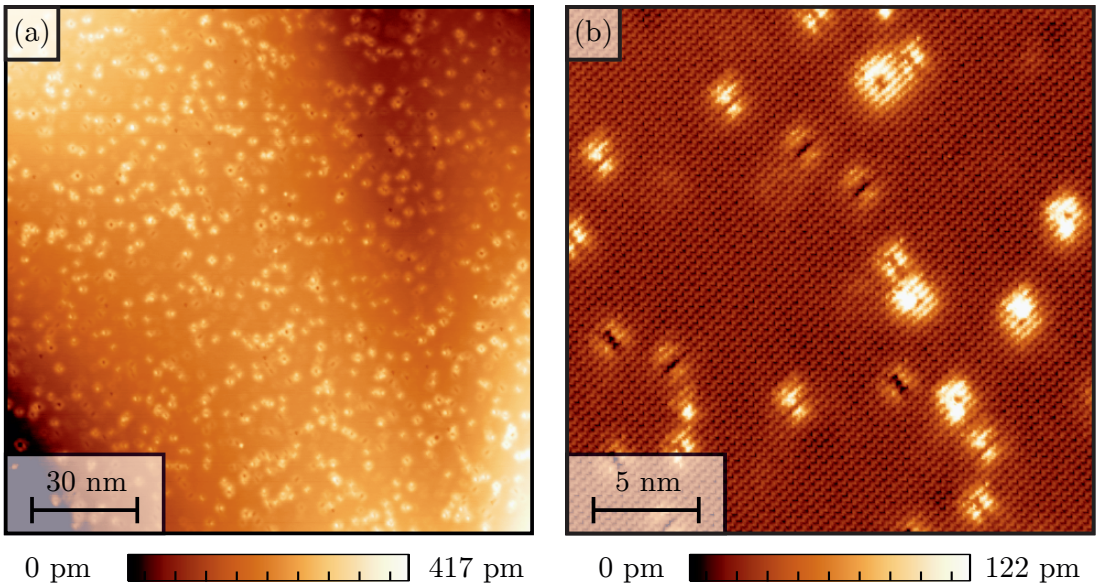

Abbildung 5.1.: (a) Übersichtstopographie 150 nm × 150 nm ($U_T = -50$ mV, $I_T = 100$ pA, $T = 5$ K); Die Oberfläche weist keine Stufenkante auf und besitzt eine Vielzahl an Defekten (helle Punkte); (b) Oberflächenausschnitt 25 nm × 25 nm ($U_T = -35$ mV, $I_T = 300$ pA, $T = 5$ K); Es sind vier unterschiedliche Defekttypen zu erkennen.

Ein besonderes Merkmal der Oberfläche zeigt sich bei dem Vergleich von Topographieaufnahmen bei positiver und negativer Spannung (Abb. 5.2). Die Defekte besitzen bei positiver Spannung (Abb. 5.2(b)) eine größere lokale Ausdehnung. Dies deutet darauf

hin, dass die Zustandsdichte bei positiver Spannung von den Defekten stärker beeinflusst wird als bei negativer Spannung. Zudem sind bei positiver Spannung zusätzliche Defekte zu erkennen. Ein Beispiel hierfür sind die markierten Defekte in Abbildung 5.2. Sie sind bei positiver Spannung sehr klar erkennbar und unterscheiden sich in ihrer Intensität kaum von anderen Defekten. Bei negativer Spannung (Abb. 5.2(a)) sind sie jedoch sehr schwer zu lokalisieren. Im Beispiel von Abbildung 5.2(a) zeigen sie sich als leicht erhöhte Topographie, wobei dies von den verwendeten Tunnelbedingungen abhängt. Solche leichten Erhöhungen können allerdings auch durch Bildanpassungen hervorgerufen werden, was eine Identifikation der Defekte bei negativer Spannung erschwert. Bei positiver Spannung lässt sich im Bereich der „versteckten“ Defekte ein defektfreies atomares Gitter erkennen. Dies legt nahe, dass die „versteckten“ Defekte sich nicht auf der Oberfläche befinden. Für Untersuchungen an defektfreien LiFeAs ist es außerordentlich wichtig, versteckte Defekte zu erkennen, da diese die Spektren des vermeintlich defektfreien Bereichs beeinflussen.

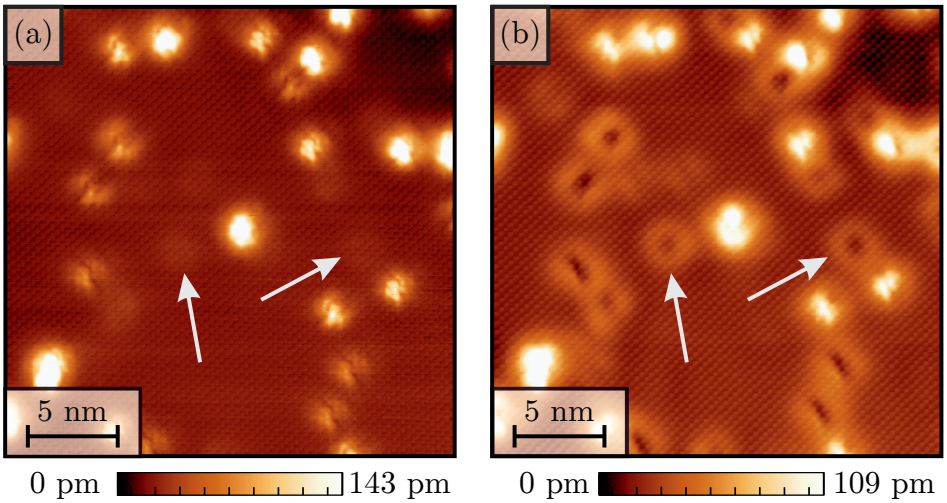

Abbildung 5.2.: Topographie bei negativer und positiver Probenspannung; (a) 25 nm × 25 nm, $U_T = -35\,\mathrm{mV}$, $I_T = 300\,\mathrm{pA}$, $T = 5\,\mathrm{K}$; (b) 25 nm × 25 nm $U_T = 35\,\mathrm{mV}$, $I_T = 300\,\mathrm{pA}$, $T = 5\,\mathrm{K}$; Defekte auf der LiFeAs-Oberfläche zeigen bei positiver und negativer Spannung zum Teil unterschiedliche Erscheinungsformen. Weiterhin sind Bereiche zu erkennen (Pfeile), die nur bei positiver Spannung eine deutliche Defektcharakteristik zeigen.

5.3. Untersuchungen defektfreier Oberflächen

Für die Untersuchung der Oberflächeneigenschaften von LiFeAs wurde die Rastertunnelspektroskopie verwendet. Wie bereits im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, sind nicht alle Defekte bei negativem U_{T} zu erkennen. Aus diesem Grund erfolgt vor der spektroskopischen Messung eine topographische Untersuchung bei negativer und positiver Spannung. Zeigen beide Topographien keine Defekte, so kann auf diesem Oberflächenbereich die Spektroskopieuntersuchung durchgeführt werden.

Abbildung 5.3 zeigt ein gemitteltes Spektrum einer defektfreien LiFeAs-Oberfläche. Sehr auffällig ist hierbei die starke Asymmetrie des Spektrums. Die Zustandsdichte zeigt zwischen -75 mV und -12 mV eine geringe, lineare Änderung. Ab -12 mV bildet sich der Kohärenzpeak für negative Spannungen aus, wobei dieser sein Maximum bei -6,9 mV erreicht. Bei positiver Spannung ist die Form des Kohärenzpeaks ($U_{\mathrm{T}} = 6{,}6\,\mathrm{mV}$) weniger deutlich ausgeprägt und die Zustandsdichte steigt für höhere Spannungen stark an. Auffällig hierbei ist auch ein bei 37 mV auftretender Knick. Die gemessenen Spektren zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Arbeiten von Chi et al. [229] und Hanaguri et al. [93]. In beiden Arbeiten ist ebenfalls eine Asymmetrie in der Höhe der Kohärenzpeaks und ein Knick bei ca. 40 mV zu erkennen. Weiterhin zeigen sie eine gute Vergleichbarkeit mit den Spektren an NaFeAs (siehe Abbildung 4.10). Wird das LiFeAs-Spektrum mit 11- und 1111-Eisen-Pniktid-Supraleitern [179, 193] verglichen, so fällt vor allem die invertierte Asymmetrie auf. $SmFeAsO_{0,8}F_{0,2}$ (siehe Abbildung 4.7) beispielsweise zeigt eine starke Änderung der Zustandsdichte bei negativer Spannung, wobei hingegen bei positiven Spannungen der Anstieg geringer ausfällt.

Diese Asymmetrie in den 11- und 1111-Verbindungen lässt sich mit Hilfe der Bandstruktur beschreiben. So zeigen LDA [182, 238] und LDA+DMFT [180] Berechnungen eine höhere Zustandsdichte bei negativer Spannung. Allerdings besitzen LiFeAs oder $BaFe_2As_2$ [202] eine gegenteilige Asymmetrie im Tunnelspektrum. Eine mögliche Erklärung hierfür liefert Koepernik et al. [181]. Beim Spalten von Ba-122 verteilt sich das Barium auf beide Oberflächen und erzeugt eine Oberflächenrekonstruktion. Diese rekonstruierte Ba-Schicht wirkt in der RTS als ein Filter, der die Asymmetrie im Tunnelspektrum umkehrt. Zusätzlich führt dieser Effekt auch zu einer Kontrastinvertierung der Oberfläche in den $\mathrm{d}I/\mathrm{d}U$-Karten. Die Berechnungen beziehen sich jedoch auf Ba-122. Es ist daher noch zu klären, inwieweit ein solcher Effekt auch durch die Lithiumschicht an der LiFeAs-Oberfläche hervorgerufen wird.

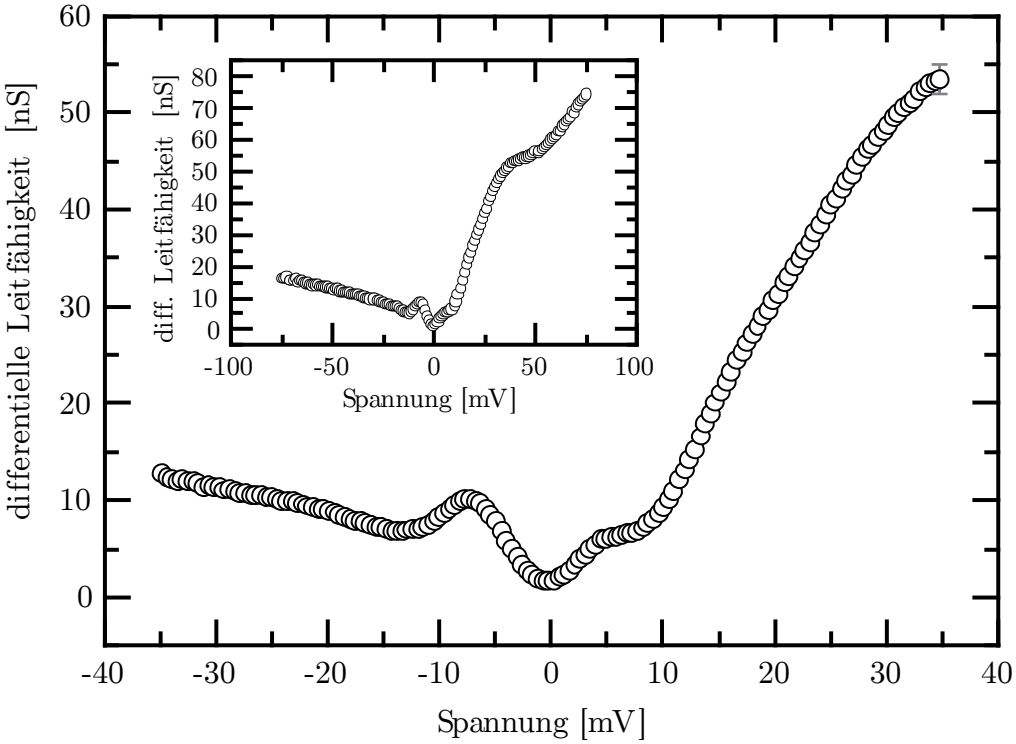

Abbildung 5.3.: Spektroskopiekurve einer defektfreien LiFeAs-Oberfläche; Spektrum gemittelt über zehn Punktspektren (Stabilisierung: $U_\mathrm{T} = -35\,\mathrm{mV}$, $I_\mathrm{T} = 300\,\mathrm{pA}$, $T = 5\,\mathrm{K}$); Die Standardabweichung der gemittelten Spektren ist exemplarisch für 35 mV eingezeichnet. Kleines Diagamm: Spektrum über einen Energiebereich $\pm 75\,\mathrm{mV}$ (Stabilisierung: $U_\mathrm{T} = -35\,\mathrm{mV}$, $I_\mathrm{T} = 300\,\mathrm{pA}$, $T = 5\,\mathrm{K}$).

5.3.1. Temperaturabhängigkeit

Um ein besseres Verständnis für das Verhalten der Supraleitung in LiFeAs zu erhalten, wurden temperaturabhängige Spektroskopiemessungen von 5 K bis 20 K durchgeführt (siehe Abbildung 5.4(a)). Für eine bessere Darstellung erfolgte eine Normierung (Division) der Spektren auf das 20 K-Spektrum[2]. Jedes Spektrum ist der Mittelwert aus 800 Spektren, die mit Hilfe von Spektroskopiekarten in einem Bereich von 2 nm×2 nm aufgenommen wurden. Hierbei wurden für alle Spektren die gleichen Stabilisierungsbedingungen verwendet, um eventuelle Setpoint-Effekte auszuschließen. Erste Anzeichnen der supraleitenden Energielücke sind bei $T_c = 17$ K zu erkennen (siehe Abb. 5.4(b)). Bei dieser Temperatur weicht die Zustandsdichte geringfügig von der normalleitenden Zustandsdichte bei 20 K ab. Bei 16 K ist die Energielücke schon deutlich zu erkennen und sie öffnet sich weiter bis zu einer Temperatur von 6 K[3] (Abb. 5.4(a)). Die supraleitende Energielücke wird in dieser Arbeit mit dem Abstand der Kohärenzpeaks definiert. Für $T = 6$ K besitzt sie einen Wert von $\Delta = 6{,}8$ mV. Dies ist vergleichbar mit den veröffentlichten Daten von Chi et al. ($\Delta = 6{,}1$ mV, [229]) und Hanaguri et al. ($\Delta = 6{,}0$ mV, [93]).

Die normierten Spektren in Abbildung 5.4(a) weisen eine Asymmetrie der Höhe der Kohärenzpeaks sowie eine Verringerung der Zustandsdichte bei 12 mV auf.

Letzteres wurde ebenfalls von Chi et al. beobachtet und mit der Kopplung einer bosonischen Mode an die Supraleitung begründet. Hierbei handelt es sich um einen gebundenen Zustand, der auf Quasi-Teilchen- und Coulombwechselwirkungen in stark gekoppelten Systemen zurückzuführen ist [63]. Die Signatur dieser gekoppelten bosonischen Mode äußert sich in einer Erhöhung und Verringerung der Zustandsdichte um $\Delta+\Omega$ (siehe Kapitel 3.5).

Die Temperaturabhängigkeit dieser Verringerung ist in Abbildung 5.5 für positive und negative Spannung dargestellt. Gezeigt ist die Position der Minima der bosonischen Mode ($\Delta+\Omega$, Quadrat) und die Position der Maxima der Kohärenzpeaks (Δ, Kreis) aus Abbildung 5.4. Die durchgehenden Linien mit weißen Symbolen repräsentieren den positiven und unterbrochene Linien mit gefüllten Symbolen den negativen Spannungsbereich. Um das Verhalten von Ω (Dreieck) besser darzustellen, wird die Position der Kohärenzpeaks von $\Delta + \Omega$ abgezogen.

Dabei zeigen die Minima der bosonischen Mode eine leichte Temperaturabhängigkeit. So erhöht sich Ω bei positiven Spannungen von 5,5 mV bei 5 K auf 6,1 mV bei 13 K. Gleiches

[2] Für die Normierung der Daten wurde die Division gewählt um sie mit [229] vergleichen zu können. Prinzipiell ist aber auch eine „Normierung“ durch Subtraktion möglich.

[3] Aufgrund der limitierten Energieauflösung des verwendeten Mikroskops können Unterschiede zwischen 6 K und 4,7 K nicht aufgelöst werden (siehe Kapitel 2.4).

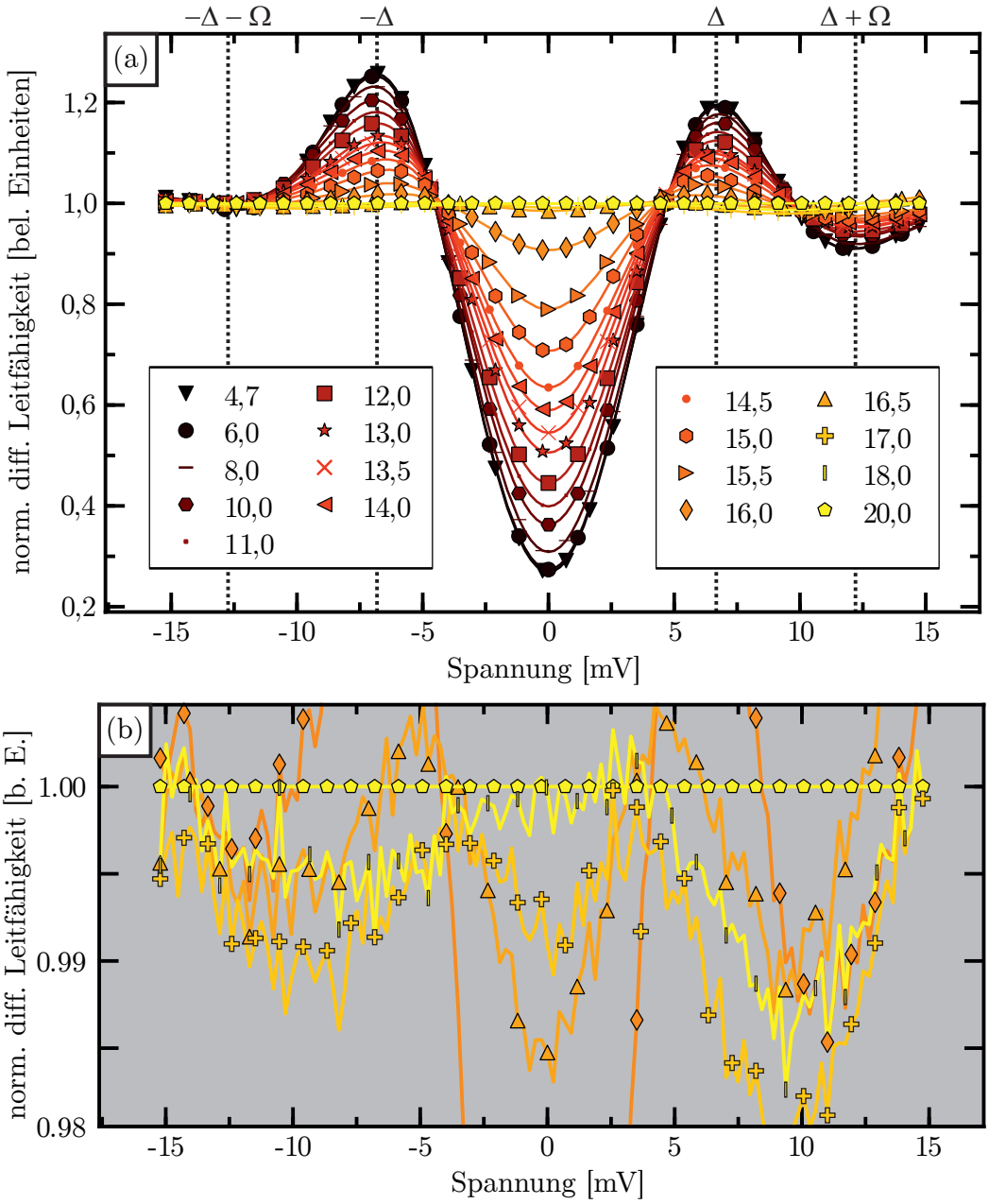

Abbildung 5.4.: Temperaturabhängigkeit der Zustandsdichte in LiFeAs. (a) Temperaturverlauf von 20 K bis 4,7 K. Die eingezeichneten Symbole sind ausgewählte Messpunkte und dienen der besseren Darstellung. Jedes Spektrum wurde aus dem Mittelwert von 800 Spektren gebildet (Aufnahmebereich 2 nm×2 nm, Stabilisierung: $U_T = -35$ mV, $I_T = 300$ pA, $U_{mod} = -400\,\mu$V). Die Amplituden der Kohärenzpeaks weisen eine Asymmetrie auf. Zusätzlich ist ein Minimum der Zustandsdichte bei 12 mV ($\Delta+\Omega$) zu erkennen. (b) Normierte Spektren von 16 K bis 20 K. Die Farbskala sowie die Symbole entsprechen der Legende in (a). Die Spektren wurden für die bessere Darstellung grau hinterlegt. Das Öffnen der supraleitenden Energielücke setzt bei 17 K ein. Die Signatur der bosonischen Mode ist bereits bei 18 K zu erkennen. Das Temperaturverhalten der bosonischen Mode folgt nicht dem Temperaturverlauf der supraleitenden Energielücke (gemessen von P. K. Nag).

gilt für die Mode bei negativer Spannung (5,3 mV bei 5 K, 5,7 mV bei 13 K). Zwischen 15 K und 16,5 K verringert sich Ω analog zu Δ. Für Temperaturen größer 16,5 K steigt Ω wieder an. Dies setzt sich bis 18 K fort. Allerdings lässt sich nur für den positiven Spannungsbereich eine verlässliche Aussage über die Position der Mode treffen.

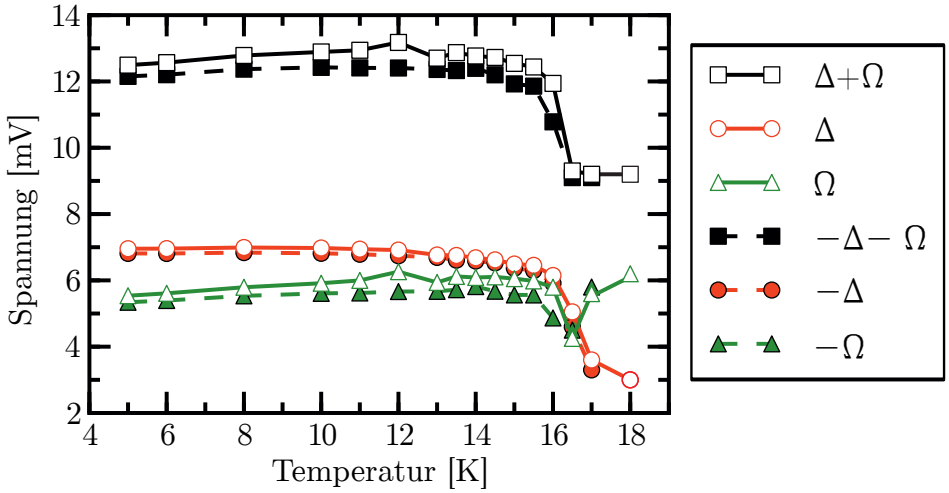

Abbildung 5.5.: Temperaturabhängiges Verhalten der Position der Kohärenzpeaks und der Position der Minima der eingekoppelten bosonischen Moden; $\Delta + \Omega$: schwarze Vierecke, Δ: Kreise, Ω: Dreiecke:, durchgezogene Linie: Features bei positiver Spannung; gestrichelte Linie: Features bei negativer Spannung. Die Breite der supraleitenden Energielücke Δ erreicht ihren Maximalwert für $T < 12\,\mathrm{K}$. Ω besitzt seinen Maximalwert bereits bei $T \approx 16\,\mathrm{K}$. Dieser verringert sich für tiefere Temperaturen geringfügig. Die Position der bosonischen Mode bei negativer Spannung und 18 K wurde aufgrund der ungenauen Bestimmung nicht eingetragen.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass es trotz der im Spektrum kaum zu erkennenden Mode möglich war, mithilfe eines Näherungs-Algorithmus die Minima innerhalb der Fehlertoleranz zu ermitteln. Für eine genaue Beschreibung des Näherung-Algorithmus sowie einer Gegenüberstellung von Näherungsergebnis und Messkurve sei auf Anhang A verwiesen.
Ein Vergleich dieses Verhaltens mit der theoretischen Arbeit von Scalapino et al. [63] zeigt, dass es sich bei der Änderung des Minimums einer bosonischen Mode um einen Effekt der Energieverbreiterung handelt. Durch die bessere Energieauflösung bei tiefen Temperaturen verringert sich die Energiedifferenz zwischen Maximum und Minimum der bosonischen Mode in der Zustandsdichte. Die eigentliche Energie der Mode bleibt jedoch unverändert (siehe Abbildung 3.5). Wird jedoch nur die Energie des Minimums betrachtet, so kann für niedrigere Temperaturen eine leichte Verschiebung zu niedrigeren Energien festgestellt werden.
Ungeachtet dessen stellt sich die Frage nach den Ursachen der bosonischen Mode. Raman-Messungen an LiFeAs zeigen keine starken phononischen Anregungen unterhalb $\sim 10\,\mathrm{meV}$

[239, 240]. Im Gegensatz dazu zeigen Daten aus inelastischer Neutronenstreuung einen inkommensurable Peak bei $\sim$ 5,5 meV (siehe Abbildung 4.15, [225]). Diese Anregung zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Energie der in dieser Arbeit beobachteten, bosonischen Mode von $\sim$ 6 mV. Somit liegt die Schlussfolgerung nahe, dass die Wechselwirkung hinter der bosonischen Mode magnetischer Natur ist. Zu einer vergleichbaren Schlussfolgerung gelangt auch Wang et al. [241]. Die Gegenüberstellung von verschiedenen Eisen-Pniktid-Supraleitern ergibt darin einen generellen Zusammenhang zwischen Resonanzpeaks in der Neutronenstreuung, Energie der bosonischen Mode in der RTS sowie der kritischen Temperatur T_c. Es zeigt sich, dass ein generelles Verhältnis zwischen bosonischer Mode und kritischer Temperatur mit $\Omega/\mathrm{k}_B T_c \approx 4{,}3$ resultiert. Der festgestellte, starke Zusammenhang zwischen Spin-Resonanz und RTS führt in die Richtung einer magnetischen Wechselwirkung für die Supraleitung, was wiederum auf eine $s_{\pm}$-Symmetrie der Energielücke schließen lässt [241]. Die in dieser Arbeit präsentierten Daten ergeben ein Verhältnis von $\Omega/\mathrm{k}_B T_c \approx 4{,}1$ und fügen sich sehr gut in dieses Bild. Allerdings bedarf die Beobachtung der Signatur der bosonischen Mode bei $T > T_c$ weiterer Untersuchungen. In diesem Zusammenhang wäre auch eine ortsabhängige Spektroskopie nahe T_c interessant, da sie mögliche, lokale Variationen in der einsetzenden Supraleitung zeigen.

5.3.2. Ortsaufgelöste Spektroskopie

Die ortsaufgelöste RTS an defektfreien LiFeAs-Oberflächen weist eine Verschiebung der atomaren Gitterpositionen in Abhängigkeit der Tunnelspannung auf. Abbildung 5.6(a) und 5.6(b) zeigen den Tunnelstrom einer atomar aufgelösten Spektroskopiekarte bei 10 mV und 30 mV. Feste Positionen auf der Oberfläche sind jeweils durch vier Punkte dargestellt. Der Pfeil beschreibt die Position der in 5.6(d) dargestellten Spektren. Beim Vergleich der Stromkarten 5.6(a) und 5.6(b) ist deutlich zu erkennen, dass sich das atomare Gitter zwischen 10 mV und 30 mV um 1,5 Å entlang der Bildsenkrechten (45° relativ zu den Gittervektoren $\vec{a}, \vec{b}$) verschiebt. Dabei bleibt die Gitterkonstante $a = 3{,}8$ nm konstant. Die gesamte Verschiebung wird durch die in 5.6(d) dargestellten, ortsabhängigen Spektren verdeutlicht. Die Spannung ist hierbei auf der x-Achse und der Ort der Spektroskopie auf der y-Achse aufgetragen, wobei der Ort durch den in 5.6(a) und 5.6(b) eingezeichneten Pfeil repräsentiert wird. Die Spektren wurden auf den Mittelwert aller gemessenen Spektren normiert, um die Unterschiede zwischen den einzelnen Spektren deutlicher hervorzuheben. Die Farbskala in 5.6(d) entspricht somit der relativen Abweichung der Spektren vom Mittelwert. Die eingezeichneten, gestrichelten Linien repräsentieren die in 5.6(a) und 5.6(b) dargestellten Spannungen. Wird der Intensitätsverlauf in 5.6(d) von 10 mV zu 30 mV ver-

folgt, so ist eine bei 15 mV einsetzende Verringerung der Maxima zu erkennen. Bei 22 mV sind die Maxima weitestgehend verschwunden. Dies entspricht einer Position des Pfeils zwischen zwei Atomreihen. Bei 30 mV erscheinen die Maxima erneut mit der gleichen Periodizität wie bei 10 mV, diesmal jedoch um 0,15 nm in Pfeilrichtung verschoben. Dies entspricht 33 % des Li-Li-Abstandes, beziehungsweise 66 % des As-Li-Abstandes in der Richtung der Verschiebung. Eine Verschiebung der Atompositionen ist ebenfalls in der Region der supraleitenden Energielücke zu beobachten. Die gleichbleibende Periodizität und eine durchgeführte FFT-Analyse[4] der Stromkarten führt zu dem Schluss, dass es sich bei den beobachteten Gittern entweder um das Li- und/oder As-Untergitter handelt (siehe Projektion des LiFeAs-Gitters in 5.6(c)). Ein Gitterabstand für das Fe-Untergitter konnte nicht gemessen werden.

