

Supraleitung in Schichtverbindungen von Seltenerdcarbidhalogeniden

Von Arndt Simon*, Hansjürgen Mattausch, Roland Eger und Reinhard K. Kremer

Die Strukturen supraleitender Oxocuprate enthalten ohne Ausnahme CuO_2 -Schichten^[1]. Für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ (Sprungtemperatur $T_c \approx 60$ K) konnte gezeigt werden^[2], daß die Anisotropie der T_c -Absenkung im Magnetfeld dem Verhalten der zweidimensional metallischen und bei tiefen Temperaturen supraleitenden Niob- und Tantal dichalcogenide entspricht^[3]. Kristalle dieser Phasen sind aus MX_2 -Schichtpaketen aufgebaut, die über van-der-Waals-Bindungen verknüpft sind. TaS_2 wird bei $T_c = 1.8$ K supraleitend^[4]; die höchste Sprungtemperatur bei Dichalcogeniden ($T_c = 7.3$ K) hat NbSe_2 ^[5]. Da diese Systeme zweidimensional und chemisch durch Intercalationsreaktionen modifizierbar sind, liegen umfangreiche Untersuchungen an supraleitenden Dichalcogeniden vor^[6, 7].

Wir berichten hier über die Supraleitung in ähnlichen Schichtverbindungen der Zusammensetzungen $\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_2$, $\text{Y}_2\text{C}_2\text{I}_2$, $\text{La}_2\text{C}_2\text{Br}_2$ und $\text{Lu}_2\text{C}_2\text{Br}_2$. Diese können wie $\text{Gd}_2\text{C}_2\text{Br}_2$ ^[8, 9] als feuchtigkeitsempfindliche, mikrokristalline, bronzefarbene Blättchen durch mehrtägliches Umsetzen stöchiometrischer Mengen an Trihalogenid, Metall und Graphitpulver in gasdicht verschweißten Tantalampullen bei etwa 1300 K phasenrein hergestellt werden^[10]. Die Überprüfung^[11, 12] erfolgte mit der modifizierten Guinier-Technik^[13]. Wie Abbildung 1 zeigt, sind die Strukturen der gra-

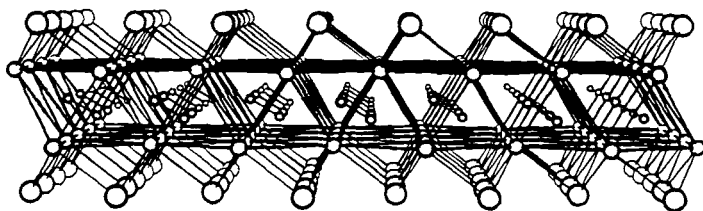


Abb. 1. Zentralprojektion einer Schicht $\text{M}_2\text{C}_2\text{X}_2$ längs [010] der monoklinen Struktur (X-, M-, C-Atome sind mit abnehmender Größe gezeichnet; der Abbildung liegen die Ortsparameter von $\text{Gd}_2\text{C}_2\text{Br}_2$ zugrunde).

phitartig spaltenden Kristalle durch das Vorliegen dicht gepackter Doppelschichten aus Metallatomen (M) charakterisiert. Die von ihnen gebildeten Oktaederlücken sind von C_2 -Gruppen besetzt und die Metall doppelschichten von Halogenatomschichten (X) umgeben. Derartige XMC_2MX -Pakete werden über van-der-Waals-Wechselwirkungen aneinander gebunden^[8, 9]. Die Kristalle zeigen gute metallische Leitfähigkeit innerhalb der Schichten, aber um Größenordnungen kleinere Leitfähigkeit in dazu senkrechter Richtung^[15].

Abbildung 2 gibt den resistiv gemessenen Eintritt von Supraleitung für $\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_2$ wieder; Abbildung 3 belegt den supraleitenden Zustand für alle vier Phasen durch das Auftreten von diamagnetischer Abschirmung^[16]. Die Carbidhalogenide sind nicht nur wegen der Supraleitung in einem zweidimensional delokalisierten elektronischen System interessant, sondern auch aufgrund ihrer besonderen Struktur- und Bindungsverhältnisse, deren Analyse zum Verständnis der

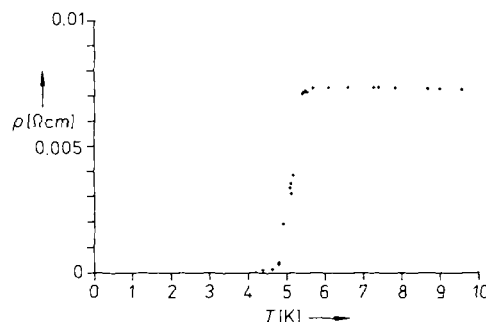


Abb. 2. Verlauf des elektrischen Widerstandes ρ von $\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur [16].