Die Verschiebung des Gitters wurde auch bei anderen RTM/RTS-Messungen beobachtet [242]. So war insbesondere eine Invertierung des Kontrastes bei -35 mV und 35 mV auffällig, die konsistent ist mit den hier präsentierten Daten. Die Ursache für die Verschiebung ist allerdings noch unklar. Eine mögliche Erklärung ist die Bandstruktur [180] von LiFeAs. So ist denkbar, dass für unterschiedliche Spannungen der Anteil der einzelnen Bänder in der Zustandsdichte variiert. Die integrierte Zustandsdichte zeigt damit auch die Spannungsabhängigkeit der Bandstruktur, die sich in einer lokalen Variation äußern kann. Zusätzlich ist auch eine spezielle Konfiguration des Spitzenorbitals denkbar [25]. Eine weitere Möglichkeit ist, dass die Verschiebung durch eine Symmetriereduktion der orbitalen Ordnung hervorgerufen wird. Ein solches Verhalten wurde bereits in $LaCoO_3$ beobachtet [243]. Allerdings besitzt dieses Material eine orthorhombische Gitterstruktur, was bereits eine Symmetriereduktion gegenüber einem tetragonalen Gitter darstellt. Für LiFeAs ist eine solche Symmetriereduktion eher unwahrscheinlich, da die beobachteten, atomaren Gitter für alle Spannungen ein quadratisches Gitter und damit die selbe Symmetrie zeigen.

Für die Überprüfung dieser Hypothesen wird allerdings eine umfangreiche, theoretische Unterstützung benötigt, so dass an dieser Stelle keine Antwort auf die Ursache der Verschiebung das Gitters gegeben werden kann.

Für die Analyse der LiFeAs-Oberfläche hat die Verschiebung zur Folge, dass das atomare Gitter keinen festen Bezugspunkt darstellt. Es ist daher beispielsweise bei einer Analyse von Defekten nur möglich, diese über deren Symmetrie und deren spektroskopische Eigenschaften zu charakterisieren, nicht aber über ihre Position im atomaren Gitter.

[4] FFT: Schnelle Fourier-Transformation

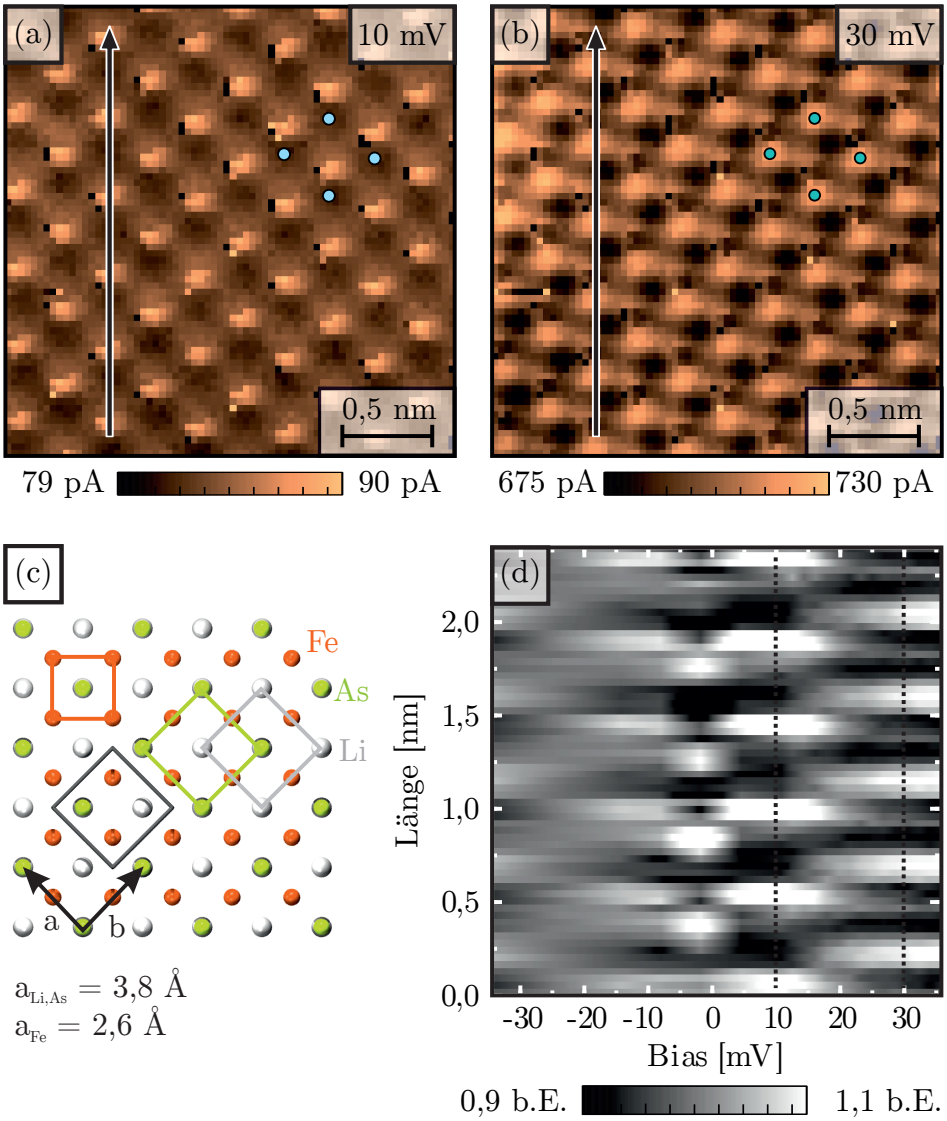

Abbildung 5.6.: Tunnelstrom einer Spektroskopiekarte an atomar aufgelöstem LiFeAs (2,5 nm × 2,5 nm, 70 × 70 Spektren). Stromkarten bei 10 mV (a) und 30 mV (b). Vier Punkte repräsentieren feste, räumliche Positionen. Der Pfeil zeigt den örtlichen Verlauf der Spektren in (d). (c) Projektion des atomaren Gitters auf die ab-Ebene mit den eingezeichneten Einheitszellen der Untergitter. (d) Spektroskopiedarstellung entlang der Pfeile in (a) und (b). Es ist deutlich die Änderung der Maxima (Atomposition) in Abhängigkeit der Spannung erkennbar.

5.3.3. Lokale Variation der Energielücke

Ein wichtiger Indikator für die Homogenität der Probe ist die Variation der supraleitenden Energielücke. Die Analyse der in Abbildung 5.6 gezeigten, defektfreien Daten liefert eine mittlere Breite der Energielücke von $\bar{\Delta} = 6{,}3\,\mathrm{meV}$ mit einer statistischen Abweichung von $\sigma_\Delta = 0{,}1\,\mathrm{meV}$, wobei die Energielücke über den Abstand der Maxima der Kohärenzpeaks bestimmt wurde. Damit ergibt sich eine relative Variation von $\sigma_\Delta/\bar{\Delta} \simeq 1{,}6\,\%$. Dieses Ergebnis zeigt eine gute Übereinstimmung mit den von Chi et al. veröffentlichten Werten ($\bar{\Delta} = 6{,}07\,\mathrm{meV}$, $\sigma_\Delta = 0{,}08\,\mathrm{meV}$ [229]). Wird jedoch ein Oberflächenausschnitt mit Defekten betrachtet, so entsteht ein differenzierteres Bild.

Die Ergebnisse einer solchen Betrachtung sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Sie zeigt in (a) die Breite der Energielücke. Für deren Bestimmung sind alle abgebildeten Spektren mit einem gemittelten 20 K-Spektrum durch Division normiert. Anschließend erfolgen die Glättung der Spektren mit Hilfe eines von-Hann-Fensters [244] und die Bestimmung des Abstandes der Kohärenzpeak-Maxima. Dieses Verfahren berücksichtigt gleichermaßen Änderungen der Breite der Energielücke sowie Änderungen der Amplitude der Zustandsdichte im Bereich der Kohärenzpeaks. Damit ist es möglich, Einflüsse von Inhomogenitäten und Defekten zu berücksichtigen.

In Abbildung 5.7 ist auffällig, dass die Position der Maxima im gezeigten Bereich der Probe variiert. So beträgt der halbe Abstand (vergleichbar mit der Energielücke) $\bar{\Delta} = 6{,}9\,\mathrm{meV}$ mit $\sigma_\Delta = 0{,}4\,\mathrm{meV}$. Die relative Variation ist mit $\sigma_\Delta/\bar{\Delta} \simeq 5{,}8\,\%$ deutlich höher als im defektfreien Gebiet, allerdings ist dieser Wert geringer als in anderen Eisenpniktiden (z.B. $BaFe_{1,8}Co_{0,2}As_2$: $\sigma_\Delta/\bar{\Delta} \simeq 12\,\%$[5] [207]). Ein genaueres Bild über die Variation der Maxima-Abstände liefern die durch Punkte (weiß mit schwarzem Rand) markierten, lokalen Spektren. Für ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis sind alle Spektren um einen Punkt gemittelt (Radius: 0,5 nm, in Abb. 5.7(a,c) exemplarisch um den rechten Punkt eingezeichnet) und in 5.7(b) farblich entsprechend ihrer Maxima-Abstände dargestellt.

Die Spektren zeigen eine Veränderung in der Amplitude der Zustandsdichte und der Position der Kohärenzpeaks. Letzteres verändert sich im Vergleich zur Amplitude nur geringfügig.Vergleicht man die Position der Spektren mit der Topographie (Abb. 5.7(c)), so wird deutlich, dass die Änderungen in der Zustandsdichte durch Defekte verursacht wird. Dabei besitzen die in Abschnitt 5.2 gezeigten, „versteckten“ Defekte (weiße Pfeile) einen erheblichen Einfluss auf die Maxima-Abstände.

[5] Gemittelt über $20\,\mathrm{nm} \times 20\,\mathrm{nm}$, Topographie zeigt vereinzelte Defekte und eine für 122-Materialien typische Oberflächenrekonstruktion.

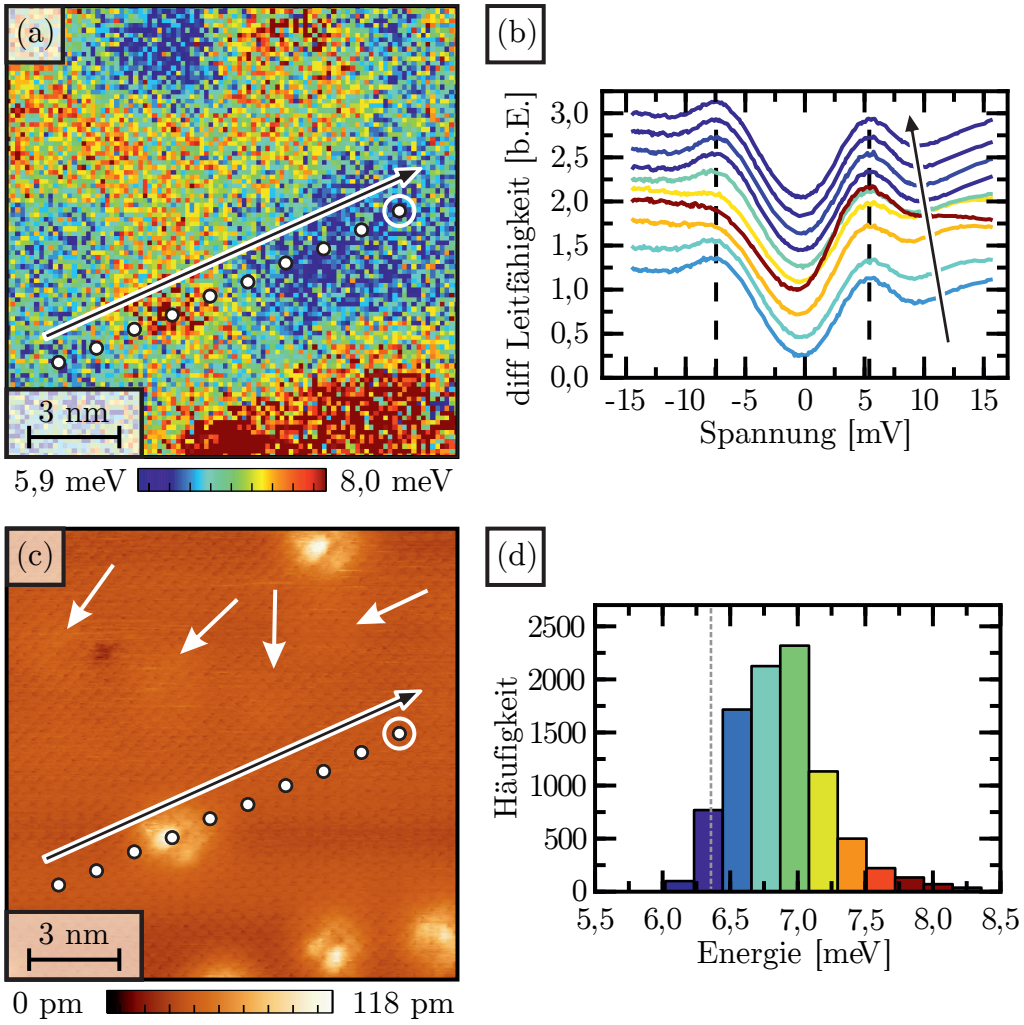

Abbildung 5.7.: Lokale Variation der supraleitenden Energielücke. (Spektroskopiekarte, 15 nm × 15 nm, 96 × 96 Pixel, $T = 5\,\mathrm{K}$). (a) Verteilung der gefitteten Energielückenbreite auf einem defektbehafteten Oberflächenabschnitt. (b) normierte lokale Spektren (Punkte in (a)). Die Farbe der Spektren korrespondiert mit der Farbskala in (a). Der lange Pfeil verdeutlicht die Reihenfolge der Spektren. (c) Topographie von (a). Die kurzen Pfeile zeigen die Position von Defekten unterhalb der Oberfläche an ($U_\mathrm{T} = -50\,\mathrm{mV}$, $I_\mathrm{T} = 600\,\mathrm{pA}$). (d) Histogramm der Energielückenverteilung in (a). 90 % der Spektren werden durch Defekte beeinflusst. Der Wert für die unbeeinflussten Spektren wird durch die gepunktete, graue Linie angezeigt.

Dieses Verhalten unterscheidet sich von RTM-Messungen an $BaFe_2As_2$ [207], in der die Abstände der Kohärenzpeaks lokal variieren, die Form der Spektren jedoch weitestgehend erhalten bleibt.
Den Gesamteinfluss der Defekte zeigt das Histogramm der genäherten Energielücke (d). Darin wird deutlich, dass nur etwa 10 % der genäherten Spektren unbeeinflusst sind (gepunktete Linie in Abb. 5.7(d)), während die restlichen 90 % einen Defekteinfluss erfahren. Aus diesen Ergebnissen ergibt sich die Frage, wie stark Defekte die supraleitenden Eigenschaften von LiFeAs beeinflussen. Im Folgenden soll nun detailliert auf die einzelnen Defektarten eingegangen und ihr Einfluss auf die Zustandsdichte untersucht werden.

5.4. Defektuntersuchungen

5.4.1. Topographische Defektbestimmung

Wie bereits in Abbildung 5.1 zu sehen war, zeigen die untersuchten LiFeAs-Oberflächen eine Vielzahl an Defekten. Inwieweit diese die supraleitenden Eigenschaften der Probe beeinflussen, soll in diesem Abschnitt näher untersucht werden.
Bei den hier untersuchten Defekten handelt es sich um einzelne, atomare Fehlstellen in Form von Lücken sowie Überschuss- oder Fremdatomen im Kristallgitter. Im Falle von LiFeAs kann das beispielsweise ein fehlendes As-Atom oder ein Li-Atom auf einer Fe-Gitterposition sein.
Eine Bestimmung der Defekte anhand ihrer Gitterposition wie in Grothe et al. [233] ist wenig sinnvoll. Wie bereits in Kapitel 5.3.2 gezeigt wurde, ist die Position des gemessenen atomaren Gitters abhängig von der angelegten Tunnelspannung. Die Position der Atome variiert dabei je nach Tunnelspannung um bis zu 0,5 Gitterkonstanten. Mit einer solchen Gitterverschiebung ist es nicht möglich, die absolute Position der Defekte zu bestimmen. Eine sinnvolle Klassifizierung der Defekte ist daher die Einteilung nach Symmetriegruppen.
Die am häufigsten vorkommenden Defekte sind in Abbildung 5.9 und 5.10 zusammen mit ihrem Höhenprofil dargestellt. Sie lassen sich aufgrund ihrer Symmetrie mit Hilfe der Schönfließ-Notation [234] in vier Gruppen einteilen (siehe Abbildung 5.8).

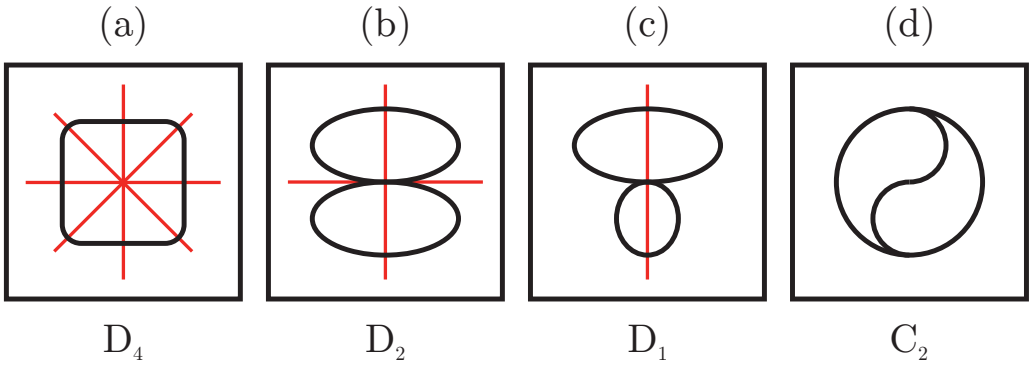

Abbildung 5.8.: Schönflies-Notation der vorkommenden Defekte. Die Symmetrieachsen sind als rote Linien eingezeichnet. (a-c) Dreh-Spiegelung D_n: bezeichnet die Anzahl an n möglichen Drehungen mit anschließender Spiegelung. (d) Rotation C_n: bezeichnet die Drehung mit $n \cdot \alpha = 2\pi$

Die erste Gruppe beinhaltet die Li-D_4-Defekte, dargestellt in Abbildung 5.9(a) und 5.9(b). Aufgrund ihrer lokalen Ausdehnung liegt die Vermutung nahe, dass es sich dabei um Li-Defekte handelt. Dafür spricht auch die nur bei diesen Defekten beobachtete Mobilität.

Es ist möglich, diese Defekte beim Scannen entweder zu verschieben oder sie mit der RTM-Spitze aufzunehmen. Die genaue Identifikation von Li-D_4-1 oder Li-D_4-2 als Li-Überschuss- beziehungsweise Defizitatom ist nicht möglich, da im Allgemeinen auch ein Li-Überschussatom an der Oberfläche eine Verringerung der lokalen Zustandsdichte verursachen kann.

Die Defekte Fe-D_2-1 (5.9(c)) und Fe-D_2-2 (5.9(d)) mit einer D_2-Symmetrie bilden die am häufigsten beobachtete Art an Defekten. Ihre Spiegelsymmetrieachsen liegen parallel zu den Gittervektoren $\vec{a}$ und $\vec{b}$ und beide Defekte zeigen eine ähnliche Veränderung der Zustandsdichte. So erscheinen in der Topographie Fe-D_2-1 und Fe-D_2-2 in einer sanduhrähnlichen Form, wobei Fe-D_2-2 Defekte mit 1,15 Å eine doppelt so hohe Topographie wie Fe-D_2-1 aufweisen. Vergleicht man ihre Symmetrie mit der Projektion des LiFeAs-Gitters (siehe Abbildung 5.6(c)), so besitzen nur Eisenatome eine D_2-Symmetrie im Gitter. Demzufolge handelt es sich höchstwahrscheinlich bei den D_2-Defekten um Eisendefekte in der FeAs-Schicht.

Neben Fe-D_2-Defekten konnten auch As-D_4-Defekte (5.10(a)) beobachtet werden. Diese Symmetrie legt eine Defektstelle auf einem Arsen- oder Lithium-Gitterplatz nahe. Die lokale Ausdehnung von 4 nm lässt weiterhin darauf schließen, dass diese Defekte einen großen Einfluss auf die Zustandsdichte besitzen. Dies wiederum ist der Fall, wenn das ursprüngliche Atom stark mit seinen nächsten Nachbarn wechselwirkt. In Frage kommt hierfür Arsen, da seine $4p$-Zustände teilweise mit den $3d$-Bändern des Eisens hybridisieren [216]. Lithium ist aufgrund seiner Bindungsstruktur für die Entstehung solcher Defekte höchst unwahrscheinlich, kann aber nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Neben den bisher aufgeführten Defekten wurden auch Defekte gefunden, die keiner der im LiFeAs-Gitter vorhandenen Symmetrien entsprechen. So zeigt 5.10(b) einen Defekt mit D_1-Symmetrie, dessen Achsensymmetrie um 45° zu $\vec{a}$ und $\vec{b}$ gedreht ist. Weiterhin ist eine auffällige, nicht mit der Gittersymmetrie zu vereinbarende Erhöhung im oberen Teil der Topographie erkennbar. Ein mögliches Szenario für die Entstehung solcher Defekte sind Dimer-Fehlstellen. So ergeben beispielsweise zwei fehlende, benachbarte Li- und As-Atome eine Symmetrie und Orientierung, die der eines D_1-Defekts entspricht. Eine Symmetriereduktion des Defekts aufgrund einer Symmetriereduktion des Gitters ist unwahrscheinlich, da diese Reduktion auch benachbarte Defekte betreffen sollte. Ein solches Verhalten konnte in keiner Topographie beobachtet werden.

Zusätzlich zu den bisher beschriebenen Defekten wurden auch Defekte mit der Rotationssymmetrie C_2 gefunden (5.10(c)). Sie kommen nur sehr selten vor und besitzen unterschiedliche Chiralitäten. Daher sind sie nicht repräsentativ für die untersuchten LiFeAs-Oberflächen und seien hier nur der Vollständigkeit halber aufgeführt.

Die einzelnen Defekte sind statistisch auf der gesamten, gemessenen Probenoberfläche verteilt. Die Defektrate beträgt $(0{,}40 \pm 0{,}08)\,\%$ pro Einheitszelle. Für eine repräsentative Bestimmung der Defektrate wurden insgesamt 2858 Defekte aus sechs Topographiemessungen (Gesamtfläche: $110000\,\mathrm{nm}^2$) ausgewertet. Am häufigsten treten Fe-D_2-2-Defekte auf ($\approx 38\,\%$), gefolgt von Fe-D_2-1- und D_1-Defekten (je $\approx 21\,\%$). Li-D_4-, As-D_4- und C_2-Defekte sowie andere hier nicht näher aufgeführte Defekte besitzen zusammen eine Häufigkeit von $\approx 20\,\%$.

5.4.2. Ortsaufgelöste Defektspektroskopie

Um den Einfluss der Defekte auf die supraleitenden Eigenschaften von LiFeAs zu verstehen, wurden Messungen in Form von Spektroskopiekarten an Fe-D_2-1, Fe-D_2-2, Fe-D_1 und As-D_4 Defekten durchgeführt. Insbesondere die Änderung der Spektren zwischen -15 mV und 15 mV gibt Auskunft, inwieweit der jeweilige Defekt die Supraleitung beeinflusst.
Bei der Auswahl der Defekte wurde versucht, den Einfluss benachbarter Defekte zu minimieren. Im optimalen Fall sollte dafür der Abstand zwischen zwei Defekten mehr als 8 nm betragen. Dies ist jedoch aufgrund der Defektdichte meist nicht möglich (siehe Abbildung 5.1, 5.2), so dass zum Teil am Rand der Spektroskopiekarten der Einfluss benachbarter Defekte erkennbar ist. Die Signatur der untersuchten Defekte bleibt trotz dieses Einflusses erhalten, so dass die Analyse der Defektspektroskopie repräsentativ für die untersuchten Defektarten ist.

Fe-D_2-1-Defekte

Wie in Abbildung 5.9(c) zu erkennen ist, weisen Fe-D_2-1-Defekte in der Topographie eine geringe Höhe von durchschnittlich 50 pm auf. Dies trifft auch für den Fe-D_2-1-Defekt in Abbildung 5.11(a) zu. Die Kontraständerungen im unteren sowie die Störung im oberen rechten Teil der Topographie stammen von Spitzenänderungen während der Spektroskopiemessung. Diese Spitzenänderungen verursachen eine Änderung der z-Stabilisierung, lassen jedoch die Zustandsdichte der Spitze unbeeinflusst. Beweis hierfür sind die in 5.11(c-f) dargestellten $\mathrm{d}I/\mathrm{d}U$-Karten für -15 mV, -5 mV, 5 mV und 15 mV. Die darin dargestellte, differentielle Leitfähigkeit zeigt keine sprunghafte Änderung der Zustandsdichte, wie sie in der Topographie zu sehen ist. Somit sind die gemessenen Spektren unbeeinflusst von der Änderung der Spitze und können für die hier gezeigte Auswertung genutzt werden.
Der Einfluss des Defekts auf die Zustandsdichte ist in 5.11(g) dargestellt. Die Position der dargestellten Spektren entspricht den in 5.11(a) eingetragenen Symbolen, wobei die Symbole in (g) lediglich der Zuordnung der Spektroskopiekurven dienen. Wie zu erkennen

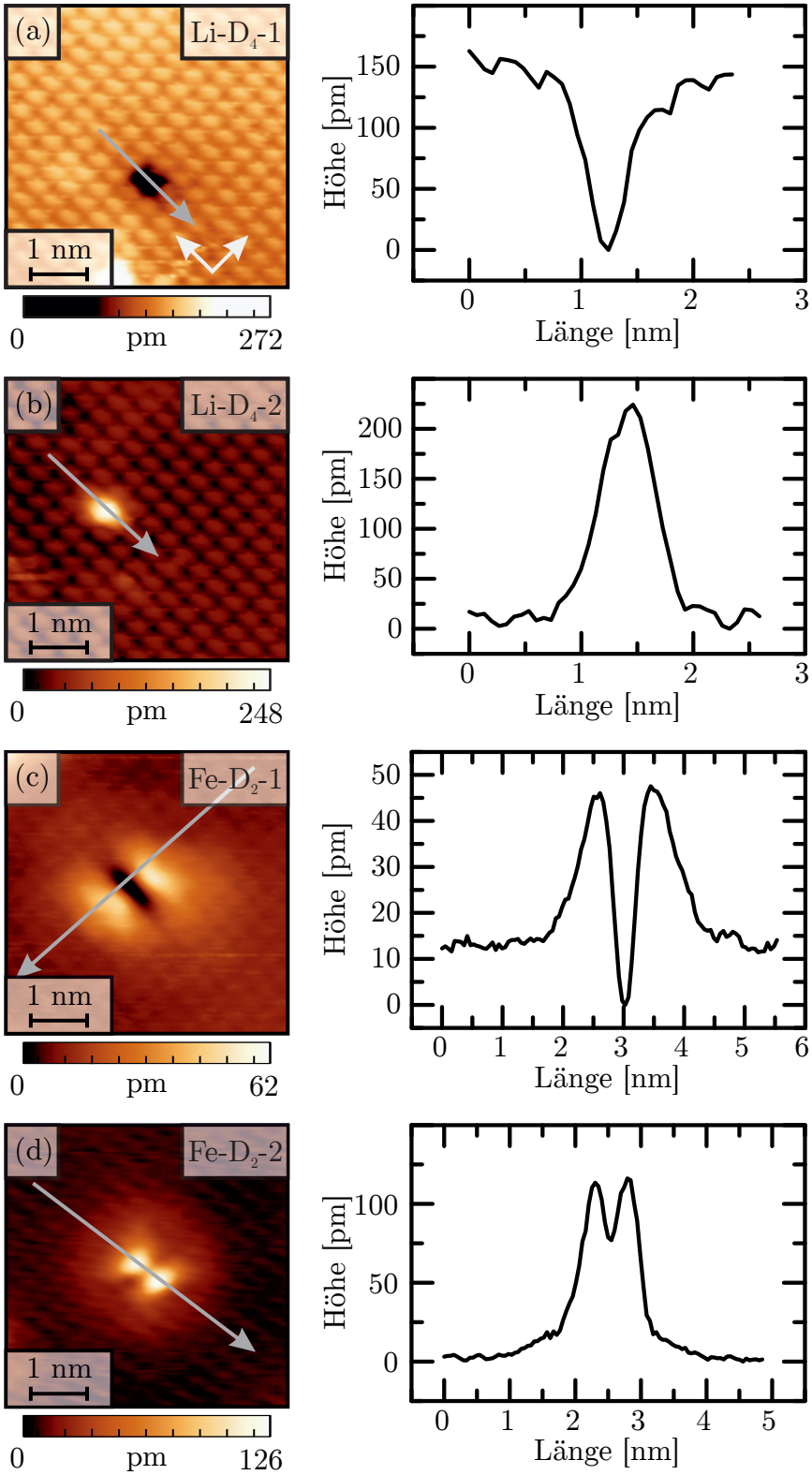

Abbildung 5.9.: Topographien der am häufigsten vorkommenden Defekte. Notation nach Schönfließ [234]. Die Richtung der Gittervektoren sind in (a) als weiße Pfeile dargestellt und gelten für alle dargestellten Defekte. Die Höhenprofile verlaufen entlang der in den Topographien dargestellten grauen Pfeile. (a,b) Li-Defekte, (c,d) Fe-Defekte.