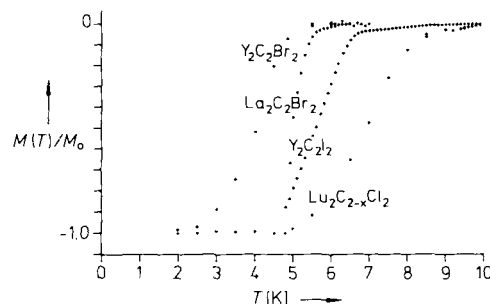


Abb. 3. Magnetisierungsmessungen an Seltenerdcarbidhalogeniden. Alle Meßwerte wurden so normiert, daß bei der tiefsten Meßtemperatur maximale diamagnetische Abschirmung erreicht wird. Bei $\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_2$ beträgt sie 40 % des Idealwertes.

chemischen Voraussetzungen für das Phänomen Supraleitung beitragen kann.

In Erweiterung einer früher formulierten Idee für Hochtemperatursupraleiter^[17, 18] ist die attraktive Wechselwirkung zwischen Leitungselektronen durch Elektron-Phonon-Kopplung^[19] auf eine Tendenz zur paarweisen Lokalisierung der Elektronen in speziellen Bandzuständen zurückzuführen. Diese Bandzustände können bindenden (kovalente M-M-Bindungen beispielsweise in Nb, Nb_3Sn , NbSe_2), nicht-bindenden (freie Elektronenpaare (lone pairs) in Sn, Pb, (Ba,K)(Bi,Pb)O₃) oder antibindenden Charakter (d-Zustände in Oxocupraten) haben. Wir ordnen die hier beschriebenen Carbidhalogenide der zuletzt genannten Kategorie zu.

Der röntgenographisch an Einkristallen von $\text{Gd}_2\text{C}_2\text{Br}_2$ bestimmte C-C-Abstand von 127 pm^[8] und 130 pm^[9] – mit Neutronenbeugung an $\text{Tb}_2\text{C}_2\text{Br}_2$ -Pulver ergibt sich ein C-C-Abstand von 129 pm^[20] – entspricht etwa der Länge einer Doppelbindung und führt zu einer formalen Bindungsbeschreibung^[21] für die Phasen $\text{M}_2\text{C}_2\text{X}_2$ als $(\text{M}^{3+})_2\text{C}_2^{4-}(\text{X}^-)_2$. Danach erwartet man Halbleiterverhalten, es sei denn, daß eine starke Mischung von M-d- und C-p-Zuständen die Lücke zwischen Valenz- und Leitungsband schließt. Das metallische Verhalten resultiert, molekülchemisch ausgedrückt, aus der Rückbindung von besetzten π^* -Zuständen der C_2 -Gruppen in leere d-Zustände der M-Atome. Diese Rückbindung deutet sich bereits durch den verkürzten C-C-Abstand an. Diese Bindungsvorstellungen konnten durch Bandstrukturrechnungen für $\text{Gd}_2\text{C}_2\text{Cl}_2$ nach dem Extended-Hückel-Verfahren belegt werden^[23]. Sie ergaben eine Zustandsdichte an der Fermi-Kante, und deren COOP (Crystal Orbital Overlap Population)^[24] bestätigte den C-C-antibindenden ($\text{C}\pi^*$) und den Gd-C-bindenden Charakter dieser Zustände.

Dies ergibt ein anschauliches Bild für die paarweise attraktive Wechselwirkung zwischen den Leitungselektronen

[*] Prof. Dr. A. Simon, Dr. H. Mattausch, R. Eger, Dr. R. K. Kremer
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

in den Verbindungen $M_2C_2X_2$. Die Elektronen sind in kovalent gemischten p-d-Bandzuständen delokalisiert und haben eine Tendenz zur paarweisen Besetzung der molekularen π^* -Zustände der C_2 -Einheiten. Die Streck- und die Kipperschwingung der C_2 -Einheit sollten eine in diesem Sinne wirksame Elektron-Phonon-Kopplung durch Energievariation für das π^* -Niveau oder Variation der p-d-Überlappung haben. Die Parallele zu anderen supraleitenden Systemen liegt auf der Hand, etwa zu denen vom Typ $BaBiO_3$ [25, 26]. Auch hier sind die Elektronen in einem Band kovalent gemischter O-Bi-Zustände delokalisiert und haben eine Tendenz zur paarweisen Besetzung der (hier nichtbindenden und metallzentrierten) Lone-pair-Zustände.