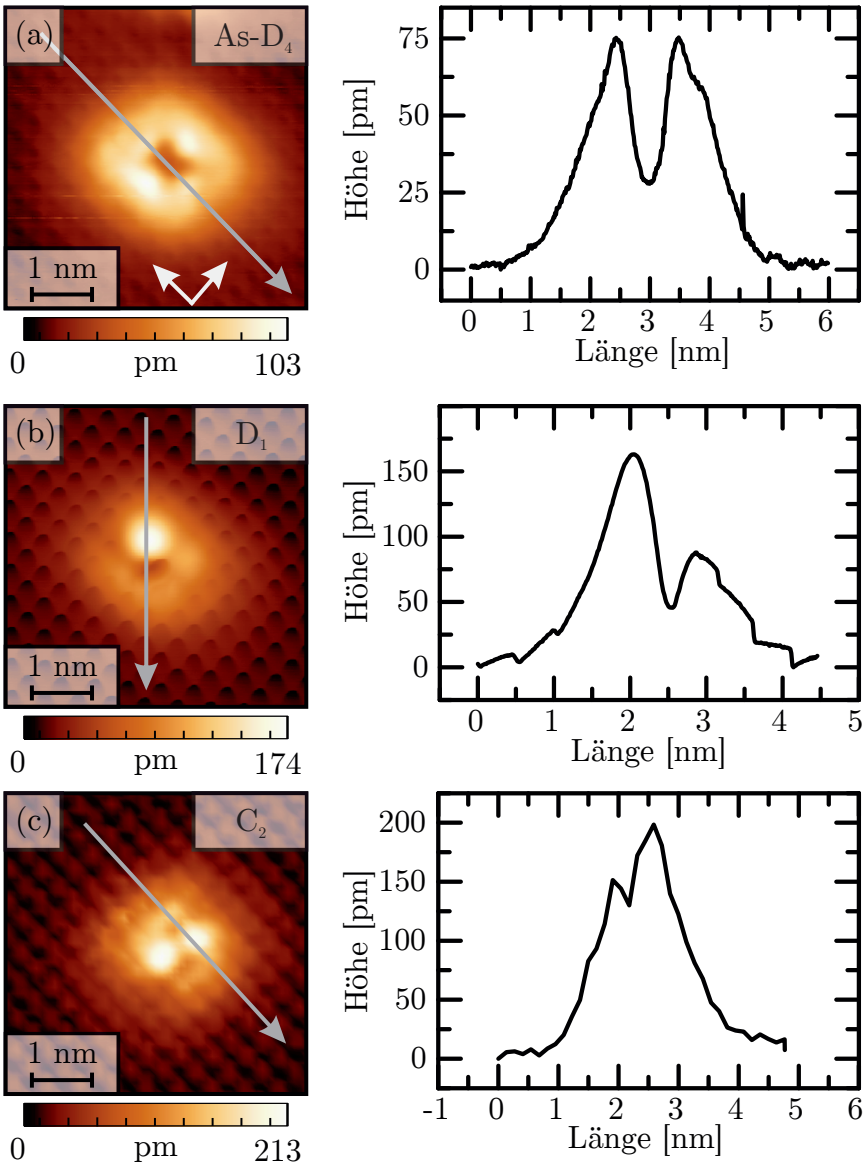

Abbildung 5.10.: Topographien und Höhenprofile weiterer Defekte. Notation nach Schönfließ [234]. Die Richtungen der Gittervektoren sind in (a) als weiße Pfeile dargestellt und gelten ebenso für (b) und (c). Die Höhenprofile verlaufen entlang der in den Topographien dargestellten, grauen Pfeile. (a) As-Defekt, (b,c) nicht bestimmbarer Defekt.

ist, sind alle Spektren nahezu deckungsgleich. Somit kann der Einfluss des Defekts auf die Zustandsdichte als gering bewertet werden.

Für eine genauere Untersuchung des Defekteinflusses auf die Zustandsdichte ist es hilfreich, die Änderung der Spektren in Bezug auf ein ungestörtes, supraleitendes Spektrum darzustellen. Hierfür wird das ungestörte Spektrum von den zu untersuchenden Spektren abgezogen. Das verwendete, ungestörte Spektrum ist der Mittelwert aller Spektren im grauen gestrichelten Quadrat in Abb. 5.11(a). Dies stellt sicher, dass die Zustandsdichte des ungestörten Spektrums nicht durch Spitzenänderungen oder benachbarte Defekte verfälscht wurde[6]. Um mögliche Defekteinflüsse in 5.11(g) deutlich zu machen, wird in 5.11(h) die unbeeinflusste Zustandsdichte von den Spektren in 5.11(g) abgezogen. Dabei fällt auf, dass die Zustandsdichte über den gesamten Defekt hinweg im Bereich der supraleitenden Energielücke eine leichte Verringerung bei -6 mV und eine Erhöhung bei 4 mV (gebundener Zustand, siehe Kapitel 3.7) aufweist. Bei Spannungen größer als 10 mV ist die Zustandsdichte außerhalb des Defekts höher als an der Defektposition selbst. Dies wird auch in den $\mathrm{d}I/\mathrm{d}U$-Karten 5.11(c-f) deutlich. Bei -15 mV ist kein maßgeblicher Einfluss des Defekts auf die Zustandsdichte erkennbar. Dies ändert sich auch nur geringfügig im Bereich der supraleitenden Energielücke (d,e), wobei in (e) die Signatur eines gebundenen Zustands im Zentrum des Defekts sichtbar ist. Für höhere positive Spannungen 5.11(f) verringert sich die Zustandsdichte hingegen im Zentrum des Defekts. In 5.11(b) sind alle Spektren entlang des Pfeils in 5.11(a) dargestellt. Hierbei wurde wie in 5.11(h) die ungestörte Zustandsdichte abgezogen. Eine, durch den Defekt reduzierte Zustandsdichte wird in 5.11(b) mit grauer, eine erhöhte Zustandsdichte mit rot/gelber Farbskala dargestellt. Die Zustandsdichte ist zwischen -35 mV und 10 mV nur unwesentlich verändert, wobei auch hier der gebundene Zustand in der supraleitenden Energielücke erkennbar ist. Allerdings ist die Änderung durch diesen gebundenen Zustand gering im Vergleich zur Höhe der Kohärenzpeaks. Für Spannungen zwischen 15 mV und 30 mV zeigt sich in 5.11(b) im Zentrum des Defekts eine verringerte Zustandsdichte, während außerhalb des Defekts (z.B. Position des hellblauen Quadrates) eine erhöhte Zustandsdichte in Form eines gebundenen Zustands zu beobachten ist. Dieser übersteigt mit seiner Amplitude den gebundenen Zustand in der supraleitenden Energielücke um das Dreifache.

Werden die absoluten Änderungen der Fe-D_2-1-Defekte auf die Zustandsdichte betrachtet, so ist festzustellen, dass diese Defekte die Supraleitung in LiFeAs nicht wesentlich stören. Allerdings ist die lokale Ausdehnung der gebundenen Zustände bei 20 mV mit $\sim$ 4 nm doch

[6] Vor und nach jeder Spektroskopiekarte wurden Übersichtstopographien bei positiver und negativer Spannung durchgeführt um den Einflussbereich benachbarter Defekte zu bestimmen und Oberflächenänderungen auszuschließen.

erheblich. Geht man von einem sphärischen Einfluss des Defekts aus, so würde dieser drei Kristallebenen in c-Richtung entfernt messbar sein. Aufgrund der Schichtstruktur von LiFeAs ist dieser Wert vermutlich zu hoch. Er zeigt aber, dass ein Einfluss der Defekte in der benachbarten Kristallebene durchaus eine Rolle spielen kann.

Fe-D_2-2-Defekte

Obwohl Fe-D_2-2-Defekte die gleiche Symmetrie wie Fe-D_2-1-Defekte besitzen, weisen sie erhebliche Unterschiede in der Spektroskopie auf (Abbildung 5.12). Die differentielle Leitfähigkeit für -15 mV, -5 mV und 5 mV (5.12(c-e)) zeigt ein qualitativ ähnliches Verhalten wie bei einem Fe-D_2-1-Defekt. Am Ort des Defekts ist die Zustandsdichte bei -15 mV leicht erhöht, wohingegen sie bei -5 mV verringert ist. Für 5 mV zeigt sich ebenfalls ein gebundener Zustand, allerdings ist dieser bei Fe-D_2-2-Defekten deutlicher ausgeprägt. Die Form der erhöhten Zustandsdichte entspricht hier der Ausdehnung des Defekts in der Topographie (5.12(a)). Für höhere Spannungen (z.B. 15 mV) verringert sich die Zustandsdichte des Defekts, sie wird jedoch nicht geringer als die defektfreie Zustandsdichte. Werden die einzelnen Punktspektren in 5.12(g) betrachtet, so fällt auf, dass der Defekt den positiven Spannungsbereich am stärksten beeinflusst. Aber auch der Kohärenzpeak bei negativer Spannung und die supraleitende Energielücke erfahren eine Änderung. Der Einfluss wird noch deutlicher bei der Betrachtung der normierten Spektren in 5.12(h). So verringert sich die Zustandsdichte bei der Spannung des negativen Kohärenzpeaks und sie erhöht sich bei 0 mV. Weiterhin ist eine starke Erhöhung der Zustandsdichte im positiven Spannungsbereich erkennbar. Hier bilden sich zwei Maxima mit annähernd gleicher differentieller Leitfähigkeit aus. Die Auswertung von 5.12(b) zeigt, dass beide Maxima unterschiedliche räumliche Ausdehnungen aufweisen. So besitzt das Maximum bei 2 mV eine räumliche Ausdehnung von 2,3 nm, was der räumlichen Ausdehnung des Defekts entspricht. Das Maximum bei 12 mV hingegen zeigt eine Ausdehnung von 4,5 nm.

Im Bezug auf die Supraleitung sind Fe-D_2-2-Defekte offensichtlich von größerer Bedeutung als Fe-D_2-1-Defekte. Die Veränderung der Zustandsdichte im supraleitenden Spannungsbereich ist stark genug, um die Supraleitung zu unterdrücken. Der Einfluss auf die Supraleitung ist dabei auf die Ausdehnung des Defekts begrenzt. Ein Vergleich mit Grothe et al. [233] liefert ein übereinstimmendes Bild (siehe Abbildung 4.16). Dort wurde auch eine Reduzierung der Zustandsdichte bei $\approx$ 6 mV gefunden. Ebenfalls existiert ein gebundener Zustand bei positiver Spannung, allerdings ist dieser auf den Bereich zwischen 0 mV und 5 mV begrenzt. Die Daten sind mit der hier präsentierten Messung jedoch nur bedingt vergleichbar, da in Ref. [233] eine positive Stabilisierungsspannung benutzt wurde.

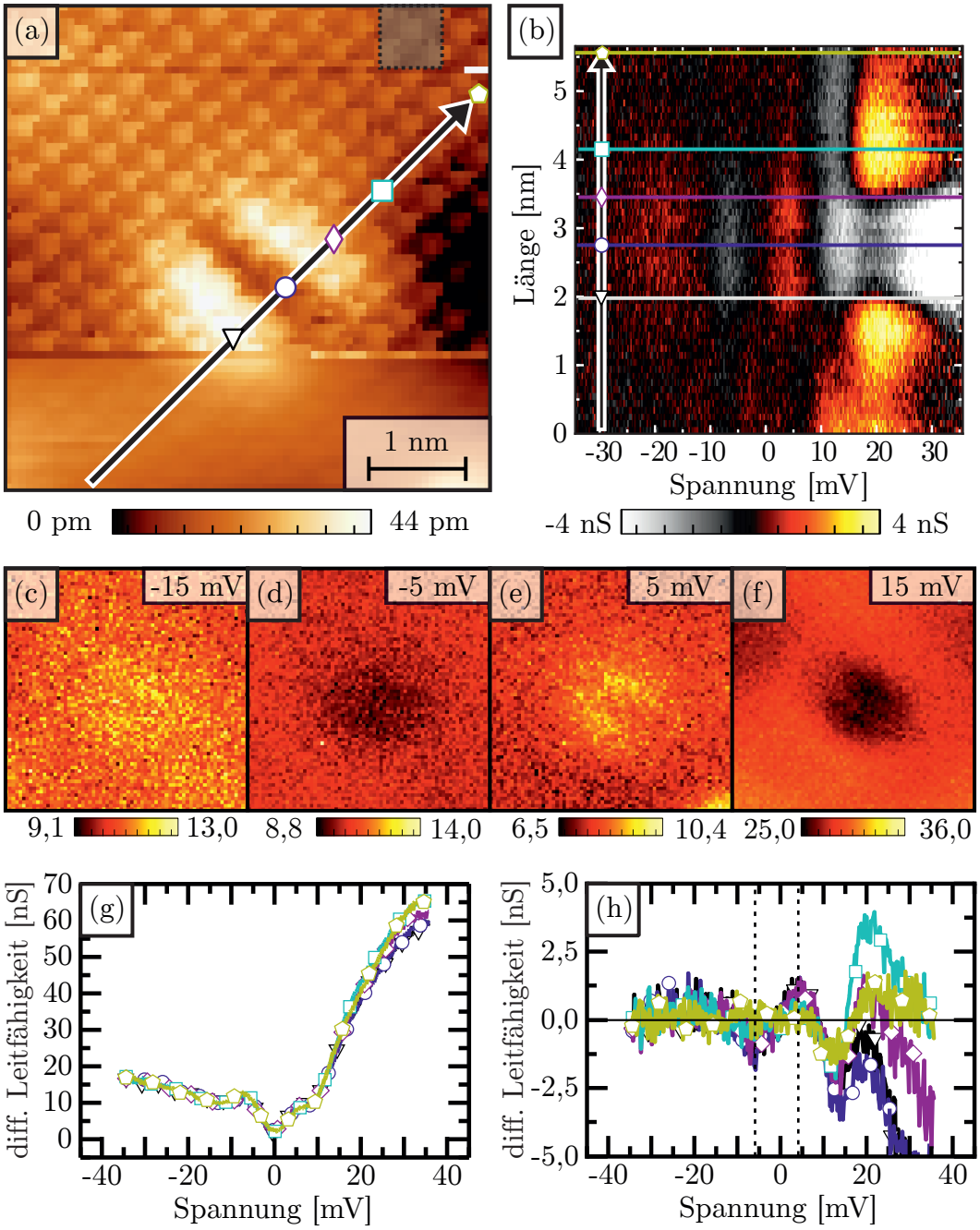

Abbildung 5.11.: Fe-D_2-1-Defektspektroskopie. (a) Topographie zur Spektroskopiemessung, $5\,\mathrm{nm} \times 5\,\mathrm{nm}$ ($U_\mathrm{T} = -35\,\mathrm{mV}$, $I_\mathrm{T} = 400\,\mathrm{pA}$, $T = 5\,\mathrm{K}$). (b) Subtrahierte Spektren entlang des Pfeils in (a). Es sind gebundene Zustände bei 4 mV und 20 mV zu erkennen. (c-d) $\mathrm{d}I/\mathrm{d}U$-Karten für -15 mV, -5 mV, 5 mV und 15 mV mit Einheiten in nS. (g) Originalspektren an den in (a) durch Symbole gekennzeichneten Positionen. (h) Subtrahierte Spektren aus (g). Bei der Substraktion wird ein ungestörtes, gemitteltes Spektrum (graues, gestricheltes Quadrat in (a)) von den Defektspektren subtrahiert.

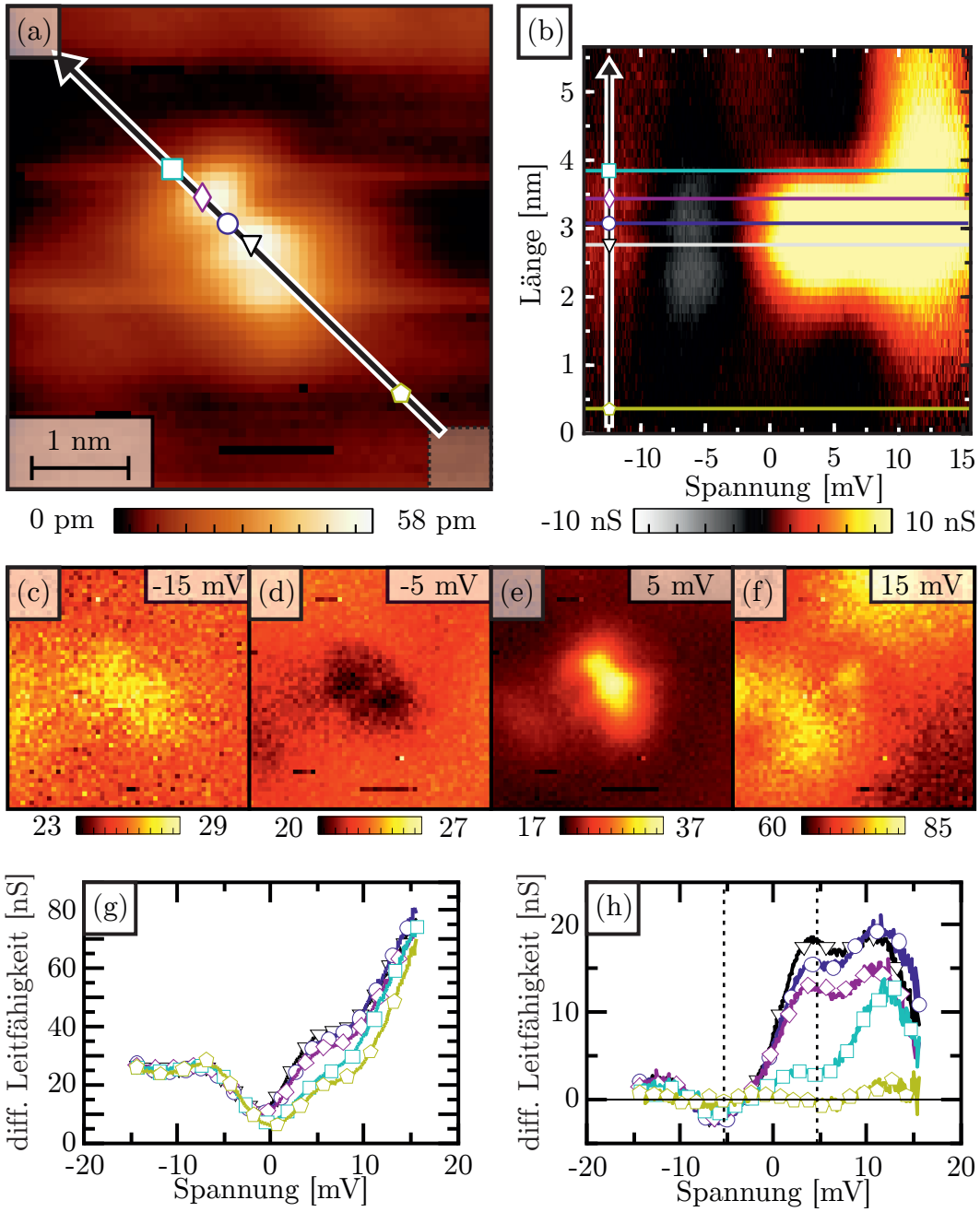

Abbildung 5.12.: Fe-D_2-2-Defektspektroskopie. (a) Topographie zur Spektroskopiemessung, $5\,\mathrm{nm} \times 5\,\mathrm{nm}$ ($U_\mathrm{T} = -25\,\mathrm{mV}$, $I_\mathrm{T} = 600\,\mathrm{pA}$, $T = 5\,\mathrm{K}$). (b) Subtrahierte Spektren entlang des Pfeils in (a). Es ist ein gebundener Zustand für positive Spannungen zu erkennen. (c-d) $\mathrm{d}I/\mathrm{d}U$-Karten für -15 mV, -5 mV, 5 mV und 15 mV mit Einheiten in nS. (g) Originalspektren an den in (a) durch die Symbole gekennzeichneten Positionen. (h) Subtrahierte Spektren aus (g). Bei der Substraktion wird ein ungestörtes, gemitteltes Spektrum (graues, gestricheltes Quadrat in (a)) von den Defektspektren subtrahiert.

As-D_4-Defekte

As-D_4-Defekte deuten aufgrund ihrer vierzähligen Symmetrie auf eine andere Defektposition als Fe-D_2-Defekte hin. In der Topographie (siehe Abbildung 5.13(a)) ist eine ring-ähnliche Erhöhung zusehen, wobei das Zentrum des Defekts tiefer erscheint als das umgebende, atomare Gitter. Der Einfluss auf die differentielle Leitfähigkeit (5.13(c-f)) unterscheidet sich wesentlich von den bisher untersuchten Fe-D_2-Defekten. So zeigen As-D_4-Defekte einen gebundenen Zustand über einen weiten Spannungsbereich. Er ist bei -15 mV, -5 mV und 5 mV deutlich zu erkennen. Bei 15 mV delokalisiert der Zustand und dehnt sich über den Großteil des Messbereiches aus. Die Analyse der Punktspektren (5.13(g,h)) zeigt deutlich den Einfluss des Defekts auf die Zustandsdichte. So erhöht sich die differentielle Leitfähigkeit um 2 nS bis 4 nS im Bereich von -35 mV bis 15 mV. Damit wird der gesamte, für die Supraleitung relevante Spannungsbereich vom Defekt beeinflusst. Im Defektzentrum werden die Kohärenzpeaks vollständig unterdrückt und es ist keine Supraleitung mehr erkennbar. Ein detailliertes Bild über den räumlichen Einfluss des Defekts auf die differentielle Leitfähigkeit entlang des Pfeils zeigt Abbildung 5.13(b). Zwischen -35 mV und -10 mV beträgt die Ausdehnung des gebundenen Zustandes $\approx$ 2 nm. Zwischen -10 mV und -2,5 mV verringert sich seine Ausdehnung auf $\approx$ 1 nm. Für Spannungen größer als -2,5 mV vergrößert sich der Einflussbereich des gebundenen Zustands. Dabei verliert er allerdings an Intensität bis er bei 20 mV vollständig verschwunden ist. Damit beeinflussen As-D_4-Defekte den für die Supraleitung relevanten Spannungsbereich von -15 mV bis 15 mV, wobei ihr räumlicher Einflussbereich für positive Spannungen größer ist.

Hinweise auf den Einfluss von As-D_4-Defekten auf die Supraleitung wurden auch durch andere STM/STS-Messungen gegeben. So zeigen Punktspektren an LiFeAs, dass bei Proben mit einer Häufung von As-D_4-Defekten die Supraleitung nur schwach ausgeprägt ist. Es bildet sich selbst bei 300 mK keine zweite Energielücke aus und die erste Energielücke erscheint verbreitert (siehe Abbildung 4.18, [18]).

D_1-Defekte

D_1-Defekte sind exemplarisch für den Bruch der Gittersymmetrie, wodurch ihre Bestimmung über die Gitterstruktur nicht möglich ist. Mögliche Defekte sind Fe-Dimere oder die Kombination zweier benachbarter As-Li-Defekte. Aber auch Atome in Zwischengitterpositionen sind denkbar. Die Topographie eines D_1-Defekts (siehe Abbildung 5.14) zeigt eine Spiegelsymmetrie entlang einer um 45° zum Gitter gedrehten Achse. Die größte topographische Höhe zeigt der Defekt dabei außerhalb seines Zentrums.

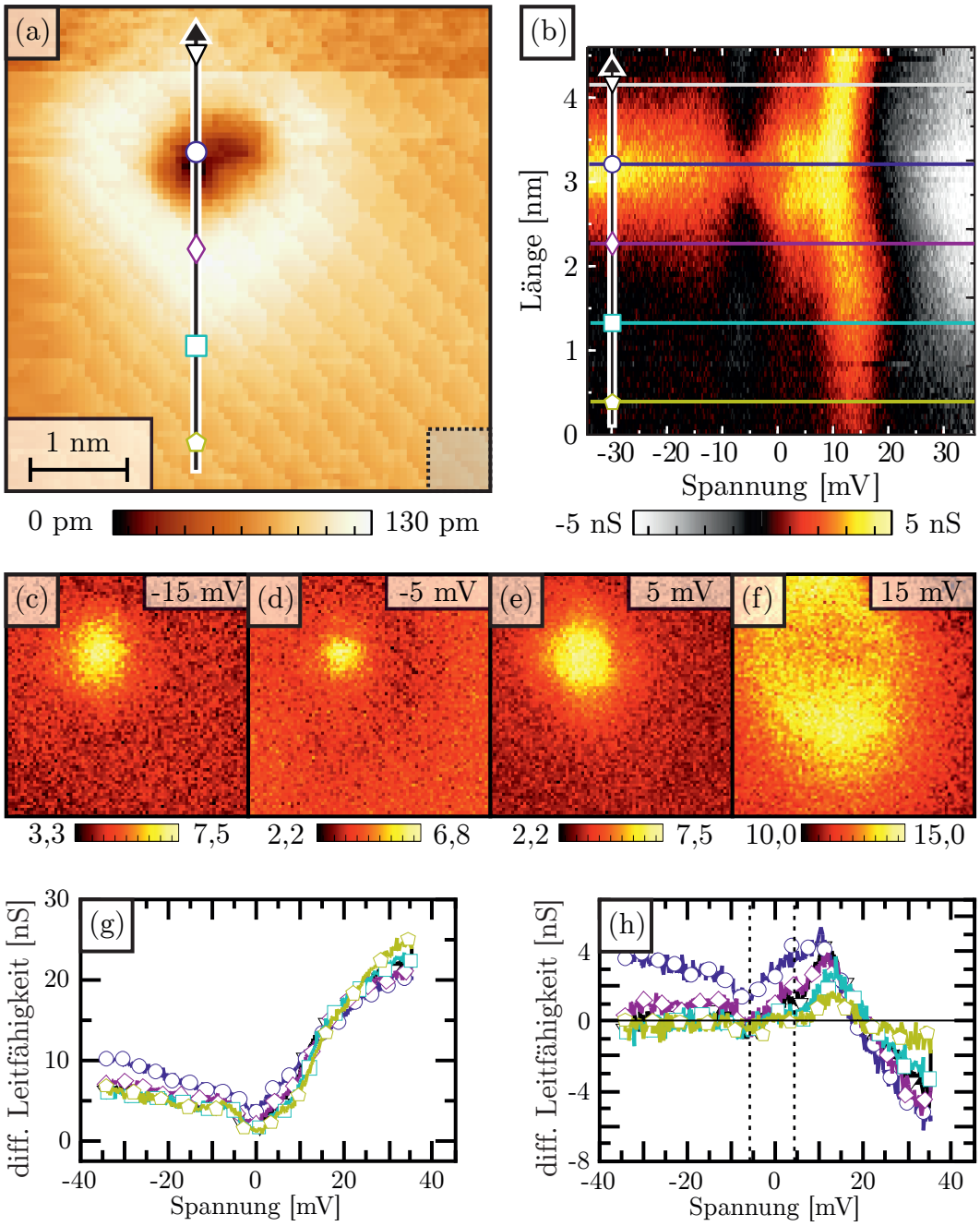

Abbildung 5.13.: As-D_4-Defektspektroskopie. (a) Topographie zur Spektroskopiemessung, $5\,\mathrm{nm} \times 5\,\mathrm{nm}$ ($U_\mathrm{T} = 35\,\mathrm{mV}$, $I_\mathrm{T} = 500\,\mathrm{pA}$, $T = 5\,\mathrm{K}$). (b) Subtrahierte Spektren entlang des Pfeils in (a). Es ist ein gebundener Zustand von -35 mV bis 20 mV zu erkennen. (c-d) $\mathrm{d}I/\mathrm{d}U$-Karten für -15 mV, -5 mV, 5 mV und 15 mV mit Einheiten in nS. (g) Orginalspektren and den in (a) durch Symbole gekennzeichneten Positionen. (h) Subtrahierte Spektren aus (g). Bei der Substraktion wird ein ungestörtes, gemitteltes Spektrum (graues, gestricheltes Quadrat in (a)) von den Defektspektren subtrahiert.

Die Symmetrie des Defekts spiegelt sich auch in der differentiellen Leitfähigkeit 5.14(c-f) wieder. So ist bei -15 mV und -5 mV ein schwacher, gebundener Zustand zu erkennen. Seine Position entspricht der des Maximums in der Topographie. Bei 15 mV erscheinen zwei gebundene Zustände entlang der Symmetrieachse des Defekts, wobei auch hier Unterschiede in deren Intensität zu erkennen sind. Der Einfluss des Defekts auf die Zustandsdichte ist in 5.14(g,h) dargestellt. Es existiert ein ausgeprägter, gebundener Zustand zwischen 0 mV und 20 mV. Für Spannungen über 20 mV verringert der Defekt die Zustandsdichte. Weiterhin existiert ein gebundener Zustand mit geringer Intensität bei 12 mV sowie eine Verringerung der Zustandsdichte bei −6 mV. Eine Aussage über die räumliche Ausdehnung der gebundenen Zustände liefert 5.14(b). Bei -15 mV erstreckt sich der gebundene Zustand über 2,5 nm, was in etwa der Defektausdehnung in der Topographie entspricht. Ähnlich verhält es sich mit dem gebundenen Zustand bei 15 mV. Dieser verringert seine Intensität im Zentrum des Defekts für Spannungen größer 10 mV. Zusätzlich zeigt er eine Energieabhängigkeit bei der räumlichen Ausdehnung. So beträgt bei 5 mV die lokale Ausdehnung des gebundenen Zustandes 2,3 nm, wohingegen sich der gebundene Zustand bei 15 mV auf 4,5 nm erstreckt. Damit beeinflusst diese Defektart die Zustandsdichte weit über seine topographische Ausdehnung hinaus.

Der Einfluss von D_1-Defekten auf die Zustandsdichte ist vergleichbar mit dem der Fe-D_2-2-Defekte. Beide Defektarten besitzen das gleiche Verhalten im negativen Spannungsbereich sowie einen gebundenen Zustand mit hoher Intensität bei positiver Spannung. Es ist daher wahrscheinlich, dass es sich bei D_1-Defekten um modifizierte Eisendefekte handelt.

Die Supraleitung ist entsprechend ähnlich beeinflusst wie bei Fe-D_2-2-Defekten. Bei negativen Spannungen wird die Zustandsdichte kaum im Bereich der Supraleitung verändert. Bei positiven Spannungen hingegen liegen Kohärenzpeak und die bosonische Mode im Bereich des gebundenen Zustandes. Somit ist davon auszugehen, dass die Supraleitung im positiven Spannungsbereich besonders stark gestört ist und sich diese Störung über einen weiten Bereich um den Defekt auswirkt.

5.4.3. Zusammenfassung

Die vier hier gezeigten Defektarten repräsentieren mehr als 80 % der vorkommenden Defekte und spielen eine wichtige Rolle für den Defekteinfluss in undotierten LiFeAs-Kristallen. Alle Defekte zeigen eine eigene, spektroskopische Charakteristik, wobei sich eine Gemeinsamkeit ausprägt: Sie besitzen alle einen gebundenen Zustand bei positiver Spannung. Damit beeinflussen alle Defekte die unbesetzten Zustände sowie den supraleitenden positiven Spannungsbereich.

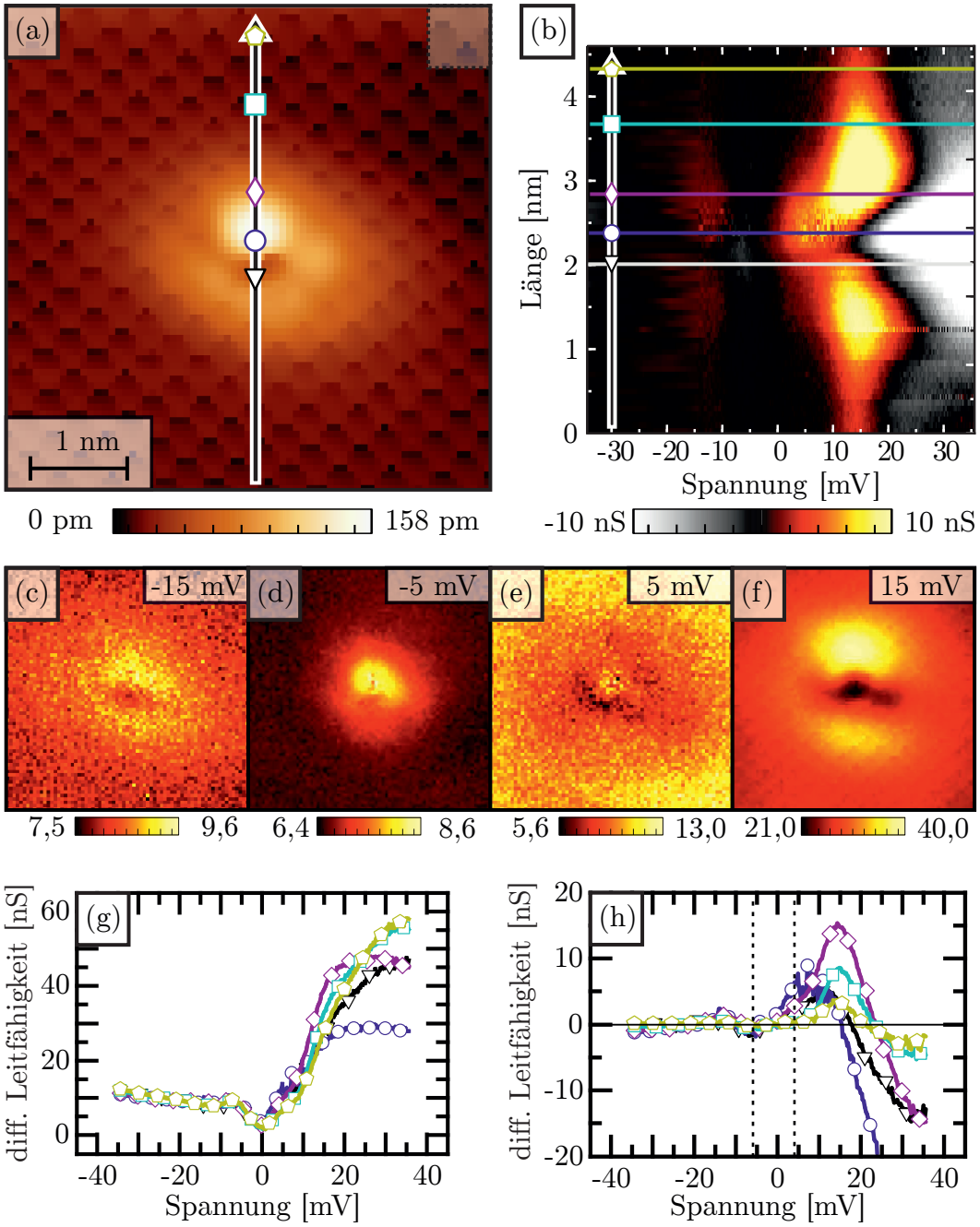

Abbildung 5.14.: Fe-D_1-Defektspektroskopie. (a) Topographie zur Spektroskopiemessung, 5 nm × 5 nm ($U_T = -35$ mV, $I_T = 300$ pA, $T = 5$ K). (b) Subtrahierte Spektren entlang des Pfeils in (a). Es sind zwei energieabhängige, gebundene Zustände zwischen 0 mV und 25 mV zu erkennen. (c-d) dI/dU-Karten für -15 mV, -5 mV, 5 mV und 15 mV mit Einheiten in nS. (g) Originalspektren an den in (a) durch Symbole gekennzeichneten Positionen. (h) Subtrahierte Spektren aus (g). Bei der Substraktion wird ein ungestörtes, gemitteltes Spektrum (graues, gestricheltes Quadrat in (a)) von den Defektspektren subtrahiert.

Für die besetzten Zustände ergibt sich ein anderes Bild. Fe-D_2- und D_1-Defekte verändern die Zustandsdichte im negativen Spannungsbereich nur geringfügig, so dass der supraleitende Kohärenzpeak noch erkennbar bleibt. Für As-D_4-Defekte trifft dies nicht zu. Sie beeinflussen die Zustandsdichte so stark, dass am Ort des Defekts kein Anzeichen von Supraleitung mehr zu finden ist. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits bei früheren Messungen festgestellt [18]. Dies ist überraschend, da die Supraleitung in LiFeAs im Wesentlichen durch die $3d$-Fe-Bänder bestimmt wird [245]. In einem einfachen Bild würde dies bedeuten, dass ein fehlendes Fe-Atom einen großen Einfluss auf die Supraleitung haben sollte. Im Umkehrschluss sollte ein fehlendes As-Atom keine gravierenden Störungen verursachen. Das Gegenteil scheint der Fall zu sein. Die hier präsentierten Spektroskopiemessungen zeigen, dass Fe-Defekte die Zustandsdichte zwar beeinflussen, aber die Supraleitung nicht signifikant stören. Allerdings beeinflussen As-Defekte die Supraleitung massiv. Eine mögliche Erklärung liefern Berechnungen von Sawatzky et al. [245] und Berciu et al. [246]. Darin wird gezeigt, dass zum einen die As^{3-}-Anionen eine wichtige Rolle bei der Unterdrückung des magnetischen Moments des Eisens spielen. Zum anderen ergeben Berechnungen, dass die starke Polarisation des As^{3-} [247] zur Entstehung von Polaronen führt. Diesen Polaronen wird eine Rolle für die Entstehung der Supraleitung zugeschrieben. Das Fehlen eines As-Atoms könnte damit zur Erzeugung eines magnetischen Moments oder zur Störung der lokalen Polaronen führen. Gleiches gilt für einen Fe-Überschuss, da hier das magnetische Moment nicht durch As-Anionen unterdrückt werden kann. Suszeptibilitäts- und μSR-Messungen von Wright et al. [215] bestätigen das Auftreten eines magnetischen Moments in LiFeAs mit ansteigender Fe-Dotierung.

Betrachtet man den Einfluss der Fe- und As-Defekte auf die Supraleitung, so stellt sich die Frage, inwieweit sich ihr Verhalten mit dem grundlegenden Wechselwirkungsschema für Defekte in Supraleitern vereinbaren lässt (siehe Tabelle 3.1). Die Spektroskopiemessungen an den verschiedenen Defekten zeigen, dass As-Defekte die Supraleitung am stärksten beeinflussen und die Fe-Defekte sie nicht signifikant stören. Im Bezug auf das Wechselwirkungsschema lassen sich daraus mehrere Szenarien ableiten. Es ist möglich, dass der Ordnungsparameter nicht s-Symmetrie besitzt. Damit wäre der Einfluss des Arsens konsistent mit dem Wechselwirkungsschema. Allerdings sollte in diesem Fall auch alle Fe-Defekte einen signifikanten Einfluss auf die Supraleitung zeigen.

Denkbar ist ebenfalls, dass bei einem Fe-Defekt die Fe-Gitterposition durch ein As-Atom besetzt ist. Die so entstandene, nichtmagnetische Störstelle hätte im Falle eines Supraleiters mit s-Wellensymmetrie keinen Einfluss auf die Supraleitung. Im Umkehrschluss würde ein Fe-Atom auf einer As-Position eine magnetische Störstelle mit einem starken Einfluss auf einen s-Wellensupraleiter darstellen.

Eine weitere Möglichkeit ist eine $s_{\pm}$-Symmetrie des Ordnungsparameters. Vorstellbar ist, dass aufgrund des Vorzeichenwechsels der Supraleitung sich die Auswahlregeln für die Defektstreuung ändern. Damit wäre eine Streuung von nichtmagnetischen Defekten möglich, wohingegen magnetische Defekte einen geringen Einfluss zeigen. Dies ist allerdings rein spekulativ und bedarf einer theoretischen Überprüfung.
Das plausibelste Szenario greift die Rolle des As^{3-}-Anions auf. Da ein As^{3-}-Anion das magnetische Moment der benachbarten Fe-Atome unterdrückt, erzeugt ein fehlendes As-Atom durch die fehlende Unterdrückung eine magnetische Störstelle. Im Umkehrschluss sollte ein fehlendes Fe-Atom keinen großen Einfluss auf die Unterdrückung des magnetischen Moments haben und die Signatur einer Störstelle mit Coulomb-Potenzial tragen. Dies würde sich auch in das Wechselwirkungsschema für Defekte in Supraleiter mit s-Welle einfügen.
Um den genauen Einfluss der einzelnen Defekte auf die Supraleitung zu klären, sollten dotierungsabhängige RTM/RTS-Untersuchungen durchgeführt werden. Je nach Art der Dotierung ergibt sich eine unterschiedliche Defektrate für magnetische und nichtmagnetische Störstellen und damit ein genaueres Bild über deren Wirkung auf die Supraleitung. Von Vorteil wären auch RTM/RTS-Messungen bei tiefen Temperaturen um die elektronische Signatur der einzelnen Defekte besser aufzulösen zu können. Mit Hilfe einer geeigneten Theorie lassen sich dann diese Ergebnisse nachvollziehen und es besteht eventuell die Möglichkeit, eine Aussage über den supraleitenden Ordnungsparameter zu treffen. Zusätzlich können auch hochaufgelöste Quasiteilcheninterferenz-Spektroskopiekarten bei tiefen Temperaturen helfen, die Frage nach dem supraleitenden Ordnungsparameter zu beantworten.

5.5. Messungen im Magnetfeld

RTM/RTS-Untersuchungen im Magnetfeld ermöglichen den Zugang zu charakteristischen Eigenschaften eines Supraleiters. So ist es möglich, mit Hilfe der Flussschlauch-RTS die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge ξ_{GL} (siehe Kapitel 3.1) in der *ab*-Ebene zu bestimmen [204, 248, 249].

In den vergangenen Jahren wurde durch eine Vielzahl an Experimenten H_{c2} beziehungsweise ξ_{GL} für LiFeAs ermittelt. Die Ergebnisse weisen eine erhebliche Streuung auf. So ergaben Transport- [250] und Neutronenstreuungsexperimente [251] ein ξ_{GL} von 2,1 nm beziehungsweise 7 nm. Die daraus resultierenden $H_{c2}^{B\|c}$ von 72,5 T und 7 T erscheinen unrealistisch und wurden bereits widerlegt [252–255]. Die dafür verwendeten Messmethoden basieren auf der Untersuchung von makroskopischen Messgrößen wie Magnetisierung oder elektrischen Transport. Inwieweit mikroskopische Probengegebenheiten ξ_{GL} bzw. H_{c2} beeinflussen, lässt sich mit ihnen jedoch nicht ermitteln. Hierfür eignet sich die Rastertunnelmikroskopie, da es möglich ist, die elektronischen Probeneigenschaften auf mikroskopischer Ebene zu untersuchen.

Für die Bestimmung von ξ_{GL} wurden RTM/RTS-Messungen im Magnetfeld ($B \parallel c$) durchgeführt und ausgewertet, wobei zusätzlich eine Untersuchung des Flussschlauch-Gitters erfolgte. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sollen in den folgenden Abschnitten präsentiert werden.

5.5.1. Flussschlauch-Spektroskopie

Abbildung 5.15(a) zeigt die differentielle Leitfähigkeit einer LiFeAs-Oberfläche bei $U_{\mathrm{T}} = 0\,\mathrm{mV}$ (ZBC: Zero bias conductance: $U_{\mathrm{T}} = 0\,\mathrm{mV}$, Messbedingungen: $T = 6\,\mathrm{K}$, $B = 6\,\mathrm{T}$). Das Magnetfeld ist in *c*-Richtung angelegt. Man erkennt deutlich drei Flussschläuche anhand einer erhöhten Zustandsdichte, von denen jeder einen Durchmesser von etwa 12 nm besitzt[7]. Die Symbole und der Pfeil zeigen die Position der Spektren in 5.15(b) und der ZBC in 5.15(c) an. Um die Änderung der Zustandsdichte im Flussschlauch besser darstellen zu können, wurde die gemittelte, ungestörte Zustandsdichte (grauer, gestrichelter Bereich) von allen gezeigten Spektren subtrahiert.

Das Verhalten der differentiellen Leitfähigkeit im Bereich des Flussschlauchs ist in 5.15(b) erkennbar. Die dargestellten Spektren zeigen den für einen Flussschlauch typischen, gebundenen Zustand. Dieser äußert sich durch eine Erhöhung der Zustandsdichte um E_{F} sowie eine Verringerung der Zustandsdichte an der Position der Kohärenzpeaks. Die Form

[7] Der Durchmesser der Flussschläuche wurde anhand der höheren ZBC im Vergleich zum unbeeinflussten ZBC ermittelt.

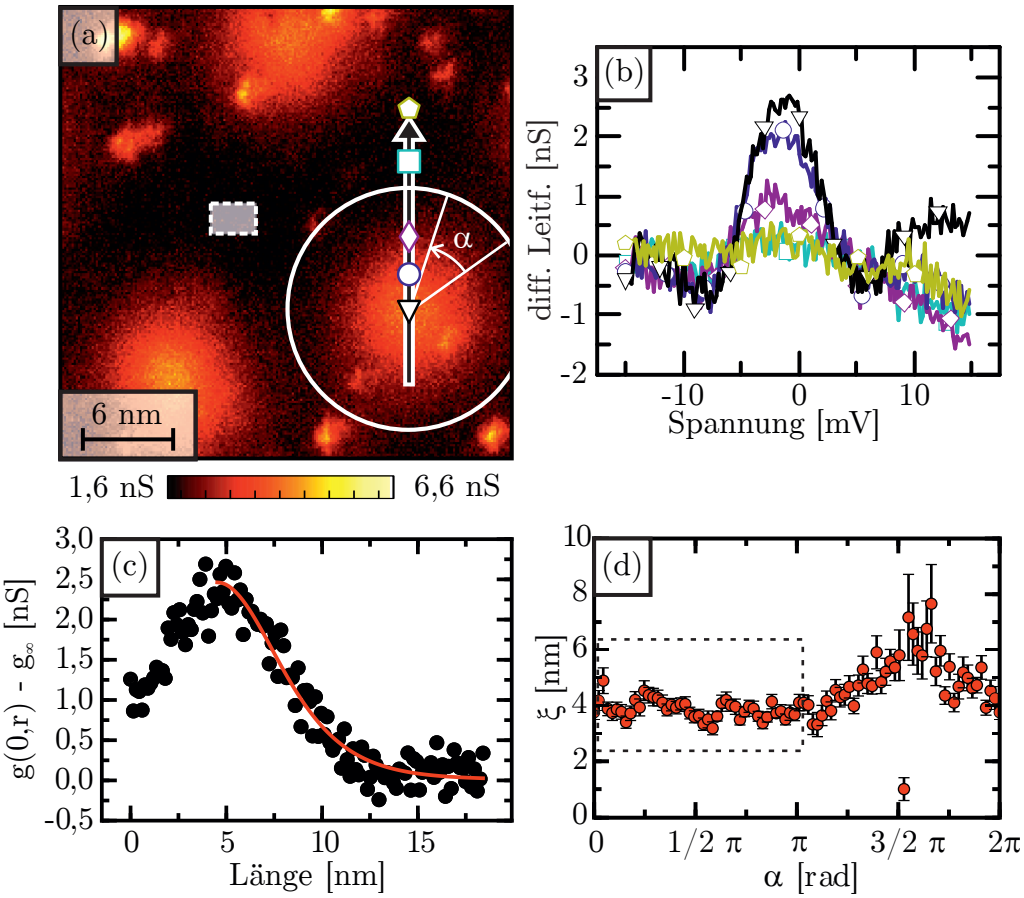

Abbildung 5.15.: Flussschlauch-Spektroskopie: (a) Differentielle Leitfähigkeit bei $U_T = 0\,\mathrm{mV}$ (ZBC) aus einer Spektroskopiekarte ($30\,\mathrm{nm} \times 30\,\mathrm{nm}$). Der weiße Kreis beschreibt den in (d) gefitteten Bereich. Das graue, gestrichelte Kästchen zeigt die Position der ungestörten Spektren an. (b) Normierte differentielle Leitfähigkeit der in (a) eingezeichneten Punktspektren. Es ist deutlich der gebundene Zustand im Flussschlauch-Zentrum (schwarzes Dreieck) zu erkennen. (c) ZBC entlang des Pfeils in (a). Die ξ_{GL}-Näherung ist als rote Linie eingezeichnet. (d) ξ_{GL}-Näherung für alle Radialrichtungen des Flussschlauchs (Kreis in (a)). Für die Näherung wurde über 2π die Kohärenzlänge bestimmt. Die mittlere Kohärenzlänge beträgt $(3{,}9 \pm 0{,}4)\,\mathrm{nm}$, wobei aufgrund der Defekte im Flussschlauch von 0 bis π gemittelt wurde (markierter Bereich).

entspricht dabei den theoretischen Vorhersagen [55, 256–258]. Allerdings ist aufgrund der Messtemperatur von 6 K keine innere Struktur des Flussschlauchs erkennbar. Eine Auffälligkeit des gebundenen Zustands ist, dass er sich nicht symmetrisch um E_{F} verteilt. Vielmehr ist eine Verschiebung um 1,2 mV zur negativen Spannung erkennbar. Dies ist konsistent mit den Beobachtungen von Hanaguri et al. [93], wo ebenfalls eine Verschiebung des gebundenen Zustands um 0,9 mV gefunden wurde.

In 5.15(c) ist das Verhalten der ZBC entlang des Pfeiles gezeigt. Es zeigt eine erhöhte Zustandsdichte im Zentrum des Flussschlauchs, die sich mit zunehmendem Abstand verringert. Dieses Verhalten lässt sich, wie bereits in Kapitel 3.3 ausführlich beschrieben wurde, anhand Gleichung 3.24 mit der Funktion

$$A + B \cdot \tanh^2(x/\xi)$$

gut beschreiben. Eine Näherung mit den Parametern A, B, ξ ist als rote Linie ebenfalls in 5.15(c) dargestellt. Mit Hilfe einer solchen Näherung ist es möglich, die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge ξ_{GL} zu ermitteln.

Eine mögliche Richtungsabhängigkeit von ξ_{GL} soll nun im Folgenden untersucht werden. Hierfür wird ein Bereich um den Flussschlauch ausgewählt (weißer Kreis). Anschließend wird ausgehend vom Zentrum des Kreises die ZBC entlang einer radial verlaufenden Linie ausgewählt und die ZBC über den Winkel α aufgetragen. Dies entspricht dem in Abbildung 5.15(c) dargestellten Diagramm für einen bestimmten Winkel. Im nächsten Schritt wird Gleichung 5.5.1 an diese Daten angepasst, so dass man ξ_{GL} erhält. Lässt man nun die Auswahllinie um das Flussschlauch-Zentrum laufen, so erhält man die Kohärenzlänge als Funktion des Winkels α (Abb. 5.15(d)). Es zeigt sich, dass für die Hälfte des Winkelbereiches ($0 \rightarrow \pi$) die Kohärenzlänge weitestgehend konstant ist. Im Bereich von π bis 2π ist für ξ_{GL} eine Erhöhung erkennbar, die sich auf den Einfluss der Defekte im Bereich des Flussschlauchs zurückführen lässt. Weiterhin kann auch die verringerte Anzahl an Datenpunkten (fehlender Teil des weißen Kreises) das Näherungsergebnis und somit die Kohärenzlänge beeinflussen. Daraus folgt, dass für die Bestimmung von ξ_{GL} nur der Bereich von 0 bis π genutzt werden kann. In diesem Bereich erhält man einen Mittelwert von

$$\xi_{\mathrm{GL}}(T = 6\,\mathrm{K}) = (3{,}9 \pm 0{,}4)\,\mathrm{nm}. \tag{5.1}$$

Dies entspricht einem oberen kritischen Feld von

$$H_{c2}^{\mathrm{B}\|c} = (21 \pm 4)\,\mathrm{T}. \tag{5.2}$$

Erfolgt der Vergleich des gemittelten Wertes von ξ_{GL} mit veröffentlichten Daten (siehe Tabelle 5.1), so ergibt sich eine gute Übereinstimmung für die Hochfeldmessungen (†). Es zeigt sich allerdings auch hier, dass selbst für vergleichbare Messmethoden [253–255] das obere kritische Feld der gemessenen Proben variiert.

	ξ_{GL}	$\mathrm{H}_{c2}^{\mathrm{B}\parallel c}$	$\mathrm{T_c}$
Eigene Messung	3,9 nm	21,6 T	16,5 K
Kurita et al [252]†	4,6 nm	15,5 T	15,5 K
Khim et al. [253]†	3,7 nm*	24 T	17,4 K
Cho et al. [254]†	4,3 nm*	17 T	17,5 K
Zhang et al. [255]†	4,8 nm	15 T	17,5 K
Song et al. [250]	2,1 nm	72,5 T	19,7 K
Inosov et al. [251]	7 nm	6,7 T*	17 K

Tabelle 5.1.: Vergleich der ermittelten Kohärenzlänge mit publizierten Daten. * Werte wurden mit Hilfe der Gleichung 3.11 vom Autor bestimmt. † Hochfeldmessungen

Eine direkte Bestimmung von $\mathrm{H}_{c2}^{\mathrm{B}\parallel c}(T = 0)$ sowie der Kohärenzlänge mit Hilfe der RTM/RTS erweist sich aufgrund der zunehmenden Wechselwirkung der Flussschläuche bei hohen Feldern als schwierig. Der Einfluss dieser Wechselwirkung wurde von Kramer und Pesch [259] untersucht: Ein Flussschlauch kann als isoliert angesehen werden, wenn

$$\frac{T_{\mathrm{c}}}{T} \ll \exp\left(\frac{a_{\mathrm{FS}}}{\pi\,\xi_{\mathrm{GL}}}\right) \tag{5.3}$$

gilt. Dabei ist T die Messtemperatur, T_c die Übergangstemperatur und a_{FS} der Abstand zwischen zwei Flussschläuchen. Diese Gleichung zeigt, dass bei niedrigeren Messtemperaturen die Wechselwirkung zwischen den Flussschläuchen zunimmt und für die Messung isolierter Flussschläuche das $\vec{B}$-Feld entsprechend klein gewählt werden muss. Für die hier präsentierte Messung ergibt sich $3{,}2 \ll 15{,}0$, was aufgrund der guten Übereinstimmung von ξ_{GL} und den Hochfeldveröffentlichungen als ausreichend angesehen werden kann. Es stellt sich jedoch generell die Frage, inwieweit Flussschlauch-Wechselwirkungen die Berechnung von ξ_{GL} beziehungsweise H_{c2} beeinflussen. Weiterhin wird die Gleichung für die Berechnung des oberen kritischen Feldes (3.11) aus der Ginzburg-Landau-Theorie abgeleitet, welche streng genommen nur im Bereich um T_{c} gilt. Ungeachtet dessen liefert Gleichung 3.11 eine gute Abschätzung von H_{c2} aus ξ_{GL}, was anhand der hier präsentierten Ergebnisse gezeigt werden konnte.