Erwartungsgemäß tritt Supraleitung in $M_2C_2X_2$ -Phasen mit magnetischen Lanthanoid-Ionen nicht auf; die entsprechenden gleichfalls metallischen Verbindungen von Gd und Tb zeigen magnetische Ordnungsübergänge bei Temperaturen um 28 bzw. 78 K, jedoch keine Supraleitung. Bei Erniedrigung der Valenzelektronenkonzentration in $Y_2C_2Br_2$ durch Ersatz von 10% der Y- durch Ca-Atome sinkt T_c auf 4 K. Das jeweilige Halogen erweist sich als kritisch; T_c ist für $Y_2C_2I_2$ ca. 1 K höher als für $Y_2C_2Br_2$, dagegen werden $Y_2C_2Cl_2$, $La_2C_2I_2$ und $Lu_2C_2-xBr_2$ nicht supraleitend.

Der Vollständigkeit halber sei darauf hingewiesen, daß Supraleitung auch in binären Seltenerdmetallcarbiden der Zusammensetzungen M_2C_3 und MC_2 auftritt [6] und z. B. für $C_{1.55}Th_{0.3}Y_{0.7}$ einen Wert von 17 K erreicht [27]. Deren Strukturen enthalten, wie zwangsläufig aus den Zusammensetzungen folgt und strukturanalytisch belegt ist, ebenfalls C_2 -Einheiten, und die beobachteten C-C-Abstände lassen auch hier auf starke p-d-Mischung schließen [28].

Eingegangen am 13. Mai 1991 [Z 4626]

CAS-Registry-Nummern:

$Y_2C_2Br_2$, 135257-93-1; $Y_2C_2I_2$, 135257-94-2; $La_2C_2Br_2$, 135257-95-3; $Lu_2C_2Cl_2$, 135339-36-5; YBr_3 , 13469-98-2; $LaBr_3$, 13536-79-3; $LuCl_3$, 10099-66-8; Y, 7440-65-5; La, 7439-91-0; Lu, 7439-94-3; Graphit, 7782-42-5; YI_3 , 13470-38-7.

- [1] K. Yvon, M. Francois, *Z. Phys. B: Condens. Matter* 76 (1989) 413.
- [2] W. Bauhofer, W. Biberacher, B. Gegenheimer, W. Joss, R. K. Kremer, H. Mattausch, A. Müller, A. Simon, *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989) 2520.
- [3] R. V. Coleman, G. K. Eisman, S. J. Hillenius, A. T. Mitchell, J. L. Vincent, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 27 (1983) 125.
- [4] M. H. van Maaren, G. M. Schaeffer, *Phys. Lett.* 29 A (1969) 571.
- [5] P. Detrey, S. Gygax, J.-P. Jan, *J. Low Temp. Phys.* 11 (1973) 421.