5.5.2. Untersuchungen am Flussschlauchgitter

Untersuchungen am Flussschlauch-Gitter erlauben einen Einblick in die Wechselwirkung zwischen Magnetfeld und Supraleiter. Insbesondere die Wechselwirkung der Flussschläuche mit dem atomaren Gitter und die dabei vorkommende Haftung an Defekten (Pinning) ist eine wichtige Eigenschaft eines Supraleiters und ausschlaggebend für eventuelle Anwendungen [49].

Das Verhalten eines geschichteten Supraleiters im Magnetfeld lässt sich in drei Kategorien einteilen [260–262]: Im ersten Fall sind keine Störpotentiale in Form von Oberflächen- oder Festkörperdefekten vorhanden. Somit können sich die Flussschläuche in einem trigonalen Abrikosov-Flussschlauchgitter [50] anordnen, wie in Abbildung 5.16(a) am Beispiel von $NbSe_2$ gezeigt ist [51]. Ein solcher Fall wird auch als „sauberen Supraleiter“bezeichnet [263].

Für komplexere, geschichtete Kristallsysteme ist ein solches Verhalten eher ungewöhnlich. Häufig weist ein Supraleiter in den einzelnen Schichten Gitterdefekte und Störstellen auf. In diesem Fall erzeugen die Defekte ein schwaches, lokales Störpotential, welches den Flussschlauch beeinflusst. Dieses sogenannte Bulk-Pinning verhindert das Ausbilden eines Abrikosov-Flussgitters. Es ist allerdings nicht stark genug, um die Flussschläuche an die Defekte zu binden. Vielmehr entsteht ein Flussschlauch-Glas, bei dem der Gitterabstand erhalten bleibt, aber die Flussschlauch-Gitterordnung verloren geht [263]. Ein Beispiel hierfür ist in 5.16(b) anhand von $BaFe_{1,8}Co_{0,2}As_2$ gezeigt [207]. Die Flussschläuche sind als große, blaue Bereiche, die Defekte innerhalb der roten Kreise dargestellt. Es ist zu erkennen, dass jeder Flussschlauch sechs Nachbarn wie bei einem trigonalen Gitter besitzt. Die trigonale Gitterstruktur selbst ist jedoch kaum erkennbar.

Im dritten Fall wird das Flussschlauch-Gitter massiv gestört. Für Kristallsysteme mit stark entkoppelten Schichten verlaufen Flussschläuche nicht zwangsläufig kontinuierlich durch den Kristall. Durch die Entkopplung der Kristallschichten können sich die Flussschläuche in den einzelnen Schichten frei bewegen [264]. Dies führt dazu, dass Defekte in den einzelnen Kristallschichten als Haftzentren für Flussschläuche fungieren und sich somit weder ein Abrikosov-Gitter noch Flussschlauch-Glas ausbilden kann. Ein Beispiel dieses sogenannten Schicht-Pinnings ist in 5.16(c) anhand des $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ gezeigt [248]. Darin sind die Positionen der Flussschläuche mit Kreisen markiert. Es zeigt sich, dass nahezu jeder Flussschlauch mit der Position eines Defekts übereinstimmt.

Im Folgenden soll nun der Einfluss von Kristalldefekten auf die Anordnung der Flussschläuche in LiFeAs untersucht werden.

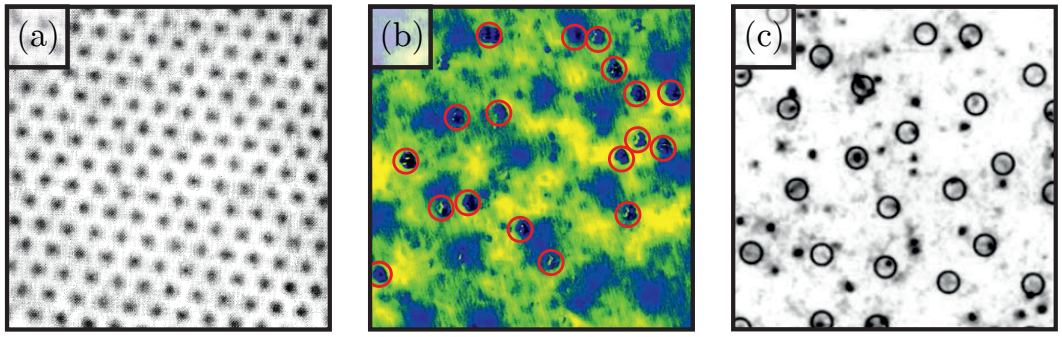

Abbildung 5.16.: Verschiedene Kategorien der Flussschlauch-Gitterordnung. (a) Ausbildung eines Abrikosov-Flussschlauchgitters in $NbSe_2$ [51]. (b) Gestörtes Flussschlauch-Gitter in $BaFe_{1,8}Co_{0,2}As_2$ [207]. (c) Stark gepinnte Flussschläuche in $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ [248]

Abbildung 5.17 zeigt an LiFeAs einen Vergleich von Topographie und Flussschlauch-Gitter bei $B = 3\,\mathrm{T}$ und gibt Hinweise auf das Pinning-Verhalten der Defekte. In 5.17(a) ist eine Topographie mit atomaren Defekten und verschiedenen Liniendefekten zu sehen. Wird die ZBC (Abb. 5.17(b)) im selben Gebiet betrachtet, so fällt auf, dass manche Liniendefekte die differentielle Leitfähigkeit stark beeinflussen. Einige der Flussschläuche liegen direkt auf einem Liniendefekt, andere leicht versetzt. Führte ein solcher Defekt zu Schicht-Pinning, so wäre zu erwarten, dass alle Flussschläuche in der näheren Umgebung des Liniendefekts in diesem haften. Gleiches gilt für die zahlreichen atomaren Defekte auf der Oberfläche. Für einen besseren Vergleich von Flussschlauch-Gitter und Defektposition sind in 5.17(c) alle sichtbaren Defekte aus 5.17(a) als schwarze Punkte, sowie die Positionen der Flussschläuche aus (b) als rote Kreise eingezeichnet. Die statistische Verteilung der Defekte auf der Oberfläche führt zu 1,6 Defekten pro Flussschlauch-Fläche. Die Auswertung der Flussschläuche liefert eine Defektanzahl pro Flussschlauch von $2{,}1 \pm 1{,}1$. Somit liegt die Defektanzahl pro Flussschlauch innerhalb des Fehlerbereichs, was schlussfolgern lässt, dass Bulk-Pinning in LiFeAs vorliegt.

Inwieweit die lokale Flussschlauch-Gitterordnung für unterschiedliche Magnetfelder gestört wird, soll im Folgenden betrachtet werden. Dafür wurden Flussschlauch-Gitter bei verschiedenen Magnetfeldern zwischen 0,75 T und 12 T gemessen und ausgewertet. Abbildung 5.18 zeigt die Ergebnisse für 1,5 T (Abb. 5.18(a,d,g,j)), 6 T (Abb. 5.18(b,e,h,k)) und 12 T (Abb. 5.18(c,f,i,l)).

Für 1,5 T zeigt die differentielle Leitfähigkeit in Abbildung 5.18(a) ein geordnetes Flussschlauch-Gitter (helle Punkte). Zusätzlich sind auch Liniendefekte auf der Probenoberfläche in Form von hellen Streifen zu erkennen. Die Ordnung des Flussschlauch-Gitters lässt sich anhand der FFT der differentiellen Leitfähigkeit in 5.18(d) erkennen. Es wird deutlich, dass sich kein geschlossener Ring ausbildet. Es zeichnen sich die

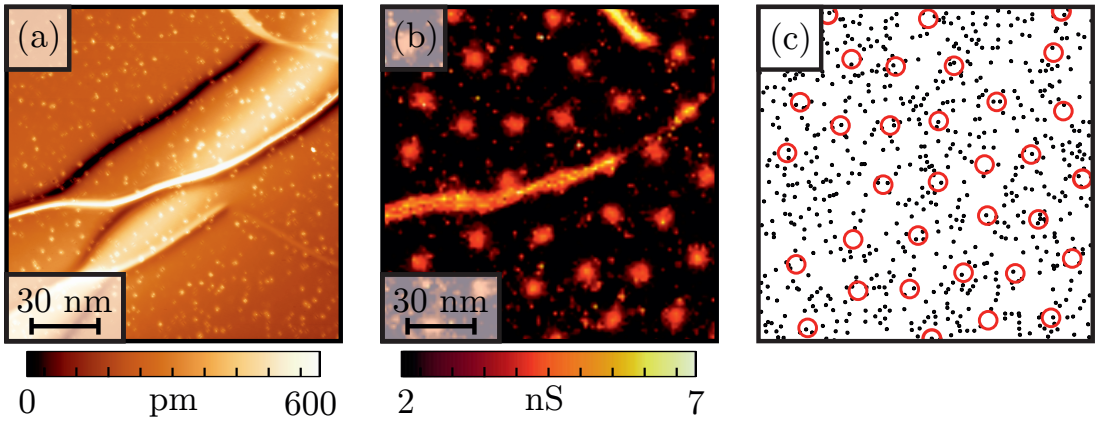

Abbildung 5.17.: Vergleich von Oberflächendefekten und Flussschlauchposition ($B = 3\,\mathrm{T}$). (a) Topographie $150\,\mathrm{nm} \times 150\,\mathrm{nm}$ mit verschiedenen Gitterdefekten ($U_\mathrm{T} = -35\,\mathrm{mV}$, $I_\mathrm{T} = 300\,\mathrm{pA}$, $T = 5\,\mathrm{K}$). (b) ZBC einer Spektroskopiekarte an der gleichen Position wie (a). (c) Darstellung der atomaren Defekte aus (a) als schwarze Punkte und der Flussschlauchpositionen aus (b) als rote Kreise. Das Flussschlauchgitter ist nicht perfekt trigonal, es zeigen sich jedoch auch keine Anzeichen von Defekt-Pinning.

sechs Bragg-Peaks (orangene Pfeile) des Flussschlauch-Gitters mit einer Gitterkonstante (Flussschlauch-Gitter) von $a_\mathrm{FS}^{1,5\,\mathrm{T}} = (39{,}6 \pm 3{,}8)\,\mathrm{nm}$ ab. Die Anwesenheit der Bragg-Peaks weist auf eine Ordnung des Flussschlauch-Gitters über mehrere Gitterkonstanten $a_\mathrm{FS}^{1,5\,\mathrm{T}}$ hin. Demzufolge ist der Einfluss des Bulk-Pinnings gering und es bildet sich ein Abrikosov-Gitter aus.

Eine genaue Analyse des Flussschlauch-Gitters mit Hilfe der Delaunay-Triangulation [236] ist in 5.18(g) dargestellt. Hierbei zeigen die Knotenpunkte der Verbindungslinien die Positionen der Flussschläuche an. Ein Flussschlauch in einem ungestörten Gitter besitzt sechs benachbarte Flussschläuche. Treten jedoch Flussschlauch-Gitterdefekte auf, so verändert sich diese Anzahl. In 5.18(g,h,i) sind diese Abweichungen in Form von Symbolen (benachbarte Flussschläuche: 4: türkises Pentagon, 5: grüner Kreis, 7: gelbes Quadrat, 8: blaues Dreieck) dargestellt. In dem großen Bereich zwischen den Liniendefekten treten überwiegend isolierte Paare von Flussschlauch-Gitterdefekten auf. Im Bereich der Liniendefekte ist eine Identifikation der Flussschläuche nicht möglich, was zu einer Störung des Flussschlauch-Gitters in der Delaunay-Analyse führt. Die statistische Auswertung der Flussschlauch-Gitterdefekte von 5.18(g) ist in 5.18(j) dargestellt. Um den Einfluss der Flussschlauch-Gitterdefekte am Rand des Messbereichs zu vermeiden, wurden nur Flussschlauch-Gitterdefekte im nicht grau markierten Bereich in die Statistik aufgenommen. Bei 1,5 T beläuft sich die Defektrate des Flussschlauch-Gitters auf 36%, wobei sich diese auf Flussschlauch-Gitterdefekte mit fünf beziehungsweise sieben Nachbarn zu gleichen Anteilen aufteilen.

Die differentielle Leitfähigkeit bei 6 T in Abbildung 5.18(b) zeigt ein Flussschlauch-Gitter ohne erkennbare Gitterordnung. Dies wird auch durch das Fehlen eindeutiger Bragg-Peaks in der FFT 5.18(e) bestätigt. Allerdings weist der Ring darin auf einen konstanten Gitterabstand von $a_{\mathrm{FS}}^{6\,\mathrm{T}} = (19{,}9 \pm 1{,}8)\,\mathrm{nm}$ zwischen den einzelnen Flussschläuchen und damit auf ein Flussschlauch-Glas hin. Die Flussschlauch-Gitterdefektverteilung für 6 T ist in 5.18(h) dargestellt. Es bilden sich defektfreie Gebiete von 3 bis $4\,a_{\mathrm{FS}}^{6\,\mathrm{T}}$ aus, die durch Flussschlauch-Gitterdefekte voneinander getrennt sind. Diese Flussschlauch-Gitterdefekte besitzen größtenteils fünf beziehungsweise sieben Nachbarn, wobei auch vereinzelt acht Nachbarn vorkommen. Letzteres führt dazu, dass sich die relative Häufigkeit der 5-Nachbar-Flussschlauch-Gitterdefekte erhöht (siehe Abb. 5.18(k)).

Die Erhöhung der Flussschlauch-Gitterdefekte-Dichte setzt sich auch bei 12 T fort. So zeigt die differentielle Leitfähigkeit in 5.18(c) eine starke Unordnung der einzelnen Flussschläuche. Zusätzlich verringert sich der Kontrast zwischen Flussschlauch und den supraleitenden Gebieten, so dass die einzelnen Flussschläuche nicht mehr so deutlich zu erkennen sind. Die FFT 5.18(f) von 5.18(c) spiegelt die Unordnung deutlich wider.

Der Ring des Flussschlauch-Glases erscheint diffus und geht in eine quadratische Form über ($1/k_1 = a_{\mathrm{FS}-1}^{12\,\mathrm{T}} \approx 13{,}8\,\mathrm{nm}$, $1/k_2 = a_{\mathrm{FS}-2}^{12\,\mathrm{T}} \approx 12{,}2\,\mathrm{nm}$). Als Ursache hierfür können mehrere Einflussfaktoren in Frage kommen:

Verändert das Bulk-Pinning die Flussschlauch-Position um mehr als a_{FS}, so können sich die Flussschläuche untereinander verhaken und das ursprüngliche Flussschlauch-Gitter stark umformen [263]. Ebenfalls besteht die Möglichkeit, dass eine starke Wechselwirkung zwischen den einzelnen Flussschläuchen das Flussschlauch-Gitter stört. Des Weiteren könnte bei hohen Feldern auch die Symmetrie der supraleitenden Energielücke oder des Kristallgitters das Flussschlauch-Gitter beeinflussen. Ein Beispiel hierfür ist in [265, 266] an YNi_2B_2C gezeigt. Hanaguri et al. [93] beobachteten ebenfalls eine quadratische Form in der FFT bei 8 T. Allerdings war die Orientierung des Quadrates bei gleicher Kristallgitterorientierung um 45° gedreht. Die Analyse der Gitternachbarn zeigt in 5.18(i,l) eine Verkleinerung der defektfreien Bereiche. Zusätzlich nimmt auch der Anteil der Flussschläuche mit sechs Nachbarn ab und es treten vereinzelt Flussschläuche mit vier oder acht Nachbarn auf.

Das Verhalten der hier beobachteten Flussschlauch-Gitterdefekte stimmt mit den Ergebnissen in [93] überein und bestätigt das darin vorgeschlagene Bild der Defektunordnung. Für kleine Felder (1,5 T) treten vereinzelte Defektpaare mit fünf und sieben Nachbarn auf, wobei der größte Teil des Flussschlauch-Gitters defektfrei bleibt. Bei höheren Feldern (6 T) beginnen die Flussschlauch-Gitterdefekte Domänen und Gruppen von Defekten zu bilden. Dabei dominieren weiterhin Flussschlauch-Gitterdefekte mit fünf und sieben Nach-

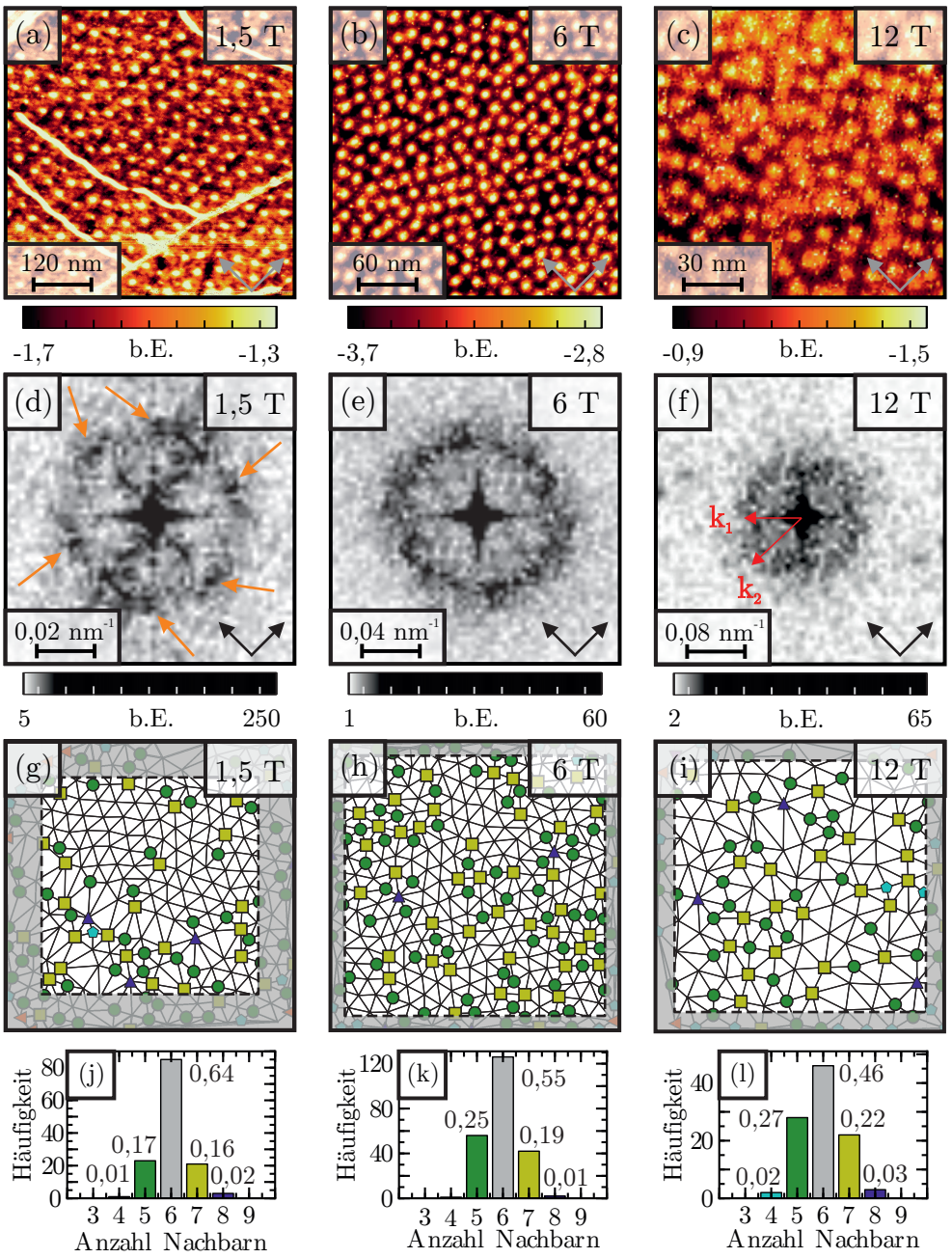

Abbildung 5.18.: Magnetfeldabhängigkeit des Flussschlauch-Gitters für 1,5 T, 6 T und 12 T. (a-c) differentielle Leitfähigkeit mit Flussschlauch-Gitter. Die Flussschläuche sind als helle Punkte erkennbar. (d-f) Schnelle Fouriertransformation (FFT) der differentiellen Leitfähigkeit in (a-c). Die FFT zeigt die Periodizität des Flussschlauch-Gitters. In (d) sind die Bragg-Peaks des Flussschlauch-Gitters mit Pfeilen markiert. (g-i) Delaunay-Analyse der Flussschlauchanordnung in (a-c). Die Symbole zeigen Flussschläuche mit mehr oder weniger als sechs Nachbarn an. Die Farben der Balken stimmen mit den Farben der Symbole in (g-i) überein. (j-l) Statistische Auswertung der Flussschläuche innerhalb des schwarzen, gestrichelten Rahmens der Delaunay-Analyse in (g-i). Die Häufigkeit gibt die Anzahl der Flussschläuche und der Wert im Diagramm die relative Häufigkeit an.

barn. Die Größe der defektfreien Gebiete verringert sich aber deutlich. Für hohe Felder (12 T) geht das Flussschlauch-Gitter in eine gleichmäßige Unordnung über. Hierbei treten auch Flussschlauch-Gitterdefekte mit vier oder acht Nachbarn auf. Dieses Verhalten wurde von Chandran et al. [267] durch Berechnungen vorhergesagt und liefert eine sehr gute Übereinstimmung mit den hier gezeigten, experimentellen Ergebnissen.
Eine Zusammenfassung der ermittelten, feldabhängigen Flussschlauch-Gitterkonstanten a_{FS} und der Veröffentlichungen von Hanaguri et al. [93] und Inosov et al. [251] ist in Abbildung 5.19 dargestellt. Zusätzlich wurden darin der theoretische Verlauf des Flussschlauch-Gitterabstandes eines trigonalen Gitters

$$a_{\mathrm{FS}}^{\Delta} = \sqrt{\frac{2}{\sqrt{3}}\frac{\Phi_0}{B}} \tag{5.4}$$

eingetragen. Es zeigt sich, dass alle gemessenen Gitterkonstanten dem Verlauf eines trigonalen Gitters folgen, wobei sich eine besonders gute Übereinstimmung für Magnetfelder bis 6 T zeigt. Für Magnetfelder größer als 6 T beginnt a_{FS} vom trigonalen Verhalten abzuweichen. Dies überrascht nicht, da die FFT auch bei hohen Feldern keinen äquidistanten Gitterabstand erkennen lässt. Aus diesem Grund ist es allerdings auch schwierig, einen Wert für a_{FS} zu bestimmen.

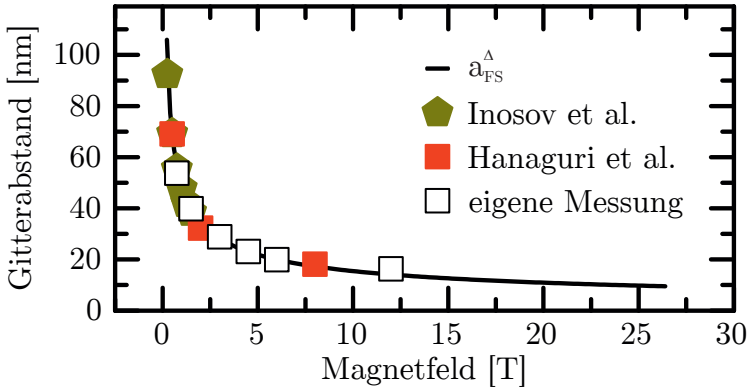

Abbildung 5.19.: Vergleich der gemessenen Flussschlauch-Gitterabstände a_{FS} mit dem theoretischen Wert für ein trigonales Gitter sowie den veröffentlichten Daten aus Hanaguri et al. [93] und Inosov et al. [251].

5.5.3. Bestimmung der Flussquantisierung

Die Entdeckung der Flussquantisierung in Supraleitern stellte ein wichtiges Ereignis im Bereich der Supraleitungsforschung dar [268, 269]. Diese Entdeckung ermöglicht eine Vielzahl an Anwendungen, wie das Messen kleinster Magnetfeldänderungen [4, 270, 271]. Mit

RTM/RTS steht eine Messmethode zur Verfügung, mit der sich die Flussquantisierung auch mikroskopisch bestimmen lässt.

Hierzu wird zunächst eine Flussschlauch-Topographie (z.B. Abbildung 5.18(b)) aufgenommen. Um die Flussquantisierung bestimmen zu können, benötigt man die Fläche eines Flussschlauchs. Beinhaltet die Topographie eine große Anzahl an Flussschläuche, so kann die mittlere Flussschlauch-Fläche über die Anzahl der Flussschläuche sowie der Topographiegröße bestimmt werden. Dabei ist jedoch zu beachten, dass Flussschläuche am Rand aufgrund ihrer unvollständigen Flussschlauch-Fläche den Messfehler erhöhen. Für ein Abrikosov-Gitter stellt dies kein Problem dar, da sich für ein trigonales Gitter die Flussschlauch-Fläche gut analytisch bestimmen lässt. Im Falle eines Supraleiters mit Bulk- oder Schicht-Pinning ist das Flussschlauch-Gitter hingegen nur gering geordnet und die Berechnung der Flussschlauch-Fläche über den Mittelwert führt zu unbefriedigenden Ergebnissen. Dies verstärkt sich noch bei Topographien mit einer geringen Anzahl an Flussschläuchen, da hier der Anteil an Rand-Flussschläuchen deutlich höher ist.

Eine Alternative zur Berechnung der mittleren Flussschlauch-Fläche bietet eine Voronoi-Analyse [236]. Bei einer Voronoi-Analyse wird für jeden Bildpunkt der Abstand zum nächsten Flussschlauch bestimmt. Ist der Flussschlauch mit dem geringsten Abstand gefunden, so wird dem Bildpunkt ein charakteristischer Wert entsprechend des nächsten Flussschlauchs zugewiesen. Es entsteht mit diesem Verfahren eine Darstellung, die um die Position eines jeden Flussschlauchs die dazugehörige Fläche darstellt. Das Ergebnis einer solchen Analyse ist in Abbildung 5.20(a) gezeigt. Für die bessere Darstellbarkeit wurden allerdings nicht die Flächen selbst, sondern die Grenzen zwischen den einzelnen Flussschlauch-Flächen dargestellt. Die Flächen der Flussschläuche am Rand wurden grau dargestellt, da diese in die weitere Analyse nicht einbezogen werden.

Mit Hilfe der Feldquantisierung und dem angelegten Magnetfeld lässt sich die theoretische Fläche eines Flussquants mit

$$A_{\mathrm{FQ}} = \frac{h}{2e \cdot B} \tag{5.5}$$

berechnen. Es ist möglich diese Fläche mit jener aus der Voronoi-Analyse zu vergleichen. Das Ergebnis des Vergleichs ist für $B = 6\,\mathrm{T}$ in Abbildung 5.20(b) dargestellt. Für eine bessere Vergleichbarkeit ist das Verhältnis von theoretischer und experimenteller Flussschlauch-Fläche aufgetragen. Im statistischen Mittel stimmen beide Flächen mit $1{,}07 \pm 0{,}10$ überein. Somit trägt jeder Flussschlauch ein magnetisches Flussquant.

Die Voronoi-Analyse ist daher besonders gut geeignet, um die Quantisierung des Magnetfeldes mikroskopisch zu untersuchen. Insbesondere in stark gestörten Flussschlauch-

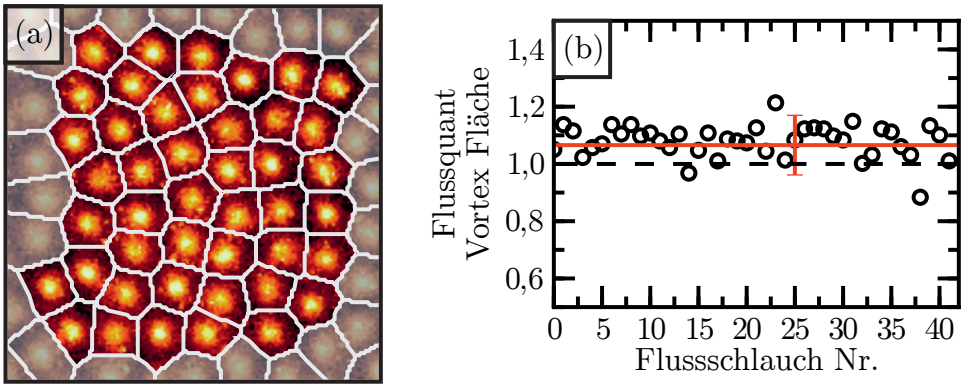

Abbildung 5.20.: Bestimmung der Flussquantisierung mit Hilfe einer Voronoi-Analyse. (a) ZBC eines Flussschlauch-Gitters bei $B = 6\,\mathrm{T}$ mit Voronoi-Analyse. Die weißen Linien repräsentieren die Grenzen der Flussschlauch-Flächen. (b) Bestimmung der Flussquantisierung für die einzelnen Flussschläuche in (a). Das Verhältnis von theoretischer und in (a) bestimmter Fläche stimmt im statistischen Mittel mit einem Faktor von $1{,}07 \pm 0{,}10$ überein.

Gittern bietet sie eine genaue Analyse der einzelnen Flussschlauch-Flächen, was mit einem mittelnden Verfahren nicht möglich ist. Die Voronoi-Analyse stellt damit auch eine Ergänzung zur makroskopischen Flussquantmessung dar [270, 271].

6 Zusammenfassung und Ausblick

In der hier vorgestellten Arbeit wird eine ausführliche RTM/RTS-Untersuchung an dem stöchiometrischen Supraleiter LiFeAs präsentiert. Diese Untersuchung beinhaltet die temperaturabhängige Charakterisierung der supraleitenden Energielücke, die lokale Variation der Spektren, Defektspektroskopie sowie magnetfeldabhängige Untersuchungen eines Flussschlauchs sowie des Flussschlauchgitters.

Für eine erste Charakterisierung wurden Übersichtstopographien durchgeführt. Sie zeigen eine atomar flache Oberfläche ohne Stufenkanten. Besonders auffällig in den Topographien sind die unterschiedlichen Defekte, die je nach angelegter Tunnelspannung ihre Form und lokale Ausdehnung verändern. Besonders zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang der Unterschied zwischen Topographien bei negativer und positiver Spannung.

RTS-Untersuchungen an defektfreien LiFeAs-Oberflächen zeigen eine Asymmetrie der Spektren mit einer stark ansteigenden Zustandsdichte für positive Spannungen. Die Kohärenzpeaks der supraleitenden Energielücke erscheinen asymmetrisch, wobei der Kohärenzpeak bei positiver Spannung nur sehr schwach ausgeprägt ist. Diese Asymmetrie zeigt sich ebenfalls in der Temperaturabhängigkeit der normierten Spektren. Weiterhin ist in den Spektren die Signatur einer bosonischen Mode sichtbar.

Die Temperaturabhängigkeit der Spektren zeigt, dass sich die supraleitende Energielücke bei 17 K öffnet. Bei dieser Temperatur ist bei positiver und negativer Spannung die Signatur der bosonischen Mode gut erkennbar. Überraschenderweise lassen sich erste Anzeichen der Signatur auch schon bei 18 K erkennen. Dies ist äußerst ungewöhnlich, da bosonische Moden an die Supraleitung koppeln und in der Regel nur zusammen mit ihr beobachtbar sein sollten.

Eine Analyse der ortsaufgelösten Spektroskopie an einer defektfreien Oberfläche zeigt die Variation des Tunnelstromes in Abhängigkeit der Position. Daraus folgt eine Verschiebung des atomaren Gitters für verschiedene Spannungen bis hin zu einer Kontrastinvertierung.

Als Konsequenz kann das atomare Gitter nicht als fester Bezugspunkt der Oberfläche betrachtet werden. Damit ist auch eine Bestimmung der Defektposition anhand des atomaren Gitters nicht möglich.

Die Untersuchung der Variation der supraleitenden Energielücke liefert einen Einblick in die Homogenität der Probe sowie einen ersten Hinweis auf den Einfluss von Defekten auf die Supraleitung. Defektfreie Oberflächen zeigen eine durchschnittliche Energielücke von $\bar{\Delta} = (6{,}3 \pm 0{,}1)\,\mathrm{meV}$ ($\sigma_\Delta/\bar{\Delta} \simeq 1{,}6\,\%$, gemittelt über $2{,}5\,\mathrm{nm} \times 2{,}5\,\mathrm{nm}$). Betrachtet man jedoch einen größeren Topographiebereich, so beeinflussen die vorhandenen Defekte die Form der supraleitenden Energielücke erheblich. Dies äußert sich meist in einer Erhöhung der Zustandsdichte bei der Spannung des positiven Kohärenzpeaks oder in einer Verringerung des Kohärenzpeaks bei negativer Spannung. Als Folge variiert die Breite der supraleitenden Energielücke um $\bar{\Delta} = (6{,}9 \pm 0{,}4)\,\mathrm{meV}$ ($\sigma_\Delta/\bar{\Delta} \simeq 5{,}8\,\%$, gemittelt über $15\,\mathrm{nm} \times 15\,\mathrm{nm}$).

Für eine genauere Untersuchung der Variation der Energielücke wurden topographische und spektroskopische Untersuchungen an Defekten durchgeführt. Es ist dabei möglich die beobachteten Defekte nach ihrer Symmetrie (Notation nach Schönfließ) zu klassifizieren und ihnen dadurch eine mögliche Gitterposition zuzuordnen. Die Gesamtdefektrate beträgt bei den untersuchten Oberflächen $(0{,}40 \pm 0{,}08)\,\%$. Die am häufigsten vorkommenden Defekte sind Fe-D_2-2 Defekte gefolgt von Fe-D_2-1- und D_1-Defekten.

Die genaue spektroskopische Studie der einzelnen Defektarten gibt Hinweise auf deren Wechselwirkung mit der Supraleitung.

Die Defektuntersuchungen zeigen deutlich, dass Fe-Defekte die Supraleitung nur gering stören. Sie beeinflussen allerdings erheblich die Zustandsdichte im Bereich um $U_\mathrm{T} \approx 12\,\mathrm{mV}$. As-Defekte hingegen zeigen eine deutliche Unterdrückung der Supraleitung.

Neben temperaturabhängigen Messungen und Defektuntersuchungen wurden ebenfalls Messungen im Magnetfeld durchgeführt. Ein Ziel dieser Messungen war die Bestimmung der Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge ξ_{GL}. Zu diesem Zweck erfolgt eine Näherung des lokalen Verlaufs der differentiellen Leitfähigkeit in einem Flussschlauch. Diese Vorgehensweise ist in der Fachwelt etabliert [207, 248, 249]. Allerdings fehlte bisher der grundlegende theoretische Zusammenhang zwischen differentieller Leitfähigkeit, Näherungsfunktion und Ginzburg-Landau-Theorie. Zu diesem Zweck wurde in dieser Arbeit erstmalig ein solcher Zusammenhang hergeleitet. Dabei war es möglich, mit Hilfe der Ginzburg-Landau-Theorie eine geeignete Näherungsfunktion zu bestimmen und diese auf den lokalen Verlauf der differentiellen Leitfähigkeit eines Flussschlauchs anzuwenden. Die auf diesem Weg ermittelte Kohärenzlänge für LiFeAs beträgt $\xi_{GL} = (3{,}9 \pm 0{,}4)\,\mathrm{nm}$, was einem oberen kritischen Feld von $H_{c2}^{\mathrm{B}\parallel c} = (21 \pm 4)\,\mathrm{T}$ entspricht.

Zusätzlich zur Bestimmung von ξ_{GL} wurde das Verhalten des Flussschlauch-Gitters für verschiedene Felder untersucht. Die statistische Auswertung der Flussschlauch- und Defektpositionen lässt auf Bulk-Pinning in LiFeAs schließen. Weiterhin zeigen FFT- und Delaunay-Analysen des Flussschlauch-Gitters, dass für Magnetfelder $H > 6\,\mathrm{T}$ die Flussschlauch-Flussschlauch-Wechselwirkung eine zunehmende Rolle spielt.
Als Abschluss wurde eine Methode präsentiert, mit der sich die Flussquantisierung durch die Voronoi-Analyse eines Flussschlauch-Gitters bestimmen lässt.
Die in dieser Arbeit durchgeführte RTM/RTS-Studie am LiFeAs ermöglicht einen detaillierten Einblick in die elektronischen Eigenschaften auf mikroskopischer Ebene. Die präsentierten Defektstudien zeigen, dass der Zusammenhang zwischen der Art der Störstelle und ihr Einfluss auf die Supraleitung nicht ohne Weiteres zu beantworten ist.
Mit der Bestimmung der Kohärenzlänge ξ_{GL} wurde eine Möglichkeit aufgezeigt, wie sich diese aus der differentiellen Leitfähigkeit eines Flussschlauchs zuverlässig ermitteln lässt. Diese Methode erlaubt auch die Bestimmung sehr kleiner Kohärenzlängen und damit die Abschätzung sehr hoher, oberer kritischer Felder. Dies ist insbesondere dann interessant, wenn sich das obere kritische Feld aufgrund seiner Höhe nur mit sehr großem experimentellen Aufwand ermitteln lässt.
Ungeklärt bleibt die beobachtete Signatur der bosonischen Mode oberhalb der Übergangtemperatur. Durch die Kopplung der bosonischen Mode an die Supraleitung sollte diese Signatur ohne Supraleitung nicht auftreten. Da die Signatur dennoch zu beobachten ist, könnte man supraleitende Fluktuationen oberhalb $T_c = 17\,\mathrm{K}$ vermuten. Hilfreich für deren Nachweis wären lokal aufgelöste, temperaturabhängige Spektroskopiemessungen nahe T_c.
Weiterhin konnten nicht alle beobachteten Defekte einem konkreten Element und einer Gitterposition zugeordnet werden. Für das Verständnis der supraleitenden Mechanismen ist es jedoch außerordentlich wichtig, genau zu wissen, welches Element welche Defektart hervorruft. So zeigt beispielsweise Wright et al. [215], dass bereits ein geringes Li-Defizit in LiFeAs die Supraleitung stark beeinflusst. Ein gleich hoher Ni-Überschuss hat hingegen einen deutlich geringeren Effekt auf die Supraleitung. Um die Ursache hierfür zu klären, sind dotierungsabhängige RTM/RTS-Studien mit einer statistischen Analyse der beobachteten Defekte hilfreich. Der Vergleich von Defektstatistik und nomineller Dotierung sowie die RTS liefern Aufschluss über das Element, das den beobachteten Defekt verursacht und dessen Einfluss auf die supraleitende Energielücke.
Es stellt sich ebenfalls die Frage nach der Wechselwirkung zwischen antiferromagnetischer Ordnung und Supraleitung. Da in den Eisen-Pniktid-Supraleitern dieser Wechselwirkung eine wichtige Rolle zugeschrieben wird, wäre es hilfreich, beides in einer Messung nachzuweisen. Erste Messungen dieser Art erfolgten an NaFeAs [212]. Allerdings ist darin

der Einfluss der antiferromagnetischen Ordnung und der Einfluss der Defekte auf die Zustandsdichte nicht ohne Weiteres voneinander zu unterscheiden. Eine Lösung hierfür bieten spinpolarisierte RTM/RTS-Messungen [33]. Diese sollten eine direkte Abbildung der antiferromagnetischen Ordnung erlauben.

A

Näherung der Extrema in temperaturabhängigen Spektren

Für die Analyse der Temperaturabhängigkeit ist eine genaue Bestimmung der Extrema (Kohärenzpeaks, Signatur der bosonischen Mode) von entscheidender Bedeutung, da bereits geringe Abweichungen bei der Bestimmung der Extrema die Auswertung des Temperaturverlaufs verfälschen und zu falschen Schlussfolgerungen führen können. Eine Auswertung beziehungsweise Bestimmung der Extrema per Hand ist ungeeignet, da dabei eine subjektive Bewertung des Kurvenverlaufs erfolgt und im ungünstigsten Fall ein erwartetes Ergebnis in die Daten hineininterpretiert wird.

Um dies zu vermeiden, wurde ein zweistufiges, automatisiertes Verfahren zur Bestimmung der Extrema mit Hilfe der Programmiersprache Python realisiert. Eine direkte Bestimmung der Extrema aus den Messdaten ist aufgrund des Signal-Rausch-Verhältnisses nicht immer möglich. Aus diesem Grund wendet die erste Stufe eine Blackman-Fensterfunktion [272] für die Glättung der Messdaten an. Bei einem Vergleich verschiedener Fensterfunktionen erweist sich Blackman für die verwendeten Daten als am besten geeignet.

Der in Liste A.1 angegebene Quellcode wendet die Blackman-Fensterfunktion auf die Messdaten an. Allerdings entsteht dadurch eine Abweichung zwischen geglätteten und ursprünglichen Daten, die zu einer Verschiebung der Extrema führen kann (siehe blaue Linie in Abb. A.1(b,c)). Um dennoch die genaue Position der Extrema zu erhalten, werden in der zweiten Stufe die Extrema der geglätteten Daten als Startparameter für eine Polynominial-Näherung zweiter Ordnung verwendet. Die Näherung erfolgt auf die ursprünglichen Messdaten und ermittelt somit deren Extrema. Der für die Näherung verwendete Quellcode ist in Liste A.2 angegeben.

Das Ergebnis der parabolischen Näherung ist in Abbildung A.1(b,c) in Form von roten Linien dargestellt.
Die eigentliche Stärke dieses Verfahrens zeigt sich bei Spektren, die nahe der Übergangstemperatur gemessen wurden. Ein Beispiel hierfür ist das Spektrum bei 17 K in Abbildung A.2. Nahe der Übergangstemperatur lassen sich die zu nähernden Extrema noch erkennen. Die Messkurve besitzt aber ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis als die 6 K Daten, so dass selbst das geglättete Signal eine Vielzahl von Maxima und Minima aufweist (blaue Kurve in Abb. A.2(a)). Verwendet man nun ebenfalls diese Extrema für die parabolische Näherung, so ergibt sich trotz unterschiedlicher Startbedingungen die gleiche Position für das Maximum (siehe gelbe, rote und orangefarbene Parabel in Abbildung A.2(b)).
Diese Übereinstimmung zeigt die Wirksamkeit einer Kombination von Glättung und parabolischer Näherung. Selbst bei einem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis ermöglicht dieses Verfahren eine objektive und reproduzierbare Bestimmung der Extrema und damit eine verlässliche Datenanalyse.

Liste A.1: Quellcode für die Verwendung der Blackman-Fensterfunktion [273]

```
1  def smoothing(x, window_len=10, window='blackman'):
2          if x.ndim != 1:
3                  raise ValueError, "smooth only accepts 1 dimension arrays."
4
5          if x.size < window_len:
6                  raise ValueError, "Input vector needs to be bigger than window size."
7
8          if window_len < 3:
9                  return x
10
11         if not window in ['flat', 'hanning', 'hamming', 'bartlett', 'blackman']:
12                 raise ValueError, "Window is on of 'flat', 'hanning', 'hamming',
13                 'bartlett', 'blackman'"
14         s=np.r_[2*x[0]-x[window_len:1:-1], x, 2*x[-1]-x[-1:-window_len:-1]]
15
16         if window == 'flat':
17                 w = np.ones(window_len,'d')
18         else:
19                 w = getattr(np, window)(window_len)
20
21         y = np.convolve(w/w.sum(), s, mode='same')
22         return y[window_len-1:-window_len+1]
```

Liste A.2: Quellcode für die Polynominial-Näherung zweiter Ordnung

```
1  def polynomial_fit_2nd_order(self, x_values, y_values, p0):
2          x = x_values                                  # Daten der zu
3          y1 = y_values                                 # naehernden Kurve
4
5          fitfunc = lambda p, x: p[0] + p[1]*x +p[2]*x**2 # Naeherungsfunktion
6          errfunc = lambda p, x, y: fitfunc(p,x)-y        # Fehlerfunktion
7          # fit a parabola to the correlation function
8
9          p1, success = sp.optimize.leastsq(errfunc, p0[:], args=(x,y1))
10         parabel_fit = fitfunc(p1, x)      # Daten der genaeherten Funktion
11         fit_error = sp.std(parabel_fit-y_values) # Berechnung des Fehlers
12         self.setattr('fit_result_Parabola', (x_values, parabel_fit, p1, fit_error) )
13                                 # Speichern des Ergebnisses in das Spectra-Objekt
14         return x_values, parabel_fit, p1, fit_error
```

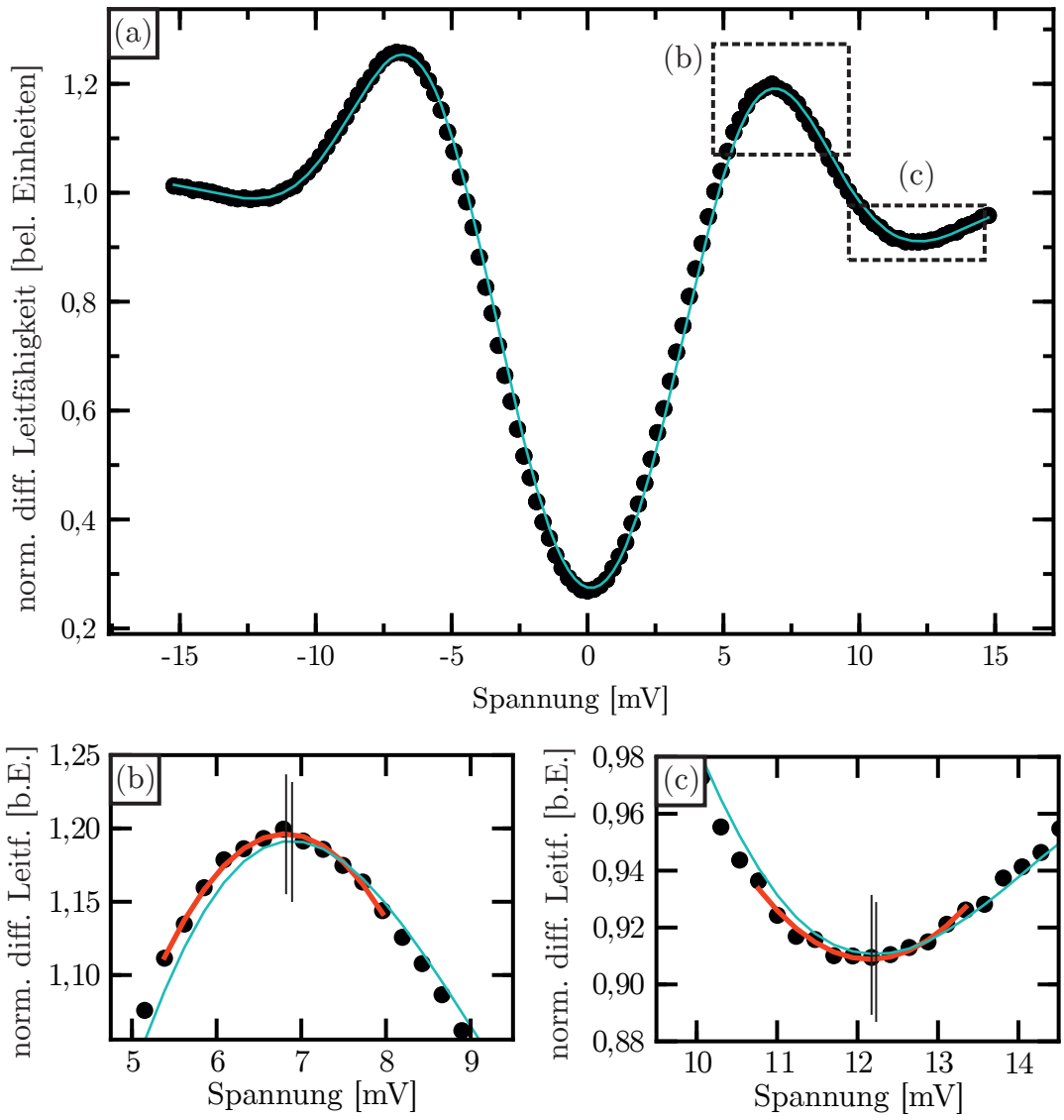

Abbildung A.1.: Näherung der Extrema in einem 6 K Spektrum. (a) Tunnelspektrum mit angewandter Blackman-Fensterfunktion (blaue Linie). (b,c) Die rote Linie zeigt das Näherungsergebnis der Parabel. Das Maximum der Fenster-Funktion und der parabolischen Näherung sind durch senkrechte schwarze Linien gekennzeichnet.

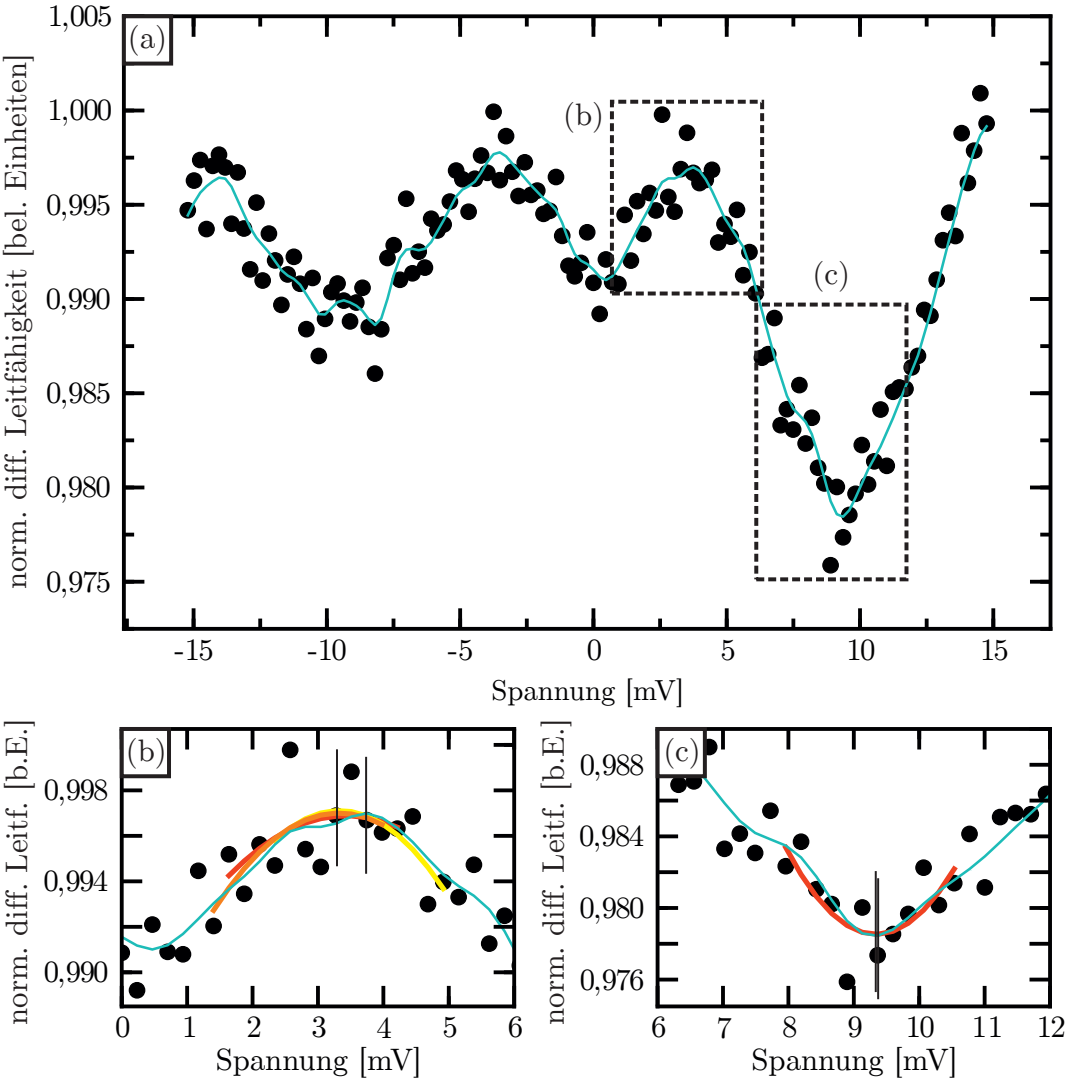

Abbildung A.2.: Näherung der Extrema in einem 17 K Spektrum. (a) Tunnelspektrum mit angewandter Blackman-Fensterfunktion (blaue Linie). (b) Aufgrund der starken Streuung der Messwerte ergeben sich trotz Blackman-Fensterfunktion mehrere Maxima im Bereich des Kohärenzpeaks und damit mehrere Anfangsbedingungen für die parabolische Näherung. Die Ergebnisse der parabolischen Näherung (rote, orangene und gelbe Linie) zeigen ungeachtet dessen eine sehr gute Übereinstimmung. Ein Maximum der Fenster-Funktion und das der parabolischen Näherung sind durch senkrechte schwarze Linien gekennzeichnet. (c) Näherungsergebnis für das Minimum bei 9,5 mV.

B

Winkelabhängige Näherung eines Flussschlauchs

Bei der winkelabhängigen Näherung eines Flussschlauchs ist mit besonderer Sorgfalt vorzugehen, insbesondere dann, wenn aus den Näherungsergebnissen auf eine Anisotropie der Kohärenzlänge und damit auf den supraleitenden Ordnungsparameter geschlossen werden soll.

Wie in Kapitel 5.5.1 gezeigt, ist die winkelabhängige Analyse der Kohärenzlänge eine wichtige Methode zur Untersuchung der Isotropie der Supraleitung. Bei der Analyse ist Sorgfalt geboten, da die Symmetrie des Näherungsergebnisses von der Position der Näherung abhängt. Abbildung B.1 macht diese Abhängigkeit deutlich. Sie zeigt in (a) die differentielle Leitfähigkeit bei E_{F} sowie zwei mögliche Näherungsbereiche in Form von Kreisen. Das Zentrum des durchgehenden Kreises stimmt mit dem Zentrum des darunterliegenden Flussschlauchs überein, wogegen der gestrichelte Kreis einen leichten Versatz (weißer Pfeil) gegenüber dem Flussschlauch-Zentrum besitzt. Die aus diesem Versatz resultierenden Unterschiede im Näherungsergebnis sind in Abbildung B.1(b) und B.1(c) dargestellt. Ersteres zeigt die bereits in Abschnitt 5.5.1 präsentierten Daten und dient lediglich als Vergleich. Der Versatz des Zentrums hat erhebliche Auswirkungen auf das Näherungsergebnis. Er verursacht eine sinusartige Modulation der Kohärenzlänge im gesamten Bereich von 0 bis 2π. Diese Variation tritt immer auf, wenn das Flussschlauch-Zentrum und das Zentrum des Näherungsbereichs nicht übereinstimmen.

Es wird damit deutlich, wie wichtig die exakte Bestimmung des Flussschlauch-Zentrums ist. Die bevorzugte Methode hierfür ist ein 2D-Näherungsverfahren. Allerdings ist dies im hier vorliegenden Fall nicht anwendbar, da die Defekte nahe des Flussschlauchs die Näherung beeinflussen und damit den genäherten Ort des Flussschlauch-Zentrums verfälschen.

Die Bestimmung des Flussschlauch-Zentrums wurde daher per Hand an der differentiellen Leitfähigkeit bei E_{F} durchgeführt.

Näherungsverfahren

Für die Näherung der Kohärenzlänge wurde der Ausdruck $A - B\tanh^2\left(\frac{r}{\xi_{GL}}\right)$ verwendet und mit der Methode des kleinsten Quadrates [274] an die Messdaten angepasst. Der Fehler der Näherung wird im Normalfall durch die Standardabweichung zwischen Messdaten und Näherung bestimmt (siehe Liste A.2, Zeile 11). Dies ist für die meisten Anwendungen ausreichend, allerdings lassen sich aus dem so bestimmten Fehler nicht die Fehler der einzelnen Näherungsparameter ermitteln.
Für die Näherung der Kohärenzlänge ξ_{GL} wird aber genau dies benötigt. Um den Fehler für ξ_{GL} zu erhalten, wird zunächst $\tilde{\chi}$ ($reduced_chi$, Liste B.1, Zeile 4) berechnet und dieses anschließend mit der kovarianten Matrix der Näherungsroutine multipliziert (Liste B.1, Zeile 7). Die kovariante Matrix beschreibt die Korrelation der einzelnen Näherungsparameter. Sie besitzt die Struktur $N \times N$, wobei N durch die Anzahl der Näherungsparameter bestimmt ist. Die Diagonalelemente dieser Matrix beschreiben die Korrelation der Näherungsparameter mit sich selbst und besitzen durch die Multiplikation mit $\tilde{\chi}$ die Dimension eines Fehlers. Um nun die Standardabweichung der einzelnen Näherungsparameter zu erhalten, muss lediglich die Wurzel des entsprechenden Diagonalelements berechnet werden (Liste B.1, Zeile 13). Der so erhaltene Fehler ($error[1]$) ermöglicht zusammen mit der Kohärenzlänge ($p1[1]$) eine quantitative und qualitative Aussage über das Näherungsverfahren.