- [6] B. W. Roberts, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 5 (1976) 581.
- [7] R. Schöllhorn, *NATO ASI Ser. Ser. B.* 172 (1987) 149.
- [8] U. Schwanitz-Schüller, A. Simon, *Z. Naturforsch. B40* (1985) 710.
- [9] H. Mattausch, R. K. Kremer, R. Eger, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [10] Die mit ca. 2 g Ausgangsmengen beschickten Ta-Ampullen werden unter 1 atm Ar zugeschweißt und in Quarzglasampullen 10 Tage bei 1370 K ($Y_2C_2Br_2$), 12 Tage bei 1320 K ($Y_2C_2I_2$), 10 Tage bei 1220 K ($La_2C_2Br_2$) und 10 Tage bei 1420 K ($Lu_2C_2Cl_2$) erhitzt. Mit Lu konnten bislang keine einphasigen Produkte erhalten werden.
- [11] $Y_2C_2Br_2$: $C2/m$; $a = 695.1(1)$, $b = 376.39(5)$, $c = 993.0(2)$ pm, $\beta = 100.03(1)^\circ$. $Y_2C_2I_2$: $C2/m$; $a = 721.7(3)$, $b = 387.9(1)$, $c = 1042.8(2)$ pm, $\beta = 93.47(3)^\circ$. $La_2C_2Br_2$: $C2/m$; $a = 747.6(2)$, $b = 406.07(4)$, $c = 1005.4(3)$ pm, $\beta = 94.11(2)^\circ$. $Lu_2C_2Cl_2$: $R\bar{3}m$; $a = 360.57(3)$, $c = 2721.7(2)$ pm.
- [12] Die Phase $Lu_2C_2Cl_2$ hat denselben Strukturtyp mit annähernd gleichen Gitterkonstanten wie Lu_2CCl_2 ($a = 360.17$, $c = 2716.0$ pm) [14]. Das Fehlen monokliner Symmetrie deutet auf ein gleichzeitiges Vorliegen von C^{4-} - und C_2^{2-} -Ionen hin. Die Präsenz von C_2 -Einheiten geht aus Raman-Spektren hervor (vorläufige Messung C. Thomsen). Lu_2CCl_2 selbst ist nach unseren Untersuchungen halbleitend.
- [13] A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* 3 (1970) 11.
- [14] T. Schleich, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 552 (1987) 90.
- [15] A. Simon, H. Mattausch, G. J. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer in K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring (Hrsg.): *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, Amsterdam 1991, Kap. 14.
- [16] Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit wurde mit Vierpunktmethode an einem scheibenförmigen Pulverpreßling gemessen (van-der-Pauw-Methode). Die magnetischen Suszeptibilitäten wurden bei 50 G mit einem MPMS-Quantum-Design-SQUID-Magnetometer bestimmt.
- [17] A. Simon, *Angew. Chem.* 99 (1987) 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 579.
- [18] A. Simon, *Chem. Unserer Zeit* 22 (1988) 1.
- [19] Nach unserer Meinung sind für die Kopplung jeweils spezifische dynamische Gitterdeformationen von essentieller Bedeutung.
- [20] J. K. Cockcroft, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [21] Ein Vergleich mit anderen Carbidhalogeniden sowie eine Diskussion der Bindungsverhältnisse ist ausführlich in [22] behandelt. Mit Vorahnung wurde dort das Strukturbild von $Gd_2C_2Cl_2$ für das Vorsatzblatt gewählt.
- [22] A. Simon, *Angew. Chem.* 100 (1988) 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 159.
- [23] G. J. Miller, J. K. Burdett, C. Schwarz, A. Simon, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4437.
- [24] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 99 (1987) 871; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 846.
- [25] A. W. Sleight, J. L. Gilson, P. E. Bierstedt, *Solid State Commun.* 17 (1975) 27.
- [26] R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, R. Farrow, L. W. Rupp, Jr., A. E. White, K. Short, W. F. Peck, T. Kometani, *Nature* 332 (1988) 814.
- [27] M. C. Krupka, A. L. Giorgio, N. H. Krikorian, E. G. Szklarz, *J. Less-Common Met.* 19 (1969) 113.
- [28] Die hier geäußerte Idee zur paarweisen Attraktion von Leitungselektronen in Systemen mit C_2 -Einheiten sind natürlich nicht auf alle Carbide übertragbar. Übergangsmetallcarbide wie NbC gehören nach unserer Meinung zur zuerst genannten Kategorie.

BUCHBESPRECHUNGEN

Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an folgende Adresse senden: Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 101161, W-6940 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Cyclophan-Chemie. (Reihe: Teubner Studienbücher Chemie). Von F. Vögtle. Teubner, Stuttgart 1990. 593 S., Broschur DM 48.00. – ISBN 3-519-03508-1

Ein Buch über Cyclophane auf deutsch! Auf dem Einbandrücken wird verheißungsvoll eine kompakte Einführung in Synthesen, Strukturen und chemische Reaktionen der Cyclophane für Studierende der Chemie ab dem 3. Semester versprochen. Endlich einmal hat sich jemand der Aufgabe gewidmet, dieses faszinierende Kapitel der Kohlenwasserstoffchemie didaktisch aufzuarbeiten, denkt man. Im Vorwort werden eine einführende Übersicht, eine kritische Zusammenfassung der Literatur und die Vermittlung allgemein wichtiger Erkenntnisse angekündigt. Nach dem Durcharbeiten von über 500 Seiten fällt es mir allerdings schwer, einem Studenten zu empfehlen, die Antworten zu allgemeinen Fra-