Liste B.1: Quellcode für Methode des kleinsten Quadrates mit Fehler der Näherungskoeffizienten

```
1  def fit_tanh_with_errors(x,y1):
2          def error_function(data, fitted_data, num_parameter, covar_matrix):
3                  reduced_chi = ((fitted_data-data)**2).sum() / (len(data) - num_parameter)
4                                  # Verwendung des reduzierten chi-Quadrates
5                  try:
6                          covar = covar_matrix * reduced_chi  # Berechnung der Fehler
7                  except:
8                          covar = sp.zeros((3,3))
9                          print 'Error Fit, no covar possible, wrong std_error'
10
11                 std_error = sp.array([sp.sqrt(covar[i, i]) for i in range(num_parameter)])
12                                 # Berechnung der Fehler der Naeherungs-Parameter
13                 return std_error
14         p0 = [0, 1,0]           # Startbedingungen
15         fitfunc = lambda p, x: p[0]*(sp.tanh(x/p[1]))**2 +p[2]
16         errfunc = lambda p, x, y: fitfunc(p,x)-y
17         p1, covar_res, info, errmsg, ier =
18                                 scipy.optimize.leastsq(errfunc, p0[:], args=(x,y1), full_output=1)
19                                 # Methode des kleinsten Quadrates
20         y_result = fitfunc(p1, x)
21         error = error_function(y1,y_result, len(p0), covar_res)
22         return x, y_result, p1, error
```

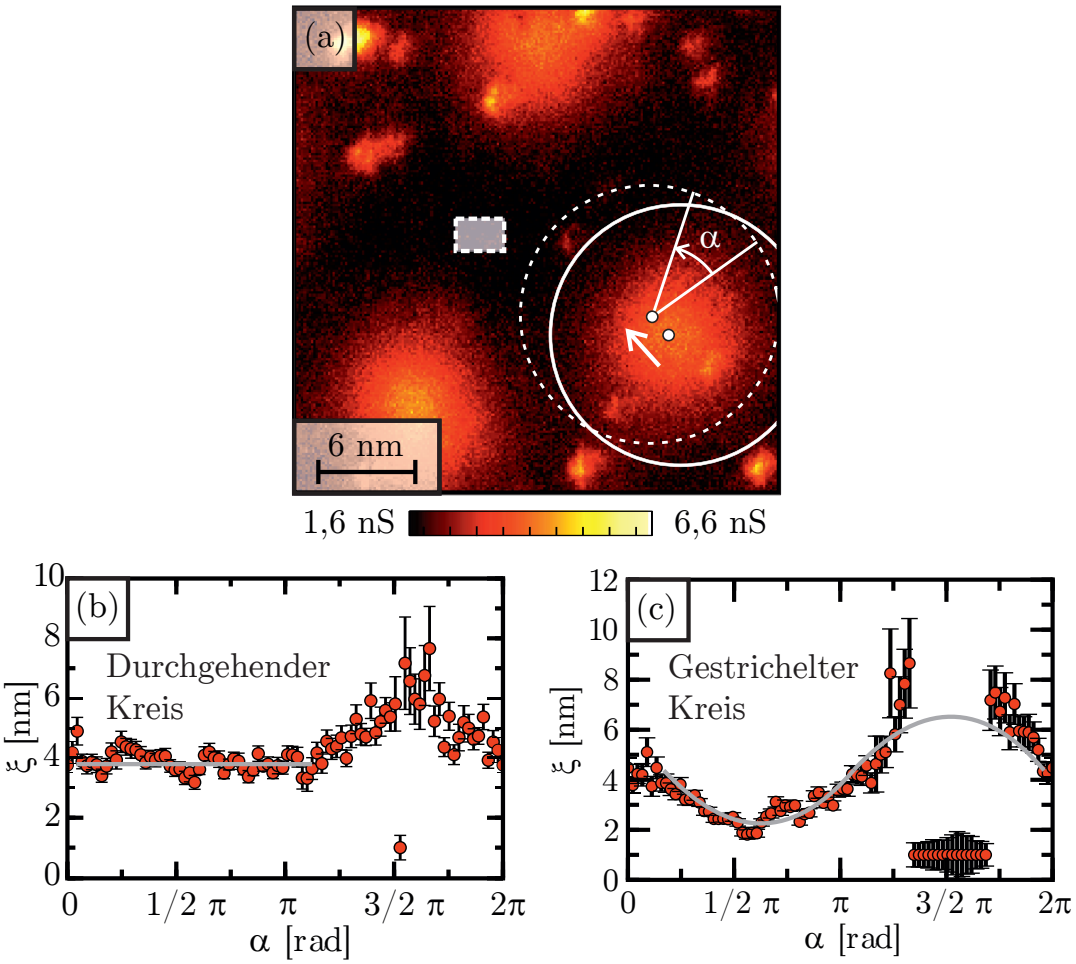

Abbildung B.1.: Beispiel für die Zentrumabhängigkeit der ξ_{GL}-Näherung. (a) Differentielle Leitfähigkeit bei E_{F} (siehe Abbildung 5.15). Die beiden Kreise repräsentieren den Bereich der Näherungsergebnisse. Bei dem durchgängigen Kreis stimmt das Flussschlauch-Zentrum mit dem Zentrum des Näherungs-Kreises überein. Das Zentrum des gestrichelten Kreises besitzt einen Versatz gegenüber dem Zentrum des Flussschlauchs. (b) Näherungsergebnis für den durchgängigen Kreis in (a). Das Näherungsergebnis zwischen 0 und π ist weitestgehend konstant (graue Linie). Zwischen π und 2π ist der Einfluss der im Flussschlauch befindlichen Defekte erkennbar. (c) Näherungsergebnis für den gestrichelten Kreis in (a). Das Näherungsergebnis zeigt eine sinusförmige Modulation (graue Linie). Die Näherung um $3/2\pi$ liefert aufgrund der Verschiebung und der Defekte ein verfälschtes Ergebnis.

Literaturverzeichnis

[1] H. Kamerlingh-Onnes, Leiden Commun. **120b, 122b, 124b** (1911).

[2] J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).

[3] B. Aune, R. Bandelmann, D. Bloess, B. Bonin, A. Bosotti, M. Champion, C. Crawford, G. Deppe, B. Dwersteg, D. A. Edwards, H. T. Edwards, M. Ferrario, M. Fouaidy, P.-D. Gall, A. Gamp, A. Gössel, J. Graber, D. Hubert, M. Hüning, M. Juillard, T. Junquera, H. Kaiser, G. Kreps, M. Kuchnir, R. Lange, M. Leenen, M. Liepe, L. Lilje, A. Matheisen, W.-D. Möller, A. Mosnier, H. Padamsee, C. Pagani, M. Pekeler, H.-B. Peters, O. Peters, D. Proch, K. Rehlich, D. Reschke, H. Safa, T. Schilcher, P. Schmüser, J. Sekutowicz, S. Simrock, W. Singer, M. Tigner, D. Trines, K. Twarowski, G. Weichert, J. Weisend, J. Wojtkiewicz, S. Wolff und K. Zapfe, Phys. Rev. ST Accel. Beams **3**, 092001 (2000).

[4] J. Clarke und A. Braginski, *The SQUID Handbook: Fundamentals and technology of SQUIDS and SQUID systems*, The SQUID Handbook: Fundamentals and Technology of SQUIDs and SQUID Systems, Wiley-VCH, 2004.

[5] H. Riemersma, J. K. Hulm, A. J. Venturino und B. S. Chandrasekhar, Journal of Applied Physics **33**, 3499 (1962).

[6] *American Superconductor Superconductor Cable Systems.*

[7] S. Patel, High-temperature superconductor technology stepped up, Technischer bericht, powermag.com, 2012.

[8] *Nexans commissions in Germany the world's first superconducting fault current limiter to protect a power plant's internal power supply.*

[9] R. Fair, C. Lewis, J. Eugene und M. Ingles, Journal of Physics: Conference Series **234**, 032008 (2010).

[10] G.-i. Oya und E. Saur, Journal of Low Temperature Physics **34**, 569 (1979).

[11] P. Chaudhari, R. H. Koch, R. B. Laibowitz, T. R. McGuire und R. J. Gambino, Phys. Rev. Lett. **58**, 2684 (1987).

[12] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya und H. Hosono, Journal of the American Chemical Society **128**, 10012 (2006), PMID: 16881620.

[13] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).

[14] J. Wiebe, A. Wachowiak, F. Meier, D. Haude, T. Foster, M. Morgenstern und R. Wiesendanger, Review of Scientific Instruments **75**, 4871 (2004).

[15] J. G. A. Dubois, J. W. Gerritsen, J. G. H. Hermsen und H. van Kempen, Review of Scientific Instruments **66**, 4146 (1995).

[16] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 5/2*, Springer Verlag, 2006, 6. Auflage.

[17] T. Hänke, *A new variable-temperature scanning tunneling microscope and temperature-dependent spin-polarized scanning tunneling spectroscopy on the Cr(001) surface*, Dissertation, Universität Hamburg, Fachbereich Physik, 2005.

[18] D. Baumann, *Aufbau eines ultrahochauflösenden Tieftemperatur- Rastertunnelmikroskops*, mbv, Mensch-und-Buch-Verlag, 2011.

[19] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961).

[20] J. Tersoff und D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983).

[21] J. Tersoff und D. R. Hamann, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).

[22] C. J. Chen, Phys. Rev. Lett. **65**, 448 (1990).

[23] C. J. Chen, Journal of Vacuum Science Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **9**, 44 (1991).

[24] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy - Methods and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge [u.a.], 1994.

[25] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press, 2008.

[26] S. R. Systems, *About Lock-In Amplifiers, http://www.thinksrs.com/downloads/PDFs/ApplicationNotes/AboutLIAs.pdf.*

[27] D.Haude, *Rastertunnelsp ektroskopie auf der InAs(110)-Oberfläche: Untersuchungen an drei-, zwei- und nulldimensionalen Elektronensystemen im Magnetfeld*, Dissertation, Universität Hamburg, 2005.

[28] J. Klein, A. Léger, M. Belin, D. Défourneau und M. J. L. Sangster, Phys. Rev. B **7**, 2336 (1973).

[29] H. Kambara, T. Matsui, Y. Niimi und H. Fukuyama, Review of Scientific Instruments **78**, (2007).

[30] S. C. White, U. R. Singh und P. Wahl, Review of Scientific Instruments **82**, 113708 (2011).

[31] A. Kamlapure, G. Saraswat, S. C. Ganguli, V. Bagwe, P. Raychaudhuri und S. P. Pai, Review of Scientific Instruments **84**, (2013).

[32] J. E. Hoffman, *A Search for Alternative Electronic Order in the High Temperature Superconductor* $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ *by Scanning Tunneling Microscopy*, Dissertation, University of California, Berkely, 2003.

[33] R. Wiesendanger, Rev. Mod. Phys. **81**, 1495 (2009).

[34] M. Scheffler, 1.5 monolayer fe on w(110), Dissertation in Vorbereitung.

[35] R. Schlegel, T. Hänke, D. Baumann, M. Kaiser, P. K. Nag, R. Voigtländer, D. Lindackers, B. Büchner und C. Hess, Review of Scientific Instruments **85**, 013706 (2014).

[36] R. Schlegel, *Aufbau und Inbetriebnahme eines Eintauch-Rastertunnelmikroskopes*, Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, 2010.

[37] S. H. Pan, *Piezo-electric motor, International Patent Publication Number WO 93/19494, International Bureau, World Intellectual Property Organization*, 1993.

[38] B. L. Brandt, D. W. Liu und L. G. Rubin, Review of Scientific Instruments **70**, 104 (1999).

[39] J. J. R. Arthur, Journal of Applied Physics **39**, 4032 (1968).

[40] R. A. Hughes, Y. Lu, T. Timusk und J. S. Preston, Applied Physics Letters **58**, 762 (1991).

[41] P. Bedrossian und T. Klitsner, Phys. Rev. B **44**, 13783 (1991).

[42] Epoxy Technology, Inc., 14 Fortune Drive, Billerica, MA 01821-3972, *Epotek H20E epoxy glue.*

[43] K. Jousten, *Wutz Handbuch Vakuumtechnik*, Vieweg, 9. Auflage, 2006.

[44] BILZ Vibration Technology AG, BILZ Vibration Technology AG , Böblinger Straße 25, D-71229 Leonberg, *Bilz Biair Membran air springs.*

[45] W. Meissner und R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften **21**, 787 (1933).

[46] F. London und H. London, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences **149**, 71 (1935).

[47] V. L. Ginzburg und L. D. Landau, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. **20**, 1064 (1950).

[48] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, Dover books on physics and chemistry, Dover Publications, 2nd. Auflage, 2004.

[49] W. Buckel und R. Kleiner, *Superconductivity: Fundamentals and Applications*, Physics textbook, Wiley, 2008.

[50] A. A. Abrikosov, Soviet Physics JETP **5**, 1174 (1957).

[51] H. F. Hess, R. B. Robinson, R. C. Dynes, J. M. Valles und J. V. Waszczak, Phys. Rev. Lett. **62**, 214 (1989).

[52] T. Sekitani, N. Miura, S. Ikeda, Y. Matsuda und Y. Shiohara, Physica B: Condensed Matter **346–347**, 319 (2004), Proceedings of the 7th International Symposium on Research in High Magnetic Fields.

[53] J. Bardeen, R. Kümmel, A. E. Jacobs und L. Tewordt, Phys. Rev. **187**, 556 (1969).

[54] C. Caroli, P. D. Gennes und J. Matricon, Physics Letters **9**, 307 (1964).

[55] J. D. Shore, M. Huang, A. T. Dorsey und J. P. Sethna, Phys. Rev. Lett. **62**, 3089 (1989).

[56] F. m. c. Gygi und M. Schlüter, Phys. Rev. B **43**, 7609 (1991).

[57] H. Meissner, Phys. Rev. **117**, 672 (1960).

[58] S.Sykora, Private communication.

[59] L. N. Cooper, Phys. Rev. **104**, 1189 (1956).

[60] H. Fröhlich, Phys. Rev. **79**, 845 (1950).

[61] E. Wolf, *Principles of Electron Tunneling Spectroscopy: Second Edition*, International Series of Monographs on Physics, OUP Oxford, 2011.

[62] G. Eliashberg, Soviet Physics JETP **11**, 696 (1960).

[63] D. J. Scalapino, J. R. Schrieffer und J. W. Wilkins, Phys. Rev. **148**, 263 (1966).

[64] E. L. Wolf, J. Zasadzinski, G. B. Arnold, D. F. Moore, J. M. Rowell und M. R. Beasley, Phys. Rev. B **22**, 1214 (1980).

[65] M. Sigrist, Introduction to unconventional superconductivity, Theoretische Physik, ETH-Hönggerberg, 8093 Zürich, Switzerland.

[66] I. I. Mazin, Nature **464**, 183 (2010).

[67] O. Fischer, M. Kugler, I. Maggio-Aprile, C. Berthod und C. Renner, Rev. Mod. Phys. **79**, 353 (2007).

[68] D. J. Van Harlingen, Rev. Mod. Phys. **67**, 515 (1995).

[69] C. C. Tsuei und J. R. Kirtley, Rev. Mod. Phys. **72**, 969 (2000).

[70] Y. Wang, T. Plackowski und A. Junod, Physica C: Superconductivity **355**, 179 (2001).

[71] I. Mazin und V. Antropov, Physica C: Superconductivity **385**, 49 (2003).

[72] P. Martinez-Samper, J. Rodrigo, G. Rubio-Bollinger, H. Suderow, S. Vieira, S. Lee und S. Tajima, Physica C: Superconductivity **385**, 233 (2003).

[73] T. Hanaguri, S. Niitaka, K. Kuroki und H. Takagi, Science **328**, 474 (2010).

[74] S. V. Borisenko, V. B. Zabolotnyy, A. A. Kordyuk, D. V. Evtushinsky, T. K. Kim, I. V. Morozov, R. Follath und B. Büchner, Symmetry **4**, 251 (2012).

[75] J. Jang, D. G. Ferguson, V. Vakaryuk, R. Budakian, S. B. Chung, P. M. Goldbart und Y. Maeno, Science **331**, 186 (2011).

[76] T. Hänke, S. Sykora, R. Schlegel, D. Baumann, L. Harnagea, S. Wurmehl, M. Daghofer, B. Büchner, J. van den Brink und C. Hess, Phys. Rev. Lett. **108**, 127001 (2012).

[77] C. Hess, S. Sykora, T. Hänke, R. Schlegel, D. Baumann, V. B. Zabolotnyy, L. Harnagea, S. Wurmehl, J. van den Brink und B. Büchner, Phys. Rev. Lett. **110**, 017006 (2013).

[78] C. Kallin, Reports on Progress in Physics **75**, 042501 (2012).

[79] M. Sigrist, Progress of Theoretical Physics Supplement **160**, 1 (2005).

[80] A. P. Mackenzie und Y. Maeno, Rev. Mod. Phys. **75**, 657 (2003).

[81] A. V. Balatsky, I. Vekhter und J.-X. Zhu, Rev. Mod. Phys. **78**, 373 (2006).

[82] N. Ashcroft und N. Mermin, *Festkörperphysik*, Oldenbourg, 2007.

[83] J. Kondo, Progress of Theoretical Physics **32**, 37 (1964).

[84] W. J. de Haas, J. H. de Boer und G. J. van de Berg, Physica (Utrecht) **1**, 1115 (1934).

[85] A. Zhao, Q. Li, L. Chen, H. Xiang, W. Wang, S. Pan, B. Wang, X. Xiao, J. Yang, J. G. Hou und Q. Zhu, Science **309**, 1542 (2005).

[86] J.-M. Jancu, J.-C. Girard, M. O. Nestoklon, A. Lemaître, F. Glas, Z. Z. Wang und P. Voisin, Phys. Rev. Lett. **101**, 196801 (2008).

[87] A. Yazdani, B. A. Jones, C. P. Lutz, M. F. Crommie und D. M. Eigler, Science **275**, 1767 (1997).

[88] A. Yazdani, C. M. Howald, C. P. Lutz, A. Kapitulnik und D. M. Eigler, Phys. Rev. Lett. **83**, 176 (1999).

[89] S. H. Pan, E. W. Hudson, K. M. Lang, H. Eisaki, S. Uchida und J. C. Davis, Nature **403**, 746 (2000).

[90] P. Anderson, Journal of Physics and Chemistry of Solids **11**, 26 (1959).

[91] A. W. Overhauser und L. L. Daemen, Phys. Rev. Lett. **62**, 1691 (1989).

[92] H. F. Hess, R. B. Robinson und J. V. Waszczak, Phys. Rev. Lett. **64**, 2711 (1990).

[93] T. Hanaguri, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, Y. Mazaki, Y. Uwatoko und H. Takagi, Phys. Rev. B **85**, 214505 (2012).

[94] B. T. Matthias, T. H. Geballe und V. B. Compton, Rev. Mod. Phys. **35**, 1 (1963).

[95] C. Buzea und K. Robbie, Superconductor Science and Technology **18**, R1 (2005).

[96] J. Eisenstein, Rev. Mod. Phys. **26**, 277 (1954).

[97] B. W. Roberts, IV Progress in Cryogenics , 160 (1964).

[98] J. Muller, Reports on Progress in Physics **43**, 641 (1980).

[99] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz und H. Schäfer, Phys. Rev. Lett. **43**, 1892 (1979).

[100] A. Amato, Rev. Mod. Phys. **69**, 1119 (1997).

[101] R. H. Heffner und M. R. Norman, Comments Condens. Matter Phys. **17**, 361 (1996).

[102] C. Pfleiderer, Rev. Mod. Phys. **81**, 1551 (2009).

[103] T. Skoskiewicz, Physica status solidi (a) **11**, K123 (1972).

[104] B. Stritzker, Zeitschrift für Physik **268**, 261 (1974).

[105] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani und J. Akimitsu, Nature **410**, 63 (2001).

[106] D. Jérome, A. Mazaud, M. Ribault und K. Bechgaard, Comptes Rendus Hebdomadaires des Seeances del Academie des Science Serie B **290**, 27 (1980).

[107] G. Saito, H. Yamochi, T. Nakamura, T. Komatsu, M. Nakashima, H. Mori und K. Oshima, Physica B: Condensed Matter **169**, 372 (1991).

[108] R. Mitsuhashi, Y. Suzuki, Y. Yamanari, H. Mitamura, T. Kambe, N. Ikeda, H. Okamoto, A. Fujiwara, M. Yamaji, N. Kawasaki, Y. Maniwa und Y. Kubozono, Nature **464**, 76 (2010).

[109] A. Hebard, M. Rosseinsky, R. Haddon, D. Murphy, S. Glarum, T. Palstra, A. Ramirez und A. Kortan, Nature **350**, 600 (1991).

[110] A. Y. Ganin, Y. Takabayashi, Y. Z. Khimyak, S. Margadonna, A. Tamai, M. J. Rosseinsky und K. Prassides, Nature Mater **7**, 367 (2008).

[111] A. Y. Ganin, Y. Takabayashi, P. Jeglic, D. Arcon, A. Potocnik, P. J. Baker, Y. Ohishi, M. T. McDonald, M. D. Tzirakis, A. McLennan, G. R. Darling, M. Takata, M. J. Rosseinsky und K. Prassides, Nature **466**, 221 (2010).

[112] F. Roth, *Electronic structure of selected aromatic hydrocarbon systems investigated with electron energy-loss spectroscopy*, Dissertation, Technische Universität Dresden, 2013.

[113] J. Bednorz und K. Müller, Zeitschrift für Physik B Condensed Matter **64**, 189 (1986).

[114] A. Damascelli, D. Lu und Z.-X. Shen, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **117–118**, 165 (2001), Strongly correlated systems.

[115] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang und C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987).

[116] C. E. Gough, M. S. Colclough, E. M. Forgan, R. G. Jordan, M. Keene, C. M. Muirhead, A. I. M. Rae, N. Thomas, J. S. Abell und S. Sutton, Nature **326**, 855 (1987).

[117] P. Monthoux, A. V. Balatsky und D. Pines, Phys. Rev. Lett. **67**, 3448 (1991).

[118] E. Demler, S. Sachdev und Y. Zhang, Phys. Rev. Lett. **87**, 067202 (2001).

[119] I. Eremin und D. Manske, Low Temperature Physics **32**, 519 (2006).

[120] B. Lake, H. M. Ronnow, N. B. Christensen, G. Aeppli, K. Lefmann, D. F. McMorrow, P. Vorderwisch, P. Smeibidl, N. Mangkorntong, T. Sasagawa, M. Nohara, H. Takagi und T. E. Mason, Nature **415**, 299 (2002).

[121] D. Haug, V. Hinkov, Y. Sidis, P. Bourges, N. B. Christensen, A. Ivanov, T. Keller, C. T. Lin und B. Keimer, New Journal of Physics **12**, 105006 (2010).

[122] S. E. Barrett, J. A. Martindale, D. J. Durand, C. H. Pennington, C. P. Slichter, T. A. Friedmann, J. P. Rice und D. M. Ginsberg, Phys. Rev. Lett. **66**, 108 (1991).

[123] H. Kotegawa, Y. Tokunaga, Y. Araki, G.-q. Zheng, Y. Kitaoka, K. Tokiwa, K. Ito, T. Watanabe, A. Iyo, Y. Tanaka und H. Ihara, Phys. Rev. B **69**, 014501 (2004).

[124] Y. Ando, S. Komiya, K. Segawa, S. Ono und Y. Kurita, Phys. Rev. Lett. **93**, 267001 (2004).

[125] L. Pintschovius, Physica status solidi (b) **242**, 30 (2005).

[126] H. Iwasawa, J. F. Douglas, K. Sato, T. Masui, Y. Yoshida, Z. Sun, H. Eisaki, H. Bando, A. Ino, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, S. Tajima, S. Uchida, T. Saitoh, D. S. Dessau und Y. Aiura, Phys. Rev. Lett. **101**, 157005 (2008).

[127] A. Alexandrov und N. Mott, *High Temperature Superconductors And Other Superfluids*, Taylor & Francis, 1994.

[128] D. Ginsberg, *Physical Properties of High Temperature Superconductors IV*, Physical properties of high temperature superconductors, World Scientific, 1994.

[129] K. M. Shen, F. Ronning, D. H. Lu, W. S. Lee, N. J. C. Ingle, W. Meevasana, F. Baumberger, A. Damascelli, N. P. Armitage, L. L. Miller, Y. Kohsaka, M. Azuma, M. Takano, H. Takagi und Z.-X. Shen, Phys. Rev. Lett. **93**, 267002 (2004).

[130] O. Gunnarsson und O. Rösch, Journal of Physics: Condensed Matter **20**, 043201 (2008).

[131] A. S. Mishchenko, N. Nagaosa, Z.-X. Shen, G. De Filippis, V. Cataudella, T. P. Devereaux, C. Bernhard, K. W. Kim und J. Zaanen, Phys. Rev. Lett. **100**, 166401 (2008).

[132] A. Lanzara, P. V. Bogdanov, X. J. Zhou, S. A. Kellar, D. L. Feng, E. D. Lu, T. Yoshida, H. Eisaki, A. Fujimori, K. Kishio, J.-I. Shimoyama, T. Noda, S. Uchida, Z. Hussain und Z.-X. Shen, Nature **412**, 510 (2001).

[133] J. Lee, K. Fujita, K. McElroy, J. A. Slezak, M. Wang, Y. Aiura, H. Bando, M. Ishikado, T. Masui, J.-X. Zhu, A. V. Balatsky, H. Eisaki, S. Uchida und J. C. Davis, Nature **442**, 546 (2006).

[134] T. Dahm, Phys. Rev. B **61**, 6381 (2000).

[135] M. Eschrig, Advances in Physics **55**, 47 (2006).

[136] T. Dahm, V. Hinkov, S. V. Borisenko, A. A. Kordyuk, V. B. Zabolotnyy, J. Fink, B. Buchner, D. J. Scalapino, W. Hanke und B. Keimer, Nature Phys **5**, 217 (2009).

[137] D. Manske, *Theory of Unconventional Superconductors: Cooper-Pairing Mediated by Spin Excitations*, Nummer Nr. 202 in Physics and Astronomy Online Library, Springer, 2004.

[138] D. A. Wollman, D. J. Van Harlingen, W. C. Lee, D. M. Ginsberg und A. J. Leggett, Phys. Rev. Lett. **71**, 2134 (1993).

[139] D. Manske und K. H. Bennemann, Advances in Solid State Physics **42**, 319 (2002).

[140] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano und H. Hosono, Journal of the American Chemical Society **130**, 3296 (2008).

[141] H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano und H. Hosono, Nature **453**, 376 (2008).

[142] C. Wang, L. Li, S. Chi, Z. Zhu, Z. Ren, Y. Li, Y. Wang, X. Lin, Y. Luo, S. Jiang, X. Xu, G. Cao und Z. Xu, EPL (Europhysics Letters) **83**, 67006 (2008).

[143] N. Takeshita, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito und T. Ito, Journal of the Physical Society of Japan **77**, 075003 (2008).

[144] D. C. Johnston, Advances in Physics **59**, 803 (2010).

[145] B. I. Zimmer, W. Jeitschko, J. H. Albering, R. Glaum und M. Reehuis, Journal of Alloys and Compounds **229**, 238 (1995).

[146] J. H. Tapp, Z. Tang, B. Lv, K. Sasmal, B. Lorenz, P. C. W. Chu und A. M. Guloy, Phys. Rev. B **78**, 060505 (2008).

[147] M. J. Pitcher, D. R. Parker, P. Adamson, S. J. C. Herkelrath, A. T. Boothroyd, R. M. Ibberson, M. Brunelli und S. J. Clarke, Chem. Commun. , 5918 (2008).

[148] M. Rotter, M. Tegel und D. Johrendt, Phys. Rev. Lett. **101**, 107006 (2008).

[149] B. Keimer, N. Belk, R. J. Birgeneau, A. Cassanho, C. Y. Chen, M. Greven, M. A. Kastner, A. Aharony, Y. Endoh, R. W. Erwin und G. Shirane, Phys. Rev. B **46**, 14034 (1992).

[150] A. B. Vorontsov, M. G. Vavilov und A. V. Chubukov, Phys. Rev. B **81**, 174538 (2010).

[151] R. M. Fernandes und J. Schmalian, Phys. Rev. B **82**, 014521 (2010).

[152] Y. Laplace, J. Bobroff, F. Rullier-Albenque, D. Colson und A. Forget, Phys. Rev. B **80**, 140501 (2009).

[153] T. Iye, Y. Nakai, S. Kitagawa, K. Ishida, S. Kasahara, T. Shibauchi, Y. Matsuda und T. Terashima, Journal of the Physical Society of Japan **81**, 033701 (2012).

[154] R. M. Fernandes, S. Maiti, P. Wölfle und A. V. Chubukov, Phys. Rev. Lett. **111**, 057001 (2013).

[155] H. Luetkens, H. H. Klauss, M. Kraken, F. J. Litterst, T. Dellmann, R. Klingeler, C. Hess, R. Khasanov, A. Amato, C. Baines, M. Kosmala, O. J. Schumann, M. Braden, J. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J. Werner und B. Buechner, Nature Mater. **8**, 305 (2009).

[156] S. Nandi, M. G. Kim, A. Kreyssig, R. M. Fernandes, D. K. Pratt, A. Thaler, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, J. Schmalian, R. J. McQueeney und A. I. Goldman, Phys. Rev. Lett. **104**, 057006 (2010).

[157] D. V. Evtushinsky, D. S. Inosov, V. B. Zabolotnyy, A. Koitzsch, M. Knupfer, B. Büchner, M. S. Viazovska, G. L. Sun, V. Hinkov, A. V. Boris, C. T. Lin, B. Keimer, A. Varykhalov, A. A. Kordyuk und S. V. Borisenko, Phys. Rev. B **79**, 054517 (2009).

[158] H. Ding, P. Richard, K. Nakayama, K. Sugawara, T. Arakane, Y. Sekiba, A. Takayama, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, Z. Wang, X. Dai, Z. Fang, G. F. Chen, J. L. Luo und N. L. Wang, EPL (Europhysics Letters) **83**, 47001 (2008).

[159] E. van Heumen, J. Vuorinen, K. Koepernik, F. Massee, Y. Huang, M. Shi, J. Klei, J. Goedkoop, M. Lindroos, J. van den Brink und M. S. Golden, Phys. Rev. Lett. **106**, 027002 (2011).

[160] D. Lu, M. Yi, S.-K. Mo, J. Analytis, J.-H. Chu, A. Erickson, D. Singh, Z. Hussain, T. Geballe, I. Fisher und Z.-X. Shen, Physica C: Superconductivity **469**, 452 (2009), Superconductivity in Iron-Pnictides.

[161] C. Liu, Y. Lee, A. D. Palczewski, J.-Q. Yan, T. Kondo, B. N. Harmon, R. W. McCallum, T. A. Lograsso und A. Kaminski, Phys. Rev. B **82**, 075135 (2010).

[162] D. J. Singh, Phys. Rev. B **78**, 094511 (2008).

[163] I. Mazin und J. Schmalian, Physica C: Superconductivity **469**, 614 (2009), <ce:title>Superconductivity in Iron-Pnictides</ce:title>.

[164] A. A. Kordyuk, V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, A. N. Yaresko, B. Büchner und S. V. Borisenko, J. Supercond. Nov. Magn. **26**, 2837 (2013).

[165] M. M. Korshunov und I. Eremin, Phys. Rev. B **78**, 140509 (2008).

[166] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford: Clarendon Press, 1955.

[167] G. Grüner, Rev. Mod. Phys. **60**, 1129 (1988).

[168] R. Osborn, S. Rosenkranz, E. Goremychkin und A. Christianson, Physica C: Superconductivity **469**, 498 (2009), Superconductivity in Iron-Pnictides.

[169] A. D. Christianson, E. A. Goremychkin, R. Osborn, S. Rosenkranz, M. D. Lumsden, C. D. Malliakas, I. S. Todorov, H. Claus, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, R. I. Bewley und T. Guidi, Nature **456**, 930 (2008).

[170] D. S. Inosov, J. T. Park, P. Bourges, D. L. Sun, Y. Sidis, A. Schneidewind, K. Hradil, D. Haug, C. T. Lin, B. Keimer und V. Hinkov, Nature Phys **6**, 178 (2010).

[171] F.-C. Hsu, J.-Y. Luo, K.-W. Yeh, T.-K. Chen, T.-W. Huang, P. M. Wu, Y.-C. Lee, Y.-L. Huang, Y.-Y. Chu, D.-C. Yan und M.-K. Wu, Proceedings of the National Academy of Sciences **105**, 14262 (2008).

[172] B. C. Sales, A. S. Sefat, M. A. McGuire, R. Y. Jin, D. Mandrus und Y. Mozharivskyj, Phys. Rev. B **79**, 094521 (2009).

[173] K. W. Yeh, C. T. Ke, T. W. Huang, T. K. Chen, Y. L. Huang, P. M. Wu und M. K. Wu, Crystal Growth & Design **9**, 4847 (2009).

[174] H. Okamoto, Journal of Phase Equilibria **12**, 383 (1991).

[175] J. I. Gorina, G. A. Kaluzhnaya, M. V. Golubkov, V. V. Rodin, N. N. Sentjurina und S. G. Chernook, Crystallography Reports **57**, 585 (2012).

[176] F. Massee, S. de Jong, Y. Huang, J. Kaas, E. van Heumen, J. B. Goedkoop und M. S. Golden, Phys. Rev. B **80**, 140507 (2009).

[177] I. Fridman, K.-W. Yeh, M.-K. Wu und J. Wei, Journal of Physics and Chemistry of Solids **72**, 483 (2011), Spectroscopies in Novel Superconductors 2010.

[178] X. He, G. Li, J. Zhang, A. B. Karki, R. Jin, B. C. Sales, A. S. Sefat, M. A. McGuire, D. Mandrus und E. W. Plummer, Phys. Rev. B **83**, 220502 (2011).

[179] T. Kato, Y. Mizuguchi, H. Nakamura, T. Machida, H. Sakata und Y. Takano, Phys. Rev. B **80**, 180507 (2009).

[180] J. Ferber, K. Foyevtsova, R. Valentíund H. O. Jeschke, Phys. Rev. B **85**, 094505 (2012).

[181] K. Koepernik, S. Johnston, E. van Heumen, Y. Huang, J. Kaas, J. B. Goedkoop, M. S. Golden und J. van den Brink, Phys. Rev. Lett. **109**, 127001 (2012).

[182] C. Platt, R. Thomale und W. Hanke, Phys. Rev. B **84**, 235121 (2011).

[183] R. C. Dynes, V. Narayanamurti und J. P. Garno, Phys. Rev. Lett. **41**, 1509 (1978).

[184] C.-L. Song, Y.-L. Wang, Y.-P. Jiang, Z. Li, L. Wang, K. He, X. Chen, X.-C. Ma und Q.-K. Xue, Phys. Rev. B **84**, 020503 (2011).

[185] C.-L. Song, Y.-L. Wang, P. Cheng, Y.-P. Jiang, W. Li, T. Zhang, Z. Li, K. He, L. Wang, J.-F. Jia, H.-H. Hung, C. Wu, X. Ma, X. Chen und Q.-K. Xue, Science **332**, 1410 (2011).

[186] Z.-A. Ren, G.-C. Che, X.-L. Dong, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X.-L. Shen, Z.-C. Li, L.-L. Sun, F. Zhou und Z.-X. Zhao, EPL (Europhysics Letters) **83**, 17002 (2008).

[187] Y. Jia, P. Cheng, L. Fang, H. Luo, H. Yang, C. Ren, L. Shan, C. Gu und H.-H. Wen, Applied Physics Letters **93**, 032503 (2008).

[188] T. Kondo, A. F. Santander-Syro, O. Copie, C. Liu, M. E. Tillman, E. D. Mun, J. Schmalian, S. L. Bud'ko, M. A. Tanatar, P. C. Canfield und A. Kaminski, Phys. Rev. Lett. **101**, 147003 (2008).

[189] O. Millo, I. Asulin, O. Yuli, I. Felner, Z.-A. Ren, X.-L. Shen, G.-C. Che und Z.-X. Zhao, Phys. Rev. B **78**, 092505 (2008).

[190] M. H. Pan, X. B. He, G. R. Li, j. F. Wendelken, R. Jin, M. A. Sefat, A. S. McGuire, B. C. Sales, D. Mandrus und W. E. Plummer, arXiv , 0808.0895 (2008).

[191] J.-Q. Yan, S. Nandi, J. L. Zarestky, W. Tian, A. Kreyssig, B. Jensen, A. Kracher, K. W. Dennis, R. J. McQueeney, A. I. Goldman, R. W. McCallum und T. A. Lograsso, Applied Physics Letters **95**, 222504 (2009).

[192] Z. G. Chen, R. H. Yuan, T. Dong und N. L. Wang, Phys. Rev. B **81**, 100502 (2010).

[193] Y. Fasano, I. Maggio-Aprile, N. D. Zhigadlo, S. Katrych, J. Karpinski und O. Fischer, Phys. Rev. Lett. **105**, 167005 (2010).

[194] D. H. Lu, M. Yi, S. K. Mo, A. S. Erickson, J. Analytis, J. H. Chu, D. J. Singh, Z. Hussain, T. H. Geballe, I. R. Fisher und Z. X. Shen, Nature **455**, 81 (2008).

[195] R. Hesper, L. H. Tjeng, A. Heeres und G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **62**, 16046 (2000).

[196] M. A. Hossain, J. D. F. Mottershead, D. Fournier, A. Bostwick, J. L. McChesney, E. Rotenberg, R. Liang, W. N. Hardy, G. A. Sawatzky, I. S. Elfimov, D. A. Bonn und A. Damascelli, Nature Phys. **4**, 527 (2008).

[197] H. Eschrig, A. Lankau und K. Koepernik, Phys. Rev. B **81**, 155447 (2010).

[198] X. Zhou, C. Ye, P. Cai, X. Wang, X. Chen und Y. Wang, Phys. Rev. Lett. **106**, 087001 (2011).

[199] N. Ni, S. L. Bud'ko, A. Kreyssig, S. Nandi, G. E. Rustan, A. I. Goldman, S. Gupta, J. D. Corbett, A. Kracher und P. C. Canfield, Phys. Rev. B **78**, 014507 (2008).

[200] M. C. Boyer, K. Chatterjee, W. D. Wise, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang und E. W. Hudson, ArXiv e-prints **0806**, 4400 (2008).

[201] D. Hsieh, Y. Xia, L. Wray, D. Qian, K. Gomes, A. Yazdani, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang und M. Z. Hasan, ArXiv e-prints **0812**, 2289 (2008).

[202] H. Zhang, J. Dai, Y. Zhang, D. Qu, H. Ji, G. Wu, X. F. Wang, X. H. Chen, B. Wang, C. Zeng, J. Yang und J. G. Hou, Phys. Rev. B **81**, 104520 (2010).

[203] F. Massee, Y. K. Huang, J. Kaas, E. van Heumen, S. de Jong, R. Huisman, H. Luigjes, J. B. Goedkoop und M. S. Golden, EPL (Europhysics Letters) **92**, 57012 (2010).

[204] L. Shan, Y.-L. Wang, B. Shen, B. Zeng, A. Huang, Yanand Li, D. Wang, H. Yang, C. Ren, Q.-H. Wang, S. H. Pan und H.-H. Wen, Nature Mater. **7**, 325 (2011).

[205] M. L. Teague, G. K. Drayna, G. P. Lockhart, P. Cheng, B. Shen, H.-H. Wen und N.-C. Yeh, Phys. Rev. Lett. **106**, 087004 (2011).

[206] J. E. Hoffman, Reports on Progress in Physics **74**, 124513 (2011).

[207] Y. Yin, M. Zech, T. L. Williams, X. F. Wang, G. Wu, X. H. Chen und J. E. Hoffman, Phys. Rev. Lett. **102**, 097002 (2009).

[208] J. D. Wright, T. Lancaster, I. Franke, A. J. Steele, J. S. Möller, M. J. Pitcher, A. J. Corkett, D. R. Parker, D. G. Free, F. L. Pratt, P. J. Baker, S. J. Clarke und S. J. Blundell, Phys. Rev. B **85**, 054503 (2012).

[209] D. R. Parker, M. J. P. Smith, T. Lancaster, A. J. Steele, I. Franke, P. J. Baker, F. L. Pratt, M. J. Pitcher, S. J. Blundell und S. J. Clarke, Phys. Rev. Lett. **104**, 057007 (2010).

[210] H. Yang, Z. Wang, D. Fang, S. Li, T. Kariyado, G. Chen, M. Ogata, T. Das, A. V. Balatsky und H.-H. Wen, Phys. Rev. B **86**, 214512 (2012).

[211] E. P. Rosenthal, E. F. Andrade, C. J. Arguello, R. M. Fernandes, L. Y. Xing, X. C. Wang, C. Q. Jin, A. J. Millis und A. N. Pasupathy, Nature Phys. **10**, 225 (2014).

[212] X. Zhou, P. Cai, A. Wang, W. Ruan, C. Ye, X. Chen, Y. You, Z.-Y. Weng und Y. Wang, Phys. Rev. Lett. **109**, 037002 (2012).

[213] I. Morozov, A. Boltalin, O. Volkova, A. Vasiliev, O. Kataeva, U. Stockert, M. Abdel-Hafiez, D. Bombor, A. Bachmann, L. Harnagea, M. Fuchs, H.-J. Grafe, G. Behr, R. Klingeler, S. Borisenko, C. Hess, S. Wurmehl und B. Büchner, Crystal Growth & Design **10**, 4428 (2010).

[214] M. Mito, M. J. Pitcher, W. Crichton, G. Garbarino, P. J. Baker, S. J. Blundell, P. Adamson, D. R. Parker und S. J. Clarke, Journal of the American Chemical Society **131**, 2986 (2009).

[215] J. D. Wright, M. J. Pitcher, W. Trevelyan-Thomas, T. Lancaster, P. J. Baker, F. L. Pratt, S. J. Clarke und S. J. Blundell, Phys. Rev. B **88**, 060401 (2013).

[216] A. Lankau, K. Koepernik, S. Borisenko, V. Zabolotnyy, B. Büchner, J. van den Brink und H. Eschrig, Phys. Rev. B **82**, 184518 (2010).

[217] Y. Imai, H. Takahashi, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, N. Nakai, Y. Nagai, Y. Uwatoko, M. Machida und A. Maeda, Journal of the Physical Society of Japan **80**, 013704 (2011).

[218] S.-H. Baek, H.-J. Grafe, F. Hammerath, M. Fuchs, C. Rudisch, L. Harnagea, S. Aswartham, S. Wurmehl, J. Brink und B. Büchner, The European Physical Journal B **85**, 1 (2012).

[219] P. J. Hirschfeld, M. M. Korshunov und I. I. Mazin, Reports on Progress in Physics **74**, 124508 (2011).

[220] S. V. Borisenko, V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, T. K. Kim, I. V. Morozov, A. N. Yaresko, A. A. Kordyuk, G. Behr, A. Vasiliev, R. Follath und B. Büchner, Phys. Rev. Lett. **105**, 067002 (2010).

[221] K. Umezawa, Y. Li, H. Miao, K. Nakayama, Z.-H. Liu, P. Richard, T. Sato, J. B. He, D.-M. Wang, G. F. Chen, H. Ding, T. Takahashi und S.-C. Wang, Phys. Rev. Lett. **108**, 037002 (2012).

[222] S. Chi, S. Johnston, G. Levy, S. Grothe, R. Szedlak, B. Ludbrook, R. Liang, P. Dosanjh, S. A. Burke, A. Damascelli, D. A. Bonn, W. N. Hardy und Y. Pennec, ArXiv e-prints **1308**, 4413C (2013).

[223] I. Nekrasov, Z. Pchelkina und M. Sadovskii, Soviet Physics JETP Letters **88**, 543 (2008).

[224] A. A. Kordyuk, V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, T. K. Kim, I. V. Morozov, M. L. Kulić, R. Follath, G. Behr, B. Büchner und S. V. Borisenko, Phys. Rev. B **83**, 134513 (2011).

[225] N. Qureshi, P. Steffens, Y. Drees, A. C. Komarek, D. Lamago, Y. Sidis, L. Harnagea, H.-J. Grafe, S. Wurmehl, B. Büchner und M. Braden, Phys. Rev. Lett. **108**, 117001 (2012).

[226] J. Knolle, V. B. Zabolotnyy, I. Eremin, S. V. Borisenko, N. Qureshi, M. Braden, D. V. Evtushinsky, T. K. Kim, A. A. Kordyuk, S. Sykora, C. Hess, I. V. Morozov, S. Wurmehl, R. Moessner und B. Büchner, Phys. Rev. B **86**, 174519 (2012).

[227] A. E. Taylor, M. J. Pitcher, R. A. Ewings, T. G. Perring, S. J. Clarke und A. T. Boothroyd, Phys. Rev. B **83**, 220514 (2011).

[228] U. Stockert, M. Abdel-Hafiez, D. V. Evtushinsky, V. B. Zabolotnyy, A. U. B. Wolter, S. Wurmehl, I. Morozov, R. Klingeler, S. V. Borisenko und B. Büchner, Phys. Rev. B **83**, 224512 (2011).

[229] S. Chi, S. Grothe, R. Liang, P. Dosanjh, W. N. Hardy, S. A. Burke, D. A. Bonn und Y. Pennec, Phys. Rev. Lett. **109**, 087002 (2012).

[230] Y.-B. Huang, P. Richard, X.-P. Wang, T. Qian und H. Ding, AIP Advances **2**, (2012).

[231] M. P. Allan, A. W. Rost, A. P. Mackenzie, Y. Xie, J. C. Davis, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki und T.-M. Chuang, Science **336**, 563 (2012).

[232] F. Ahn, I. Eremin, J. Knolle, V. B. Zabolotnyy, S. V. Borisenko, B. Büchner und A. V. Chubukov, ArXiv e-prints **arXiv**, arXiv:1402.2112 (2014).

[233] S. Grothe, S. Chi, P. Dosanjh, R. Liang, W. N. Hardy, S. A. Burke, D. A. Bonn und Y. Pennec, Phys. Rev. B **86**, 174503 (2012).

[234] A. Schönflies, *Krystallsysteme und Krystallstructur*, Druck und Verlag von B. G. Teubner, 1891.

[235] N. Hayashi, T. Isoshima, M. Ichioka und K. Machida, Phys. Rev. Lett. **80**, 2921 (1998).

[236] M. de Berg, *Computational Geometry: Algorithms and Applications*, Springer, 2008, Delaunay Triangulation: pp. 191- 218, Voronoi Diagrams: pp. 147-170.

[237] R. Beck, Determiation of the critical temperatur of lifeas, Private Communication.

[238] D. Singh, Physica C: Superconductivity **469**, 418 (2009), Superconductivity in Iron-Pnictides.

[239] B. Li, Z. W. Xing und M. Liu, Applied Physics Letters **98**, 072506 (2011).

[240] Y. J. Um, J. T. Park, B. H. Min, Y. J. Song, Y. S. Kwon, B. Keimer und M. Le Tacon, Phys. Rev. B **85**, 012501 (2012).

[241] Z. Wang, H. Yang, D. Fang, B. Shen, Q.-H. Wang, L. Shan, C. Zhang, P. Dai und H.-H. Wen, Nature Phys. **9**, 42 (2013).

[242] P. K. Nag, Stm / sts on lifeas-surfaces, invertion of the topgraphic contrast.

[243] G. Maris, Y. Ren, V. Volotchaev, C. Zobel, T. Lorenz und T. T. M. Palstra, Phys. Rev. B **67**, 224423 (2003).

[244] R. B. Blackman und J. W. Tukey, The Measurement of Power Spectra, From the Point of View of Communications Engineering **1**, 98 (1959).

[245] G. A. Sawatzky, I. S. Elfimov, J. van den Brink und J. Zaanen, EPL (Europhysics Letters) **86**, 17006 (2009).

[246] M. Berciu, I. Elfimov und G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **79**, 214507 (2009).

[247] S.-L. Drechsler, F. Roth, M. Grobosch, R. Schuster, K. Koepernik, H. Rosner, G. Behr, M. Rotter, D. Johrendt, B. Büchner und M. Knupfer, Physica C: Superconductivity **470, Supplement 1**, S332 (2010), Proceedings of the 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity.

[248] S. H. Pan, E. W. Hudson, A. K. Gupta, K.-W. Ng, H. Eisaki, S. Uchida und J. C. Davis, Phys. Rev. Lett. **85**, 1536 (2000).

[249] M. R. Eskildsen, M. Kugler, S. Tanaka, J. Jun, S. M. Kazakov, J. Karpinski und O. Fischer, Phys. Rev. Lett. **89**, 187003 (2002).

[250] Y. J. Song, J. S. Ghim, B. H. Min, Y. S. Kwon, M. H. Jung und J.-S. Rhyee, Applied Physics Letters **96**, 212508 (2010).

[251] D. S. Inosov, J. S. White, D. V. Evtushinsky, I. V. Morozov, A. Cameron, U. Stockert, V. B. Zabolotnyy, T. K. Kim, A. A. Kordyuk, S. V. Borisenko, E. M. Forgan, R. Klingeler, J. T. Park, S. Wurmehl, A. N. Vasiliev, G. Behr, C. D. Dewhurst und V. Hinkov, Phys. Rev. Lett. **104**, 187001 (2010).

[252] N. Kurita, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, A. Kismarahardja, E.-S. Choi, J. S. Brooks, Y. Uwatoko, S. Uji und T. Terashima, Journal of the Physical Society of Japan **80**, 013706 (2011).

[253] S. Khim, B. Lee, J. W. Kim, E. S. Choi, G. R. Stewart und K. H. Kim, Phys. Rev. B **84**, 104502 (2011).

[254] K. Cho, H. Kim, M. A. Tanatar, Y. J. Song, Y. S. Kwon, W. A. Coniglio, C. C. Agosta, A. Gurevich und R. Prozorov, Phys. Rev. B **83**, 060502 (2011).

[255] J. L. Zhang, L. Jiao, F. F. Balakirev, X. C. Wang, C. Q. Jin und H. Q. Yuan, Phys. Rev. B **83**, 174506 (2011).

[256] F. m. c. Gygi und M. Schlüter, Phys. Rev. Lett. **65**, 1820 (1990).

[257] N. Hayashi, M. Ichioka und K. Machida, Phys. Rev. Lett. **77**, 4074 (1996).

[258] A. Andreev, Soviet Physics JETP **19**, 1228 (1964).

[259] L. Kramer und W. Pesch, Zeitschrift für Physik **269**, 59 (1974).

[260] G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin und V. M. Vinokur, Rev. Mod. Phys. **66**, 1125 (1994).

[261] T. Giamarchi und P. Le Doussal, Phys. Rev. B **52**, 1242 (1995).

[262] T. Nattermann und S. Scheidl, Advances in Physics **49**, 607 (2000).

[263] G. Blatter, Physica C: Superconductivity **282–287, Part 1**, 19 (1997).

[264] A. Grigorenko, S. Bending, T. Tamegai, S. Ooi und M. Henini, Nature **414**, 728 (2001).

[265] H. Sakata, M. Oosawa, K. Matsuba, N. Nishida, H. Takeya und K. Hirata, Phys. Rev. Lett. **84**, 1583 (2000).

[266] H. Nishimori, K. Uchiyama, S. ichi Kaneko, A. Tokura, H. Takeya, K. Hirata und N. Nishida, Journal of the Physical Society of Japan **73**, 3247 (2004).

[267] M. Chandran, R. T. Scalettar und G. T. Zimányi, Phys. Rev. B **69**, 024526 (2004).

[268] R. Doll und M. Näbauer, Phys. Rev. Lett. **7**, 51 (1961).

[269] B. S. Deaver und W. M. Fairbank, Phys. Rev. Lett. **7**, 43 (1961).

[270] R. C. Jaklevic, J. Lambe, A. H. Silver und J. E. Mercereau, Phys. Rev. Lett. **12**, 159 (1964).

[271] G. L. Romani, S. J. Williamson und L. Kaufman, Review of Scientific Instruments **53**, 1815 (1982).

[272] W. Bachmann, *Signalanalyse: Grundlagen und mathematische Verfahren ; mit 40 Tabellen*, Vieweg Verlag, Friedr, & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 1992.

[273] Unknown, *Smooth the data using a window*, from: http://scipy.org/Cookbook/SignalSmooth.

[274] S. V. Huffel und J. Vandewalle, *The Total Least Squares Problem: Computational Aspects and Analysis*, Frontiers in Applied Mathematics, Society for Industrial and Applied Mathematics, 1991.

Publikationsliste

[1] R. Schlegel, T. Hänke, D. Baumann, M. Kaiser, P. K. Nag, R. Voigtländer, D. Lindackers, B. Büchner, and C. Hess. *Design and Properties of a Cryogenic Dip-Stick Scanning Tunneling Microscope with Capacitive Coarse Approach Control.* Review of Scientific Instruments, **85**(1), 013706 (2014).

[2] C. Hess, S. Sykora, T. Hänke, R. Schlegel, D. Baumann, V. B. Zabolotnyy, L. Harnagea, S. Wurmehl, J. van den Brink, and B. Büchner. *Interband Quasiparticle Scattering in Superconducting LiFeAs Reconciles Photoemission and Tunneling Measurements.* Phys. Rev. Lett. **110**, 017006 (2013).

[3] M. Scheffler, L. Smykalla, D. Baumann, R. Schlegel, T. Hänke, M. Toader, B. Büchner, M. Hietschold, and C. Hess. *Structural Study of Monolayer Cobalt Phthalocyanine Adsorbed on Graphite.* Surface Science, **608**(0), 55 (2013).

[4] M. Scheffler, D. Haberer, L. Petaccia, M. Farjam, R. Schlegel, D. Baumann, T. Hänke, A. Grüneis, M. Knupfer, C. Hess, and B. Büchner. *Probing Local Hydrogen Impurities in Quasi-Free-Standing Graphene.* ACS Nano, **6**(12), 10590 (2012).

[5] T. Hänke, S. Sykora, R. Schlegel, D. Baumann, L. Harnagea, S. Wurmehl, M. Daghofer, B. Büchner, J. van den Brink, and C. Hess. *Probing the Unconventional Superconducting State of LiFeAs by Quasiparticle Interference.* Phys. Rev. Lett. **108**, 127001 (2012).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die mich während meiner Promotionszeit unterstützt und zum erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit beigetragen haben.

Als erstes möchte ich mich bei Prof. Dr. B. Büchner für die Möglichkeit bedanken, meine Promotion im IFW Dresden durchzuführen. Die freundschaftliche und kollegiale Atmosphäre sowie die exzellente Ausstattung des Institutes haben einen erheblichen Anteil an der Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen.

Prof. Dr. C. Laubschat danke ich dafür, dass er sich bereit erklärt hat, als Zweitgutachter für diese Arbeit aufzutreten.

Großer Dank gilt auch Dr. C. Heß, der mir in all den Jahren mit vielen interessanten Gesprächen, Hinweisen und Ideen den richtigen Weg für meine Promotion gezeigt hat. Seine Geduld und Ausdauer bei der Erklärung schwieriger Zusammenhänge war immer wieder beeindruckend. Zudem danke ich ihm für die Wegbereitung meines Auslandsaufenthaltes.

Besonderer Dank gilt Dr. T. Hänke und Dr. D. Baumann für die Einführung in das Gebiet der Rastertunnelmikroskopie. Ohne sie hätte ich wahrscheinlich die vielen technischen Probleme nicht bewältigen können.

Dank gilt auch Dr. S. Sykora. Dessen Hilfe bei der Ausarbeitung der Zusammenhänge zwischen der Zustandsdichte eines Flussschlauchs und der Näherungsfunktion hat erheblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Danken möchte ich auch P. K. Nag für die Bereitstellung seiner temperaturabhängigen Spektroskopiedaten.

Natürlich möchte ich mich auch bei den restlichen Mitgliedern der RTM-Gruppe für die angenehme Labor- und Büroatmosphäre bedanken. Auch die gemeinsamen Aktivitäten außerhalb des Forschungsalltags habe ich immer sehr geschätzt.

Ein besonderer Dank gilt auch den Werkstätten des IFW, insbesondere F. Sander und P. Werner, die erheblich am Erfolg des Eintauch-Rastertunnelmikroskops beteiligt sind.

An dieser Stelle möchte ich der großen Python-Community danken. Die ausführlichen Tutorials und Forenbeiträge waren eine große Hilfe bei der Python-Programmierung und der Datenauswertung.

Für das Korrekturlesen bedanke ich mich recht herzlich bei Dr. D. Bauman, M. Scheffler. D. Naumburger sei in diesem Zusammenhang besonders gedankt, dass sie für die Rechtschreibkorrektur tapfer 150 Seiten Festkörperphysik ertragen hat.

Zu guter Letzt möchte ich meiner Familie danken. Vor allem Danke ich meinen Eltern, die mich in meinem Projekt Promotion jederzeit unterstützt haben. Leider kann mein Vater die Fertigstellung dieser Arbeit nicht mehr miterleben, aber ich weiß, dass er sehr stolz auf mich wäre.

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.
Die vorliegende Arbeit wurde unter Betreuung von Prof. Dr. B. Büchner am IFW Dresden angefertigt. Es haben keine früheren erfolglosen Promotionsverfahren stattgefunden. Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden an.

Ronny Schlegel
Dresden, April 2014